

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLOR SÜBSTİTÜE DENDRİTİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Alper KARTAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
Temmuz 2013

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “Flor Süstitüe Dendritik Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlâk ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma baş vurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Alper KARTAL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FLOR SÜBSTİTÜE DENDRİTİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Alper KARTAL

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

viii + 42 sayfa

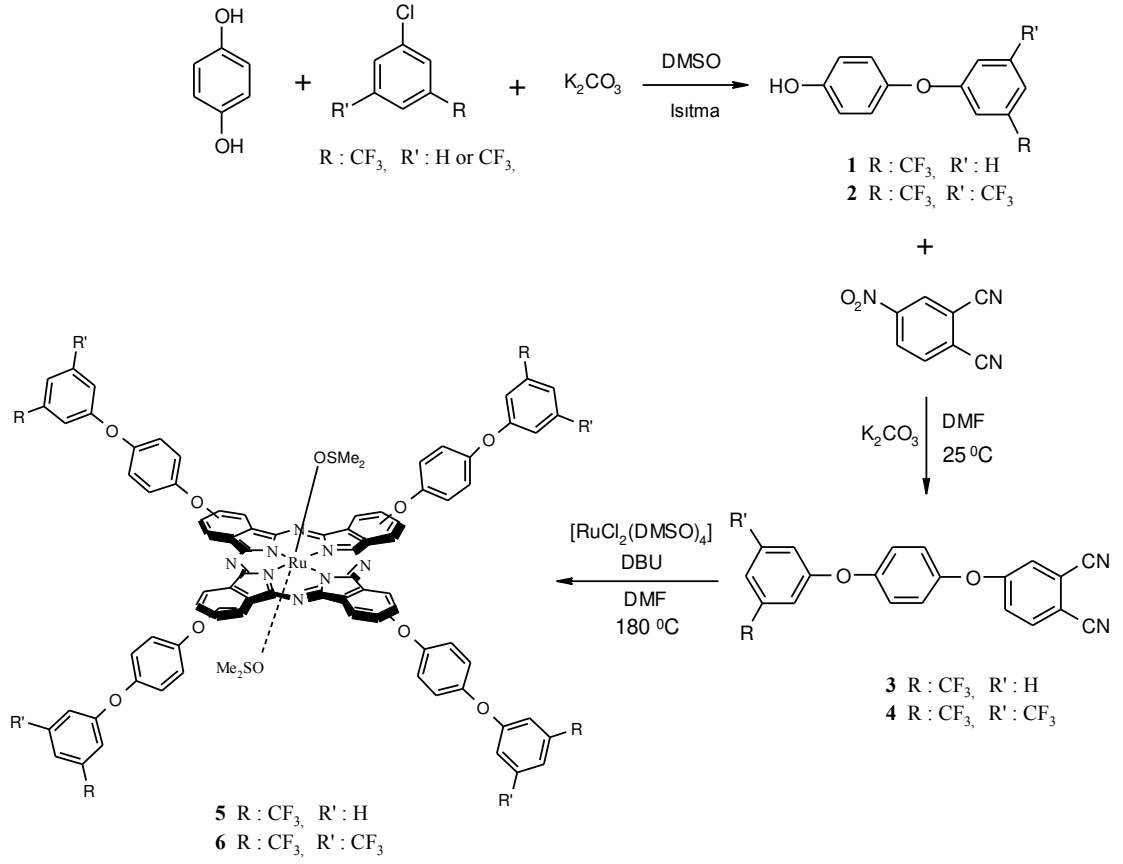
2013

Danışman: Prof.Dr.Mustafa SÜLÜ

Ftalosiyanimler kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı gaz sensör, güneş pili, katalitik reaksiyonlar ve fotodinamik terapi gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Üç boyuta sahip olan dendrimerler çok önemli makromoleküller olup çok farklı teknoloji alanlarında kullanılmaktadır. Bu nedenle elektron çekici gruplara sahip olan dendritik ftalosiyanimler büyük ilgi görmektedir.

Bu çalışmada 2 farklı elektron çekici sübstitüent içeren dendritik ftalosiyanimler çalışıldı. **1** ve **2** bileşiği K_2CO_3 varlığında hidrokinon ile 3-(triflorometil)klorbenzen veya 3,5-bis(triflorometil)klorbenzenin DMSO'da ısıtılmasıyla sentezlenmiştir. **3** ve **4** dendritik ftalonitriller **1** veya **2** bileşiği ile 4-nitroftalonitrilin DMF'de K_2CO_3 varlığında

oda sıcaklığında tepkimesi sonucunda sentezlenmiştir. **5** ve **6** dentritik rutenyum ftalosiyanınlar, **3** ve **4** bileşikler ile $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$, DMF'de DBU varlığında 180°C de tetramerizasyonuyla sentezlenmiştir. Hazırlanan bu bileşikler $^1\text{H-NMR}$, UV-VIS ve IR spektroskopi yöntemleriyle karakterize edilmiştir.



Anahtar Kelimeler: Ftalosiyeninler, Flor Süstitüye Ftalosiyeninler, Dendritik Ftalosiyeninler, Rutenyum

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF CHARACTERIZATION OF FLOR SUBSTITUTED DENDRITIC PHTHALOCYANINES

Alper KARTAL

Inönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

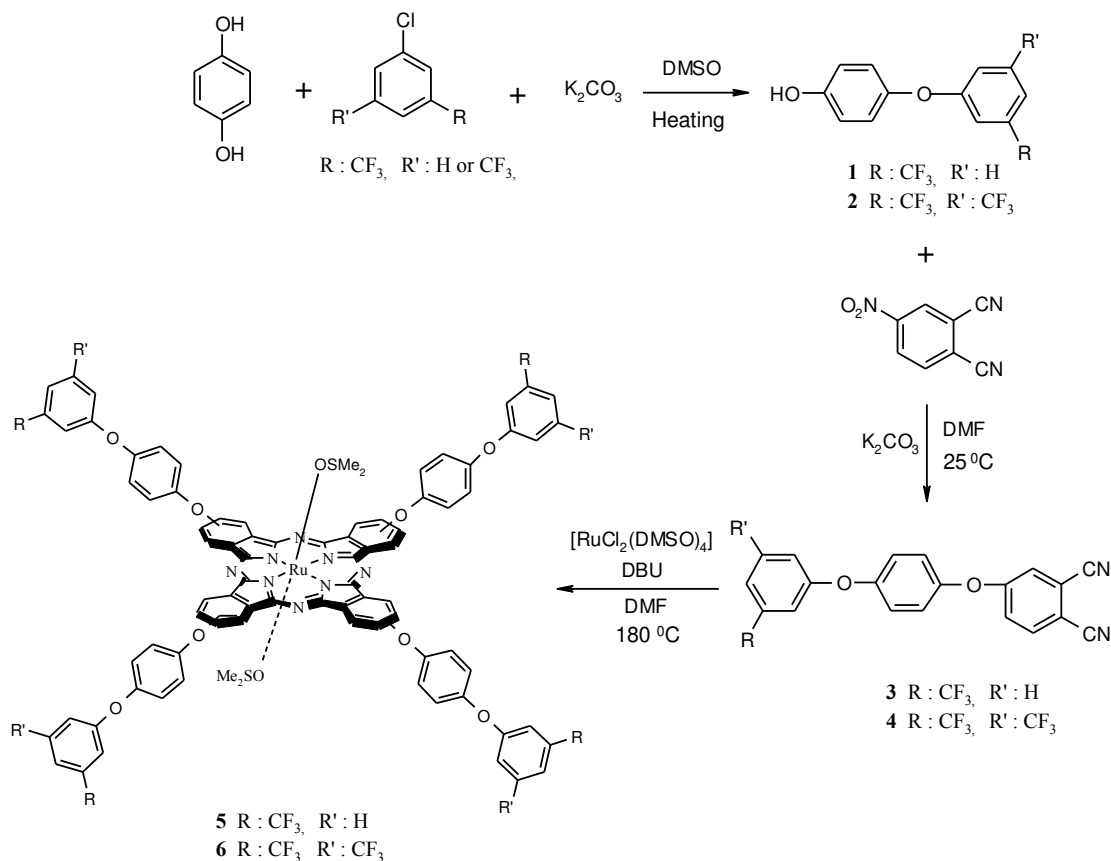
viii + 42 sayfa

2013

Supervisor: Prof.Dr.Mustafa SÜLÜ

Due to their chemical and physical properties of phthalocyanines have been used in many different areas such as in gas sensors, solar cells, in catalytic reactions and photodynamic cancer therapy. The dendrimers having three dimension are very important macromolecules and they are used in different technological areas. Therefore, the preparation and characterization of dendritic phthalocyanines containing electron withdrawing substituent would be interesting.

In the present work, I studied two different electron withdrawing substituents on dendritic phthalocyanines. The compounds **1** and **2** were prepared by heating of hydroquinone and 3-(trifluoromethyl) chloro benzene or 3,5-bis(trifluoromethyl) chloro benzene in DMSO at the presence of K_2CO_3 . The dendritic phthalonitriles **3** and **4** were prepared by the reactions **1** or **2** with 4-nitrophthalonitrile in DMF at RT in the presence of K_2CO_3 . Dendritic ruthenium phthalocyanine **5** and **6** were obtained by the tetramerization of compound **3** or **4** with $[RuCl_2(DMSO)_4]$ in DMF at 180 °C in the presence of DBU. The prepared compounds were characterized by 1H -NMR, UV-VIS and IR spectroscopies.



Key Words: Phthalocyanines, Flor Substituted Phthalocyanines, Dendritic Phthalocyanines, Ruthenium.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, çalışmam boyunca yakın desteğini ve bilimsel yardımlarını bir an olsun eksiltmeyen, yerinde yaptığı uyarılar ile yol göstererek bana güç ve moral veren çok değerli hocam Prof.Dr. Mustafa SÜLÜ'ye;

Deneyisel çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen Kimya Bölümünden Arş. Gör.Dr. Ebru YABAŞ, İsmail GÜREL, İnci İLKER GÖRÜR, Derya PERKTAŞ, Seçil ÜSTÜN, Arş Gör. Mert Olgun KARATAŞ'a;

Bu günlere gelmemde büyük emekleri olan, bana her konuda sonsuz destek veren sevgili AİLEM'e;

teşekkür ederim...

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Ftalosiyaninler ve Uygulamaları	2
2.2. Dendritik Ftalosiyaninler	10
2.3. Ftalosiyaninlerin Elektronik Spektrumları	17
2.4. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1. Kullanılan Cihazlar	20
3.2. Kimyasal Maddeler	20
3.3. Bileşiklerin Sentezi	20
3.4. Ftalonitril Türevlerinin Sentezi	20
3.5. Rutenyum Dendritik Ftalosiyaninlerin Hazırlanması	23
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	25
4.1. Ftalonitril Türevlerinin Sentezi	25
4.2. Dendritik Rutenyum Ftalosiyaninlerin Sentezi	31
5. KAYNAKLAR	36
6. ÖZGEÇMİŞ	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1.	1 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	25
Şekil 4.2.	1 bileşiğinin IR spektrumu.	26
Şekil 4.3.	2 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	27
Şekil 4.4.	2 bileşiğinin IR spektrumu	28
Şekil 4.5.	3 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	28
Şekil 4.6.	3 bileşiğinin IR spektrumu	29
Şekil 4.7.	4 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6)	30
Şekil 4.8.	4 bileşiğinin IR spektrumu	31
Şekil 4.9.	5 bileşiğinin UV-VIS spektrumu (DMSO)	32
Şekil 4.10.	5 bileşiğinin IR spektrumu	32
Şekil 4.11.	6 bileşiğinin UV-VIS spektrumu (DMSO)	34
Şekil 4.12.	6 bileşiğinin IR spektrumu	34

SİMGELER VE KISALTMALAR

NMR

s	Singlet
m	Multiplet
br	Geniş

IR

s	Keskin
m	Orta şiddet

Kimyasallar

DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
EtOH	Etanol
Pcs	Ftalosiyaninler
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyanin
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene

1.GİRİŞ

Ftalosiyaninler ilk olarak 1907 yılında o-siyanobenzamidin yüksek sıcaklıkta ısıtılması sonucu elde edilmiştir [1,2]. 20 yıl sonra çeşitli çalışmalar sonucunda 1,2-disiyanobenzenden, dibromobenzen ve CuCN elde edilmiştir [1].

Çok sayıda metal atomunun halka içine koordine olduğu, periferel (β) ve non-periferel (α) konumlarında birçok farklı süstitüent içeren mononükleer, dinükleer, polinükleer, dendritik ve top tipi ftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir [3-7].

Ftalosiyaninler yeşil ve mavi renkte olup katalitik çalışmalar, [8-10] fotodinamik terapi, ve diğer tıp uygulamaları [11-13], optik [14,15] gaz sensör [16-18], likid kristal ve Langmuir-Blodgett filmlerin hazırlanması [19-22], boya sanayi ve bunun gibi birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır [2,23].

Vögtle [24], Tomalia [25] ve Newkome'ın [26] üç boyutlu makromoleküllerle ilgili ilk çalışmalarından sonra, dendimerlere ilgi inanılmaz hızla artmıştır. Başlangıç çalışmaları yüksek molekül ağırlıklı maddelerin hazırlanmasına odaklanmış, [27-30] fakat sonraları çok farklı fonksiyonel gruplar içeren dendimerler hazırlanmıştır. Örneğin; Krown eterler, ftalosiyaninler, redoks aktif süstitüentler, ferrosen, antrakininonlar, fullerener, geçiş metal kompleksleri gibi [6,7,31-35].

Ftalosiyaninlerin sahip olduğu özellikler dendimerlerin özellikleri ile birleştirilince, teknolojiye geniş uygulama alanlarında ve katalizör olarak kullanımı daha da artacaktır. Özellikle ileri teknolojik malzemelerin yapımında ve bazı katalitik oksidasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanımları ilgi görecektir.

Literatürde elektron çekici gruplar içeren ftalosiyanin türevleri ile ilgili bazı çalışmalar bulunurken [36-38] elektron çekici gruplar içeren dendritik ftalosiyaninlerle ilgili çalışmalar gözlenmemiştir.

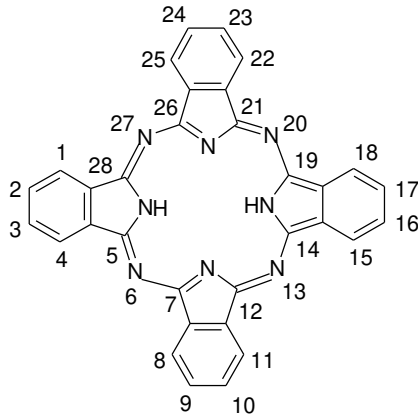
Bu nedenle farklı sayıda elektron çekici gruplar içeren rutenyum mono ftalosiyaninler hazırlandı ve karakterize edildi. Hazırlanan bazı ftalosiyaninlerin katalitik oksidasyon tepkimelerinde katalitik aktivitelerinin incelenmesi sonraki çalışma olarak hedeflenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

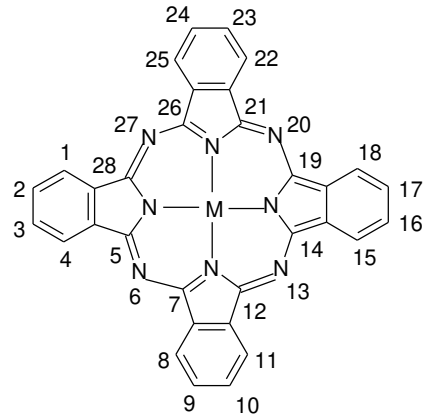
2.1 Ftalosiyaninler ve Uygulamaları

Ftalosiyaninler 18- π elektrton sistemine sahip 8 karbon ve 8 azot olmak üzere 16 üyeli düzlemsel makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyaninler 4 tane izoindolinden meydana geldiği için “Tetrabenzotetraazaporfirin” olarakta adlandırılabilir. Kısaca metalsiz ftalosiyaninler PcH_2 , metalli ftalosiyaninler ise PcM ile gösterilir. Ftalosiyaninler doğada bulunan hemoglobin, klorofil A ve B_{12} vitamini gibi porfirin yapıda olan bu bileşiklere benzemesine rağmen doğada doğal olarak bulunmamaktadır.

Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması aşağıda gösterilmektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır.



Metalsiz Pc $C_{32}H_{18}N_8$



Metalli Pc $C_{31}H_{16}N_8M$

2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferel ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferel olmayan yerlerdirler.

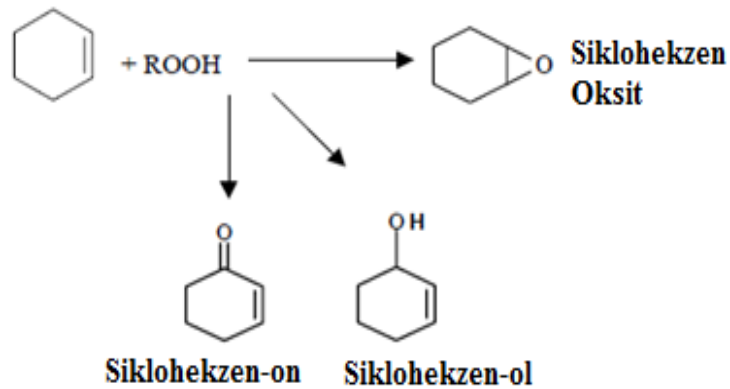
Ftalosiyaninler metallerin hemen hemen hepsiyle koordine edilebilir. Ftalosiyaninler değişik metallerle farklı koordine olabilir. Metallerin koordinasyon sayısına göre kare piramit, tetrahedral, oktahedral yapılarını meydana getirir. Lantanit ve aktinitlerle sekiz azot atomu ile koordine edilmiş sandviç yapı meydana getirir.

Kimyasal olarak kararlı bileşikler olan ftalosiyaninler periferel veya non-periferel konumlarında sübstitüent olmayanlarında organik çözücülerde veya su içinde çözünlükleri düşüktür. Fakat bu konumlara değişik gruplar takıldığında organik çözücülerde hatta su içinde bile çözündükleri görölmektedir [39].

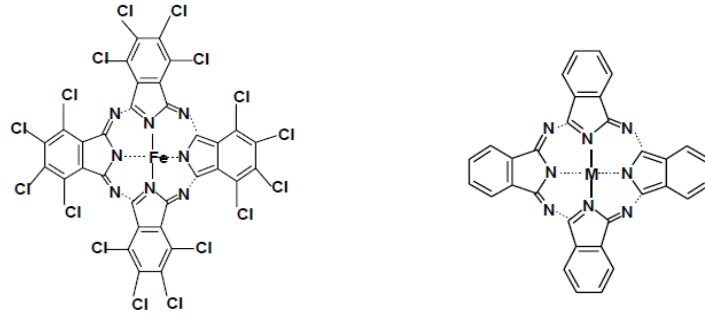
Ftalosiyaninlerin en önemli iki fiziksel özelliği keskin renkleri ve termodinamik kararlıdır. Ftalosiyaninlerin büyük bir çoğunluğu koyu mavi ve yeşil renktedir [40]. Ftalosiyaninler 200°C nin altında erimezler bu sıcaklığın üstünde genelde süblimleşirler. CuPc inert atmosfer altında 500-580 °C normal basınç altında 900 °C bozunmadan süblimleşir [41].

Son yıllarda, mono, düzlemsel binükleer, binükleer sandviç, clamshell, polinükleer [3,5], dendritik [6,7,42,43] ve özellikle top (ball) tipi ftalosiyaninlerin [3,4,44-46] sentezi ve özelliklerinin incelenmesi ilgi görmektektedir. Bu tür ftalosiyaninleri sahip oldukları kimyasal, elektrokimyasal, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı sensör, katalizör, sıvı kristal, elektrokromik uygulamalar, güneş pilleri, Fotodinamik terapi (PDT), non-lineer optik uygulamalar gibi çok farklı uygulama alanlarında kullanımıyla ilgili bazı örnekler aşağıda özetlenmiştir [39, 47-50].

Siklohekzenin katalitik oksidasyonu t-bütildidroperoksit ve kloroperoksibenzoik asit gibi oksidantlar varlığında poliklor demir ftalosiyanin, demir ftalosiyanin ve kobalt ftalosiyanin gibi ftalosiyanin kompleksleri kullanılarak gerçekleşmiştir. Katalitik tepkimede klor sübstitüe demir ftalosiyaninin diğer ftalosiyaninlere göre daha etkin olduğu gözlenmiştir [51].

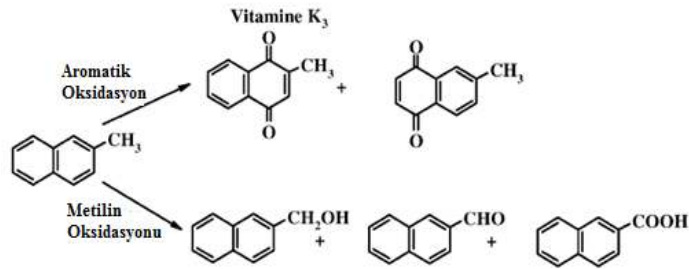


Katalizör:

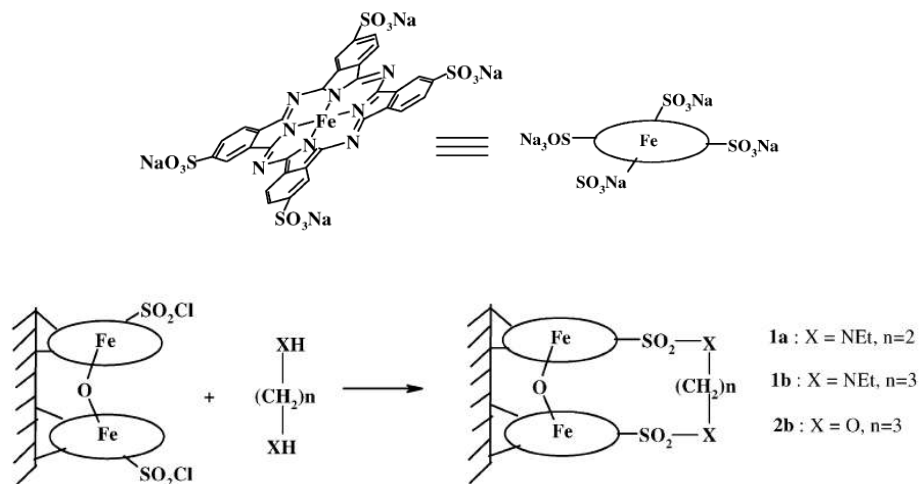


M: Fe ve Co

t-bütilhidroperoksit varlığında 2-metilnaftalenin aromatik ve alifatik grupların katalitik oksidasyonunda binükleer demir ftalosiyanınin mono demir ftalosiyanine göre daha seçici ve aktif olduğu saptanmıştır. [52].

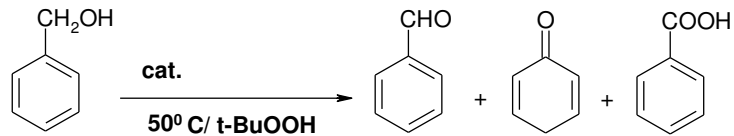


Katalizör:

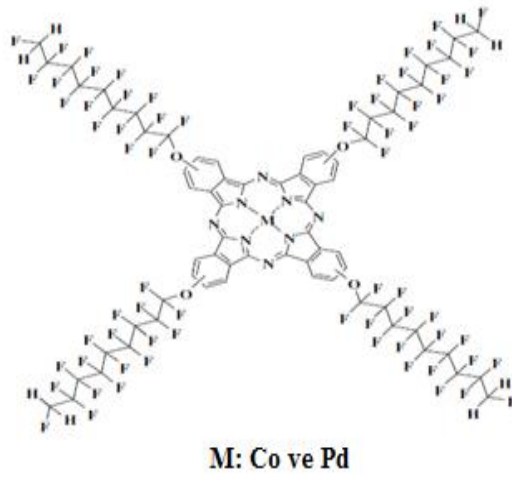


Benzil alkolün katalitik oksidasyonu t-bütilhidroperoksit, hidrojen peroksit, p-kloroperoksibenzoik asit gibi oksidantlar ve farklı metal merkezli (Pd ve Co)

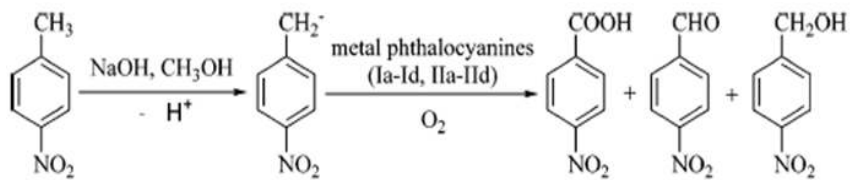
ftalosiyeninlerin katalizör olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimede en fazla oranda ürün oluşumunu ve seçiciliği sağlayan oksidantın t-bütilhidroperoksit olduğu gözlenmiştir. Tepkime 50°C de gerçekleşmiş ve çözücü olarak aseton, toluen ve n-hekzan gibi çözümler kullanılmıştır. Palladyum merkezli ftalosiyenin katalizörün kobalt merkezli ftalosiyanine göre daha etkin olduğu gözlenmiştir [53].



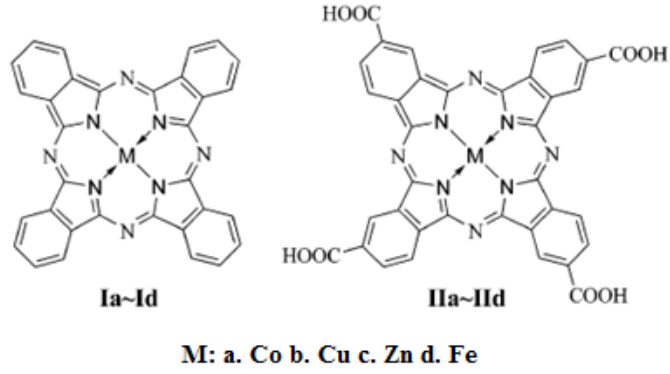
Katalizör:



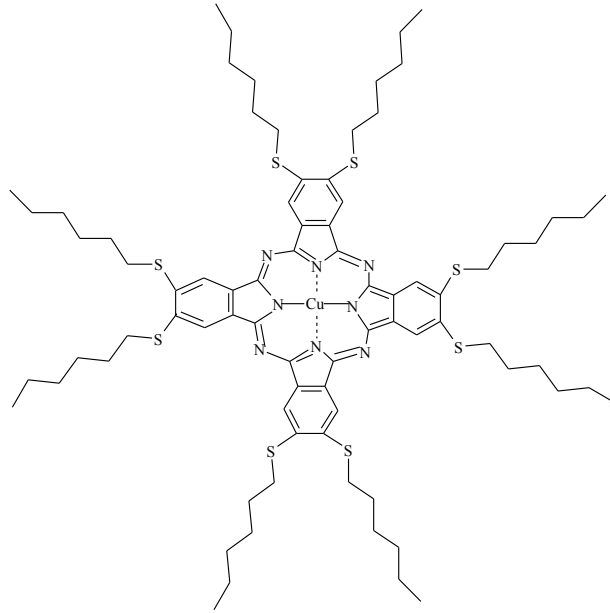
p-Nitro toluenden çıkarak p-nitrobenzoik asitin sentezlenmesinde katalizör olarak farklı ftalosiyeninler kullanılmış ve COOH gruplu kobalt ftalosiyaninin en etkin olduğu gözlenmiştir. Oksidant kaynağı olarak inert oksijen kullanılmıştır [54].



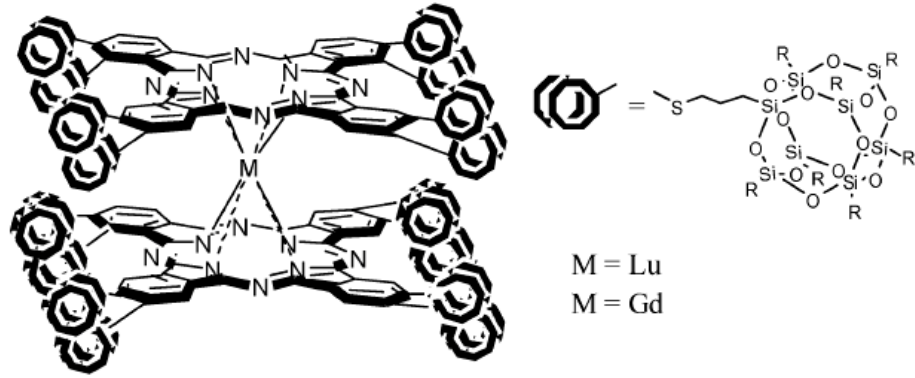
Katalizör:



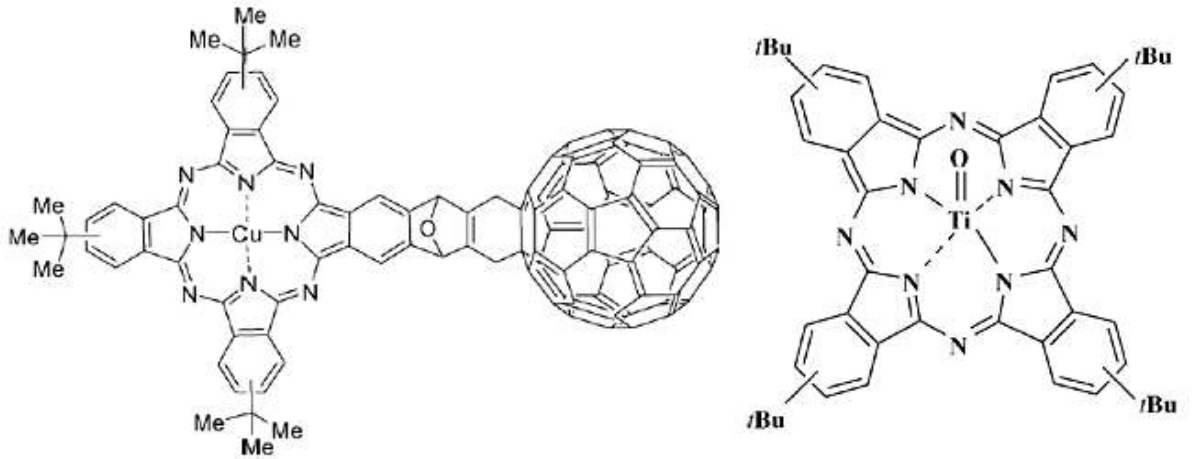
Sıvı kristal yapımında kullanılan ftalosiyeninler genellikle oktasüstitüe alkil yan zincirlerini içerir. Metal merkezi olarak planar (düzlemsel) kompleksler oluşturdıkları için Cu, Zn, Ni, Mg gibi divalent metal merkezleri kullanılmaktadır [55,56]. Aşağıda verilen oktaalkiltiyo bakır ftalosiyenin sıvı kristal özelliği göstermektedir [56].



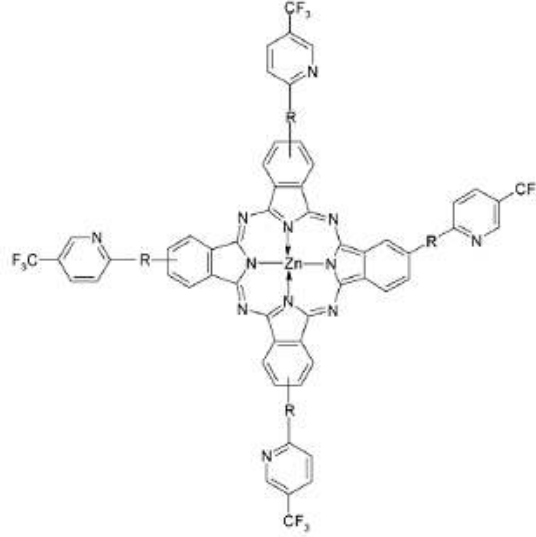
En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyeninler lantanit metal merkezi içeren sandviç ftalosiyeninlerdir [5,57-59]. Periferal konumdan merkaptopropilizobütil-POSS gruplarının bağlı olduğu lutesyum(III) ftalosiyenin bileşiğinin elektrokromik aygıtlarda yeşil-mavi geçişleri için kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir [60].



ftalosiyaninler non-lineer optik (NLO) uygulamalar için çok yönlü organik malzemelerin arasındadır [4,28,60-65]. Özellikle son yıllarda çalışılmış NLO özellik gösteren ftalosiyanin türlerine aşağıdaki örnekler gösterilebilir. Bu agregasyon eğilimleri az olan ftalosiyanin türleri daha iyi optik limiting özellik gösterirler [66,67].



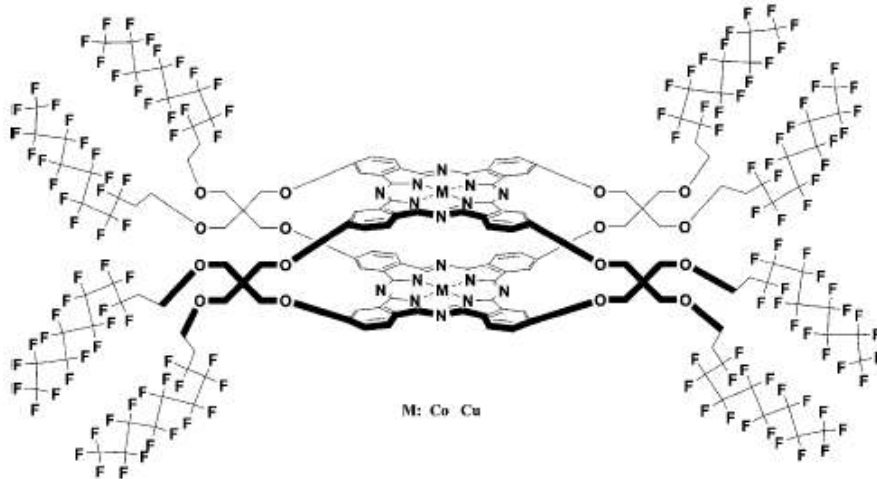
CF_3 süstitüte piridin grupları içeren çinko ftalosiyaninin fotofiziksel özelliklerinin çalışılması sonucunda yüksek triplet hal kuantum verimleri ve yaşam zamanları gösterdikleri tespit edilmiştir [68].



R: S yada O

CF₃ süstitüte piridin grupları içeren çinko ftalosiyanın ve bunun suda çözünebilen kuartenize türevleri “type II” türü fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) kullanılabilme potansiyeline sahip oldukları gözlenmektedir [69].

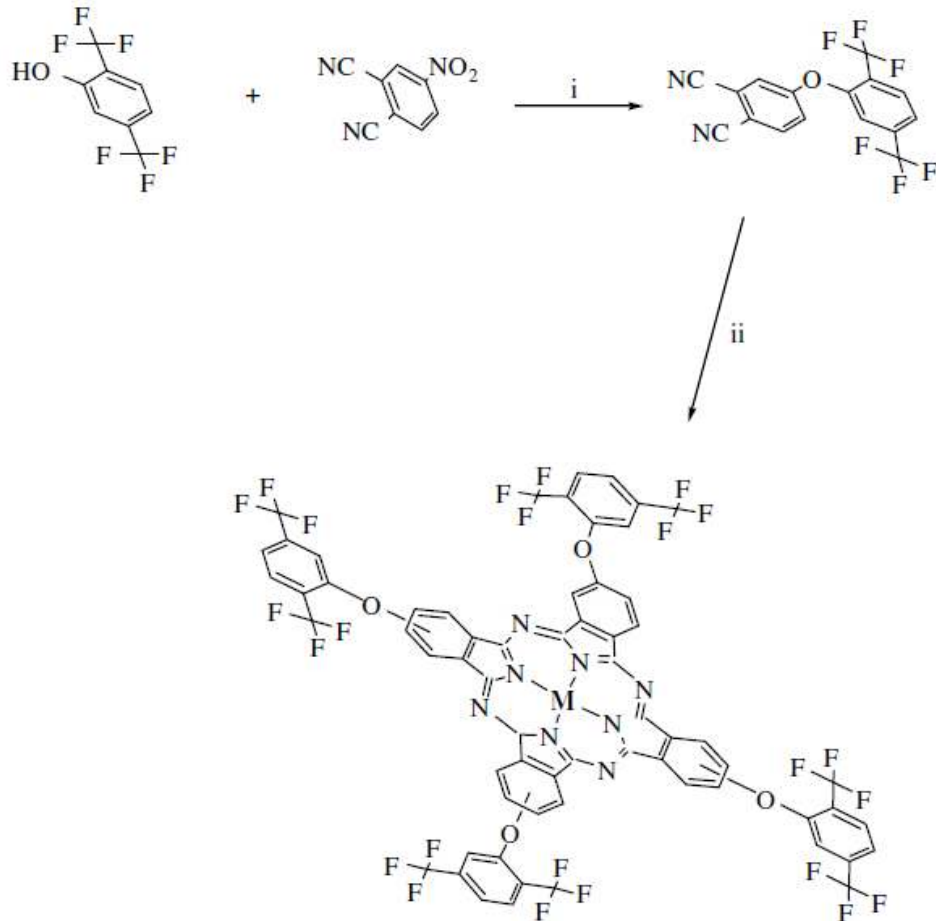
Son yıllarda top tipi ftalosiyanın türlerinin gaz sensör alanındaki uygulamaları ilgi görmektedir [3,4,46,70]. 8 Tane perflorodesil grubu süstitüe top tipi kobalt ve bakır ftalosiyanınler SO₂ gaz sensör özelliği ve oksijenin indirgenmesinde katalizör olarak kullanılabilecek aktiviteyi göstermektedir [71].



Oksijen köprüleri üzerinden fenolftalein grupları bağlı top tipi çinko ve kobalt ftalosiyanın bileşiklerinin CO₂ gaz sensör özellik gösterdikleri gözlenmiştir [70].

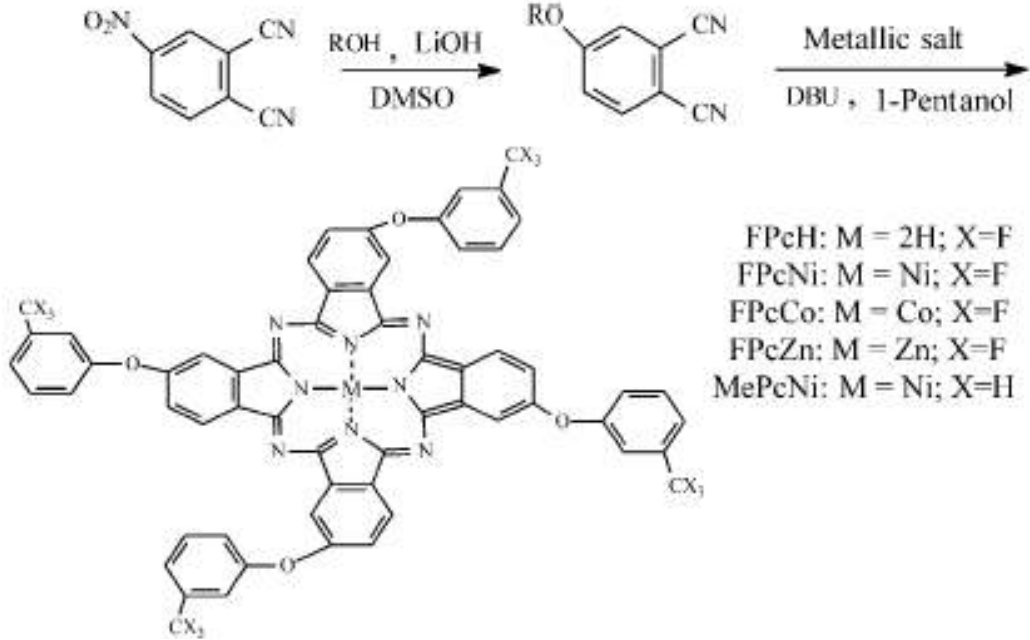


Elektron çekici grupların fazla olduğu bu bileşikte merkez halkanın elektron yoğunluğunun düşük olmasından dolayı elektrokatalitik özellik göstermesi beklenmiş ve yükseltgenme ve indirgenme, örneğin H^+ , O_2 , CO_2 gibi bazı hedef türlere uygulanmıştır [36].



Elektron çekici grupların olduğu bu bileşikte yükseltgeme ve indirgeme potansiyelleri voltamamogram ile ölçülmüştür. Bu bileşik üzerine katyodik dalgalar

gönderildiğinde halkada ilk indirgeme Pc/Pc^- ikinci indirgeme Pc^-/Pc^{2-} olarak saptanmıştır. Buradan çıkan sonuca göre bu bileşiğin redoks potansiyelinin yüksek olduğu saptanmıştır [37].

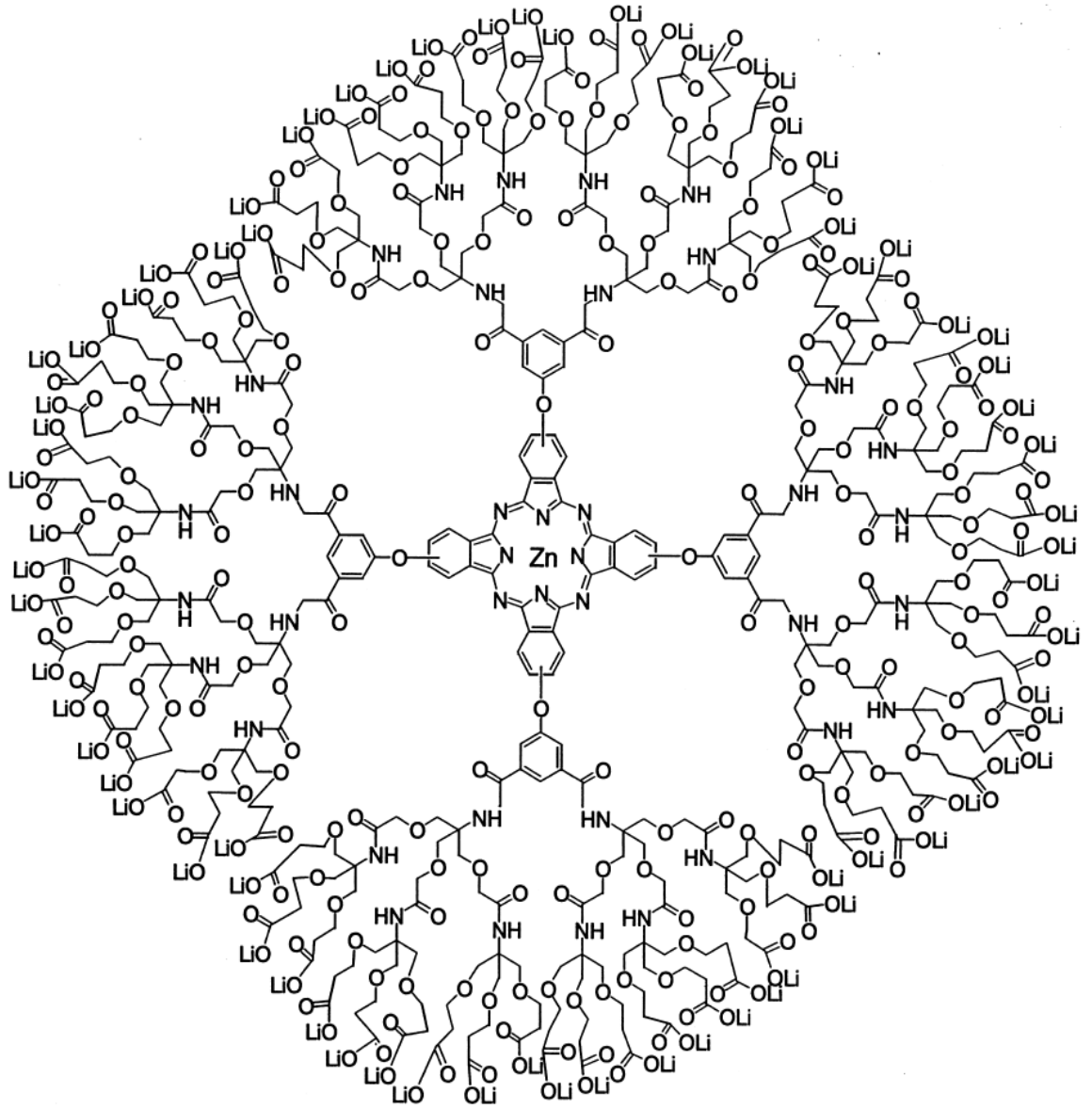


2.2. Dendritik Ftalosiyeninler

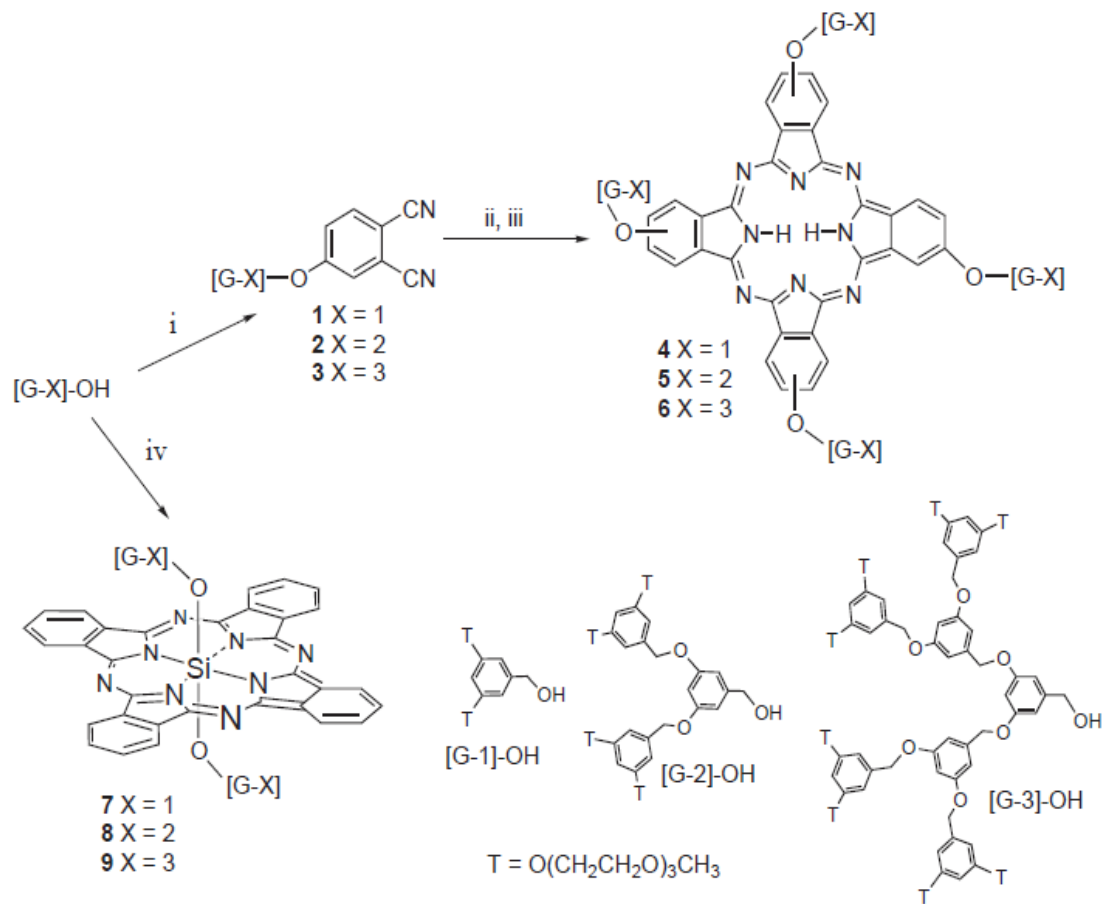
Dendritik ftalosiyeninler, tekrarlanan dallanmış ünitelerin ardışık zincirlerinden oluşan belli bir molekül ağırlığı olan ve tek bir merkez içeren makro moleküllerdir [33,34,43,72].

Dendrimeryler yaklaşık 50 yılı aşkın bir süredir çalışılmakta, binlerce yayın ve 100 aşkın patent ile nano bilimin önemli araştırma alanlarından birini oluşturmaktadır. Dendrimeryer sınıfına polimerler, çok dallı ve fonksiyonlu moleküller girer. Dendrimeryer bu özellikleri sayesinde katalizör, biyolojik materyaller, foto dinamik terapi gibi bir çok kullanım alanına sahiptir ve gün geçtikçe dendrimeryerlere olan ilgi büyümektedir [74].

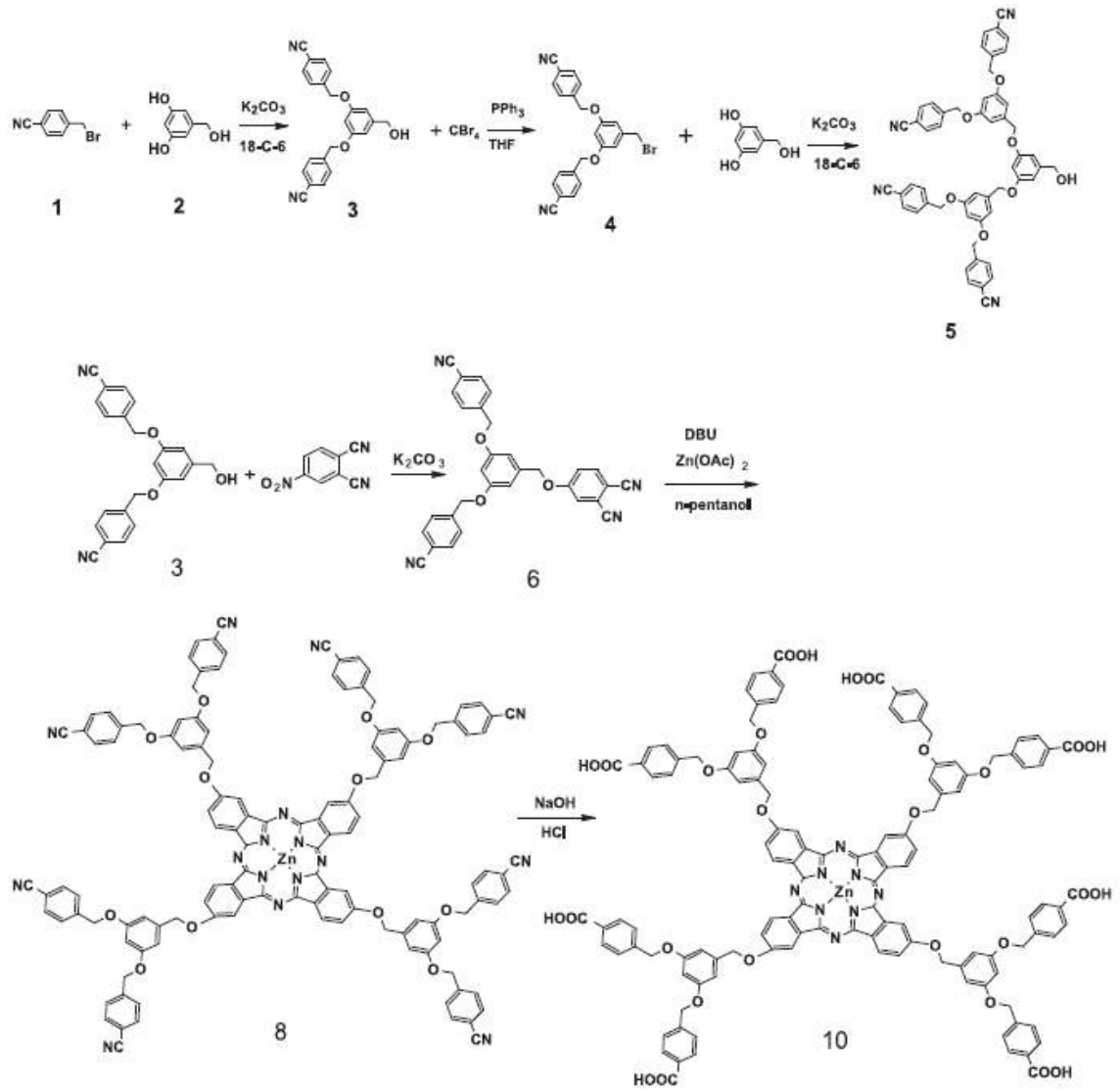
İlk dendritik ftalosiyenin ([3,5-(dikarboksi)-fenoksi]ZnPc) Kobayashi tarafından sentezlenmiştir.



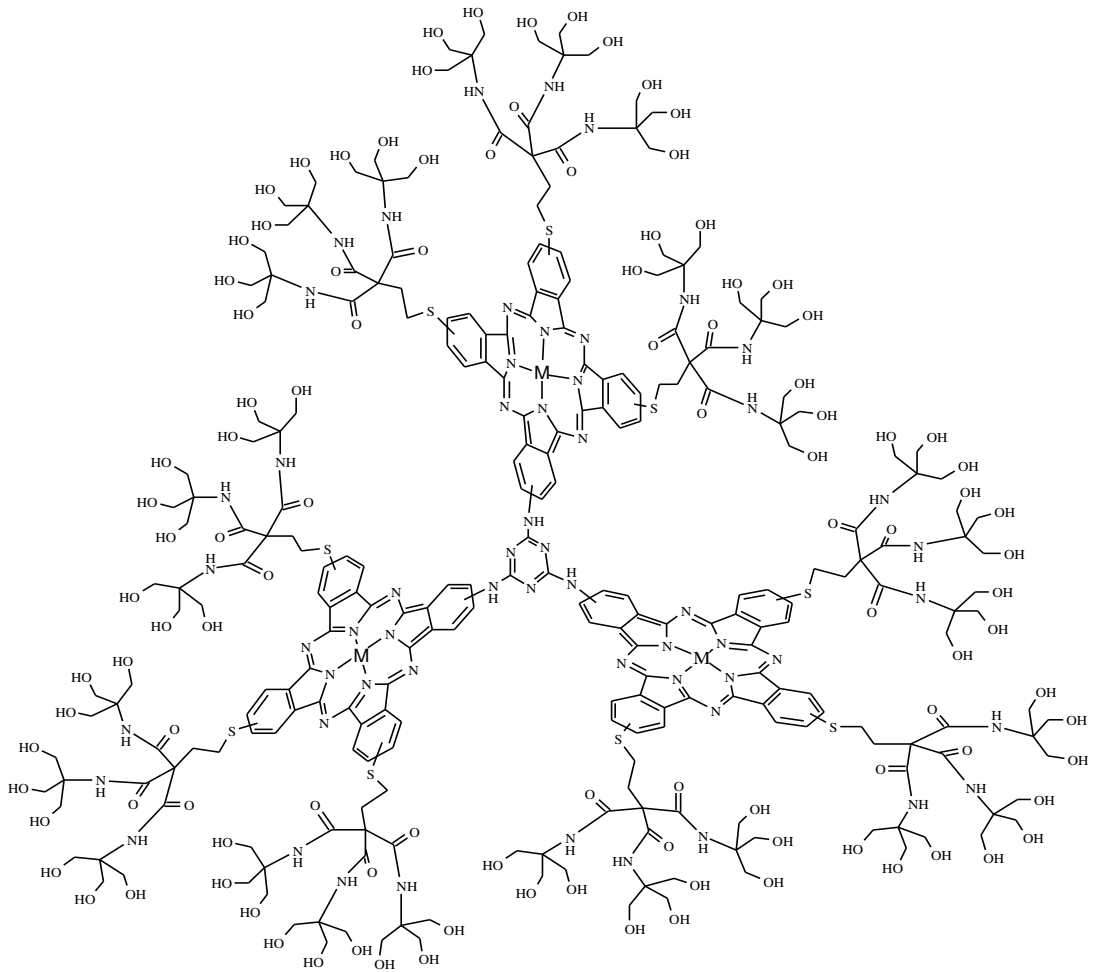
İkinci dendritik ftalosiyanın (Aksiyel dendritik süstitüentli SiPc) McKeown ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [34].



Dendritik ftalosiyanınların sentez yöntemlerinden bir diğeri; önce dendritik ftalonitril türevinin hazırlanması ve sonra ftalosiyanın halkasının oluşturulmasıdır [74].

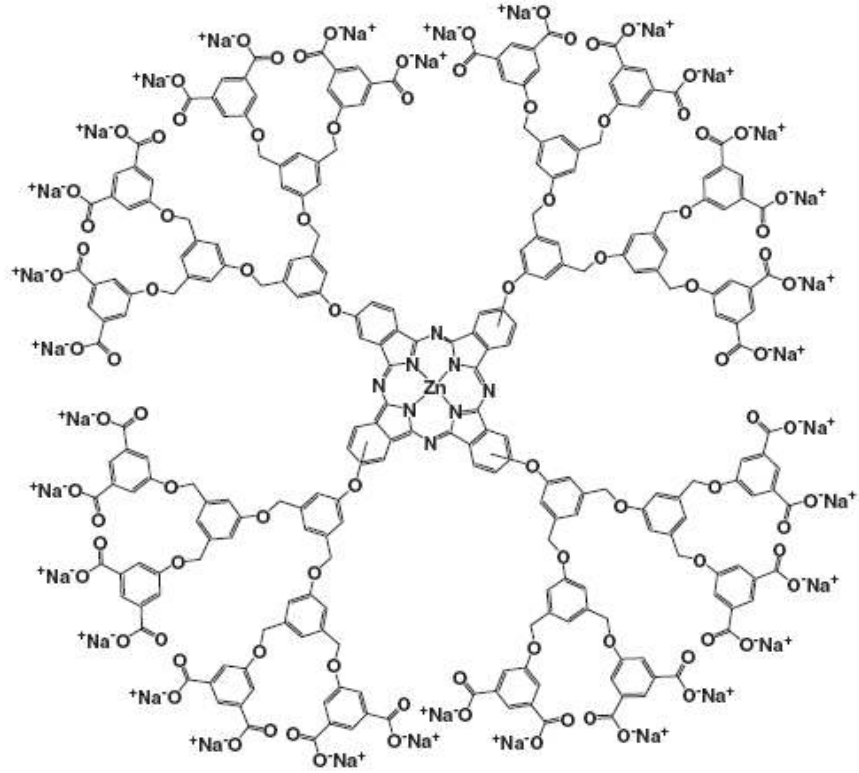


Diğer taraftan CO_2 sensör özelliği gösteren üç ftalosiyanın merkezi içeren dendritik ftalosiyanın hazırlanmıştır. Bu dendritik ftalosiyanın sentezinde ise dendritik ftalosiyanın sentez yöntemlerinden ikincisi olan önce ftalosiyanın türevinin hazırlanması ve sonra dendritik halkaların oluşturulması yöntemi kullanılmıştır [43].

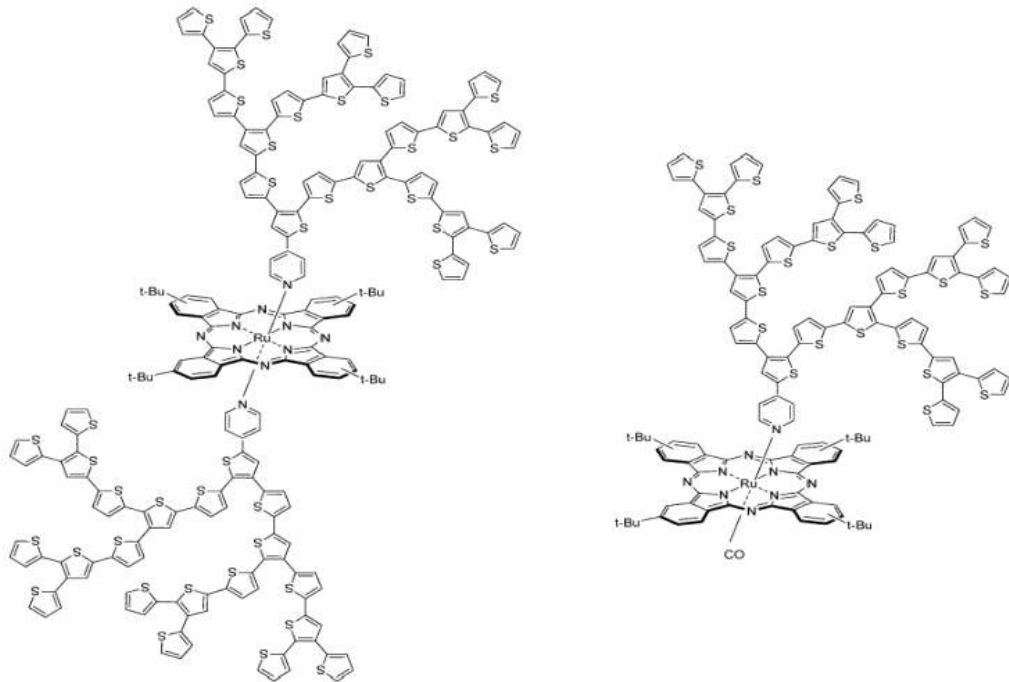


M = 2H
M = Zn
M = Co

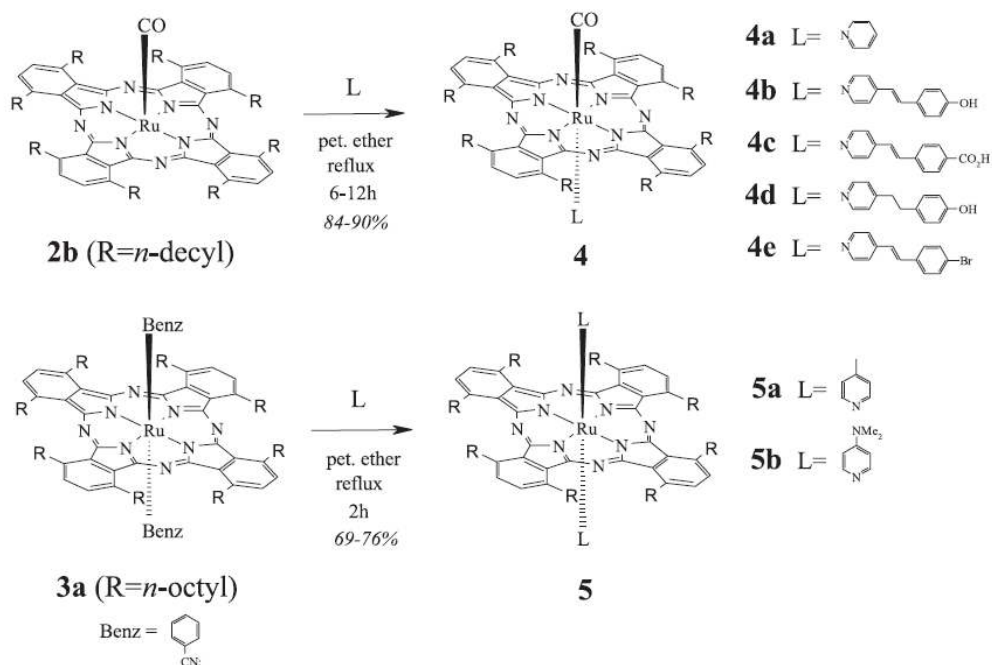
Suda çözünebilirlik özelliğine sahip dendritik çinko ftalosiyanın bileşiğinin fotodinamik terapide kullanılabilirlik potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir [75].



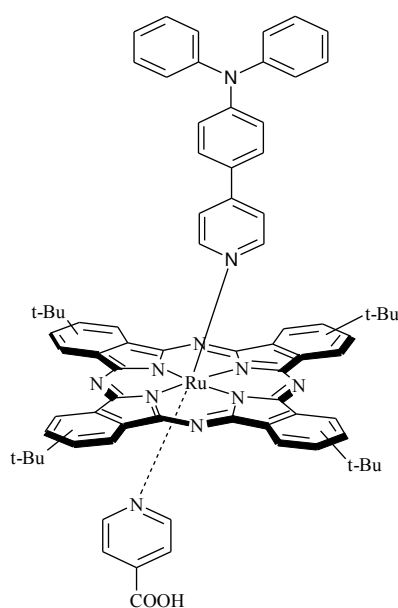
İtalosiyanimler UV ve yakın IR bölgesinde yoğun absorpsiyona sahip olduğu için güneş pili uygulamalarında da önem kazanmaktadır [76,77]. Piridin köprüsü ile dendritik oligotiyofen grubunun aksiyel konumda bağı olan rutenyum İtalosiyanimlerin güneş pili yapımında kullanılabılme potansiyeline sahip oldukları belirlenmiştir [42].



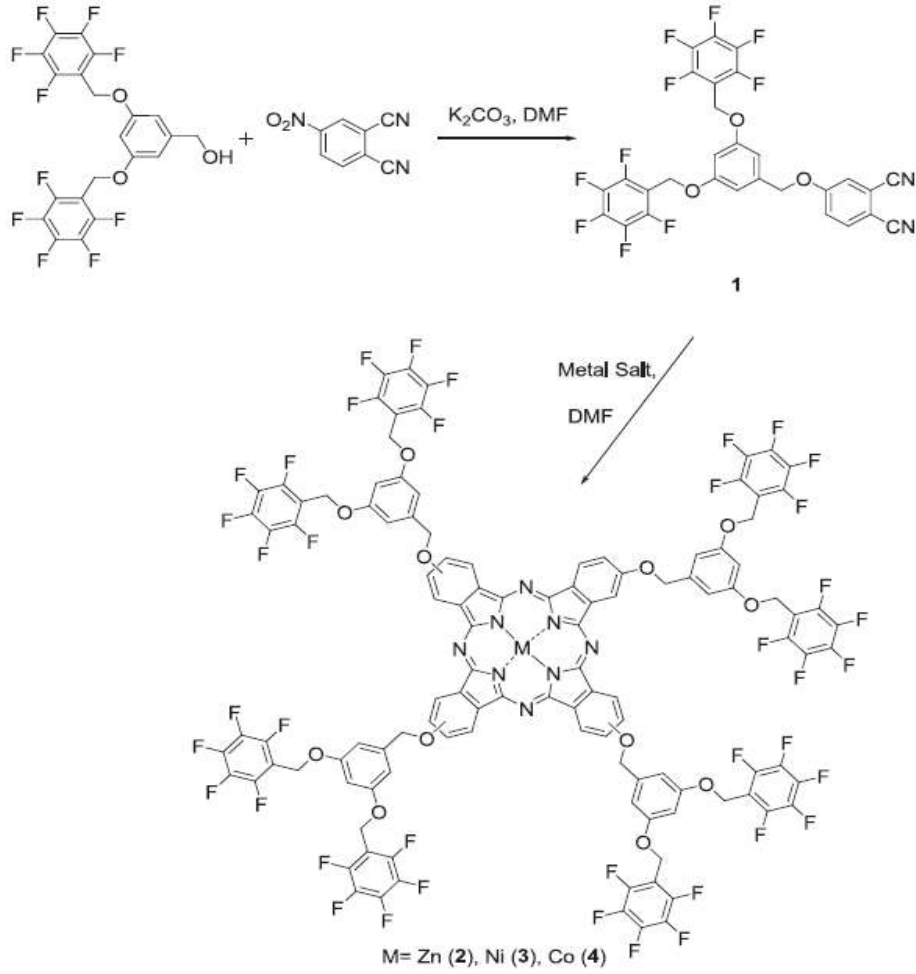
Nonperiferal konumunda desil, oktil grupları içeren ftalosiyanınlerin aksiyel konumunda simetrik veya asimetrik karbonil, benzil, piridin ve piridin türevleri bulunan supramoleküller sentezlenmiş ve bazı özellikleri incelenmiştir [78].



Periferal konumda *t*-bütil süstitüte, aksiyel konumda iki farklı piridin grubu içeren rutenyum ftalosiyanınin fotovoltaiik hücrelerde kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu belirtilmektedir [79].

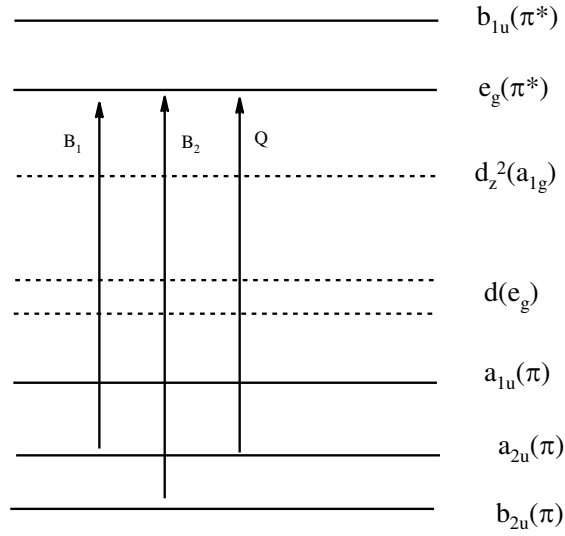


Dallanmış gruplardan oluşmuş bu bileşikte flor atomlarının çok olması sebebiyle katalitik özelliği artırıcı etkiye sahip olması olasıdır. Ayrıca flor gruplarının çözünmeyi artırıcı etkiye neden olduğu hatta polar ve aprotik çözücülerde bile çözünmeyi kolaylaştırdığı görülmüştür. Çözünürlüğün artmasından dolayı bütün elementlerde yüksek elektronegatif özelliklik göstermektedir [38].



2.3. Ftalosiyenin Elektronik Spektrumları

Metalli ftalosiyeninler D_{4h} nokta grubuna aittir. Ftalosiyeninlerin elektronik yapıları birçok araştırmacı tarafından tanımlanmıştır [39, 48]. HOMO seviyesi $1a_{1u}$ (π) ve bir sonraki düşük enerjili orbital $1a_{2u}$ (π) ile tanımlanır. LUMO $1e_g$ (π^*) ve bir sonraki $1b_{1u}$ (π^*) olarak tanımlanır [48].



Dolu π orbitalden $1e_g (\pi^*)$ elektron geçişi Q bantı olarak tanımlanmaktadır ve 600-750 nm aralığında bir pik gözlenir. $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron geçişi Soret (veya B) bantı olarak tanımlanmaktadır ve 300-450 nm aralığında bir pik gözlenir [39,48].

2.4. Ftalosiyanınların Saflaştırılması

Süstitüe olmayan ftalosiyanınların ve metalli türevlerinin çözünürlüklerinin son derece az olmasından dolayı süblimasyon veya konsantre sülfürik asit çözeltilerine buz eklenmesi ile çöktürülerek yapılmaktadır. Süstitüye ftalosiyanınlarda çözünürlüğe bağlı olarak su veya farklı organik çözücülerle bile saflaştırılmaları mümkün olmaktadır [39].

Lenzoff ve Lever [39] süstitüe ftalosiyanınların saflaştırılmalarını aşağıdaki gibi sıralamışlardır.

1- Konsantre sülfürik asitte çözdükten sonra çözeltiliye soėuk su veya buz ilave ederek çöktürmek.

2-Amino süstitüye ftalosiyanınları derişik hidroklorik asitte çözdükten sonra sulu bazik ortamda çöktürmek.

3- Dolgu maddesi olarak Alumina veya silikajel kullanarak normal, flař ve vakum kolon kromatografisi yapmak.

4- Gel permeation kromatografi.

5- Çözünürlükleri az olan ftalosiyanınleri farklı çözücüler ile yıkarak safsızlıkları uzaklaştırmak.

6- Çözünürlüğü fazla olan ftalosiyanınleri çözünmeyen safsızlıklardan ayırmak için ekstraksiyon yapmak.

7- Süblimasyon metodları.

8- Diğer metodlar, örneğin ince tabaka kromatografisi (TLC) yüksek performace sıvı kromatografisi (HPLC).

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Kullanılan Cihazlar

¹H-NMR spektrumları, Bruker 300 MHz MHz spektrometresinde oda sıcaklığında alındı. Kimyasal kaymalar ppm olarak verildi. Infrared spektrumları, ATİ Unicam-Mattson 1000 spektrometresinde KBr pelet yapılarak 4000-400 cm⁻¹ aralığında alındı. UV/VIS spektrumları, SHIMADZU UV/VIS spektrometresinde alındı.

3.2.Kimyasal Maddeler

4-Nitroftalonitril [80] ve [RuCl₂(DMSO)₄] [81] literatürdeki yöntemlerle sentezlendi.

3.3.Bileşiklerin Sentezi

Tüm reaksiyonlar argon atmosferi altında yapıldı. Reaksiyonlar aksi belirtilmedikçe, vidalı kapaklı, teflon musluklu, basınca dayanıklı şilenk kullanılarak gerçekleştirildi. Çözücüler moleküler eleklerle ve literatürdeki uygun yöntemle [82] kurutulup kullanıldı.

3.4. Dendritik Ftalonitril Türevlerinin Sentezi

(3-Triflorometilfenoksi)fenol, 1,

Metatrilflorometilklorbenzen (1.50 g 8.30 mmol) 20 mL DMSO çözeltisine hidrokinon (1.10 g, 9.97 mmol) eklendi ve 15 dakika karıştırıldıktan sonra K₂CO₃ (2.29 g 16.6 mmol) 5 dakika arayla 5 defada eklendi. 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve 85 °C de 2 gün ısıtıldı. Oluşan kıvılcı koyu çözelti %10 luk HCl çözeltisine yavaş yavaş eklendi ve karışımın pH'sı 2 yapıldı. Ham ürün CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi ve MgSO₄ ile kurutuldu. Çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar uzaklaştırıldı, yağimsı kalıntıya 3 mL CHCl₃ eklendi. Bunun üzerine petrol eteri eklendi. Oluşan emülsiyon 10 dakika karıştırıldıktan sonra çözücüsü dekantasyon ile uzaklaştırıldı.

Kalıntı 2×5 mL eterle ile yıkandı ve koyu kırmızı yağimsı kalıntı vakumda kurutuldu.
Verim: 1.09 gram (% 51.7).

Karakterizasyon



(254,18 g mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25°C, δ ppm)

δ 7.50-7.01 m (8H, Ar-H), 5.53 brs (1H, OH),

IR: (KBr pelet, cm⁻¹)

ν(CF₃-C₆H₄) 1178s, 1157m

(3,5-Di(triflorometilfenoksi))fenol, 2,

3,5-Bis(triflorometilklorbenzen) (500 mg 2.01 mmol) 15mL DMSO çözeltisine hidrokinon (265.6 mg 2.42 mmol) eklendi ve 15 dakika karıştırıldıktan sonra K₂CO₃ (833.3mg 6.03mmol) 5 dakika arayla 4 defada eklendi. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı ve 70 °C de 3 gün ısıtıldı. Oluşan siyahımsı karışım **1** bileşiğindeki gibi saflaştırıldı. Verim:325 mg (% 48.7).

Karakterizasyon



(322,14 g mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25°C, δ ppm)

δ 7.62-6.68 (7H, Ar-H), 7.73 s (1H, OH)

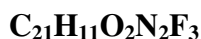
IR: (KBr pelet, cm⁻¹)

ν(CF₃-C₆H₄) 1172s, 1132s

4-(3-Triflorometilfenoksi)fenoksi)ftalonitril, 3,

1 Bileşiğı (1.0 g 3.95 mmol) ve 4-nitroftalonitrilin (684.3 mg 3.95 mmol) 10 mL DMF çözeltisi 15 dakika karıştırıldıktan sonra potasyum karbonat (1.09 g 7.90 mmol) 4 eşit parçada 30 dakikada eklendi. Karışım oda sıcaklığında 1 hafta karıştırıldı. Oluşan kırmızı çözelti 50 mL buzlu suya döküldü, çöken kremi katı santrifüj ile ayrıldı. Katı 4×10 mL H₂O ile yıkandı ve kurutuldu. Katı 3 defa 10 mL aseton ile ekstrakte edildi ve çözücü yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yağımsı kalıntıya 5 mL eter eklendi ve heterojen karışım hızla 10 dakika karıştırıldıktan sonra eter fazı dekante edildi. Bu işlem 3 defa tekrarlandı ve katı vakumda kurutuldu. Ürün DMF ve THF’de çözünmekte, aseton, CHCl₃ ve CH₂Cl₂ ise kısmen çözünmektedir. Verim: 1.15 g (% 76.5).

Karakterizasyon



(380,29 g mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25°C, δ ppm)

δ 7.81-7.62 m (11H, Ar-H)

IR: (KBr pelet, cm⁻¹)

ν(CN-C₆H₃) 2232 m ν(CF₃-C₆H₄) 1240s, 1192s

4-(3,5-Di(triflorometilfenoksi))fenoksi)ftalonitril, 4,

2 Bileşiğı (1.03 g 3.2 mmol) ve 4-nitroftalonitrilin (554.0 mg 3.2 mmol) 10 mL DMF çözeltisi oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra K₂CO₃ (884.5 mg 6.4 mmol) 4 eşit parçada 30 dakikada eklendi. Karışım oda sıcaklığında 1 hafta karıştırıldı. Oluşan koyu kırmızı çözelti **3** bileşiğindeki gibi saflaştırıldı. Verim: 0.93 g (% 65)

Karakterizasyon



(448,18 g mol^{-1})

$^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, DMSO, 25°C, δ ppm)

δ 8.30-7.31 m (10H, Ar-H)

IR: (KBr pelet, cm^{-1})

$\nu(\text{CN-C}_6\text{H}_3)$ 2232 m $\nu(\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)$ 1232s, 1192s

3.5. Rutenyum dendritik ftalosiyeninlerin hazırlanması

$\text{RuPc}(\text{PhCF}_3)_4(\text{DMSO})_2$, 5,

3 (100.0 mg 0.26 mmol) 2 mL DMF'te çözüldü ve oluşan kırmızı çözeltiye $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (30.4 mg 0.063 mmol) eklendi, bu karışıma 3 damla DBU eklendikten sonra 180 °C de 90 dakika ısıtıldı. koyu yeşil çözeltiye 10 mL su eklendi, oluşan katı santrifüj ile ayrıldı, sırasıyla 5 mL H_2O , 5 ml EtOH ve 5 mL aseton ile yıkandı ve kurutuldu. Koyu yeşil kalıntı 5x15 mL sıcak DMF ile ekstrakte edildi. DMF çözeltisi suya döküldü, oluşan katı santrifüjle ayrıldı aseton ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün DMSO ve DMF de az çözünüyor. Verim: 23 mg (%22.6)

Karakterizasyon

$\text{C}_{83}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_8\text{F}_{12}\text{Ru}$

(1610,35 g mol^{-1})

IR: (KBr pelet, cm^{-1})

$\nu(\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3)$ 1186s, 1125s

UV-VIS: (DMSO, λ_{Max} / nm)

650.5, 589.5, 309.0, 260.0

$\text{RuPc}(\text{Ph}(\text{CF}_3)_2)_4(\text{DMSO})_2$, 6,

4 (100.0 mg 0.22 mmol) 2 mL DMF'te çözüldü ve oluşan kırmızı çözeltiye [RuCl₂(DMSO)₄] (25.8 mg 0.053 mmol) eklendi, bu karışıma 3 damla DBU eklendikten sonra 180 °C de 90 dakika ısıtıldı. Koyu yeşil çözelti **5** bileşiğindeki gibi saflaştırıldı. Ürün DMSO ve DMF de az çözünüyor. Verim: 14 mg (%14)

Karakterizasyon

C₈₇H₄₀N₈O₈F₂₄Ru

(1882,34 g mol⁻¹)

IR: (KBr pelet, cm⁻¹)

v(CF₃-C₆H₃) 1218s, 1191s

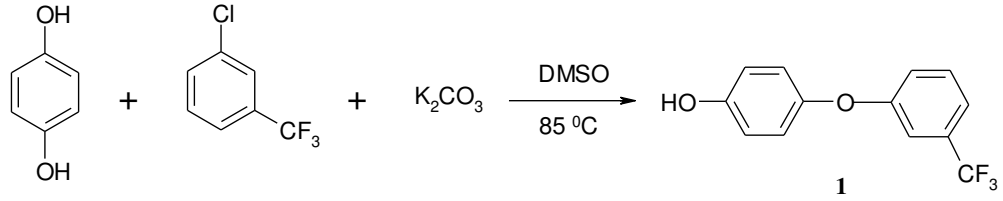
UV-VIS: (DMSO, λ_{Max} / nm)

649.5, 580.8, 274.5

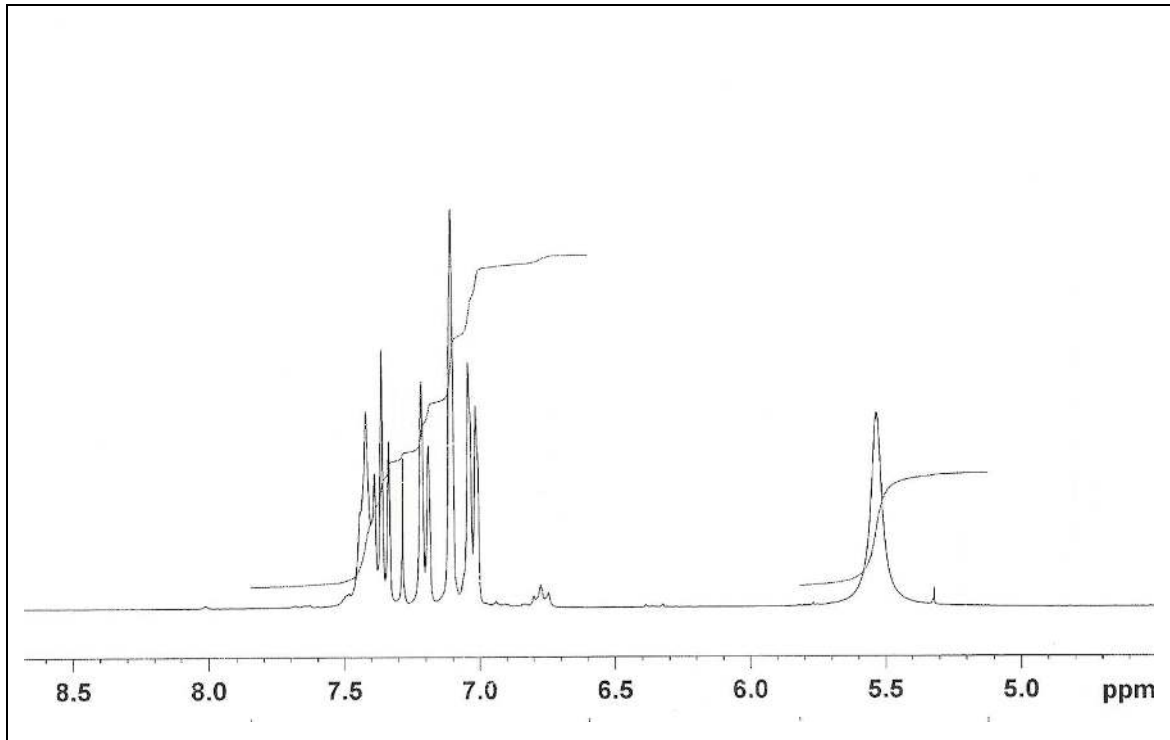
4.SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1.Ftalonitril Türevlerinin Sentezi

Hidrokinon ve 3-(triflorometilklor)benzen in argon atmosferinde DMSO'da K_2CO_3 varlığında tepkimesi sonucu koyu kırmızı yağimsı **1** bileşiği elde edildi.

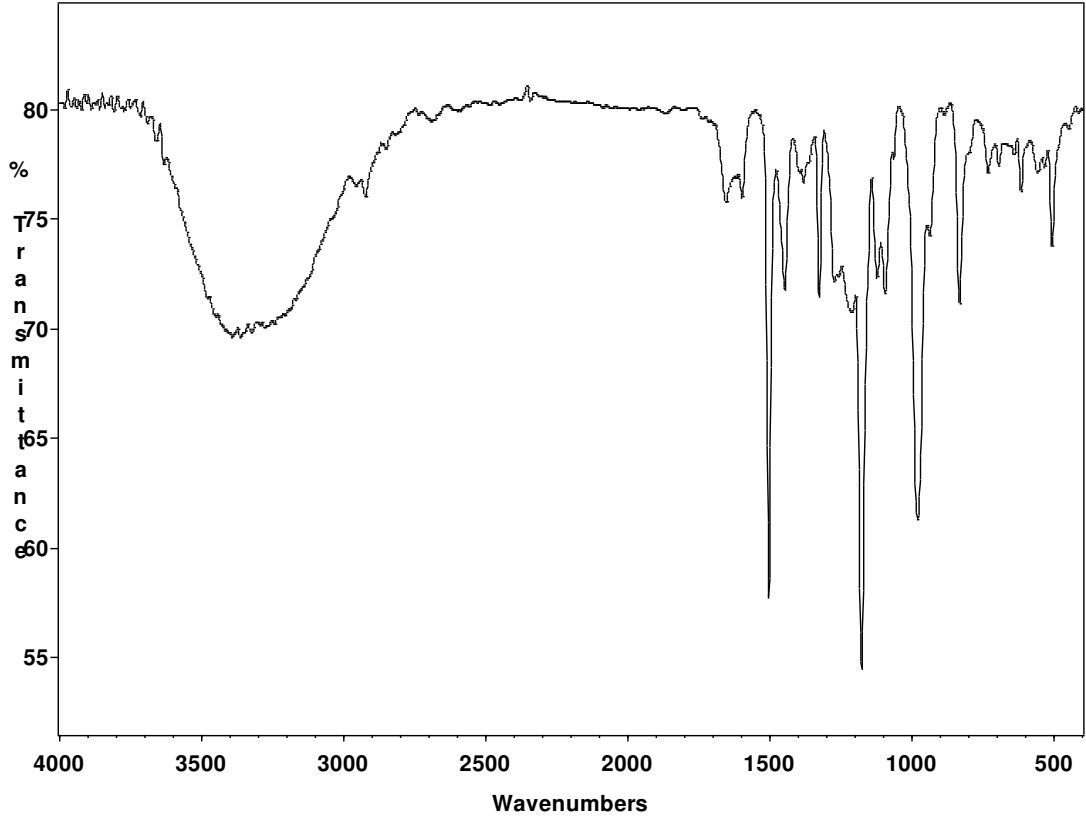


1 Bileşiğinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ de ölçülen 1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.1), 7.50-7.01 ppmde aromatik protonlar multiplet, 5.53 de hidrokinona ait OH piki geniş singlet olarak gözlemlendi.



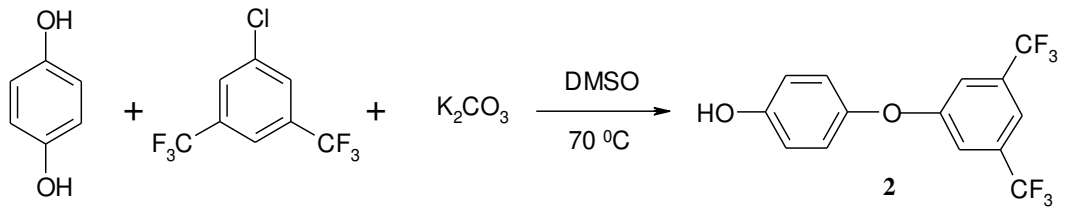
Şekil 4. 1. **1** bileşiğinin 1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$)

1 Bileşğinin IR spektrumunda (Şekil 4.2), 1178 ve 1157 cm⁻¹ de aromatik-CF₃ pikleri gözlemlendi.

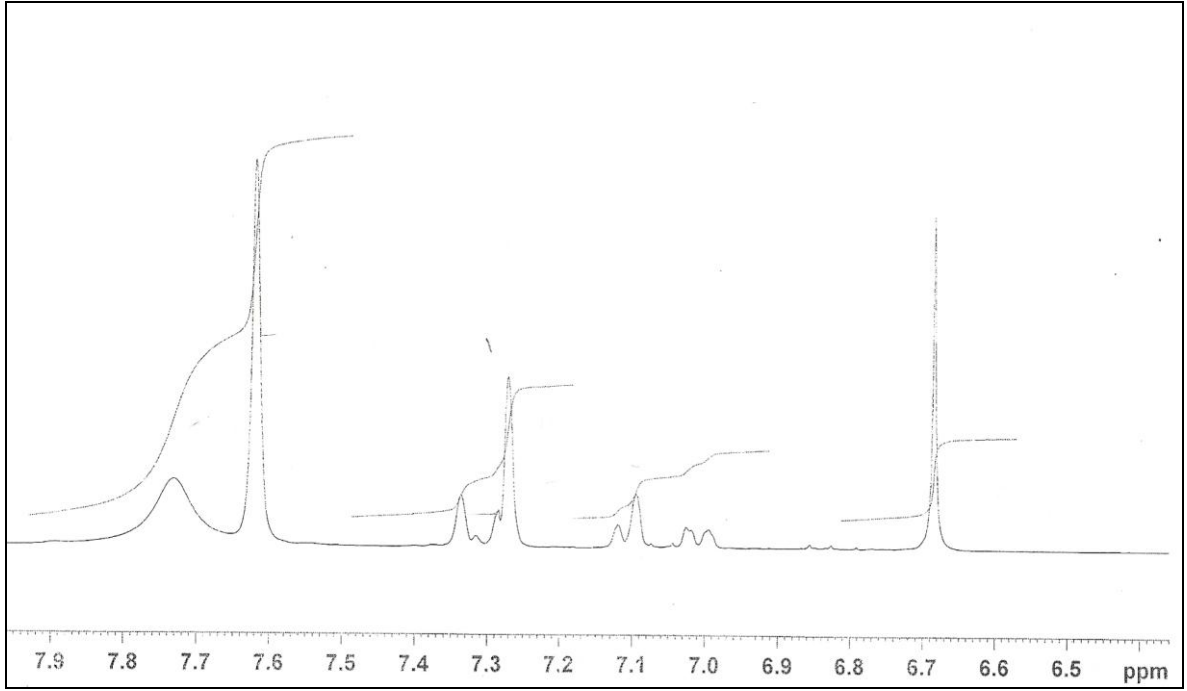


Şekil 4. 2. 1 bileşğinin IR spektrumu.

Hidrokinon ve 3,5-bis(triflorometilklor)benzenin argon atmosferinde DMSO da K₂CO₃ varlığında tepkimesi sonucu 2 bileşğı elde edildi. Eter, hekzan gibi çözenlerle yıkama, kromatografi gibi birçok yöntemle yağmsı madde saflaştırılmaya çalışıldı, ancak yeterince saflaştırılamadı.



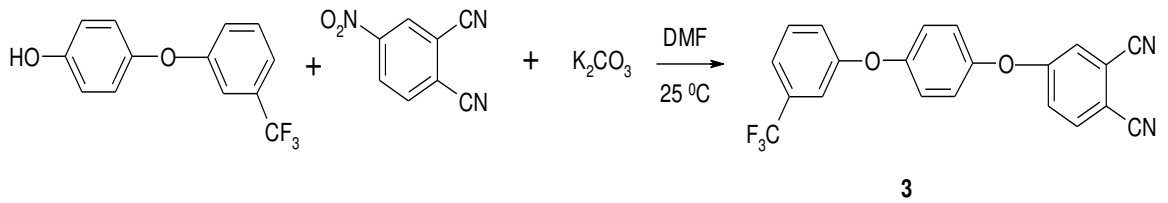
2 Bileşiğinin oda sıcaklığında CDCl_3 de ölçülen ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.3), 7.61-6.68 ppm de aralığında aromatik protonlar 7.73 de hidrokinona ait OH piki geniş singlet olarak gözlemlendi.

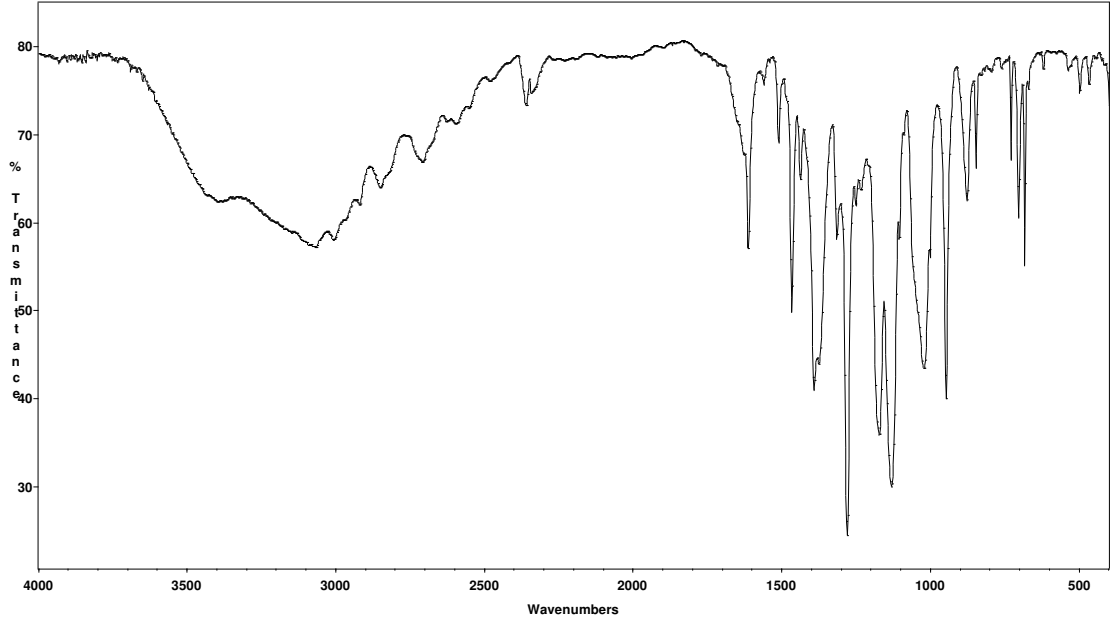


Şekil 4. 3. **2** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

2 Bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.4), 1172 ve 1132 cm^{-1} de aromatik- CF_3 pikleri gözlemlendi.

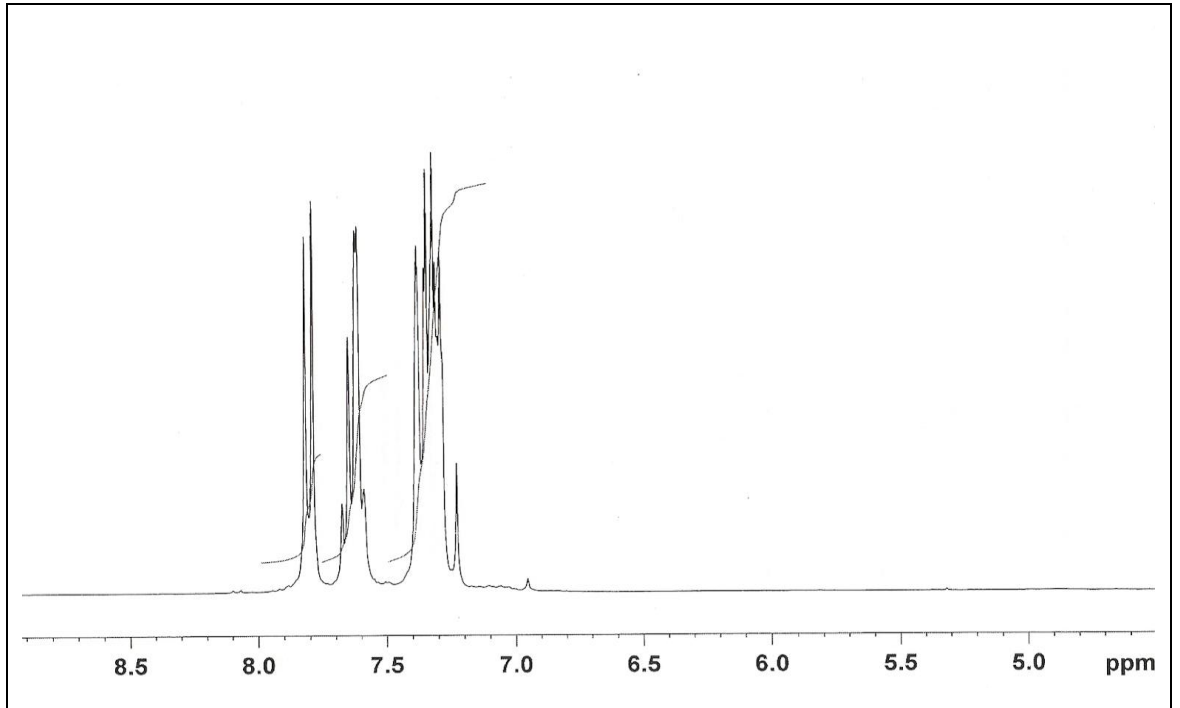
1 ve 4-nitroftalonitrilin argon atmosferinde DMF de K_2CO_3 varlığında tepkimesi sonucu açık kahverengi katı **3** elde edildi. Ürün farklı çözümlerle yıkanarak saflaştırıldı.





Şekil 4. 4. 2 bileşiğinin IR spektrumu

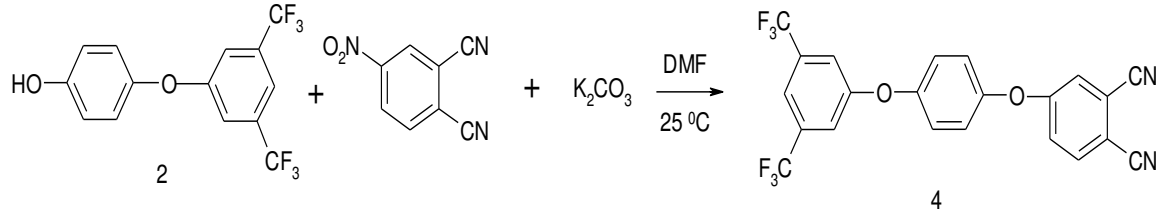
3 Bileşiğinin oda sıcaklığında CDCl_3 de ölçülen ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.6), 7.81-7.62 ppm aralığında aromatik protonlar multiplet olarak gözlemlendi. **1** bileşiğinde hidrokinona ait OH piki 5.53 ppm de gözlenirken **3** bileşiğinde bu pik gözlenmedi.



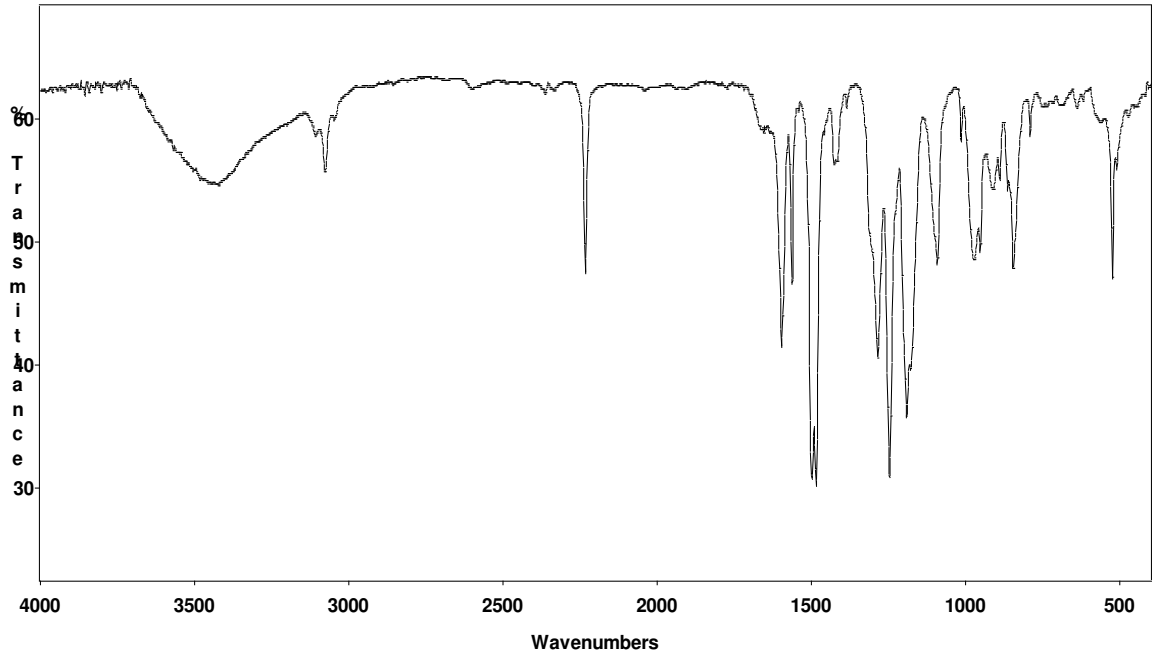
Şekil 4. 5. 3 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

3 Bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.6), 2232 cm⁻¹ de aromatik-CN, 1172 ve 1132 cm⁻¹ de aromatik-CF₃ pikleri gözlemlendi

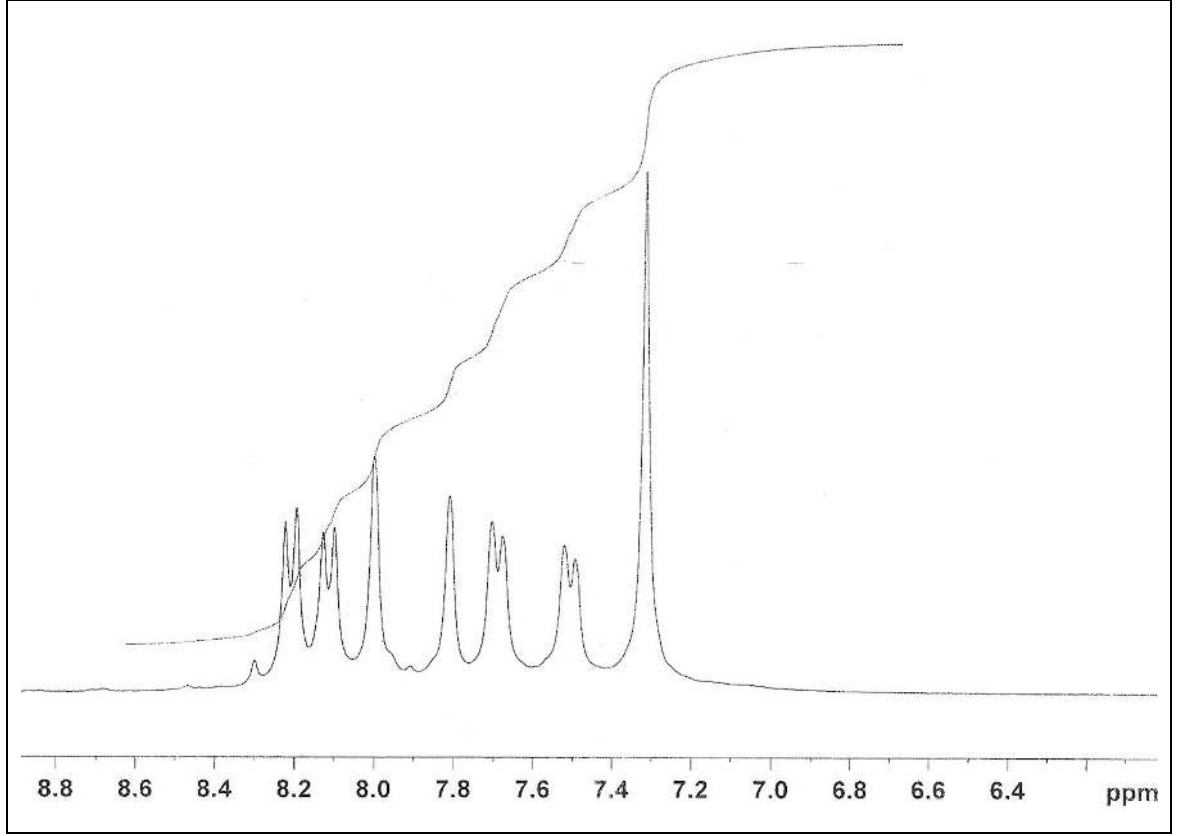
2 ve 4-Nitroftalonitrilinin argon atmosferinde DMF’de K₂CO₃ varlığında tepkimesi sonucu kahverengi **4** elde edildi. Ürün farklı çözümlerle yıkanarak saflaştırıldı.



4 Bileşiğinin oda sıcaklığında DMSO-d₆ da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.7), 8.30-7.31 ppm aralığında aromatik protonlar multiplet olarak gözlemlendi. **2** bileşiğinde hidrokinona ait OH piki 7.73 ppm de gözlenirken **4** bileşiğinde bu pik gözlenmedi.

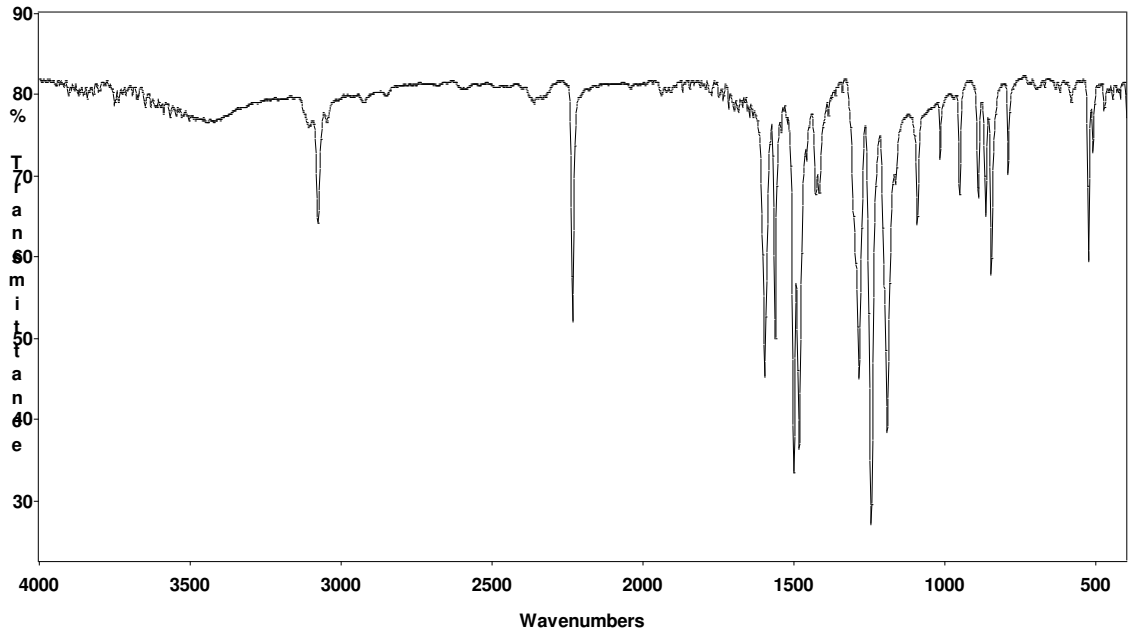


Şekil 4. 6. **3** bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4. 7. 4 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

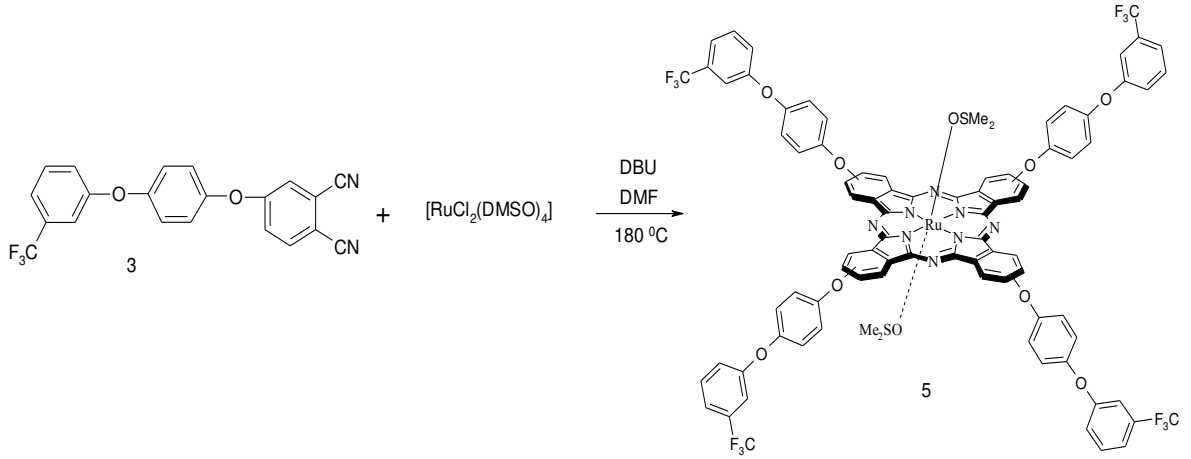
4 Bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.8), 2232 cm^{-1} de aromatik-CN, 1192 ve 1132 cm^{-1} de aromatik- CF_3 pikleri gözlendi



Şekil 4. 8. 4 bileşiğinin IR spektrumu

4.2.Dendritik Rutenyum Ftalosiyaninlerin Sentezi

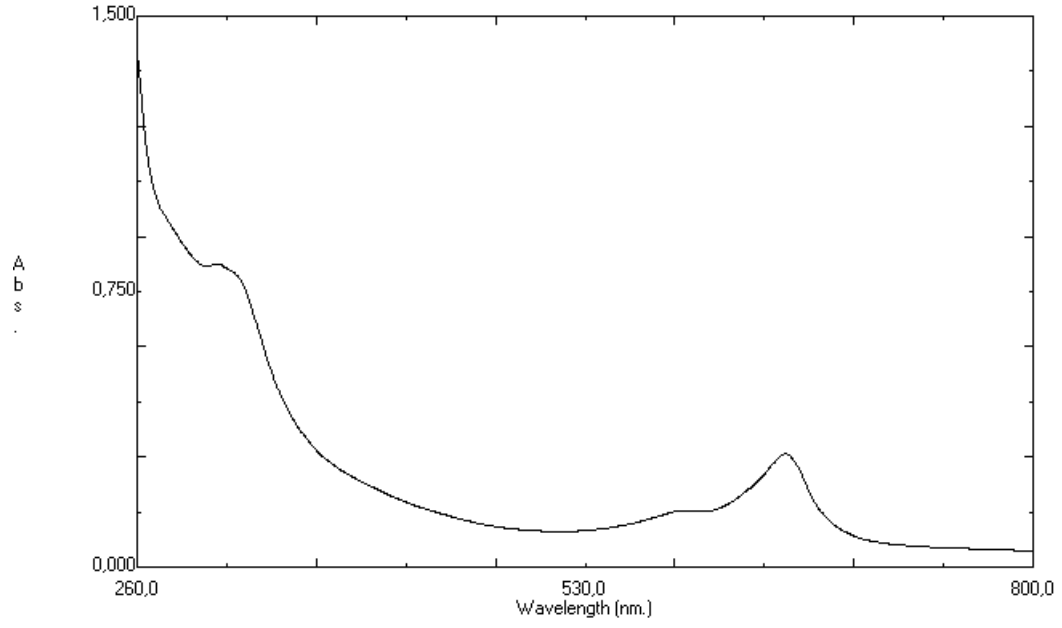
3 ve $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ bileşiklerinin DMF’de DBU varlığında siklotetramerizasyonu sonucu dendritik rutenyum ftalosiyanin sentezlendi. Siyahımsı yeşil ham ürün sıcak DMF ile ekstrakte edilerek saflaştırıldı. Ürün DMF ve DMSO çok az çözünmektedir.



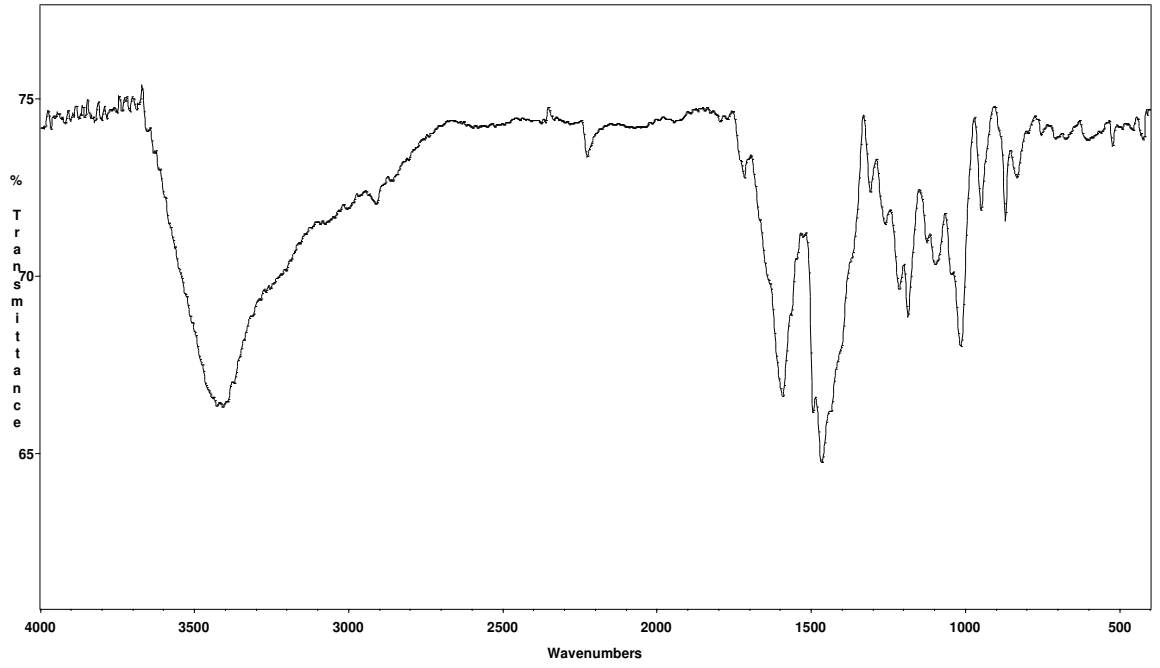
5 Bileşiğinin DMSO da bile çözünürlüğünün az olmasından dolayı tatmin edici ^1H -NMR spektrumu elde edilemedi.

Dendritik ftalosiyanin **5** bileşiğinin DMSO’da ölçülen elektronik spektrumunda (Şekil 4.9), ftalosiyaninler için karakteristik olan 650.5 ve 589.5 nm de Q ve 309.0 ve 260.0 nm de B-bandları gözlemlendi.

5 Bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.10), 1186 ve 1125 cm^{-1} de aromatik- CF_3 pikleri gözlemlendi. **5** bileşiğinin UV-VIS, IR spektrumları birbirlerini desteklemekte ve **5** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır. Ayrıca karakterizasyon verileri ilgili literatürdeki sonuçlarla uyumludur [26, 33].



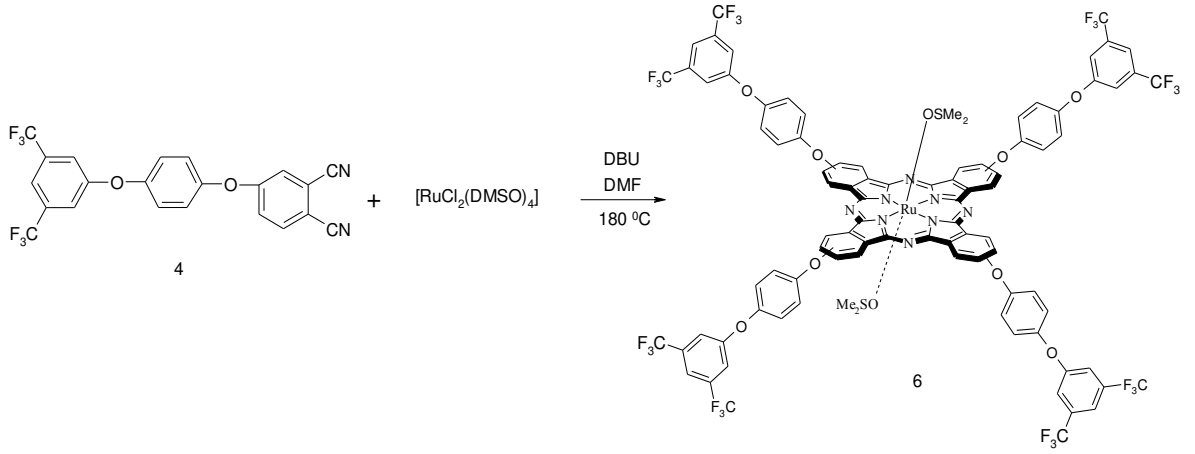
Şekil 4.9. 5 bileşiğinin UV-VIS spektrumu (DMSO)



Şekil 4. 10. 5 bileşiğinin IR spektrumu

4 ve $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ bileşiklerinin DMF’de DBU varlığında siklotetramerizasyonu sonucu dendritik rutenyum ftalosiyanın sentezlendi. Siyahımsı

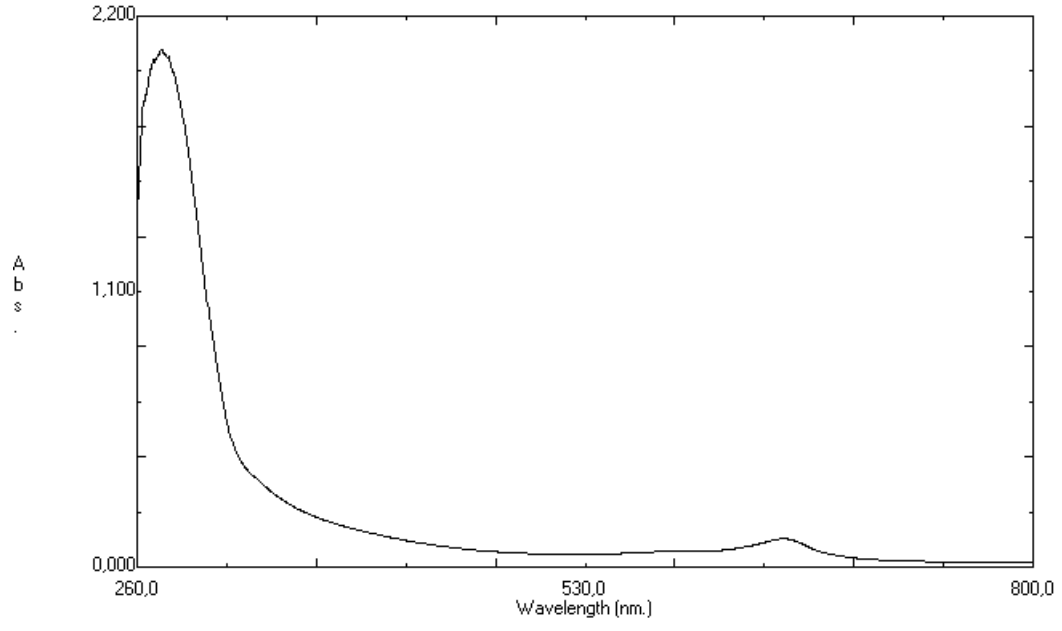
yeşil ham ürün sıcak DMF ile ekstrakte edilerek saflaştırıldı. Ürün DMF ve DMSO çok çok az çözünmektedir.



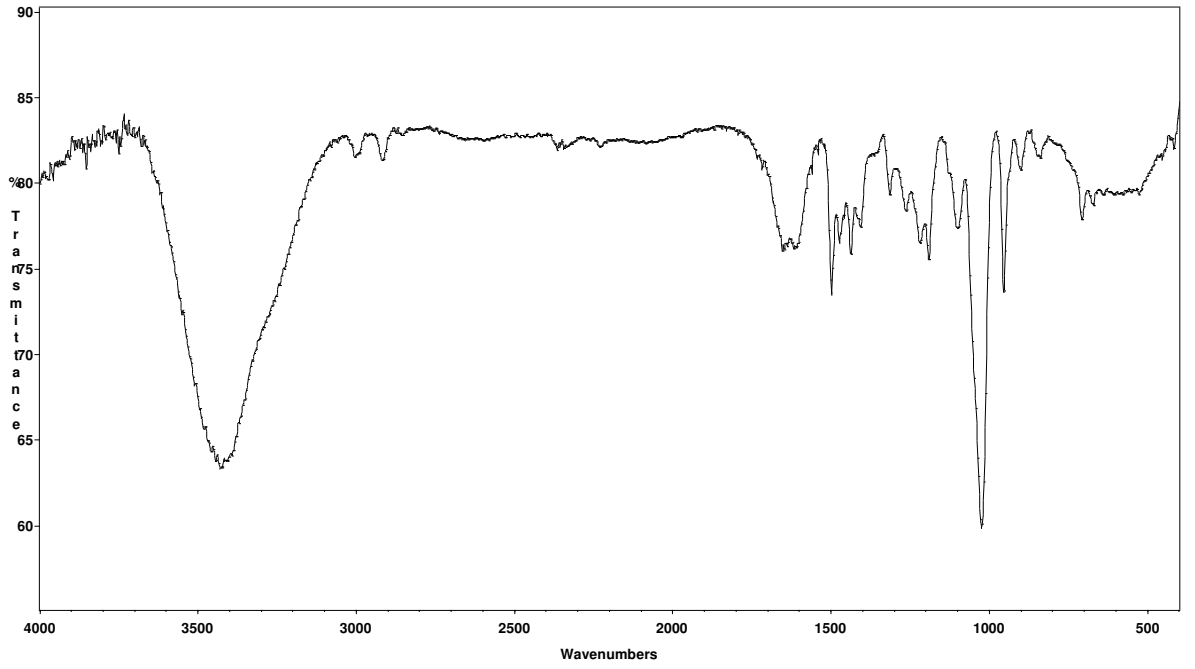
6 Bileşiğinin DMSO da bile çözünürlüğünün az olmasından dolayı tatmin edici ^1H -NMR spektrumu elde edilemedi.

Dendritik ftalosiyanın **6** bileşiğinin DMSO'da ölçülen elektronik spektrumunda (Şekil 4.11), ftalosiyanınlar için karakteristik olan 649.5 ve 580.8 nm de Q ve 274.5 nm de B-bandları gözlemlendi. **5** ve **6** bileşiklerinin elektronik spektrumlarında Q bandlarının düşük gözlenmesi muhtemelen merkez atomu ve dendritik uçların UV-VIS soğurumunun yüksek olmasıdır.

6 Bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.12), 1186 ve 1125 cm^{-1} de aromatik- CF_3 pikleri gözlemlendi. **6** bileşiğinin UV-VIS, IR spektrumları birbirlerini desteklemekte ve **6** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır. Ayrıca karakterizasyon verileri ilgili literatürdeki sonuçlarla uyumludur [26, 33]. **5** bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.10), 1186 ve 1125 cm^{-1} de aromatik- CF_3 pikleri gözlemlendi. **5** bileşiğinin UV-VIS, IR spektrumları birbirlerini desteklemekte ve **5** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır. Ayrıca karakterizasyon verileri ilgili literatürdeki sonuçlarla uyumludur [26, 33].



Şekil 4.11. 6 bileşiğinin UV-VIS spektrumu (DMSO)



Şekil 4.12. 6 Bileşiğinin IR spektrumu

Hazırlanan yeni bileşiklerin diğ er tekniklerle karakterizasyonu, katalitik, özellikle oksidasyon tepkimelerinde, gaz sensör ve iletkenlik özelliklerinin incelenmesi sonraki çalışmalar olarak planlandı.

[5] KAYNAKLAR

- [1] G., J. Simon, J.P. Germain, *Metallophthalocyanines Gas sensors, resistors and field effect transistors*, **Coord. Chem. Rev.**, 178–180 (1998) 1433–1484.
- [2] N. Kobayashi, *Phthalocyanines*, **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 4 (1999) 345–353.
- [3] A.Y. Tolbin, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov, *Bi-and polynuclear phthalocyanines: synthesis and study physicochemical properties*, **Russ. Chem. Rev.**, 77 (2008) 435–449.
- [4] Ö. Bekaroğlu, *Ball-Type Phthalocyanines: Synthesis and Properties*, **Struct. Bond**, 135 (2010) 105–136.
- [5] N. Kobayashi, *Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds* **Coord. Chem. Rev.**, 227 (2002) 129–152.
- [6] R. George Newkome and C. Shreiner, *Dendrimers Derived from 1 3 Branching Motifs* **Chem. Rev.**, 110 (2010) 6338–6442.
- [7] W. S. Li and T. Aida, *Dendrimer, Porphyrins and Phthalocyanines*, **Chem. Rev.**, 109 (2009) 6047–6076.
- [8] H. J. Zagal, S. Griveau, J.F. Silva, T. Nyokong, F. Bedioui, *Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical Reactions*, **Coord. Chem. Rev.**, 254 (2010) 2755–2791.
- [9] M.R. Nabid, R. Sedghi, P.R. Jamaat, N. Safari, A.A. Entezami, *Catalytic oxidative polymerization of aniline by using transition-metal tetrasulfonated phthalocyanine*, **Applied Catalysis A: General**, 328 (2007) 52–57.
- [10] Y. Çimen, H. Türk, *Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with tert butyl hydroperoxide catalyzed by iron phthalocyanine tetrasulfonate in a methanol-water mixture*, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 265 (2007) 237–243.
- [11] S. Yano, S. Hirohara, M. Obata, Y. Hagiya, S. A. Ikeda, H. Kataoka, M. Tanaka, T. Joh, *Current states and future views in photodynamic therapy*, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 12 (2011) 46– 67.
- [12] S. Séguier, L.S. Sergio Souza, C. V. Anna Sverzut, R. Andreza Simioni, L. Fernando Primo, Agnès Bodineau, M.A. Vani Corrêa, Bernard Coulomb, C. Antonio Tedesco, *Impact of photodynamic therapy on inflammatory cells during Human chronic periodontitis*, **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, 101 (2010) 348–354.
- [13] E. Friso, G. Roncucci, D. Dei, M. Soncin, C. Fabris, G. Chiti, P. Colautti, J. Esposito, L. De Nardo, C. R. Rossi, D. Nitti, F. Giuntini, L. Borsetto and G. Jori, *A novel B-enriched carboranyl-containing phthalocyanine as a radio and photo-sensitising agent for boron neutron capture therapy and photodynamic therapy of tumours: in vitro and in vivo studies*, **Photochem. Photobiol. Sci.**, 5 (2006) 39–50.
- [14] N. Kobayashi, *Optically active phthalocyanines*, **Coordination Chemistry Reviews**, 219–221 (2001) 99–123.
- [15] N. Kobayashi, F. Narita, K. Ishii, and A. Muranaka, *Optically Active Oxo(phthalocyaninato)vanadium(IV) with Geometric Asymmetry Synthesis and*

- Correlation between the Circular Dichroism Sign and Conformation*, **Chem. Eur. J.**, 15 (2009) 10173–10181.
- [16] A. Kumar, A. Singh, A.K. Debnath, S. Samanta, D.K. Aswal, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, *Room temperature ppb level Cl₂ sensing using sulphonated copperPhthalocyanines films*, **Talanta**, 82 (2010) 1485–1489.
- [17] C. Tasaltin, I. Gurol, M. Harbeck, E. Musluoglu, V. Ahsena, Z.Z. Ozturk, *Synthesis and DMMP sensing properties of fluoroalkyloxy and fluoroaryloxy substituted phthalocyanines in acousti sensors*, **Sensors and ActuatorsB** 150 (2010) 781–787.
- [18] B. Wang, Z. Li, X. Zuo, Y. Wu, X. Wang, Z. Chen, C. He, W. Duan, J. Gao, *Preparation, characterization and NO₂-sensing properties of octa-isopentyloxyphthalocyanine lead spin-coating films*, **Sensors and Actuators B**, 149 (2010) 362–367.
- [19] S. Palacin, *Phthalocyanines in Langmuir and Blodgett films:from molecular design to supramolecular architecture*, **Advances in Colloid and Interface science**, 87 (2007) 165-181.
- [20] C. Bariain, I.R. Matias, C. Fernandez-Valdivielso, F.J. Arregui, M.L. Rodriguez-Mendez, J.A. de Saja, *Optical fiber sensor based on lutetium bisphthalocyanine for the detection of gases using standard telecommunication wavelengths*, **Sensors and Actuators B** 93 (2003) 153–158.
- [21] A. Zarbakhsh, M. Campana, D. Mills, and R. P. J. Webster, *Structural Studies of Aliphatic Substituted Phthalocyanine-Lipid Multilayers*, **Langmuir**, 26(19) (2010) 15383–15387.
- [22] W. Lee, S. B. Yuk, J. Choi, D. H. Jung, S. Choi, J. Park, J. P. Kim, *Synthesis and characterization of solubility metal-enhanced free phthalocyanines for liquid crystal display black matrix of low dielectric constant*, **Dyes and Pigments** 92 (2012) 942-948.
- [23] S. Fu, C. Du, M. Zhang, A. Tian, Xia Zhang, *Preparation and properties of polymer-encapsulated phthalocyanine blue pigment via emulsion polymerization*, **Progress in Organic Coatings**, 73 (2012) 149– 154.
- [24] F.Vogtle, S. Gesterman, R. Hesse, H. Schwierz and B. Windisch, *Functional dendrimers*, **Prog. Polym. Sci.**, 39 (2000) 987–1041.
- [25] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G.Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, **Polymer Journal** 17 (1985) 117–132.
- [26] R. G. Newkome, Y. Hu, M. J. Saunders, *Silvanols: Water-soluble Calixarenes*, **Tetrahedron Lett.**, 32 (1991) 1133-1136.
- [27] K. Inoue, *Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers*, **Progress in Polymer Science**, 25 (2000) 453-571.
- [28] J. F. Stoddart, T. Welton, *Metal-containing dendritic polymers*, **Polyhedron Science**, 18 (1999) 3575-3591.
- [29] A. O. Matthews, N. A. Shipway, J. F. Stoddart, *Dendrimers—Branching out from curiosities into new technologies*, **Progress in Polymer Science**, 23 (1998) 1-56.
- [30] H.F. Chow, T.K.K. Mong, M.F. Nongrum, C.W. Wan, **Tetrahedron**, 54 (1998) 8543-8660.
- [31] M. Brewis, G.J. Clarkson, V. Goddard, M. Helliwell, A.M. Holder, N.B. McKeown, **Agnew. Chemie-International Ed.**, 37 (1998) 1092-1094.
- [32] N. Kobayashi, *Phthalocyanines*, **Solid State and Material Sci.**, 4 (1999) 345-353.

- [33] M. Brewis, M. Helliwell, N. B. McKeown, S. Reynolds, A. Shawcross, *Phthalocyanine-centred aryl ether dendrimers with oligo(ethyleneoxy) surface groups*, **Tetrahedron Lett.**, 42 (2001) 813-816.
- [34] M. Brewis, M. Helliwell and N. B. McKeown, *Phthalocyanine-centred and naphthalocyanine-centred aryl ether dendrimers with oligo(ethyleneoxy) surface groups*, **Tetrahedron**, 59 (2003) 3863-3872.
- [35] M. Brewis, B.M. Hassan, H. Li, S. Makhseed, N.B. McKeown and N. Thompson, **J. Porphyrins and Phthalocyanines**, 4 (2000) 460-464.
- [36] S. Ünlü, M. N. Yaraşır, M. Kandaz , A. Koca, B. Salih, *Synthesis, spectroscopy and electrochemical properties of highly soluble fluoro containing phthalocyanines*, **Polyhedron**, 27 (2008) 2805–2810.
- [37] S. Wei, D. Huang, L. Li, Q. Meng, *Synthesis and properties of some novel soluble metallophthalocyanines containing the 3-trifluoromethylphenoxy moiety*, **Dyes and Pigments**, 56 (2003) 1–6.
- [38] M. Özçeşmeci, İ. Özçeşmeci, E. Hamuryudan, *Synthesis and characterization of new polyfluorinated dendrimeric phthalocyanines*, **Polyhedron**, 29 (2010) 2710-2715.
- [39] C.C Lenzoff A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 1, **VCH publishers**, (1989).
- [40] F. M. Smith and J. D. Easton, **J. Oil Colour Chem. Assoc.**, 49 (1966) 614.
- [41] E. A. Lawton, **J. Phys. Chem.** 62 (1958) 384.
- [42] M.K.R. Fischer, I. Lopez-Duarte, M.M. Wienk, M.V. Martinez-Diaz, A. Rene, J. Janssen, P. Bauerle, T. Torres, *Functionalized Dendritic Oligothiophenes: Ruthenium Phthalocyanine Complexes and Their Application in Bulk Heterojunction Solar Cells*, **J. Am. Chem. Soc.**, 131 (2009) 8669-8676.
- [43] M. Sülü, A. Altındal, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization and electrical and CO₂ sensing properties of triazine containing three dendritic phthalocyanine*, **Synth. Met.**, 155 (2005) 211-221.
- [44] T. Ceyhan, A. Altındal, A.R. Özkaya, Ö. Çelikkıçak., B. Salih, M.K. Erbil, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc(II) phthalocyanines of ball and clamshell types*, **Polyhedron**, 26 (2007) 4239-4249.
- [45] M.A. Özdağ, T. Ceyhan, H. Ünver, A. Elmalı, Ö. Bekaroğlu, *Strong optical limiting property of a ball-type supramolecular zinc-phthalocyanine in polymer-composite film*, **Optics Commun.**, 283 (2010) 330-334.
- [46] Z. Odabaş, I. Koç, A. Altındal, A.R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis and electrochemical in situ spectroelectrochemical, electrical and gas sensing properties of ball-type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanine with four[1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl] bridges*, **Synth. Met.**, 160 (2010) 967-977.
- [47] C.C. Lenzoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 2, **VCH Publishers**, New York (1993).
- [48] C.C. Lenzoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 3, **VCH Publishers**, New York (1993).
- [49] C.C. Lenzoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 4, **VCH Publishers**, New York (1996).
- [50] G. Torre, C.G. Claessens, T. Torres, *Phthalocyanines : Old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology*, **Chem. Commun.**, (2007) 2000-2015.

- [51] N. Sehlotho, T. Nyokong, *Catalytic activity of iron and cobalt phthalocyanine complexes towards the oxidation of cyclohexene using tert-butylhydroperoxide and chloroperoxybenzoic acid*, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 209 (2004) 51–57.
- [52] A.B. Sorokin, S. Mangematin, C. Pergrale, *Selective oxidation of aromatic compounds with dioxygen and peroxides catalyzed by phthalocyanine supported catalysts*, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 182–183 (2002) 267–281.
- [53] M. Özer, F. Yılmaz, H. Erer, İ. Kani and Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization and catalytic activity of novel Co(II) and Pd(II)-perfluoroalkylphthalocyanine in fluorous biphasic system; benzyl alcohol oxidation*, **Appl. Organometal. Chem.**, 23 (2009) 55–61.
- [54] X. Song, Y. She, H. Ji and Y. Zhang, *Highly Efficient, Mild, Bromide-Free and Acetic Acid-Free Dioxygen Oxidation of p-Nitrotoluene to p-Nitrobenzoic Acid with Metal Phthalocyanine Catalysts*, **Organic Process Research & Development**, 9 (2005) 297–301.
- [55] D. Atilla, G. Aslibay, A.G. Gürek, H. Can, V. Ahsen, *Synthesis and characterization of liquid crystalline tetra-and octa-substituted novel phthalocyanines*, **Polyhedron**, 26 (2007) 1061–1069.
- [56] T. Basova, E. Koltsov, A.G. Gürek, D. Atilla, V. Ahsen, A.K. Hassan, *Investigation of liquid-crystalline behaviour of copper octakisalkylthio phthalocyanine and its film properties*, **Mater. Sci. Engineer. C.**, 28 (2008) 303–308.
- [57] Ş. Abdurrahmanoğlu, A.R. Özkaya, M. Bulut, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis characterization and electrochemical and electrochromic properties of sandwich dilutetium tetraphthalocyanine*, **Dalton Trans.**, (2004) 4022–4029.
- [58] T. Komatsu, K. Otha, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *Chromic Materials. Part 1. Liquid-crystalline behaviour and electrochromism in bis(octakis-n-alkyl phthalocyaninato) lutetium(III) complexes*, **I. Mater. Chem.**, 4 (1994) 533–536.
- [59] N. Ishikawa, Y. Kaizu, *Synthetic, spectroscopic and theoretical study of novel supramolecular structures composed of lanthanide phthalocyanine double-decker complexes*, **Coord. Chem. Rev.**, 226 (2002) 93–101.
- [60] T. Ceyhan, M.A. Özdağ, B. Salih, M.K. Erbil, A. Elmalı, A.R. Özkaya, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, nonlinear absorption and electrochromic properties of double-decker octakis(mercaptopropylisobutyl-POSS)-phthalocyaninato lanthanide(III) complexes*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2008) 4943–4950.
- [61] C. Alexiou, A.B.P. Lever, *Tuning metalloporphyrin and metallophthalocyanine redox potentials using ligand electrochemical (EL) and Hammett (α_p) parametrization*, **Coord. Chem. Rev.**, 216 (2001) 45–54.
- [62] M. Hanack, T. Schneider, M. Barthel, J.S. Shirk, S.R. Flom, R.G.S. Pong, *Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting*, **Coord. Chem. Rev.**, 219 (2001) 235–258.
- [63] M.P. Donzello, C. Ercolani, P.A. Stuzhin, *Novel families of phthalocyanine-like macrocycles-porphyrazines with annulated strongly electron-withdrawing 1,2,5-thia/selenodiazole rings*, **Coord. Chem. Rev.**, 250 (2006) 1530–1561.
- [64] N. He, Y. Chen, J. Doyle, Y. Liu, W.J. Blau, *Optical and nonlinear optical properties of an octasubstituted liquid crystalline copper phthalocyanine*, **Dyes and Pigments**, (2007) 1–5.

- [65] S. Saydam, E. Yılmaz, F. Bağcı, H.G. Yağlıoğlu, A. Elmalı, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, electrochemical and optic limiting properties of novel coll, cull and double-decker lu(III) phthalocyanines*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, 14 (2009) 2096-2103.
- [66] Z. Tian, C. He, C. Liu, W. Yang, J. Yao, Y. Nie, Q. Gong, Y. Liu, *Optical limiting property of nanoparticles from a copper phthalocyanine-fullerene dyad*, **Mater. Chem. Physic.**, 94 (2005) 444-448.
- [67] Y. Chen, J. Doyle, Y. Liu, A. Strevens, Y. Lin, M.E. El-Khouly, Y. Araki, W.J. Blau, O. Ito, *Optoelectronic and nonlinear optical properties of tBu4PcTiO/polymer composite materials*, **J. Photochem. Photobio. A : Chem.**, 185 (2007) 263-270.
- [68] A. Erdoğan, S. Moeno, C. Litwinski, T. Nyokong, *Photophysical properties of newly synthesized fluorinated zinc phthalocyanines in the presence of CdTe quantum dots and the accompanying energy transfer processes*, **J. Photochem. Photobio. A : Chem.**, 210 (2010) 200-208.
- [69] A. Erdoğan, T. Nyokong, *Synthesis of zinc phthalocyanine derivatives with improved photophysicochemical properties in aqueous media*, **J. Mol. Struct.**, 977 (2010) 26-38.
- [70] S. Altun, A. Altındal, A.R. Özkaya, M. Bulut, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, electrochemical and CO₂ sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units*, **Tetrahedron Lett.**, 49 (2008) 4483-4486.
- [71] M. Özer, A. Altındal, A.R. Özkaya, Ö. Bekaroğlu, *Ball-type supramolecular metallophthalocyanines with eight perfluorodecyl units : chemosensors for SO₂ and electrocatalysts for oxygen reduction*, **Dalton Trans.**, (2009) 3175-3181.
- [72] B. B. N. McKeown, *Phthalocyanine-Containing Dendrimers*, **Adv. Mater.**, 11 (1999) No. 1
- [73] A.C. Caminade, Y. Wei, J.P. Majoral, *Dendrimers and macrocycles: Reciprocal influence on the properties*, **C. R. Chimie.**, 12 (2009) 105-120.
- [74] Y. Peng, H. Zhang, H. Wu, B. Huang, L. Gan, Z. Chen, *The synthesis and photophysical properties of zinc (II) phthalocyanine bearing poly(aryl benzyl ether) dendritic substituents*, **Dyes and Pigments** 87 (2010) 10-16.
- [75] W-D. Jang, Y. Nakagishi, N. Nishiyama, S. Kawauchi, Y. Morimoto, M. Kikuchi, K. Kataoka, *Polyion complex micelles for photodynamic therapy: Incorporation of dendritic photosensitizer excitable at long wavelength relevant to improved tissue-penetrating property*, **Journal of Controlled Release**, 113 (2006) 73-79.
- [76] T. Rawling, A. McDonagh, *Ruthenium phthalocyanine and naphthalocyanine complexes Synthesis, properties and applications*, **Coord. Chem. Rev.**, 251 (2007) 1128-1157.
- [77] G. Torre, G. Bottari, U. Hanhn, T. Torres, *Functional phthalocyanines : Synthesis, nanostructuration and electro-optical applications*, **Struct. Bond**, 135 (2010) 1-44.
- [78] A.N. Cammidge, G. Berber, I. Chambrier, P.W. Hough, M.J. Cook, *Octaalkylphthalocyaninato ruthenium(II) complexes with mixed axial ligands and supramolecular porphyrin: Phthalocyanine structures derived from them*, **Tetrahedron**, 61 (2005) 4067-4074.
- [79] B.C. O'Regan, I. Lopez-Duarte, Martinez-Diaz, A. Fornel, J. Albero, A. Morandeira, E. Palomares, T. Torres., J.R. Durrant, *Catalysis of recombination*

and its limitation on open circuit voltage for dye sensitized photovoltaic cells using phthalocyanine dyes, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 2906-2907.

- [80] J.G Young, W. Onyebuagu, *Synthesis and characterization of di-disubstituted Phthalocyanines*, **J. Org. Chem.**, 55 (1990) 2156-2158.
- [81] B.R. James, E. Ochiai, G.L. Rampel, *Ruthenium(II) halide dimethylsulphoxide complexes from hydrogenation reactions*, **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters**, 7 (1971) 781-784.
- [82] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth/Heinemann, Tokyo, (2003).

ÖZGEÇMİŞ

Alper KARTAL 29.11.1982 yılında Adana’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana’da tamamladı. 2005-2006 öğretim yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2008-2009 öğretim yılında bu bölümden mezun oldu. 2009-2010 öğretim yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalında Yüksek Lisans’a başladı.