

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İMİDAZOL TÜREVİ ALFA SUBSTİTÜE YENİ TİP
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma KALKAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR

Haziran 2021

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İMİDAZOL TÜREVİ ALFA SUBSTİTÜE YENİ TİP
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma KALKAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 16/06/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahribat yapılmadığını başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitenin herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Fatma KALKAN

16.06.2021

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda bana maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilgisiyle ve tecrübesiyle bana ışık olan aydınlanmama fırsat veren ve bilğim arttıkça, evrene, yaşama ve tüm bunların içinde yaşamına tutkuyla hayran olduğum elmas kadar değerli, bilgi verme sanatının uzmanı sayın Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR'a en içten duygularımla teşekkürlerimi sunuyorum.

Laboratuvar çalışmalarında tezimin bütün deneysel çalışmaları ile ilgili kısımda bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen çalışmalarımı yaparken deneysel kanıtlara dayanarak yoğun düş gücü ile kimyasal reaksiyonları görüp daha iyi algılamamı sağlayan yol gösteren yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Armağan GÜNSEL Hocam'a çok teşekkür ederim.

Her konuda yardımını esirgemeyerek yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübelerini bana aktararak yol gösteren sistemli bir biçimde öğreterek öğrenmemde yol haritam olan Sayın Doç. Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ Hocam'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı sürdüğüm sırada benden yardımlarını esirgemeyen gece gündüz demeden her ihtiyacım olduğu zaman bana gönül kapsını bilgi havuzunu açan sevgili arkadaşım Hatice GÜÇÜNLÜ'ye en karanlık günlerimde bana aydınlığı gösteren yeni baştan kendimde güç bulmamı sağlayan Melike SAMUR DİLER'e, Zekiye AKIŞ'a, Merve TOK KAĞIT'a, Gökhan DEMİR'e çok teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatımda çok büyük emekleri olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bugünlere gelmemde büyük payı olan her zaman yanımda olan Anneme, Babama ve Ablama sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Ftalosiyeninler	3
2.1.1. Ftalosiyeninlerin tarihçesi	3
2.1.2. Ftalosiyeninlerin adlandırılması	5
2.1.3. Ftalosiyeninlerin genel özellikleri	8
2.1.4. Ftalosiyeninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	9
2.1.5. Ftalosiyeninlerin manyetik özellikleri	11
2.1.6. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri	12
2.1.6.1. UV-Vis spektrumu	12
2.1.6.2. IR spektrumu	14
2.1.6.3. ¹ H-NMR spektrumları	14
2.1.7. Ftalosiyeninlerin genel sentez yöntemleri	15
2.1.7.1. Ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri	15

2.1.8. Ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri.....	16
2.1.8.1. Ftalikasit üzerinden ftalosiyenin sentez yöntemi	16
2.1.8.2. Ftalimid üzerinden ftalosiyenin sentez yöntemi	16
2.1.8.3. Ftalonitril üzerinden ftalosiyenin sentez yöntemi	17
2.1.8.4. Ftalikanhidrit üzerinden ftalosiyenin sentez yöntemi	18
2.1.8.5. Orto siyanobenzamid üzerinden ftalosiyenin sentez yöntemi.....	18
2.1.8.6. Halka büyümesi ile beraber ftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin sentez yöntemi	19
2.1.8.7. Halka küçülmesi ile süperftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin sentez yöntemi	20
2.1.9. Sübstitüe olmamış ftalosiyeninler	21
2.1.9.1. Metal içermeyen ftalosiyeninler.....	21
2.1.9.2. Metal içeren ftalosiyeninler.....	22
2.1.9.3. Pc-sandviç kompleks(MPc2) sentezi	23
2.1.10. Sübstitüe olmuş ftalosiyeninler	24
2.1.10.1. Tetrasübstitüe ftalosiyeninler	24
2.1.10.2. Oktasübstitüe ftalosiyeninler.....	26
2.1.11. Ftalosiyeninlerin kullanım alanları.....	30
2.1.11.1. Boya ve pigment	30
2.1.11.2. Katalizör	31
2.1.11.3. Sensör.....	32
2.1.11.4. Sıvı kristal	32
2.1.11.5. Elektrofotografi	33
2.1.11.6. Elektrokromik görüntüleme	33
2.1.11.7. Optik veri depolama.....	34
2.1.11.8. Fotodinamik Terapi(PDT).....	34

BÖLÜM 3.

DENEYSEL KISIM.....	36
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	36
3.2. Kullanılan Cihazlar	36

3.3. Başlangıç Maddesinin (1) ve Ftalosiyenin (2-4) Sentezi	36
3.3.1. 3-(1-metil-1H-İmidazol-2-tiyol)ftalonitril (1)	36
3.3.2. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) metalsiz ftalosiyenin (2)	37
3.3.3. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) çinko (II) ftalosiyenin (3)	38
3.3.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) galyum (III) klorür ftalosiyenin (4)	39
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR	44
4.1. 3-(1-metil-1H- imidazol -2- Tiyol) Ftalonitril (1)	48
4.2. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) Metalsiz Ftalosiyenin (2)	49
4.3. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) Çinko (II) Ftalosiyenin (3)	49
4.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) Galyum (III) Klorür Ftalosiyenin (4)	50
KAYNAKLAR	51
EKLER	58
ÖZGEÇMİŞ	68

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

THF	: Tetrahidrofuran
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMAE	: 2-(dimetil amino) etanol
DBU	: 1,8-diazo bisiklo[5,4,0] undeka-7-ene
UV-Vis	: Ultraviyole görünür bölge
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
MALDI-TOF-MS	: Matriks ile desteklenmiş lazer desorpsiyon/ionizasyon uçuş zamanlı kütle spektrometresi
¹³ C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans
¹ H-NMR	: Proton nükleer Manyetik Rezonans
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
Pc	: Ftalosiyanin
PcH ₂	: Metalsiz ftalosiyanin
MPc	: Metalli ftalosiyanin
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbitali
IR	: Kızılötesi
PDT	: Fotodinamik terapi
α	: Alfa
β	: Beta
π	: Pi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sistemi	5
Şekil 2.2. Ftalosiyaninlerin adlandırılması	6
Şekil 2.3. Periferel ve non-periferel konumlarının belirlenmesi.....	7
Şekil 2.4. a)Metalsiz ftalosiyanin b)Metalli ftalosiyanin	8
Şekil 2.5. Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı	10
Şekil 2.6. Metalli(kırmızı) ve metalsiz(mavi) ftalosiyaninlerin UV/Vis görüntüsü	13
Şekil 2.7. Metalli (a) ve metalsiz (b) ftalosiyanin bileşiklerinde elektronik geçişler.....	13
Şekil 2.8. Ftalosiyanin başlangıç maddeleri.....	15
Şekil 2.9. Fenilftalikasit üzerinden ftalosiyanin sentezi.....	16
Şekil 2.10. Ftalimidler üzerinden ftalosiyanin sentezi	17
Şekil 2.11. Ftalonitriller üzerinden ftalosiyanin eldesi	17
Şekil 2.12. Kloroftalik anhidrit üzerinden ftalosiyanin sentezi.....	18
Şekil 2.13. o-siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanin sentezi	19
Şekil 2.14. Halka büyümesi ile subftalosiyaninler üzerinden ftalosiyanin sentezi .	20
Şekil 2.15. Halka küçülmesi ile süperftalosiyaninler üzerinden ftalosiyanin sentezi	21
Şekil 2.16. Metalsiz ftalosiyanin sentezi.....	22
Şekil 2.17. Metalli ftalosiyaninlerin sentezi.....	23
Şekil 2.18. Lutesyum bisftalosiyanin	24
Şekil 2.19. MPc-t-tb'nin sentezi	25
Şekil 2.20. Periferel tetrasüstitüe MPc sentezi için ftalikanhidrit yolu.....	26
Şekil 2.21. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.....	27
Şekil 2.22. 4,5-Disüstitüe ftalonitrilden oktasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezi...	28
Şekil 2.23. Non-periferel okta-süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	30

Şekil 2.24. Oktagalaktoz Süstitüe Zn(II) ftalosiyenin.....	31
Şekil 2.25. Bakır ftalosiyenin pigmentleri	32
Şekil 3.1. 3-(1-metil-1H- İmidazol-2-tiyol) ftalonitril (1) maddesinin senetezi	37
Şekil 3.2. Metalli- metalsiz ftalosiyeninlerin sentezi	40
Şekil 3.3. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) metalsiz ftalosiyenin (2)	41
Şekil 3.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) çinko(II) ftalosiyenin (3)	42
Şekil 3.5. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) galyum (III) klorür ftalosiyenin (4)	43
Şekil 4.1. 3-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) ftalonitril (1)'in kristal yapısı.....	45
Şekil 4.2. (2-4) ftalosiyeninlerin DMSO daki UV-Vis spekturumları	46
Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonlarda DMSO içinde (2) ftalosiyenin' nin absorpsiyon spektrumu ve konsantrasyona karşı absorpsiyon grafiği. ..	47
Şekil 4.4. Farklı konsantrasyonlarda DMSO içinde (3) ftalosiyenin' nin absorpsiyon spektrumu ve konsantrasyona karşı absorpsiyon grafiği. ..	48
Şekil 4.5. Farklı konsantrasyonlarda DMSO içinde (4) ftalosiyenin 'nin absorpsiyon spektrumu ve konsantrasyona karşı absorpsiyon grafiği. ..	48

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. (1)'e ait elementel analiz sonuçları.....	37
Tablo 3.2. (2)'ye ait elementel analiz sonuçları.....	38
Tablo 3.3. (3)'e ait elementel analiz sonuçları.....	38
Tablo 3.4. (4)'e ait elementel analiz sonuçları.....	39



ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyanin, sentez, suda çözünme, kristal yapı.

Yüksek bir delokalize 18 π elektron sistemi içeren ftalosiyaninler, benzersiz elektronik, optik ve yapısal özellikleri nedeniyle bir çok alanda kullanılmıştır. Bunlar ;gaz sensör, güneş pili, sıvı kristal, yarı iletkenler, elektrokromizm, kanserin fotodinamik tedavisi (PDT) gibi çok farklı teknoloji ve tıbbi uygulama alanlarıdır.

Bu çalışmada, ligand olarak 3- (1-metil-1H-imidazol-2-tiol) ftalonitril (1) ve bu ligandın [M = 2H (2), Zn (II) (3), GaCl (III) (4)] ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonunu gerçekleştirildi. Ftalosiyaninler uygun metotlar ile saflaştırıldıktan sonra yapıları elementel analiz, UV-Vis, FT-IR ve MALDI-TOF spektrumları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca, (1) nolu bileşiğin moleküler yapısı ve moleküller arası etkileşimleri, x-ışını kırınım ölçümlerinin sonuçları analiz edilerek açıklanmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMIDAZOLE DERIVATIVE ALPHA SUBSTITUTED NEW TYPE PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanine, synthesis, water-soluble, crystal structure.

Phthalocyanines contain a comprehensive delocalized 18 π electron system. They have been used for their unique electronic, optical and structural properties. They have been used in many different technologies and medical applications such as gas sensor, solar cell, liquid crystal, semiconductors, electrochromism, photodynamic therapy of cancer (PDT).

In this study, we have reported on the synthesis and characterization of novel 3-(1-methyl-1H-imidazole-2-thiol) phthalonitrile (1) as a ligand and its non-peripherally [M=2H (2), Zn (II) (3), GaCl (III) (4)] phthalocyanines. After the phthalocyanines were purified by suitable methods, they were characterized by spectroscopic data such as UV-Vis, FT-IR, MALDI-TOF and elemental analysis. The molecular structure of the novel compound (1) and its intermolecular interactions have been elucidated by analysing the results of x-ray diffraction measurements.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İlk kez ftalosiyaninler, 1928 yılında tesadüfen Imperial Chemical Industry şirketinin çalışmaları sonucu elde edilmiş ve endüstriyel amaçla yaygın olarak bir çok alanda kullanılmıştır [1]. Ftalosiyaninlerin önemli özelliklerinden biri kandaki oksijenin taşınmasında görevli hemoglobin ile bitkilerin yaşamsal faaliyetlerini sürdürdüğü fotosentezde yer alan klorofilin yapısında bulunan profirinlere oldukça benzeyen yapay tetrapirel türevleri olmasıdır. Araştırmalar sonucu ftalosiyaninlerin farklı bir çok özelliğinin olmasından dolayı bir çok uygulama alanında profirinlere göre daha kullanışlı ve üstün olduğunu göstermiştir. Bu yüzden ftalosiyaninler üzerine çalışmalar daha arttırılmıştır [2].

Ftalosiyaninler; yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları, renklerinin parlak olması, ışığa karşı dayanıklı olmaları, yarı iletken özellikleri, katalitik etki göstermeleri gibi önemli özelliklere sahip olmalarından dolayı kullanım alanları oldukça geniş maddeler olmuşlardır. Ayrıca, polimer gruplarıyla substitue olmuş polimerik ftalosiyaninler, π -konjuge yarı iletken polimer sınıfına ait olmalarından dolayı dikkat çeken ftalosiyanin çalışma grupları olmuşlardır. Bundan dolayı polimerik ftalosiyaninler, elektriksel iletken malzemeler için uygun maddelerdir [3].

Ftalosiyanin bileşikleri çok iyi mavi ve yeşil pigment özelliklerinin yanında kuvvetli oksitleyiciler hariç, kuvvetli asit ve kuvvetli bazlara karşı çok dayanıklı olup sadece organik çözücülerle çözünme gibi özellikleri vardır. Sübstitüe ve sübstitüe olmayan ftalosiyaninlerden, pigment ve boya olarak geniş ölçüde yararlanılır.

Ftalosiyaninlerle ilgili çalışmalar halen devam ederken J. Pedersen 'in yaptığı bir çalışmasıyla 1987'de yılında Nobel kimya ödülünü almaya layık görülmüştür [4].

Bilim insanları ftalosiyaninlerin antioksidan ya da anti bakteriyel olarak araştırmasında son derece ilerlemişlerdir [5,6]. Doğal ve yapay antioksidanlar, insan bünyesinde serbestçe oluşan radikalleri imha ederek vücudun direncini korur. Bazı serbest radikallerin oksidatif tahribata sebep olan bu yararı olmayan türlerin çoğı hastalığına sebep olur [7, 8].

Ftalosiyaninlerin sahip olduğı ilginç kimyasal ve fiziksel özelliğı nedeniyle bu bileşikler yarı iletken malzemeler [9], floresanlı ve kimyasal olarak fotodinamik tedavi (PDT) [10,11], organik güneş pillerinin yapılmasında [12] ve bunun gibi bir alanda kullanılmasını sağlar [13].



BÖLÜM 2. GENEL BİLGİ

2.1. Ftalosiyaninler

2.1.1. Ftalosiyaninlerin tarihçesi

Yunanca bir terim olan ftalosiyanin (Pc) naphtha (madeni yağ) ve cyanine (koyu mavi) terimlerinden meydana gelir. Ftalosiyanin bileşiklerinin çok sayıda sentezlenmesini sebebi, yapılarında yer alan dört iminoizindolin biriminin on altı reaktif kısmının olması ve merkezdeki boşluğa çok sayıda elementle koordine olarak bağlanmasıdır [14, 15].

İlk kez 1907 yılında Londra’da bulunan South Metropol itan Gas Company şirketinde çalışmakta olan Braun ve Techerniac çalışmaları sırasında ftalimiden o-siyano benamidin oluşturulması sırasında mavi renkte yan ürün oluşunca bunu rapor etmişlerdir. 1927 yılına gelindiğinde ise Fribourg’da çalışmalarını yürüten De Diesbach ile Von der Weid birlikte o-dibromobenzeni sentezlemek için bakır siyanürü geri akış yönetimi ile ilk önce benzeni nitrilleyerek oluşturmaya çalışmış ve verimini % 23 olduğu ana ürün yanında oluşan çözünmeyen yan ürünün ise mavi renkli olduğunu tespit etmiştir. Sonrasında ise Hindsight ilk kez yan ürününü metalsiz bir şekilde sentezlerken ikinci yan ürünü ise metalli yani bakır(II) kullanarak elde etmiştir [16].

1928 yılına gelindiğinde Scottish Dyes Ltd. şirketi kendi bünyesindeki Grangemath tesisinde endüstriyel bir ürün oluştururken ftalikanhidrit ile amonyağın sentezinden ftalimid oluşur ve gerekli uygun deneysel koşullarla ftalosiyanin üretilir. Sentez sonunda ortamda mavi ve yeşil renkli safsızlıklar oluşmuştur. Gözlemlmeleri neticesinde bu safsızlığın nedeninin cam reaktörün arkasındaki astarında bir çizik

gibi çatlaklardan dış demirin gövdesine sızıntı şeklinde ftalimidin demirle oluşturduğu ürünü fark etmişler ve bunun çok kararlı, çözünmesinin zor bir madde olduğu ve pigment özelliğini koruduğunu anlamışlardır. Daha sonrasında bu ürüne demirli ftalosiyanın demişlerdir [17].

Linstead çalışmaları ile ftalosiyanınların yapılarını araştırmaya 1929 yılında başlamıştır. Sonuç olarak ilk ürün denemesini 1933-1934 yıllarında gözlemlemiştir. İlk olarak 1933 yıllarında kullanılmış ve metalsiz (H_2Pc), metalli (MPC) türevlerinin kullanılmasıyla oluşmuş organik bir bileşik sınıfı olarak tanımlanmıştır. 1933-1940 yılları arasında ftalosiyanınların farklı metal türevlerini; nikel, bakır, platin gibi içeren ftalosiyanınların oluşturduğu bileşiklerin yapıları X-ışını kırınımı ile aydınlatılmış ve çalışmalarını Robertsanla arkadaşları birlikte gerçekleştirmiştir. Bu çalışmaların neticesinde ftalosiyanınların merkezinde iki hidrojen atomunun içerdiği metalsiz (H_2Pc) ftalosiyanın dışında, merkezinde iki hidrojen atomunun olmadığı metalli (MPC) ftalosiyanınler oluşmuştur. Oluşturulan metalli ftalosiyanınlerde merkezdeki metal atomunun ftalosiyanın ile uyumluluk göstemesi sonucunda ftalosiyanınin ile koordine kovalent bağlı olması ile molekülleri oluşturulması ve bunun çevresinde bulunan makro halkanya bağlı azot gruplarının aromatikliklerinin çok yüksek oranlarda çıkmasıyla metalli olan ftalosiyanın bileşiğinin moleküllerinin olağan üstü kararlılığı ile açıklanabilir [18].

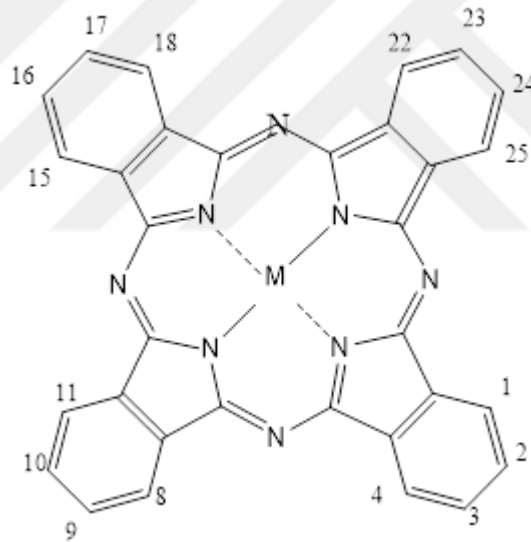
1935 yılına gelindiğinde ise oldukça fazla üretilerek sektöre sürülmüştür. Bunu ilk olarak üreten ve patenti alınan ftalosiyanın boyanın adı polisüfonatlardır. Ftalosiyanınların ilerleyen yıllarda yüksletgenme ve indirgenme reaksiyonları sonucunda kristal sıvı, manyetizma, gaz sensörü gibi özellikleri araştırılmıştır [19].

Robertson yaptığı çalışmalarla metalsiz ftalosiyanınların molekülünün düzlemsel yapısının simetrisinin D_{2h} simetrilerine sahip olduğu belirtmiştir. Ftalosiyanınler, profirinlerden farklılık gösterir ve tetragonal simetrileri bu farklılığı atomlarının oluşturduğu açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. On altı ilişkili makro halkayı bulunduran bağlar porfirinlerden kısadır. Örneğin mezo-azot atomlarının üstünden oluşturulan köprü bağları kısalmıştır [20].

2.1.2. Ftalosiyeninlerin adlandırılması

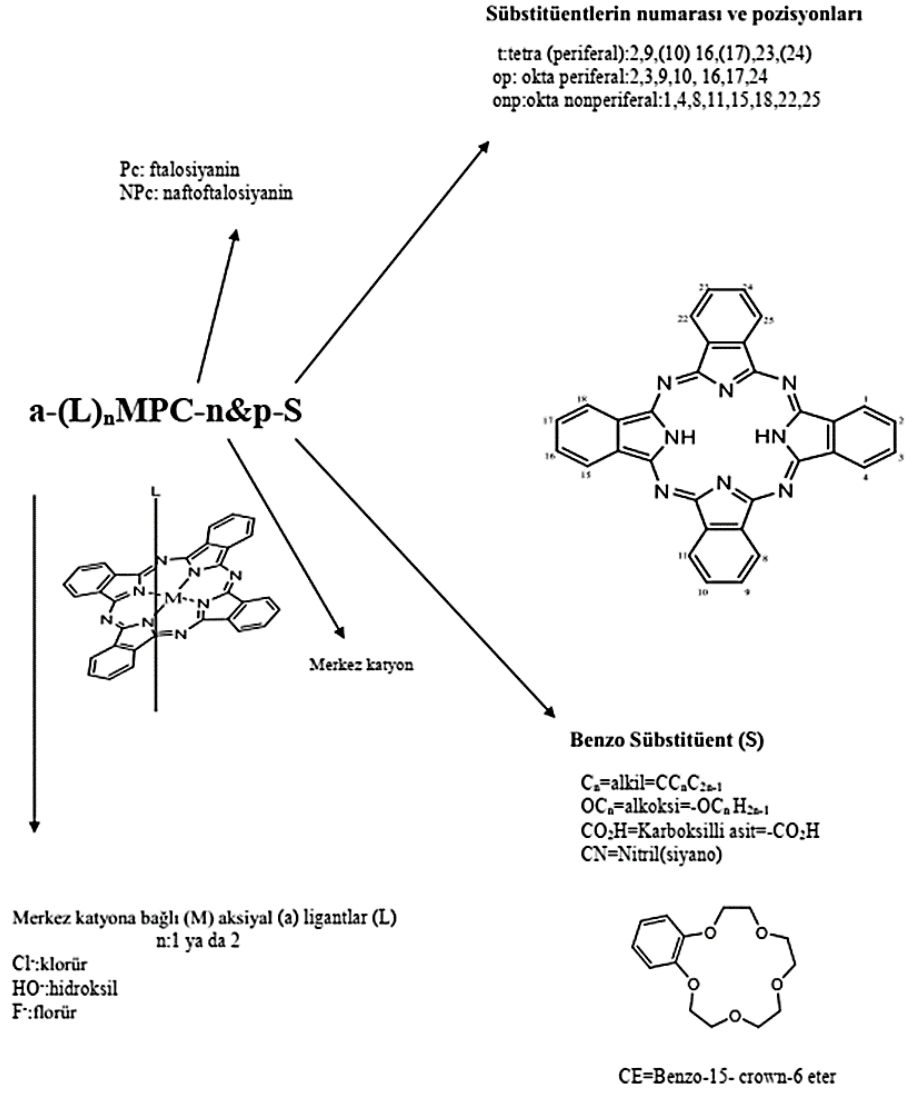
Ftalosiyeninlerin adı öncelikle merkezlerinde oluşan metal katyonuna sonrasında organik yapıdaki var olan süstitüentin ismi eklenerek adlandırılmaktadır. Böylece aşağıdaki şekildeki tanımlama düzeni ile ftalosiyenin türevlerini tanımlamak mümkündür.

Ftalosiyenin halkasındaki kabul edilen numaralandırma Şekil 2.1.'de görülmektedir. Dört benzo yapısı üzerinde makrosiklik süstitüsyon için on altı konum vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomlarının çevresel 'p' (perifeal) noktalar ile 1,4,8,11,15,18,22,25 rakamlı karbon atomları bölgesel olmayan 'np' (non-periferel) nokta olarak tanımlanır [21].

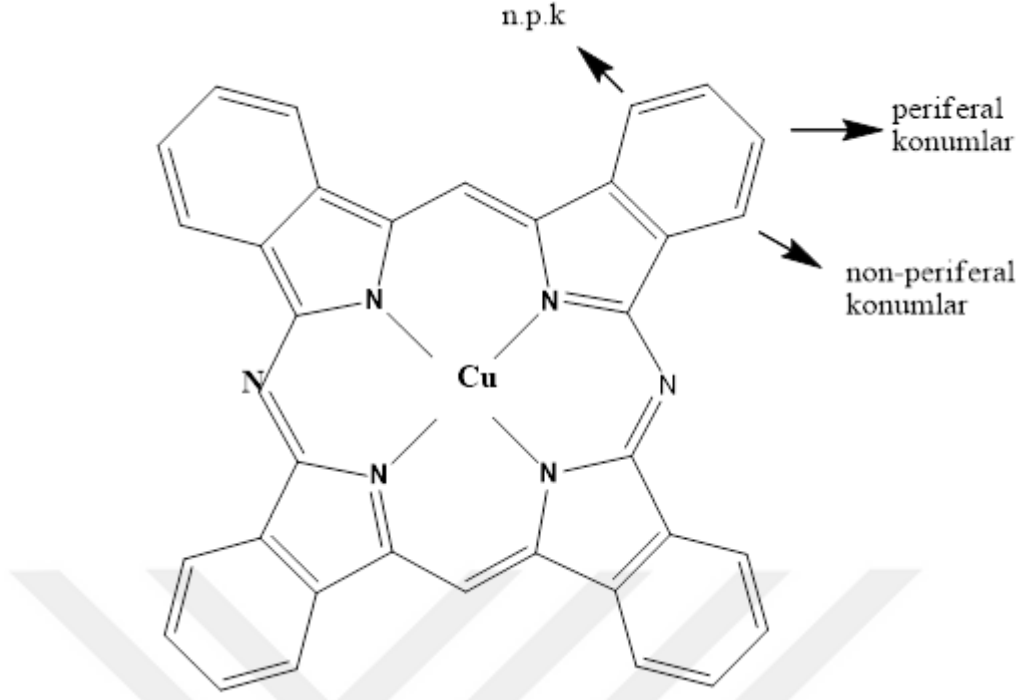


Şekil 2.1. Ftalosiyenin halkasında numaralandırma sistemi

Ftalosiyeninlerin adlandırılması Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Ftalosiyeninlerin periferel ve non periferel konumları Şekil 2.3.'te şematik olarak gösterilmiştir.



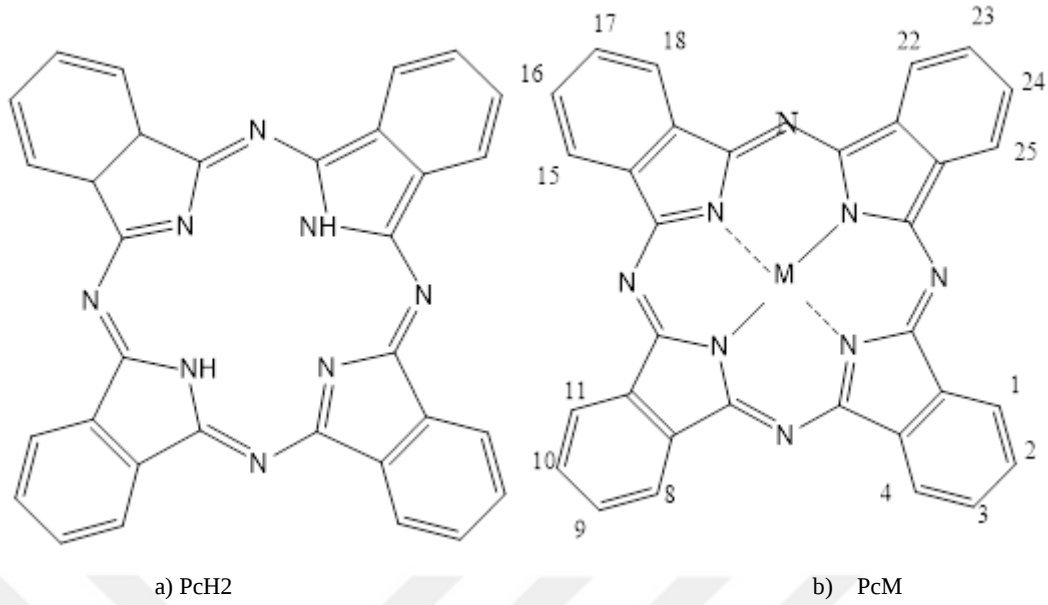
Şekil 2.2. Ftalosiyeninlerin adlandırılması



Şekil 2.3. Periferal ve non-periferal konumlarının belirlenmesi

Ftalosiyaninlerin, merkezi boşluğuna çok sayıda metal iyonu koordine kovalent bağ ile bağlanır. Dört iminoizindolin gruplarının koordinasyonundan meydana gelir. Yapısı X ışını kırınımı tekniği kullanılarak doğrulanmıştır. Ligandı metallerle kolay koordine oluşturulabilir özellikte olduğundan dolayı şimdiye kadar ftalosiyaninler merkez atomda yetmişten fazla element kullanılarak oluşturulmuştur [22].

Ftalosiyaninlerin a) metalli ve b) metalsiz şekilleri Şekil 4.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. a)Metalsiz ftalosiyenin b)Metalli ftalosiyenin

Ftalosiyeninlerin daha çok koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi tetrahedral, oktahedral, karepiramit yapılarıyla sonuçlanır. Böylece merkezdeki metal elementine Cl, H₂O, C₅H₅-N gibi ligandlarla bağlanırlar [23, 24].

2.1.3. Ftalosiyeninlerin genel özellikleri

Ftalosiyenin molekülünün periferel, nonperiferel konumlarına değişik veya aynı türde substitüentlerin eklenmesi ve merkezdeki boşluğa farklı metallerin eklenmesi, bu moleküllere çeşitlilik kazandırabilmektedir. 18 π elektron sistemi UV spektrumunda 400-700 nm civarında çok şiddetli ve kesin absorpsiyona sebep olur. Substitue olmamış ftalosiyeninler sıcaklığa karşı oldukça dirençli moleküller olup 400-500 °C arasındaki sıcaklıklarda bozunmadan kararlı bir şekilde kalabilmektedirler. Vakum altında ise metalli ftalosiyeninler için bu değer 900 °C ye kadar ulaşmaktadır. Yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında, süblimleşerek katı halden doğrudan gaz haline geçer. Ftalosiyeninlerde 70'den fazla değişik metal kullanılarak metalli ftalosiyeninler sentezlenmiştir. Metallerin farklı olmasının nedeni metalli ftalosiyeninlerin kimyasal özelliklerinin değişikliğinden kaynaklanmaktadır. Makrosiklik yapının oksido redüksiyon ve fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri kullanılan metalin özelliklerine önemli ölçüde bağlıdır [25].

2.1.4. Ftalosiyeninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ftalosiyeninler çıkış maddesi olarak o-dikarboksilik asitlerden veya bu asitlerin türevi olan amid, nitril gibi yapılardan sentezlenebilir. Karboksil grupları çift bağlı olan aromatik gruba doğrudan bağlı olmadığında ise sentezi olanaksızdır. Karbon atomlarının arasında çift bağ içerdiğinde karboksili ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomları olması gerekir. Ancak bu şekilde sentezi mümkün olur [2]. Ftalosiyeninler genel olarak iki alt bölümde toplanabilirler; Kovalent ve elektrovalent ftalosiyeninler 1A grubundaki alkali ve 2A grubundaki toprak alkali metali içerirler. Kovalent ve elektrovalent ftalosiyeninler metal içerdikleri için organik çözücülerde çözünmezler. Çünkü; metaller iyon olarak dağılırlar. Bu ftalosiyeninler iyonik yapılı dipol çözücülerde daha iyi çözünürler [26, 27].

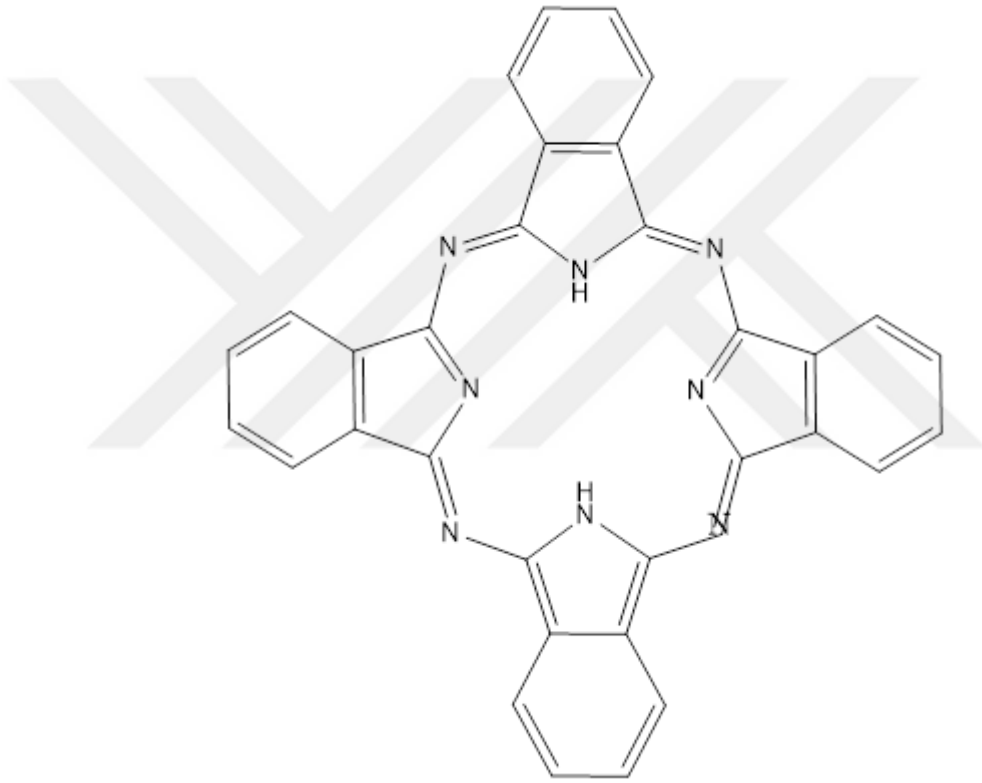
Molar derişimi az olan çözeltiler organik olmayan asitler, su ve su oranı fazla olan alkol ile işlem yapıldığında metal iyonu molekülden kolay ayrılır. Metalsiz ftalosiyenin oluşur. Yalnız lityumla oluşan ftalosiyenin farklı olarak 250 °C sıcaklıkta alkol ile çözünebilir ve başka tuzlarla işlem yapıldığında tuzdaki katyon ile lityum yer değiştirir ve farklı bir ftalosiyenin oluşturur [28].

Ftalosiyenin molekülleri organik yapılı olduğu için genelde suda çözünmezler. Ancak kloronaftalen ve kinolin gibi organik çözücülerde ise çözünebilir. Bununla birlikte çeşitli grupların bağlanması ile çözünürlükleri artırılabilir. Ftalosiyeninlere farklı substitüe grupların eklenmesi ile çözünürlükleri artar. Çoğu ftalosiyeninler HNO_3 ve KMnO_4 gibi kuvvetli asitlerle reaksiyona girdiğinde ürün olarak ftalimide dönüşürler. Metal ftalosiyeninlerin bir başka özelliği de oksidasyon reaksiyonlarında hızlandırıcı görevi görür. Ftalosiyeninler sülfürik asitle kolayca reaksiyona girerek sülfolonabilirler. Ancak; HNO_3 ile makro halka bozulduğundan tercih edilmez [29].

Nitro grupları bazı indirgen maddeler kullanılarak ftalamid ya da ftalonitril sübsitütüsyonlarını ftalosiyeninlere bağlayabilirler [14]. SnCl_2/HCl gibi indirgen maddelerin reaksiyonu ile indirgenerek amino ftalosiyeninlere dönüşürler [30].

Ftalosiyeninlerin bir diğer özelliği ise yapısındaki dört aromatik halka üzerinde elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları oluşturulabilmeleridir. π –elektronlarının hareketinden dolayı çok sayıda rezonans yapıları vardır. Bu yapılar x-ışınları ile tespit edilmiştir [31].

Makro halkaya iki proton veya bir metal atomu bağlanmsıyla nötralize olma şartı sağlanır (Şekil 2.5.’te Ftalosiyeninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı gösterilmiştir).



Şekil 2.5. Ftalosiyeninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

Substitue ftalosiyeninlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olmasını sağlayan neden ise bağlı olan süstitüsyon gruplarının elektronlarının alışverişlerinin farklı olmasından kaynaklanır [32].

Ftalosiyeninlerin α -şekli ve β -şekli olarak iki tip kristal yapısı vardır. Ayrıca, α -formundan elde edilen üçüncü bir yapı olarak da x-formu da oluşur. Kararlılık, renk ve çözünürlük gibi fiziksel özellikleri farklılık gösterir. β -formu α -formuna göre

oldukça karalıdır. Genel olarak en çok rastlanan α yapısı dipol çözücüler kullanılarak elde edilir. Seyreltik olmayan sülfat ile çözülmüş ftalosiyanınin çok hızlı oluşturduğu çökelek buna örnek olarak verilebilir. Kararlı yapıda olan β -formu ise sentezi esnasında anorganik olmayan çözücüler ile oluşturulur. α -formu çok yüksek sıcaklıklarda aromatikliğe sahip organik çözücülerle reaksiyona girdiğinde kararlı olan β -formuna dönüşebilir [33, 34].

Ftalosiyanınin makrosiklik halka yapıları 0,3 Å sapma ile düzlemsel yapı oluşturur. Yaklaşık kalınlığı 3,4 Å ve simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [35].

2.1.5. Ftalosiyanınlerin manyetik özellikleri

Ftalosiyanın moleküllerinin ferromanyetik özelliklerinin geliştirilmesi günümüzde oldukça rağbet görmektedir. Organometalik kompleksler ve polimer yapıların farklı komşu radikalleri incelendiğinde ftalosiyanınlerin ferromanyetik özellikleri önem kazanmıştır [36].

Lee tarafından β -CuPc'nin manyetik etkileşimleri incelenmiştir. Ftalosiyanın türlerinden sandviç tipi komplekslerinde kristallendirme yapılırken diklorometan çözücü olarak kullanılmış ve oluşan kristaller ferromanyetik özellikte olduğu belirlenmiştir. Manyetiklik gösteren ftalosiyanınler ise Na metali kullanılarak indirgenmiş yapılardır. Fe, Mn, Co gibi metallerin kullanıldığı ftalosiyanınlerin polarizlenerek benzerlik göstermesine ve farklı organik yapılara göre daha yüksek sıcaklıkların çıkmasına neden olduğu görülmüş optik özelliği, kolay işlenebilirlik ve çözüneürlük gibi özelliklerinin dışında çok farklı malzemelerle manyetikliği geliştirilmiş mıknatıslar elde etmek için yeni çalışmalar çeşitlilik göstererek devam etmektedir [37].

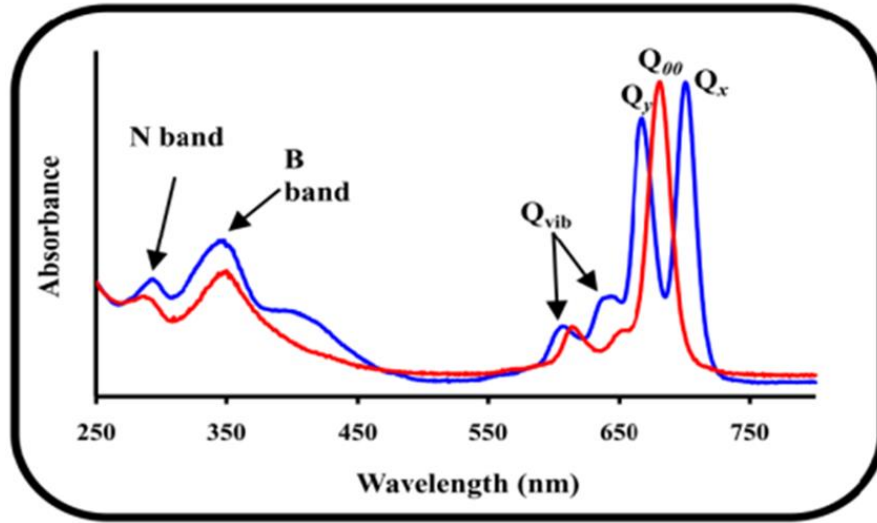
2.1.6. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri

2.1.6.1. UV-Vis spektrumu

Ftalosiyeninler zengin π - elektronları ve kesinkin renklerinden dolayı UV-Vis 'da belirgin absorpsiyon bantlarını oluştururlar. Bunlar B ve Q bandı olarak adlandırılır. B bandı yaklaşık 350 nm iken, Q bandı yaklaşık olarak 650-700 nm aralığında gözlemlenir [38].

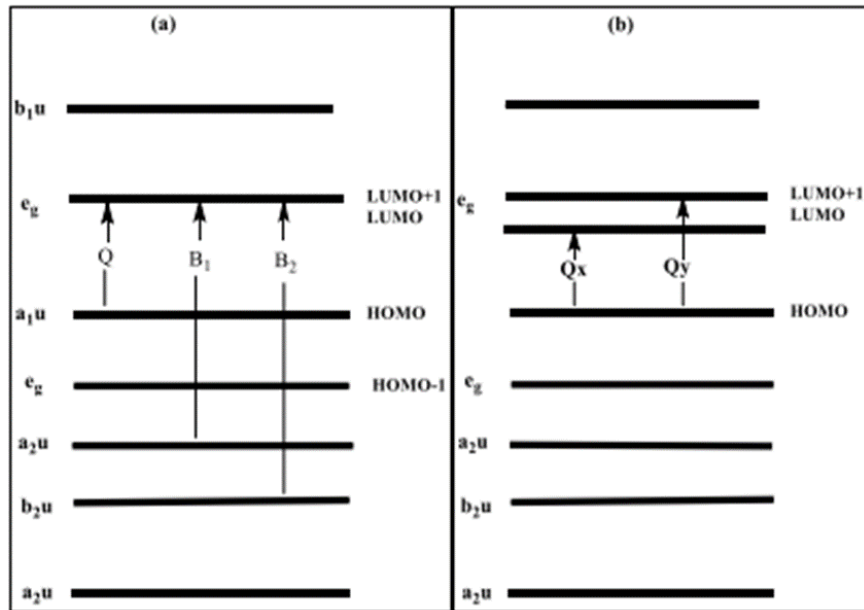
UV-Vis 'de Q bantlarının konsantrasyonları 10^{-4} ile 10^{-5} morlardır. Çok şiddetli $\pi - \pi^*$ geçişleri oluşur. Bu farklılıkların gözlemlenmesinde metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin karakteristik özelliklerini gösterdiği bir bölgede olmasıdır. Metalin olmadığı ftalosiyeninlerde 600-700 nm arasında iki pik gözlemlenmiştir. Çözücünün derişimine göre farklı konsantrasyon ve polaritede oluşturulabilir. Metal olan ftalosiyeninlerde 600-700 nm de bir pik verir ve $\pi - \pi^*$ geçişleri değişmiştir.

CHCl_3 içinde metalli ftalosiyeninlerin 675 nm'deki piklerin Q bandının CH_3OH ile muamelesinden oluşan spektrumunda bandın şiddeti azalır ve 600 nm ile yeni farklı bantlar oluşur [23]. B bandında oluşan absorpsiyon ile $\pi - \pi^*$ geçişlerinde 320-400 nm arasında pik gözlemlenir. Eğer konsantrasyon düşük çıkarsa tek monomer yapı oluşur. Bu monomerin 680-710 nm arasındaki pik şiddetinin artması gözlemlenir (Şekil 2.6.'da Metalli (kırmızı) ve Metalsiz (mavi) ftalosiyeninlerin UV/Vis görüntüsü verilmiştir) [39].



Şekil 2.6. Metalli (kırmızı) ve metallsiz (mavi) ftalosiyanın UV/Vis görüntüsü

B bandında iki farklı geçişten oluşan metalli ve metallsiz ftalosiyanınlerdeki yayvan pikler gözlemlenir. Birinci geçişte $a_{2u} (\pi)$ orbitalden $eg(\pi^*)$ simetrlili orbitale geçiş oluşur. Bu şekilde oluşan absorpsiyon bandını oluşturur. İkinci geçişte ise $b_{2u} (\pi)$ orbitalinden $eg (\pi)$ orbitale olan geçiştir. Bu da b_2 şeklinde oluşan absorpsiyon bandıdır. Üst üste çakışmış olan b_1 ve b_2 bantları ikili yerine tek ve şiddetli pik olduğu gözlemlenmiştir [40]. (Şekil 2.7.'de Metalli (a) ve metallsiz (b) ftalosiyanın bileşiklerinde elektronik geçişleri gösterilmiştir).



Şekil 2.7. Metalli (a) ve metallsiz (b) ftalosiyanın bileşiklerinde elektronik geçişler

2.1.6.2. IR spektrumu

Ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarında belirlenen band sayısındaki çokluk ve makro halkalı moleküllerin çok kompleks yapılı olması bütün bantların karakterize edilmesi zorlaştırmaktadır. Metal olmayan ftalosiyeninlerin FTIR spektrumları ile metal içerenler arasındaki fark N-H titreşimidir. Bu fark, ftalosiyenin içindeki azot ve hidrojen bağının 3280 cm^{-1} de görülmesiyle oluşur [41].

Metalli ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumları genellikle aromatik halkaları $3046\text{--}3060\text{ cm}^{-1}$ titreşim piklerini verir. Düzlem dışındaki C-H pikleri ise $750\text{--}790\text{ cm}^{-1}$ şiddetli piklerini verirler. Aromatik halkadaki diğer π bağının çevresindeki karbonların C=C pikleri 1475 ve 1600 cm^{-1} de pik verir [42].

2.1.6.3. ^1H -NMR spektrumları

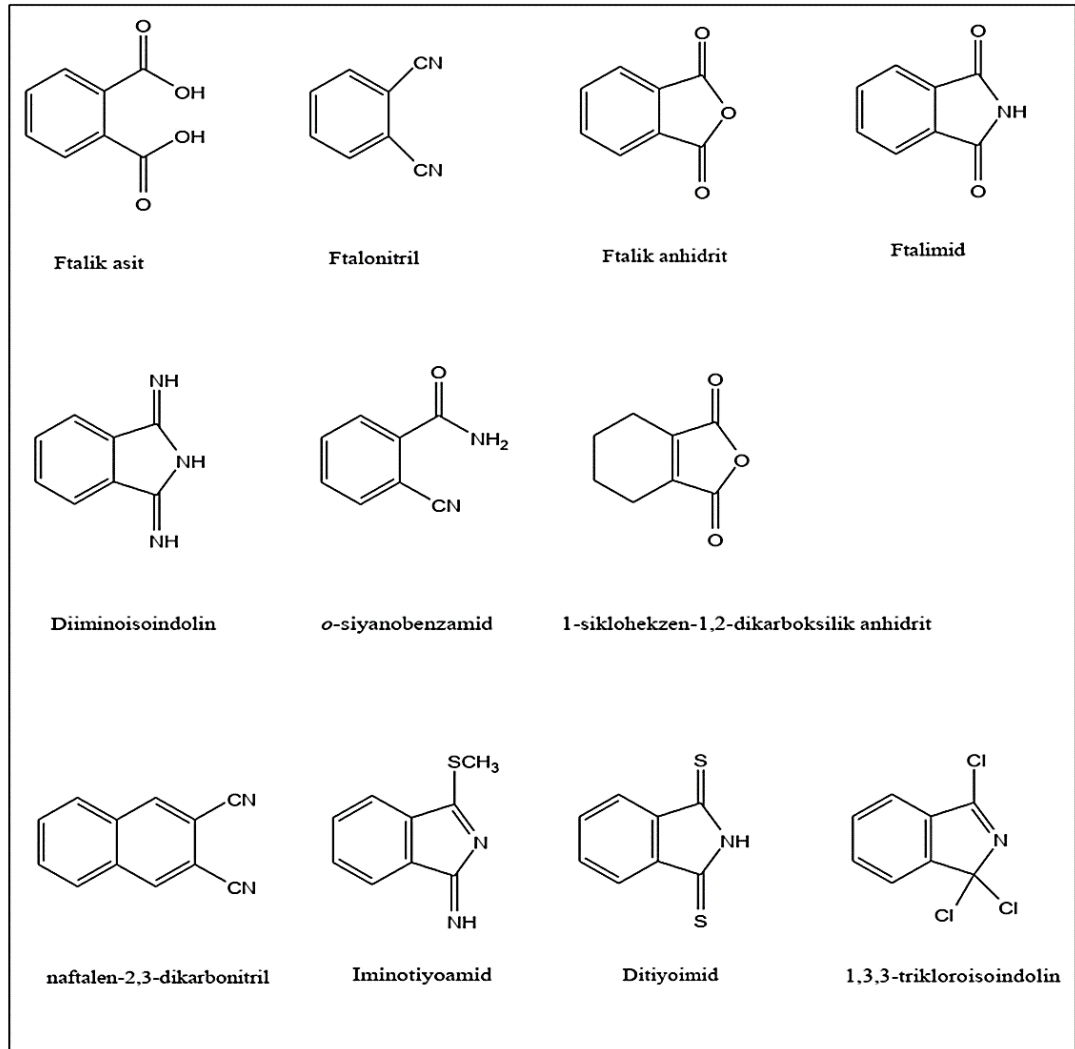
Ftalosiyaninlerde süstitüent bulunmazsa periferel ve non-periferel konumdaki yapıların ^1H -NMR 'da protonların verdiği sinyaller eşit olur. Metalli ftalosiyeninlerde farklı süstitüentlerin olması ve ligantların eksensliliği ile ^1H -NMR spektrumunda çok karışık pikler oluşur. Tetra substitüe olan ftalosiyeninlerin okta substitüe yapılara göre sinyalleri genişir. Bunun nedeni tetra yapıların izomer karışımları olarak bulunmasından kaynaklanır. Ftalosiyanin halkasına farklı süstitüentlerin eklenmesi ile karışık pikler oluşur. Bu süstitüentler farklı konumlarında ve yapılarından dolayı manyetik alanda düşük veya yüksek alana doğru yönelebilir. Bağlı gruplar elektron verici ise genelde yüksek alana kaydırır iken elektron çekici gruplar ise düşük alana kaydırmaktadır [43].

Metali olmayan ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumlarında manyetik alandaki anizotropi sebebiyle halkanın içindeki N-H grupları piklerinin yüksek alanda kayması ve geniş yayvan olarak görülmesine sebebp olur. Metali olmayan ftalosiyeninlerde agregrasyon oluşursa ^1H -NMR'da N-H grubunun proton sinyali çıkmayabilir [44].

2.1.7. Ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri

2.1.7.1. Ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri

Ftalosiyaninler genelde; orto-dikarboksilik asitlerin türevlerinden, ftalonitril, ftalikanhidritler, ftalikasitler, ftalimidler, orto-siyanobenzamidlerden ya da diaminoisindolinlerden sentezlenebilirler (Şekil 2.8.'de Ftalosiyanin başlangıç maddeleri verilmiştir) [45].

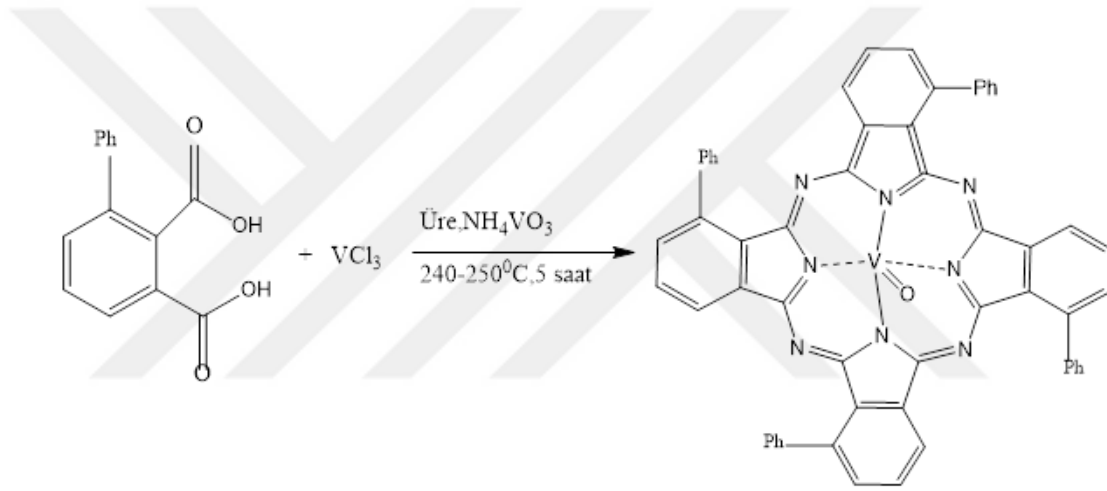


Şekil 2.8. Ftalosiyanin başlangıç maddeleri

2.1.8. Ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri

2.1.8.1. Ftalikasit üzerinden ftalosiyenin sentez yöntemi

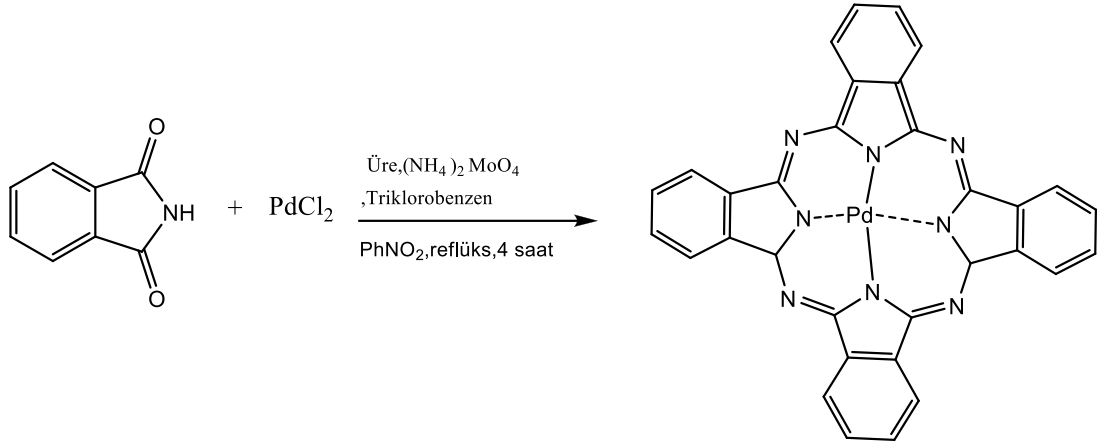
Başlangıç maddesi olarak 3-fenilftalikasit, üre ve VCl_3 ile uygun deney koşulları sağlanılarak NH_4VO_3 katalizörlüğünde 245-250 °C sıcaklıkta 5 saat reaksiyona sokulur. Daha sonra, oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Oluşan ftalosiyenin ilk önce hidroklorik asit ile ardından sodyum hidroksit eklenerek çöktürülür. Oluşturulan ftalosiyenin kolon kromatografisinden yararlanılarak saflaştırılır (Şekil 2.9.'da Fenilftalikasit üzerinden ftalosiyenin sentezi şeması verilmiştir) [46].



Şekil 2.9. Fenilftalikasit üzerinden ftalosiyenin sentezi

2.1.8.2. Ftalimid üzerinden ftalosiyenin sentez yöntemi

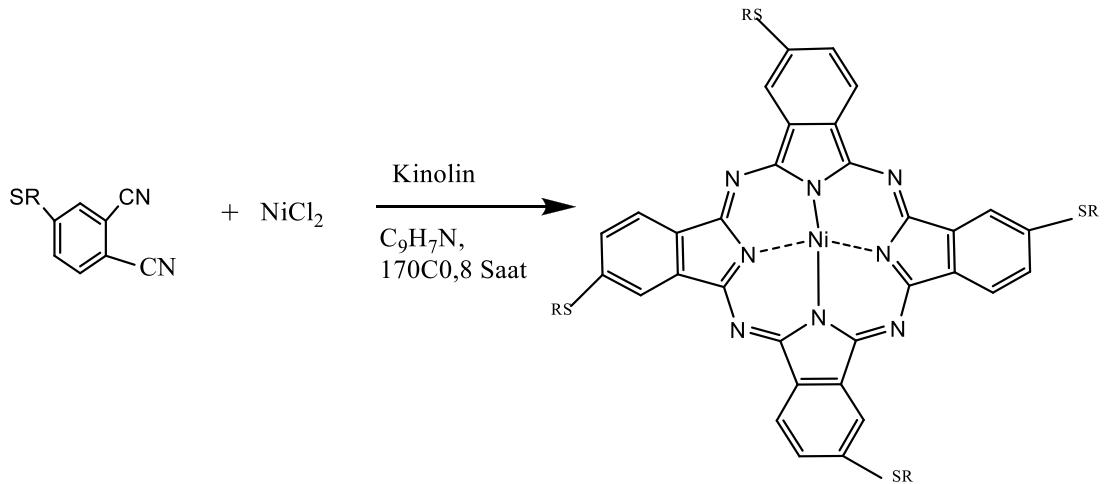
Ftalimid ile PdCl_2 , üre (NH_4) $_2\text{MoO}_4$ katalizörlüğünde PhNO_2 ile geri akış edilir. Oluşan bileşik sırasıyla, 2-propanol, %2-3'lük NaOH ve %2-3'lük HCl çözeltisi ile yıkanır. Elde edilen ftalosiyenin (PdPc) sülfürik asitten saflaştırılarak kristallendirilir (Şekil 2.10.'da Ftalimidler üzerinden ftalosiyenin sentezi şeması verilmiştir) [46].



Şekil 2.10. Ftalimidler üzerinden ftalosiyanin sentezi

2.1.8.3. Ftalonitril üzerinden ftalosiyanin sentez yöntemi

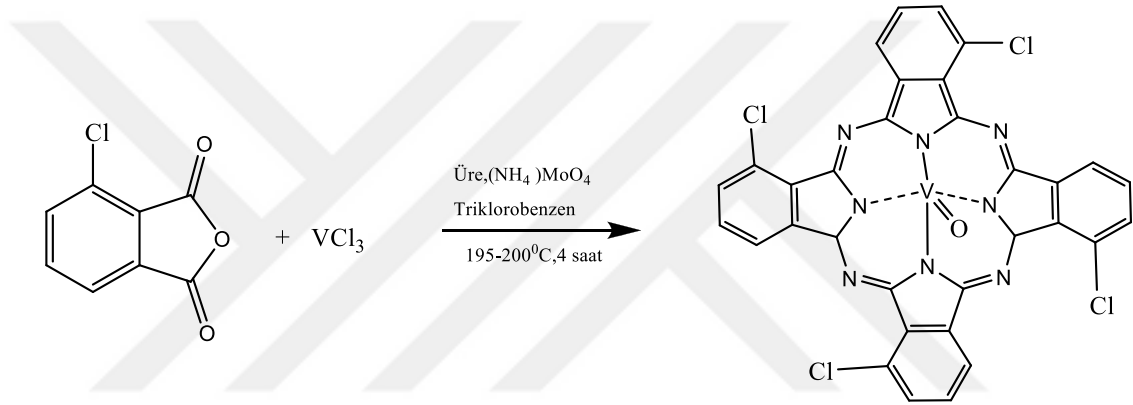
Ftalonitril sentezinde ftalonitril ile NiCl_2 , $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (susuz) ve renksiz higroskopik bir sıvı olan kinolin (susuz) geri soğutucuda 170°C 'de 8 saat reaksiyona sokulur. Oluşan yeşil renkli karışım soğutularak $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (dietileter) ile çöktürülür. Saflaştırması ise kolon kromatografisi ile tamamlanır (Şekil 2.11.'de Ftalonitriller üzerinden ftalosiyanin eldesi şeması verilmiştir) [46].



Şekil 2.11. Ftalonitriller üzerinden ftalosiyanin eldesi

2.1.8.4. Ftalikanhidrit üzerinden ftalosiyanin sentez yöntemi

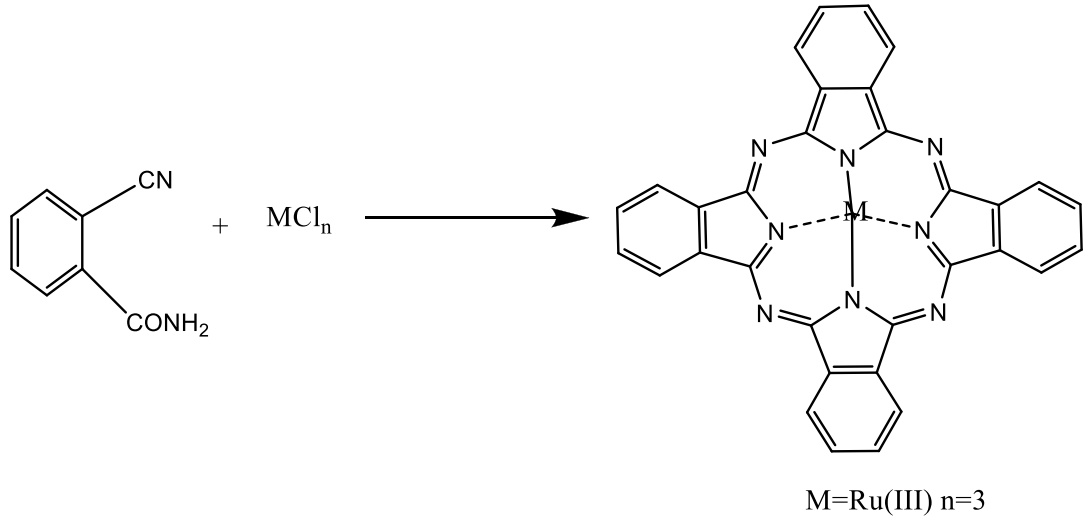
Ftalosiyanin için ftalik anhidritler uygun çıkış maddesi değildir. Bu sentez birkaç basamak şeklinde oluşur. İlk önce ftalik anhidrit, ftalimid'e veya ftalonitril'e dönüştürülür. Daha sonra, NH_4VO_4 yada $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ eşliğinde 3-kloroftalik anhidrit, VCl_3 ile üre varlığında sıcaklık ise $195\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de triklorobenzen içinde 4 saat muamelesi sonucu oluşur. Oluşturulan çözelti süzülür, sülfürik asit ile muamele edilir. Daha sonra ftalosiyanin saf su ile çöktürülmektedir (Şekil 2.12.'de Kloroftalik anhidrit üzerinden ftalosiyanin sentezi şeması verilmiştir) [46].



Şekil 2.12. Kloroftalik anhidrit üzerinden ftalosiyanin sentezi

2.1.8.5. Orto siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanin sentez yöntemi

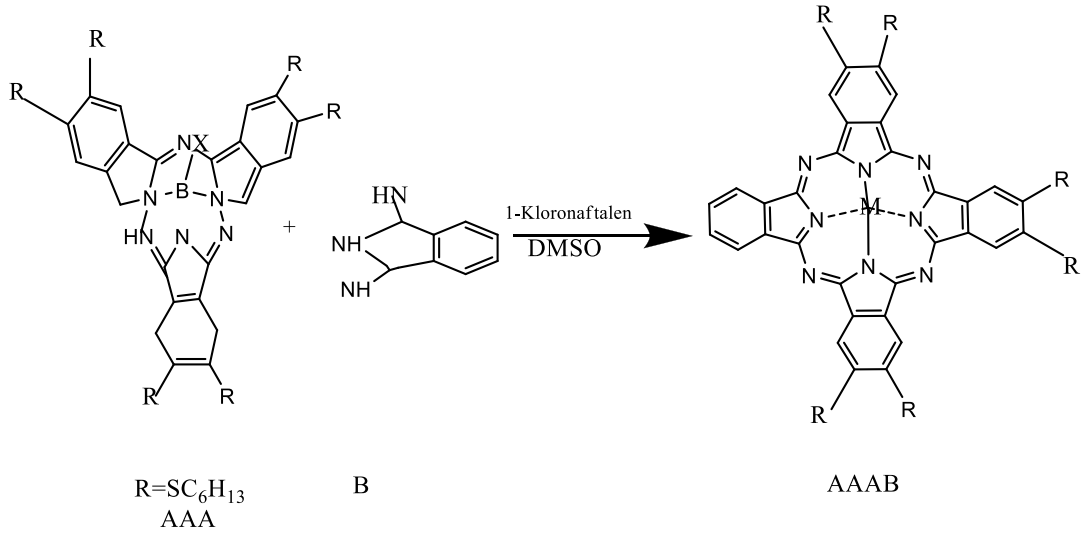
Orto siyanobenzamidin eldesi sırasında rastlantı sonucu çözünmeyen ftalosiyanin elde edilmiştir. RuCl_3 ve orto siyanobenzamidten oluşturulan karışıma naftalen eklenir ve bir saat reflüks edilir. Bunun sonucunda mavi renkte katı madde CH_3COOH ile karıştırılır. Rengi olmayan bir çözeltiye dönüşülünceye kadar ekstrakte edilir. Sonra CH_3COOH 'ın fazlası 12 saat $100\text{ }^\circ\text{C}$ de kurutularak ortamdan uzaklaştırılır (Şekil 2.13.'de o-siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanin sentezi verilmiştir) [46].



Şekil 2.13. o-sianobenzamid üzerinden ftalosiyanin sentezi

2.1.8.6. Halka büyümesi ile beraber ftalosiyaninler üzerinden ftalosiyanin sentez yöntemi

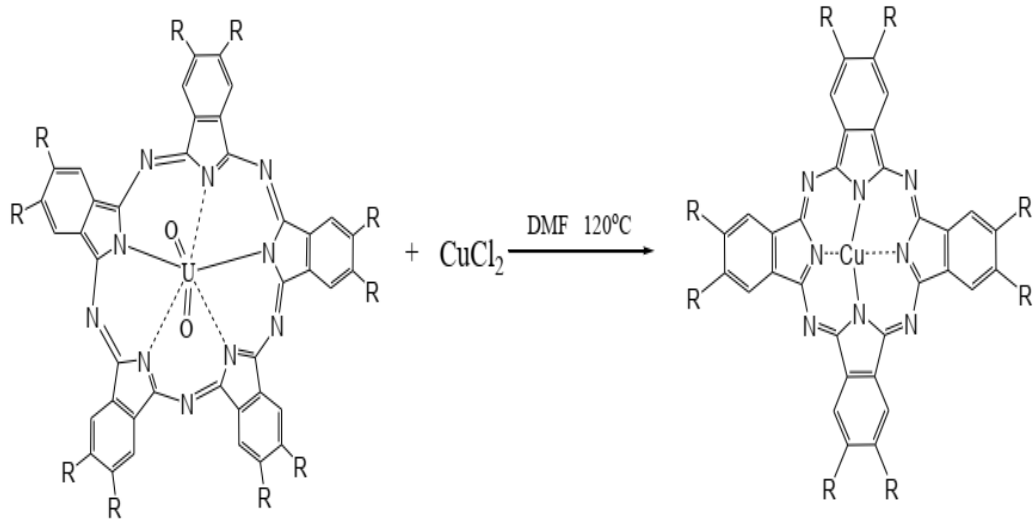
Bu yöntemde kullanılan izoindolindiimin (B), kloroboran 2,3,9,10,17-hekza (hekzasülfonil) subftalosiyanin (AAA), susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO'dan oluşan bir karışım hazırlanır. Ar (argon) gazı ile basınç uygulanarak 80 °C dört saat ısıtılır geri soğutucuyla reflüks yapılmaktadır. Elde edilen ürün 25 °C soğutulur. Karışım etil alkol ile yıkanır ve katı madde süzülür ayrılır. Oluşan ürün tekrar etanol ile safsızlıkları uzaklaştırılır. Bu ham ürün saflaştırılmak için kolon kromatografisi ile ayrılır (Şekil 2.14.'de Halka büyümesi ile subftalosiyaninler üzerinden ftalosiyanin sentezi verilmiştir) [46].



Şekil 2.14. Halka büyümesi ile subftalosiyaninler üzerinden ftalosiyanin sentezi

2.1.8.7. Halka küçülmesi ile süperftalosiyaninler üzerinden ftalosiyanin sentez yöntemi (yeniden yaz anlaşılmıyor)

Süperftalosiyaninlerdeki beş üyeli makro halka, asitlerle, farklı metal iyonlarıyla, metal ya da metalsiz ftalosiyanin oluşturmak için küçülür. Bu ftalosiyaninleri sentezlerken susuz MCl_2 ($CuCl_2$ veya $SnCl_2$)'ün ile kuru DMF'deki çözeltisine dioksuranyum(VI)süperftalosiyanin eklenir. Sonrasında bu karışıma N_2 atmosferinde $120\text{ }^{\circ}C$ 'de 3 saat ısıtılarak elde edilir. Daha sonra çözücü vakum ile uzaklaştırılır. Elde edilen çökelti ilk önce su sonra aseton ve etanol ile yıkanır. Yıkanan madde kurutulur (Şekil 2.15.'te Halka küçülmesi ile süperftalosiyaninler üzerinden ftalosiyanin sentezi verilmiştir) [46].

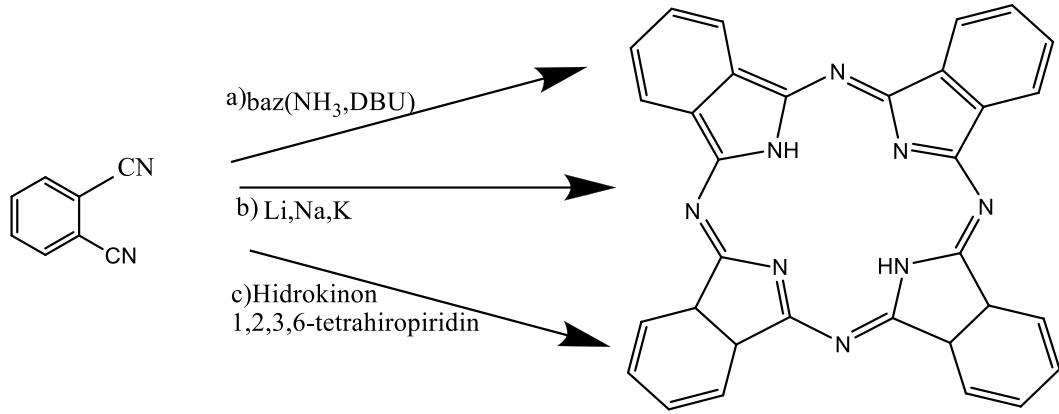


Şekil 2.15. Halka küçülmesi ile süperftalosiyenin üzerinden ftalosiyenin sentezi

2.1.9. Sübstitüe olmamış ftalosiyeninler

2.1.9.1. Metal içermeyen ftalosiyeninler

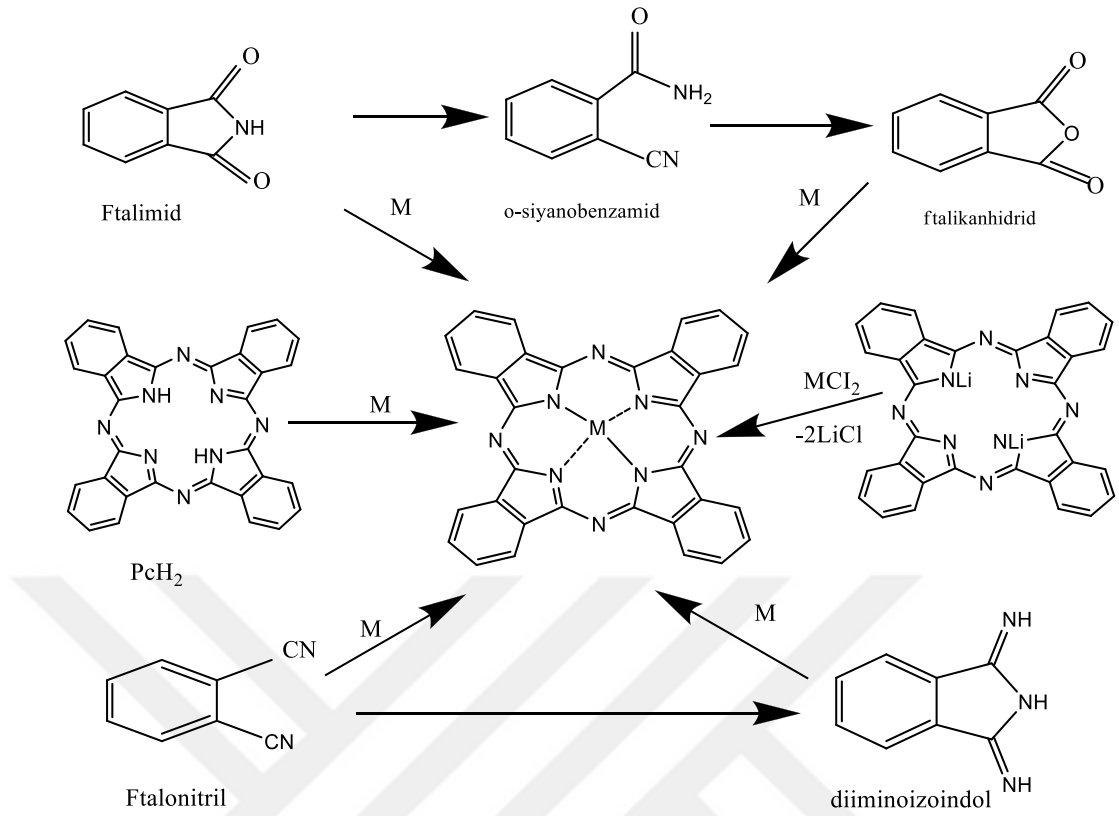
Metal içermeyen ftalosiyenin eldesi için, ftalonitril ile NH_3 reaksiyona girer ve diiminoizodolin elde edilir. DBU gibi nükleofilik olmayan bazla $135\text{--}140^\circ\text{C}$ 'de olan alkollerin içinde K^+ , Li^+ , Na^+ içeren metallerle ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile proton indirgeyici reaktif hidrokinon ve 1,2,3,6 tetrahiropiridin gibi indirgeyici ile ısıtılarak oluşturulur (Şekil 2.16.'da Metalsiz ftalosiyenin sentezi verilmiştir) [47, 48].



Şekil 2.16. Metalsiz ftalosiyenin sentezi.

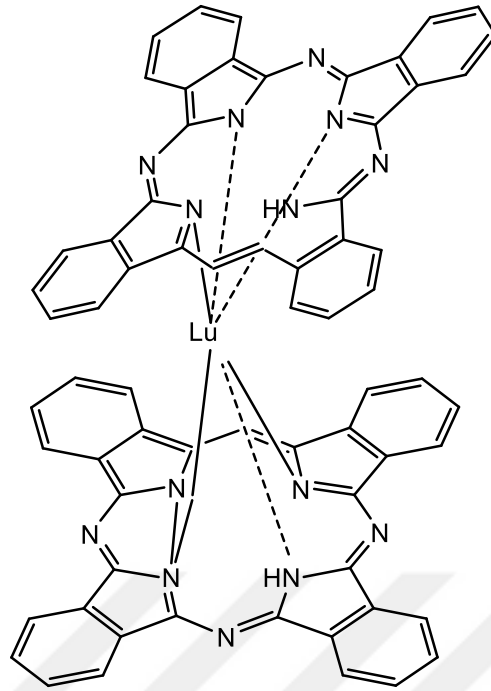
2.1.9.2. Metal içeren ftalosiyeninler

Metal içeren ftalosiyeninler, kaynama noktası yüksek çözücülerle susuz metal tuzunun ftalik anhidrit, ftalonitril, ftalimid ve ftalonitrilin türevlerinin reaksiyona girmesi ile elde edilir. Lityum metali ftalosiyeninler metal tuzunun çeşitli aromatik çözücülerle ısıtılmasıyla uygun koşullar sağlanır metaller yer değiştirir ve bunun sonucunda metalli ftalosiyenin elde edilir (Şekil 2.17.'de Metalli ftalosiyenin sentezi verilmiştir) [47].



2.1.9.3. Pc-sandviç kompleks(MPc₂) sentezi

Lu^{+3} lantanit metali iki ftalosiyanın halkasının köprü kurarak aynı atoma bağlanarak kompleks molekülü oluşturur. Buna da sandviç kompleks denir (Şekil 2.18.'de Lutesyum bisftalosiyanın yapısı verilmiştir) [49].



Şekil 2.18. Lutesyum bisftalosiyenin

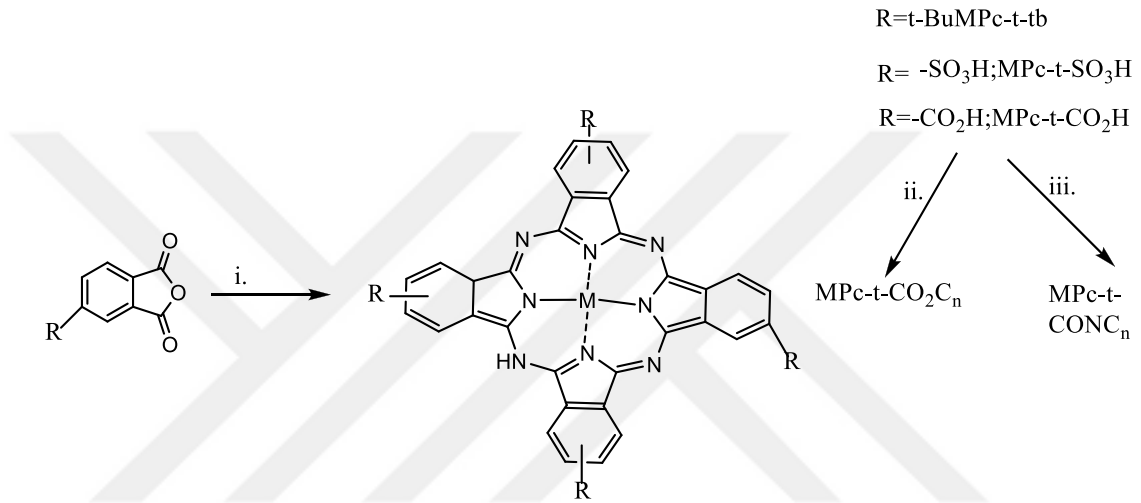
Pushkarev ve arkadaşları yaptığı çalışmalarda heteroleptik bis- trisftalosiyeninlerin verimlerini yüksek olarak elde etmiştir. Bu sandviç türü ftalosiyeninlerin yapısını X ışını difraksiyon, Uv-Vis, ^1H -NMR ile kütle spektrumları kullanılarak analiz etmiş ve çalışmalarını aydınlatmışlardır. Bu tespitler ile yapının özelliklerini, iletkenliğini müthiş davranışlar gösterdiğini tespit edilmiştir. X ışını difraksiyonu yapılan çalışmaların neticesinde lantanit (M^{+3}) iyonuna sahip metalin oluşturduğu sandviç ftalosiyeninlerin her bir halkasında izoindol azot atomlarına koordine bağla oluşmuş sekiz bağ sayının olduğu bulunmuştur [50].

2.1.10. Sübstitüe olmuş ftalosiyeninler

2.1.10.1. Tetrasübstitüe ftalosiyeninler

Tetratersiyer-bütıl substitue ftalosiyeninlerin çoğu organik çözücude iyi çözünürlüğe sahip olmasının nedeni makrosiklik yapıda büyük hacimli sübstitüent olmasıdır Bu molekülün yapısı ilk kez Luk'yantes tarafından oluşturulmuştur (Şekil 2.19) [51]. Bu ftalosiyeninlerin devamını Hanck ve arkadaşları sentezlemeye çalışılmıştır [52]. Diğer yolu ise kısa yoldan sentez yolu (Şekil 2.19. V ve VI) tersiyer-bütıl-benzen'in

Suda çözünen grupların ve ftalik anhidritin sübstiüe edilen kısımları reaksiyona girer. Uygun deney koşulları, üre ve metal tuzu varlığında siklotetramerizasyon reaksiyonu ile suyun içinde çözünebilen (MPc-t-SO₃H ve MPc-t-CO₂H) oluşarak tetra sübstiüe metalli ftalosiyanın sentezinde oluşturularak kullanılan yöntemlerden biridir (Şekil 2.20.'de Periferel tetrasübstiüe MPc sentezi için ftalikanhidrit yolu verilmiştir) [55]. MPc-t-CO₂H farklı alkollerle farklı türevi oluşturulabilir.

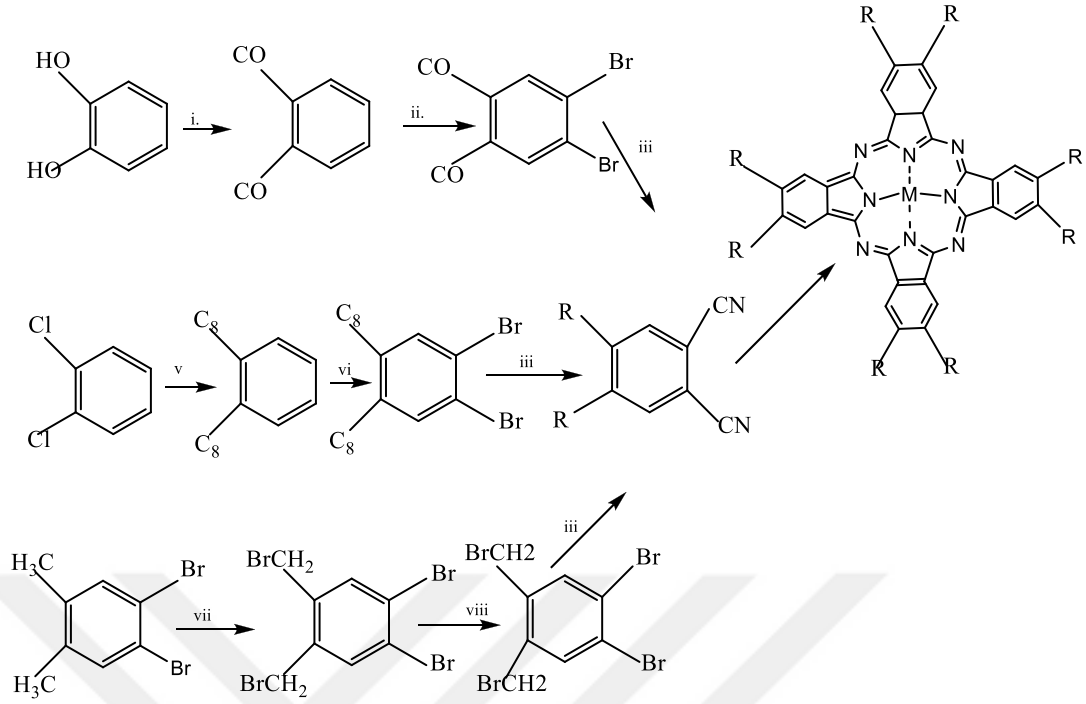


Şekil 2.20. Periferel tetrasübstiüe MPc sentezi için ftalikanhidrit yolu.

- i. Üre ile metal tuzunu eritme
- ii. Tiyonil klorür oluşturmak için uygun alkolü reaksiyon etmek
- iii. Alkil amin ile reaksiyon etmek

2.1.10.2. Oktasübstiüe ftalosiyanınlar

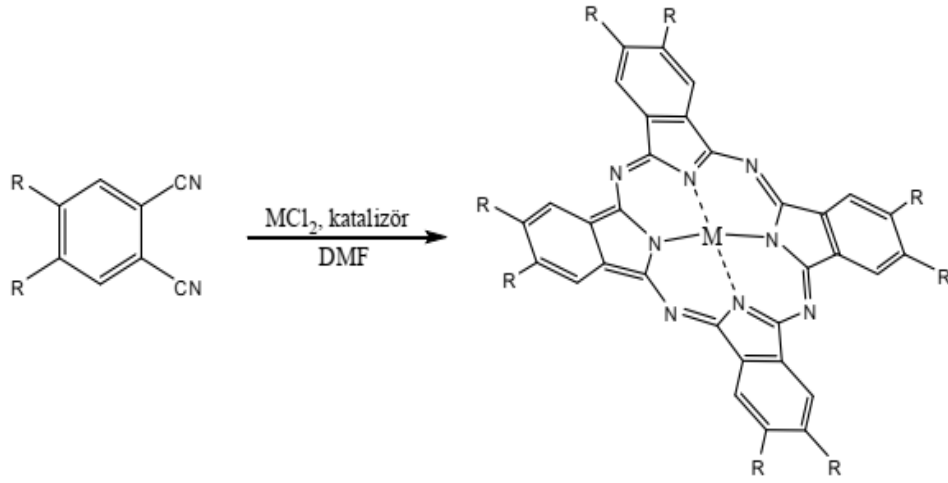
Başlangıç olarak 3,6 ve 4,5 disübstiüe ftalonitril kullanılır. Buradan çıkış ile ftalosiyanın sentezinde non-periferel ya da periferel oktasübstiüe ftalosiyanınlar elde edilir (Şekil 2.21'de 2,3,9,10,16,17,23,24-oktasübstiüe ftalosiyanınların sentezi verilmiştir) [56].



Şekil 2.21. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe ftalosiyanınların sentezi

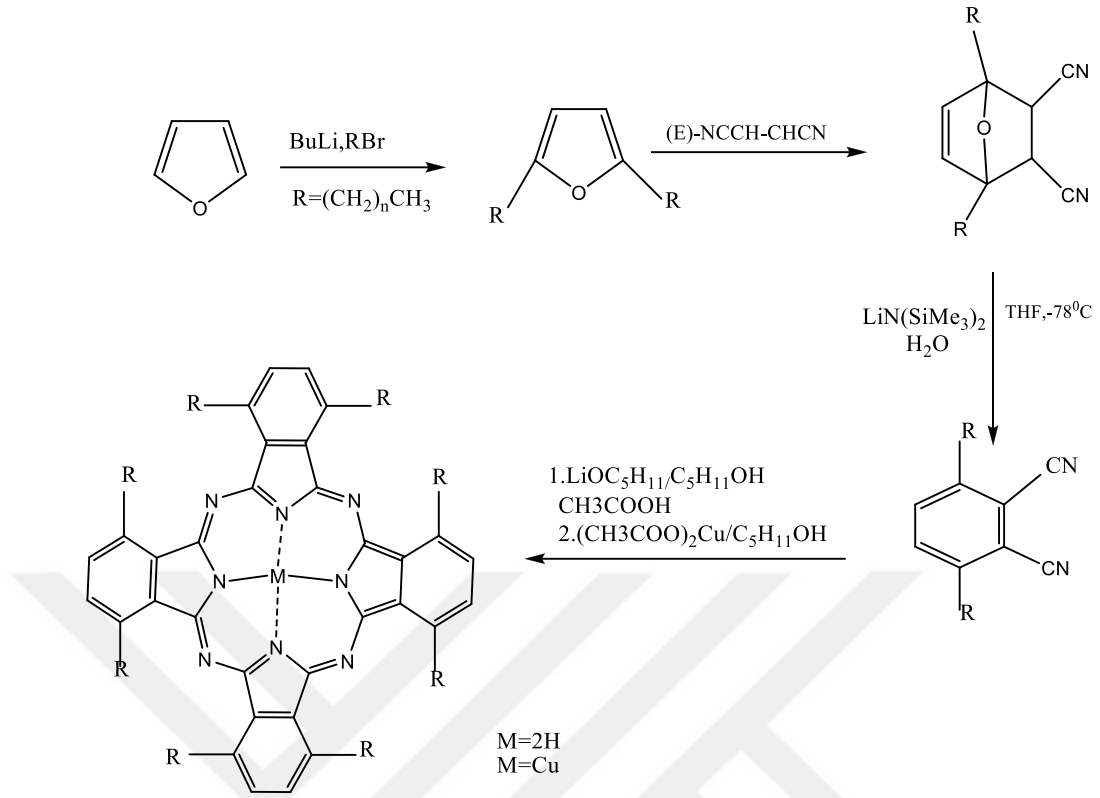
- i. Alkil halojenür, KOH, 100°C'de
- ii. Br, CH₂Cl₂, 0°C'de
- iii. (CuCN) ve DMF geri soğutucu ile kaynatma 150°C
- iv. Ftalonitrilden siklotetramerizasyonu
- v. Grignard bileşiği ile nikel C₂H₅OC₂H₅ geri soğutucu vasıtası ile 48 saat
- vi. Br, Fe, CH₂Cl₂ ile 24 saat bekletilir.
- vii. N-bromsüksinimid, ışık ve benzoil peroksit ile CCl₄
- viii. Alkol ve baz katalizörü eşliğinde

Saflaştırma açısından tetrasüstitüe ftalosiyaninlere nazaran daha avantajlıdır. Nedeni ise siklotetramerizasyonu sonucunda tetrasüstitüentın izomer karışımı oluşmaz (Şekil 2.22.'de 4,5-disüstitüe ftalonitrilden oktasüstitüe ftalosiyanınların sentezi verilmiştir) [57,58].



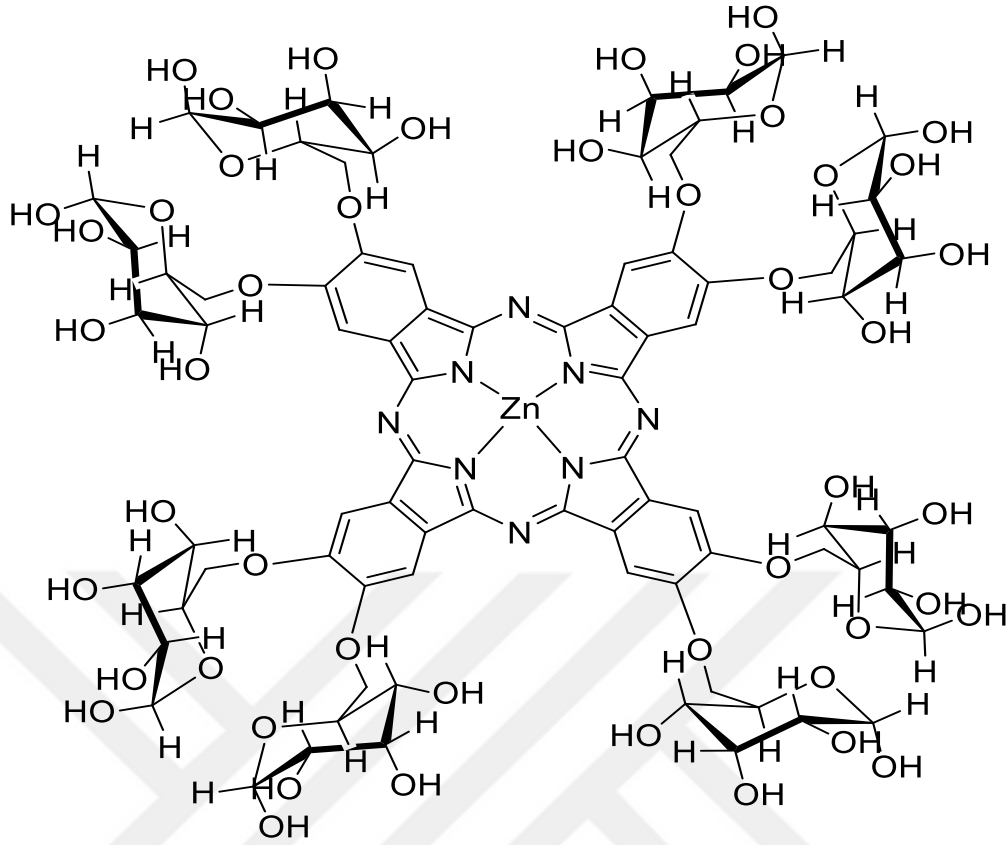
Şekil 2.22. 4,5-Disübstütüe ftalonitrilden oktasübstütüe ftalosiyeninlerin sentezi

Cook ile grup arkadaşları, non-periferal ve okta- alkil -sübstütüe ftalosiyeninlerin (MPc-onp-cn) sentezini gerçekleştirmiştir. Bunların sıvı yapıli kristal özelliğinin olduğu belirlemiştir (Şekil 2.23.'de Non-periferal okta-sübstütü ftalosiyeninlerin sentezi verilmiştir) [58].



Şekil 2.23. Non-periferal okta-süstitüe ftalosiyanınların sentezi

Hanack ve Torres (2009) yılında birbirinden ayrı yayınlanan çalışmalarında, okta süstitüe ftalosiyanın türevlerini PDT d-galaktoz birimlerinin sentezlemesini gerçekleştirmiştir (Şekil 2.24.'de Oktagalaktoz süstitüe Zn(II) ftalosiyanın yapısı verilmiştir) [59, 60].



Şekil 2.24. Oktagalaktoz süstitüe Zn(II) ftalosiyenin

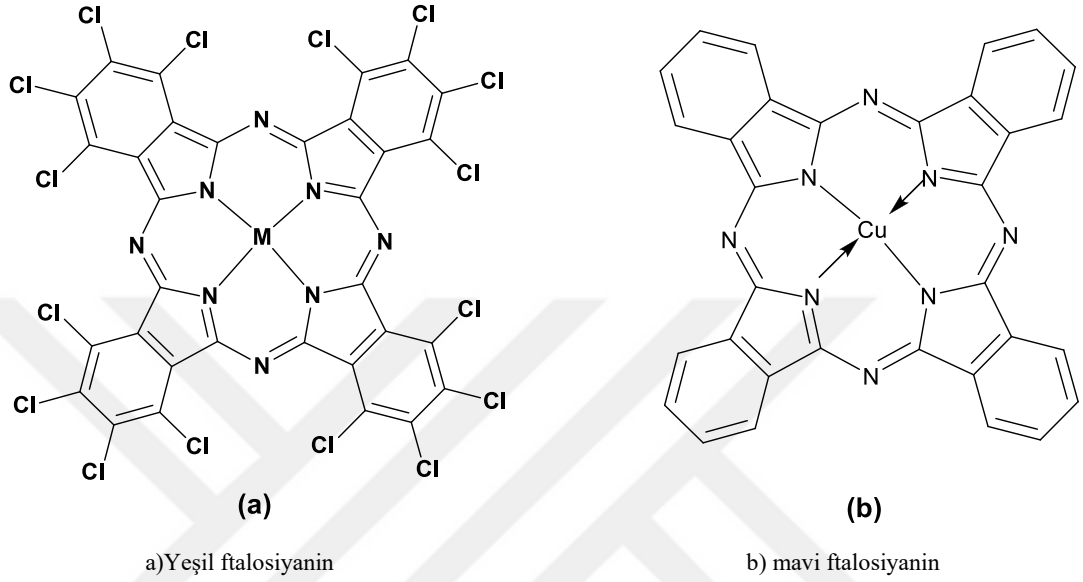
2.1.11. Ftalosiyeninlerin kullanım alanları

2.1.11.1. Boya ve pigment

İlk ftalosiyeninler üzerine çalışma Alman kimyagerler A.Braun ve J.Tcherniac tarafından 1902 yılında yapılmıştır. Daha sonra 1927'de İsviçre'de bulunan iki araştırmacı kimyagerler tarafından tesadüfen bakır ftalosiyenin elde edilmiştir. 1935 yılı itibarı ile ticari olarak üretilmiştir. H_2SO_4 asitten çöktürme işlemi yapılarak α tipi tanecikler üretilmiş ve bakır olan ftalosiyenin ile parlaklık artırılmıştır (Şekil 2.25.'de Bakır ftalosiyenin pigmentlerinin yapısı verilmiştir). Oluşan tanecik renksiz daha büyük β tipi taneciklerine dönüşmesini engellemiş ve kararlılık sağlamak için 7A grubu halojenlerinin ftalosiyeninleri kullanılmaması tercih edilmiştir [45].

Tekstil ürünlerinde kullanılmayan ftalosiyeninler birçok alanda kullanılmıştır. Yeşil ve mavi renkli ftalosiyeninler mürekkep baskılarında, değişik türdeki kalemlerde,

plastik yüzeylerde, metal yüzeylerde renklendirme amacı ile kullanılmıştır. Günümüzde Sanayi ve Bilim Teknoloji durmak bilmeksizin ilerlemektedir. Bu tür yapılar birçok sanayi ürünün hammaddesini ve içeriğini karşılamak için bir yılda onbinlerce ftalosiyanın mavi ve yeşil boya maddeleri üretilmektedir [61].



Şekil 2.25. Bakır ftalosiyanın pigmentleri

2.1.11.2. Katalizör

Ftalosiyanınlar çok önemli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanımı çok yaygındır. Çünkü aktif metal iyonu içerdiği için merkezde reaksiyonlardan kullanımı yaygındır. Düşük bütçe gerektirdiği için birçok araştırmada katalitik olarak yakıt pillerini geliştirerek oksijenin indirgeyerek oluşturduğu reaksiyonlarda yer alır. Lever ve çalışma arkadaşları metal olan ftalosiyanınleri kaplı olan pirolitik grafiti ekonomik olmayan platin metali elektronların yerine kullanılabildiğini araştırmışlardır [45].

Çoğu oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak yararlanılmıştır. Damıtılmamış petrolün içinde olan kokulu olduğu bilinen tiyollerin ayrılmasında Co-Pc karışımları yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmıştır [62].

2.1.11.3. Sensör

Ftalosiyaninler elektriksel iletim ve optik malzeme özellikleri kolay değişebilir olmasından dolayı sensör malzeme olarak kullanılmaktadır [62]. Ftalosiyaninler bazı kimyasallara karşı dirençli gaz sensörü ya da bazı gazların indirgen veya yükseltgen olarak kullanılması iletkenlik özelliğini farklılaştırabilir. Bunun avantajı ise 25°C’de yapılabilmesidir. Bu yüzden ftalosiyaninler elektrokimyasal ve optik sensörlerde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Ayrıca ısıya ve farklı kimyasallara karşı dayanıklı olduğu için avantajlı olmaktadır [63, 64].

2.1.11.4. Sıvı kristal

Sıvı kristal molekülünün çok ince uzun yapılarından dolayı hem katı hem de sıvı gibi fizikokimyasal özellikleri gösterme yetenekleri vardır. Bunu araştırmacılar 1960’lı yıllarda çalışmış sıvının kristal elektriksel alanını farklı ışığın özelliklerinden geçerek farklı hale geldiğini gözlemlemişlerdir. Bu da bu maddelerin dijital cihazların ve bilgisayarın kalitesinin kontrolü gibi otomotiv sektöründe, havacılık sanayisinin merkezinde yaygın kullanım alanlarına sebep olmuştur. Kolon şeklini alan bu malzemeler, ftalosiyaninlerin periferik konumlarına alkilerin bağlı olduğu aromatik halkalar olup ısı işlem uygulandığında kendiliğinden şekil alan moleküller kolonlar oluşturur ve elektronik yükü ya da ışığın enerjisinin transferinin anizotropik hale getirmektedir [65, 66].

İletkenliği tam olmayan yarı iletken cihazlardan güneş pillerinin yapımında, transistörlerin ışık yaydığı diyotlarda oldukça geniş kullanımı vardır. Ftalosiyanin molekülünden oluşan kolon şeklindeki sıvı kristaller çok şiddetli absorpsiyon yaptığı için HOMO-LUMO enerjilerinin düşük olması ile birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Araştırmalar halen devam etmektedir [64, 67].

2.1.11.5. Elektrofotografi

1938 yılı itibarı ile fotokopide çığır açmış Chester Carslon ilk kez Xerografik görüntüyü yakalamayı başarmıştır. Carslon, elektrografi ismini koyduğu projesine 1944'te farklı çalışmalar yaparak geliştirmiş ve üç yıl sonunda Amerika'da kendi yaptığı ve ürettiği teknolojiyi kullanarak farklı alanlar için pazar lisansını yapmışlardır. 1948'de ise elektrofotografi ismini değiştirerek Xgrofi adını vermiştir. Daha sonrasında ürününü tam manasıyla tamamlayarak Xerox adını alır. Ftalosiyeninler fotokondüktörde kopya oluşturma mekanizması olarak kopya üretiminde önemli kimyasallar olarak kullanılmıştır. Üretiminin çok zor olmasından dolayı zehirli özelliklerinin etkisinden elektrofotografik baskılarda iletken olarak kristal olmayan Se metali yerine Ti metali olan ftalosiyeninler kullanılmıştır .Buna ek olarak Galyum ve Aliminyum benzeri ftalosiyeninlerde kullanılmaya başlanmıştır [68].

2.1.11.6. Elektrokromik görüntüleme

Elektirik alan uygulanması durumunda malzemenin renginin değişik iki yönlü işlemlere genel olarak elektrokromizm denir. Işığı ve ısıyı pencereden geçirirken belirli orandan kullanarak farklı mevsimsel koşullarda araçların aynalarının rengini değiştirir. Elektrokromik görüntülemeye en çok yararlanılan alanlar görüntü panolarının akıllı malzemelerinin yapılmasında kullanılır. Nadiren 2A grubunda bulunan toprak alkali metallerinin ftalosiyenin bileşikler genellikle kullanılır. Yeşil renkli ürün olan LnPc_2 formülü ile gösterilen yapıdan mavi renkli LnHPc_2 yapısına geçer. Bisftalosiyanini indirgeyerek $[\text{Pc}^{-2}\text{LnPc}^{-1}]$ oluşur. $[\text{Pc}^{-2}\text{LnPc}^{-1}]$ muazzam elektrokromik, spektral ve elektrokimyasal özelliğe sahip olmasının sebebi sandviç yapısından dolayı ftalosiyaninde bulunan π elektronlar arasındaki etkileşimden oluşur [69].

2.1.11.7. Optik veri depolama

Bilgiyi depolamak için ve geri çağrılmasında kullanılan optik uygulamalardaki depolama olarak kullanılır. Bilgiler manyetik ortamda farklı biçimde bantlardan veya disketlerde depolanmaktadır. Kompakt disk üzerine yoğunluğu yüksek optik veri kaydediliyor olduğu için bilgisayar ya da müzik sektöründe oldukça kullanılmıştır. Ftalosiyeninler çok iyi kimyasal kararlılık ve iletkenliği az diyot lazerleri için uygun olur. Bir defa yazılan ama çoğu kez okunabilen diskler (WORM) üzerine optik veriyi depolaması geniş yer alır. Ftalosiyenin ince olarak film şeklinde üzerine gönderilen lazer ile ısıtma uygulayarak maddeyi farklı bir forma süblimleştirir. Bu oluşan deliklerde optik olarak ayırt edilmektedir [70].

2.1.11.8. Fotodinamik terapi (PDT)

Ftalsiyeninlerin sahip olduğu bir alanı da onkoloji, dermatoloji ve kardiyovasiküler hastalıkların tedavi edilmesinde kullanılır. Fotodinamik terapi (PDT) yöntemi fotoalgılayıcı sayesinde vücuda alındığında hedef olan dokunun ışına maruz kalmasının ardından foton olan doku seçilerek yok edilir. Hedeflenen dokunun seçilmesinin PDT cerrahi yolla kemoterapi ile radyasyon terapiyi diğer tedavilerden daha iyi olduğunu özellikleri ile kanıtlamıştır. Bu tedavinin farklı olmasını sağlayanlar ise fotoalgılayıcı konsantrasyonlarının hedeflenen dokunun çevresinden ayırarak normal dokulardan farklı olmasını sağlayarak ışıkla görünür bir şekilde uyarılmasıdır [71].

Fotooksidatif reaksiyona bağlı olarak fotoalgılayıcının fotodinamik etkisinden oluşur. Fotoalgılayıcı ışına tek pikten üçlü pik sistemine dönüşerek uyarılır. Hematoporfirin türevi olan 1. nesil fotoalgılayıcı bileşiklerdir. PDT’de saflaştırılmış HPD’nin versiyonu olarak fotofrin kullanılır. Çünkü oligomerik bileşiklere tümör dokusuna çok yüksek dalgada ilgisinden kaynaklanır. HPD’nin iki uygun olmayan dezavantajı vardır. Birinci daha yüksek dalgadaki az absorpsiyonlara sahiptir. ikincisi melanin ya da hemoglobin gibi tutucu kromofor ışığın absorplanması ve sıçraması sebebiyle ışığın dokuya girmesi azalır. Fotoalgılayıcılar bundan dolayı fotodinamik

terapinin kullanımının arttırılmasını sağlamak için 2. nesil fotoalgılayıcılar oluşturularak geliştirilmiştir. Bu bileşiklerin uzun dalga boylarının ışığı absorplamasıyla kırmızı dalga boyunda çok kuvvetli absorpsiyon bantları oluşturur. İyi nüfuz edilebildiğinden kırmızı ışığın tercih edilmesi dokularda daha iyi sonuç verir [72].

Fotodinamik terapi yardımıyla kanser tedavi yöntemlerinde kullanılan hedef ftalosiyanin molekülleri yüksek dalga ile (700 nm) absorpsiyon yapmaları çok yüksek triplet pikleri kuantum halleri verir. Böylece kalma sürelerinin uzun olması etkili olan singlet piki oksijeninin oluşturmasıdır. Vücutta direkt sıvı olarak verilirse fotoalgılayıcılar çözünebilen hal olarak fotodinamik terapide çok büyük avantajlar sağlar. Ftalosiyaninlerin uzun boylu dalgaları ışığın kuvvetli olmasını sağlar. Böylece ışığı absorpladıklarından fotodinamik terapide çok az kullanılan dozlardan yararlanılır. Işığı kuvvetli olarak absorpladığında 400-600 nm’de güneş ışığına duyarlılığını azaltır. Suda çözünen ftalosiyaninlerden sülfolanmış olan Zn ve Al ftalosiyaninlerin, uyarılmış triplet halinde oksijen süresini yaşamsal, hücresel hasarını sağladığı türlere çok yüksek absorpsiyon bantların dalga boyunun uzunluğundan ve bölgesel olmasından dolayı PDT için uygun bir fotoalgılayıcıdır [45].

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tetrahidrofuran (THF), kloroform (CHCl_3), dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), potasyum karbonat (K_2CO_3), çinko klorür (ZnCl_2), galyum(III) klorür (GaCl_3), N,N-dimetil amino etanol (DMAE), 1,8-diazo bisiklo [5,4,0]undeka-7-ene (DBU), 3-nitroftalonitril, 1-metil-1H-imidazol-2-tiol, metanol, etil asetat.

3.2. Kullanılan Cihazlar

- Ultraviyole-visible spektroskopisi: UNICOM UV-2
- MASS.MALDI SYNAPT G2-Sİ Mass Spektrometre
- Infrared spektroskopi: ANTI UNICOM-Mattson 1000
- ^{13}C -NMR: Bruker 75
- ^1H -NMR: Bruker 300

3.3. Başlangıç Maddesinin (1) ve Ftalosiyanınların (2-4) Sentezi

3.3.1. 3-(1-metil-1H-İmidazol-2-tiyol) ftalonitril (1)

1-metil-1H-imidazol-2-tiyol (0,75g, 6,35 mmol) ve (1.35 g, 9,65 mmol) susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) 20 mL kuru DMF içerisinde çözöldü. Elde edilen karışım 30 dk karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiye 3-nitroftalonitrilin (1,0 g, 5,7 mmol) DMF içerisinde hazırlanmış çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 3 gün boyunca N_2 atmosferi altında 40 °C’de karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığına kadar soğutulup, 200 ml buzlu suya dököldü. Oluşan çökelti süzöldü

ve birkaç defa suyla yıkandı. Metanol/etil asetat karışımı ile ham karışım kristallendirme işlemi yapılarak sarı kristaller elde edildi (Şekil 3.1.).

Metalli- Metalsiz ftalosiyeninlerin genel sentez gösterimi Şekil 3.2.'de verilmiştir.

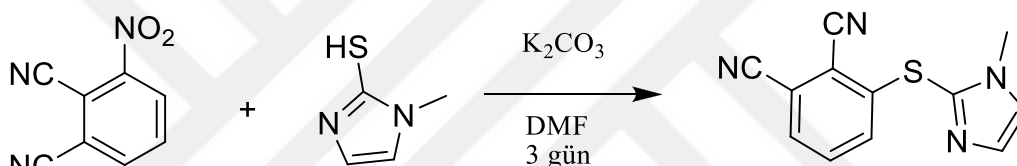
Verim: % 78 (0.95g)

E.N.:125 °C

MA(C₁₂H₈N₄S):240,29 g/mol

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

Elementel analiz (%)	C	H	N
Teorik	59,98	3.36	23.32
Deneysel	59.97	3.35	23.30



Şekil 3.1. 3-(1-metil-1H- İmidazol-2-tiyol) ftalonitril (1) maddesinin senetezi

3.3.2. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) metalsiz ftalosiyenin (2)

Şilifli cam tüp içerisinde, N₂ atmosferi altında 3-(1-metil-1 H- imidazol-2-tiyol) ftalonitril (1) (0.10 g, 0.42 mmol) metal tuzu olmadan N,N-dimetilamino etanol (DMAE) ve 1,8- diazobisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU) (2-3 damla) varlığında 150 °C de 8 saat boyunca karıştırılarak reaksiyona sokuldu. Yeşil -mavi renge sahip olan bu ürün oda sıcaklığına gelene kadar soğutulduktan sonra etanol-su karışımı ile çöktürüldü, daha sonra süzüldü ve birkaç kez sıcak metil alkol ile yıkandı. Son olarak, kurutulan ürün CHCl₃:MeOH (10/2) karışımı üzerinden silikajel maddesi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saflaştırılan ürün DMSO içerisinde iyi çözünmektedir (Şekil 3.3.).

Verim: % 15 (0.015g)

MA(C₄₈H₃₄N₁₆S₄): 963.15 g.mol⁻¹

E.N>200 °C

Tablo 3.2. (2)'ye ait elemental analiz sonuçları

Elementel analiz (%)	C	H	N
Teorik	59,86	3.56	23.27
Deneysel	59.86	3.55	23.26

3.3.3. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) çinko (II) ftalosiyanın (3)

3-(1-metil-1 H- imidazol-2-tiyol) ftalonitril (1) (0.10 g, 0.42 mmol) ve susuz ZnCl₂ tuzu (0.022 g) , N₂ atmosferi altında silifli cam tüp içersinde N,N-dimetilamino etanol (DMAE) ile çözüldü. Sonra bu karışım üzerine, 8- diazobisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU) (2-3 damla) ilave edilip 150 °C de 8 saat boyunca karıştırılarak reaksiyona sokuldu. Yeşil -mavi renge sahip olan bu ürün oda sıcaklığına gelene kadar soğutulduktan sonra etanol-su karışımı ile çöktürüldü, sonra süzüldü ve birkaç kez sıcak metil alkol ile yıkandı. Son olarak, kurutulan ürün CHCl₃: MeOH (10/2) karışımı üzerinden silikajel maddesi kullanılarak kolon kromatografisi yapıldı. Saflaştırılan ürün DMSO içerisinde iyi çözünmektedir (Şekil 3.4.).

Verim:% 22 (0.022g)

EN>200 °C

MA:(C₄₈H₃₂N₁₆S₄ Zn) :1026.54 g/mol

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

Elementel analiz (%)	C	H	N
Teorik	56.16	3.14	21.83
Deneysel	56.15	3.14	21.82

3.3.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) galyum (III) klorür ftalosiyanın (4)

3-(1-metil-1 H- imidazol-2-tiyol) ftalonitril (1) (0.10 g, 0.42 mmol) susuz GaCl₃ tuzu (0.03 g) , N₂ atmosferi altında şilifli cam tüp içersinde N,N-dimetilamino etanol (DMAE) ile çözüldü. Sonra bu karışım üzerine, 8- diazobisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU) (2-3 damla) ilave edilip 150 °C de 8 saat boyunca karıştırılarak reaksiyona sokuldu. Yeşil -mavi renge sahip olan bu ürün oda sıcaklığına gelene kadar soğutulduktan sonra etanol-su karışımı ile çöktürüldü, sonra süzöldü ve birkaç kez sıcak metil alkol ile yıkandı. Son olarak, kurutulan ürün CHCl₃: MeOH (10/2) karışımı üzerinden silikajel maddesi kullanılarak kolon kromatografisi yapıldı. Saflaştırılan ürün DMSO içerisinde iyi çözünmektedir (Şekil 3.5.).

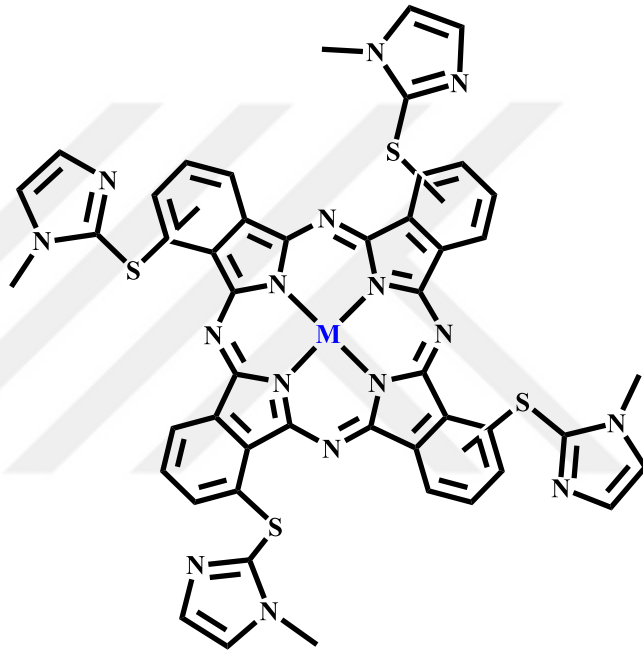
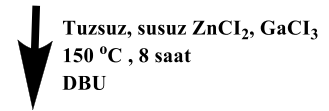
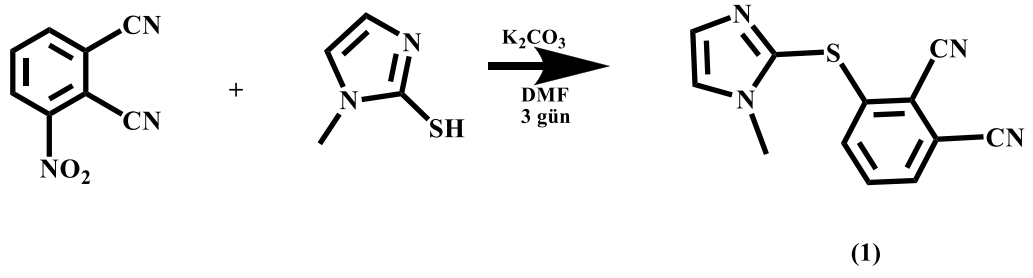
Verim: % 18 (0.020g)

E.N.>200 °C

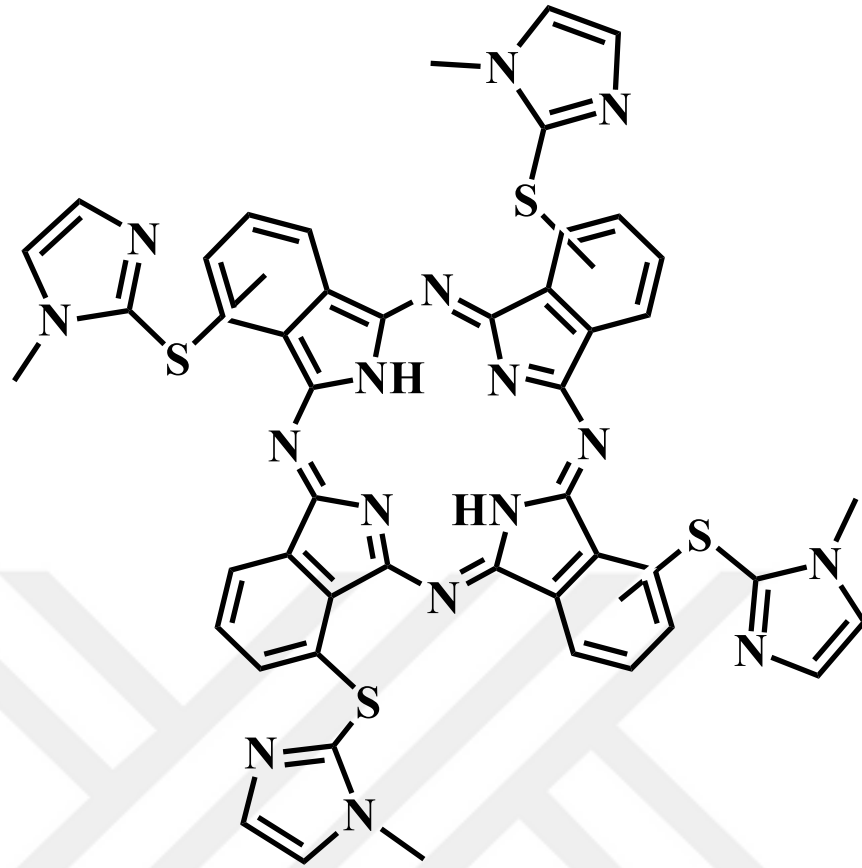
MA:(C₄₈H₃₂ClGa₁₆S₄): 1066.31g/mol

Tablo 3.4. (4)'e ait elemental analiz sonuçları

Elementel analiz (%)	C	H	N
Teorik	54.07	3.02	21.02
Deneyisel	54.06	3.02	21.01

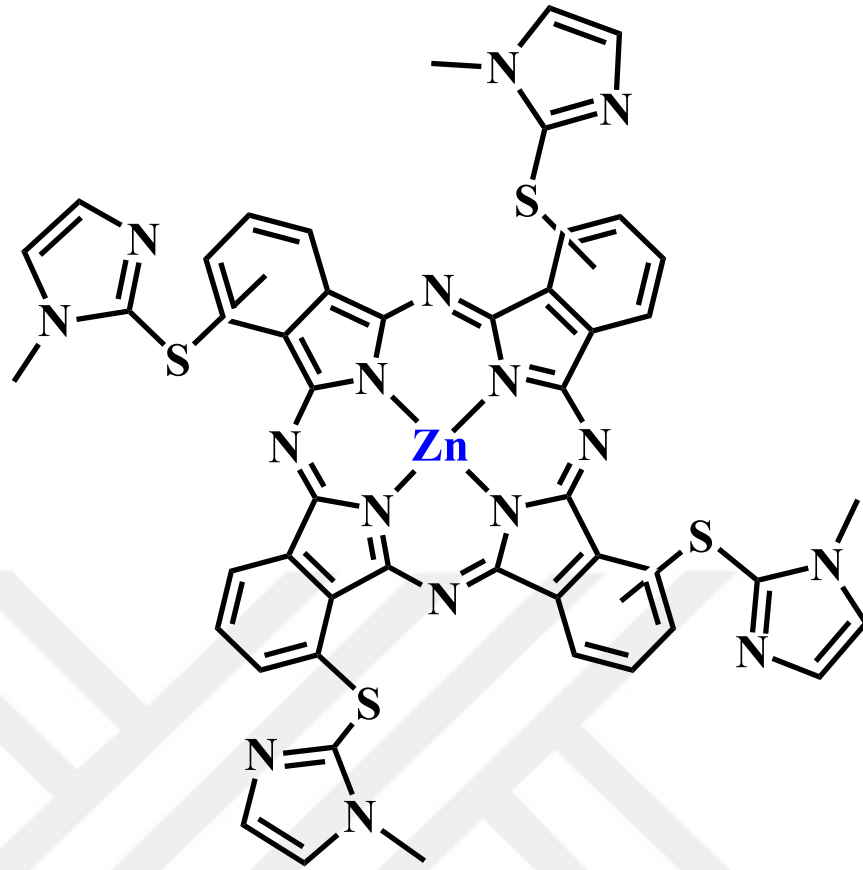


Şekil 3.2. Metalli- Metalsız ftalosiyeninlerin genel sentezi



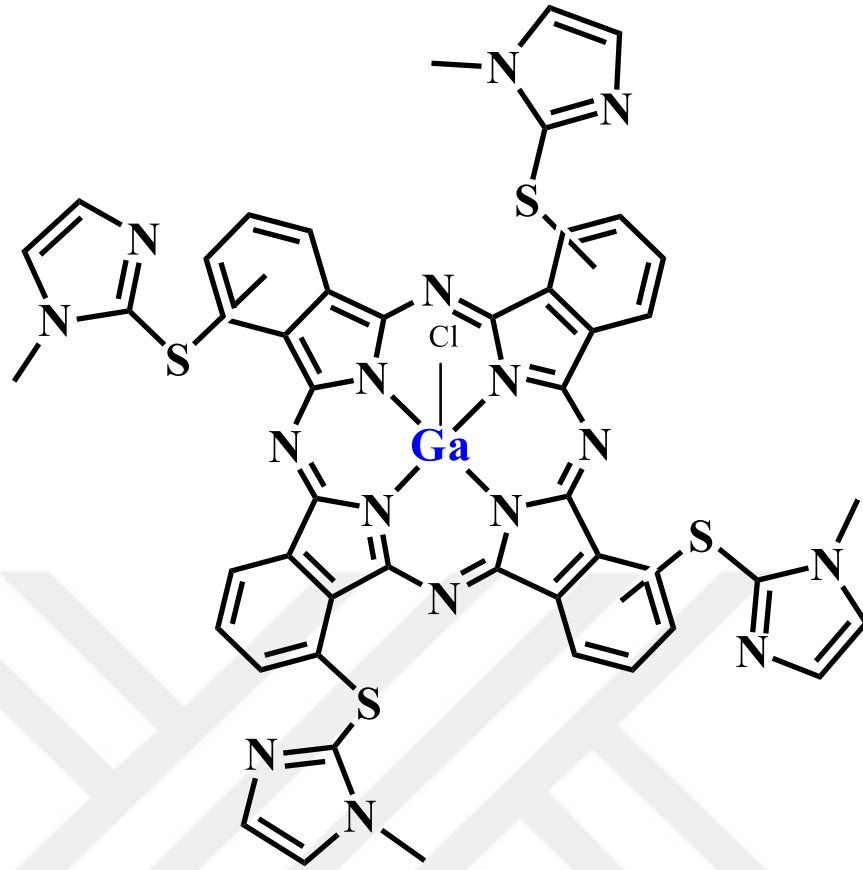
M: 2H (2)

Şekil 3.3. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) metallsız ftalosiyanın (2)



M: Zn (3)

Şekil 3.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) çinko(II) ftalosiyanın (3)



M: GaCl (4)

Şekil 3.5. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) galyum (III) klorür ftalosiyanın (4)

BÖLÜM 4. SONUÇLAR

Ftalosiyanimler (Pc) pek çok fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan fonksiyonel bileşiklerdir. Ftalosiyanimlerin termal ve kimyasal kararlılıkları, renklerindeki parlaklık, ışığa karşı duyarlı olması, yarı iletken gibi pek çok özelliklere sahip olması kullanım alanlarının geniş olmasını sağlamaktadır [3].

Bu çalışmada non periferale pozisyonlarda 1-metil-1H-imidazol-2-tiyol süstitüenti içeren yeni ftalosiyanimlerin (2-4) sentezleri ve karakterizasyonları yapıldı.

Ftalosiyanimler uygun metotlar ile saflaştırıldıktan sonra yapıları elementel analiz, UV-Vis, FT-IR ve MALDI-TOF-MS spektrumları ile aydınlatılmış olup, elde edilen sonuçlar beklenen yapılar ile uyumlu sonuçlar vermiştir. (1) nolu bileşiğin moleküler yapısı ve moleküller arası etkileşimleri, x-ışını kırınım ölçümlerinin sonuçları analiz edilerek açıklanmıştır.

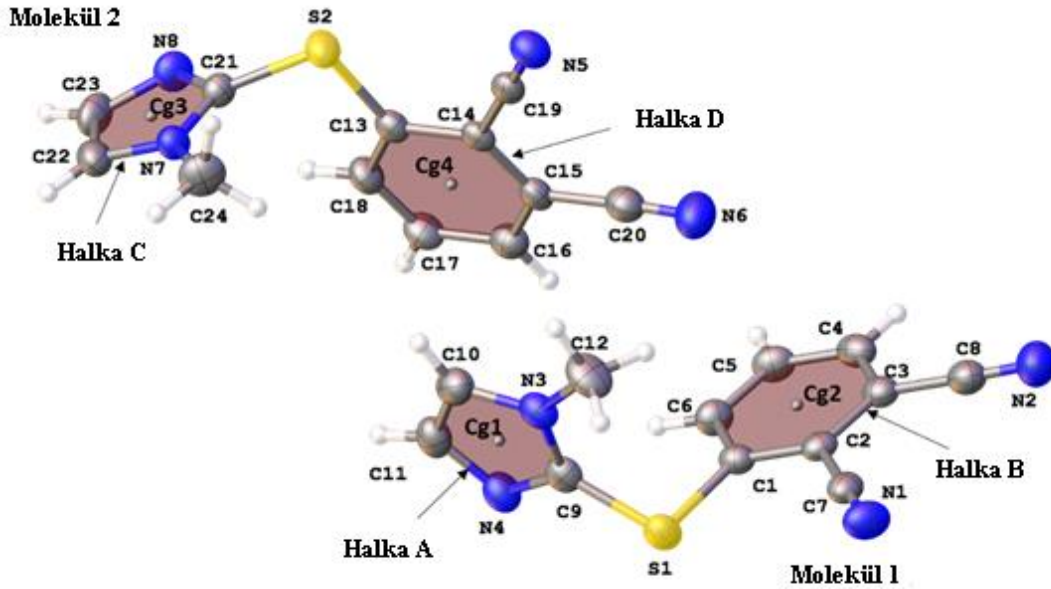
FT-IR spektrumunda, 3-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol)ftalonitril (1)'in 2230 cm^{-1} 'deki keskin $\text{-C}\equiv\text{N}$ grubuna ait titreşim bandı (2-4) ftalosiyanimlerin sentezlenmesiyle kayboldu. 3-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) ftalonitril (1)'in yapısındaki C-S-C gerilme bandı 1278 cm^{-1} çıkmıştır. (2-4) ftalosiyanimlerin FT-IR spektrumları ufak kaymalar haricinde benzer neticeler vermiştir. Tiyoeter gruplarına (C-S-C) ait karakteristik titreşimler $1271\text{-}1231\text{ cm}^{-1}$, aromatik gruplara ait titreşimler $3010\text{-}3022\text{ cm}^{-1}$ ve alifatik gruplara ait titreşimler $2820\text{-}2984\text{ cm}^{-1}$ olarak gözlemlenmiştir.

3-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) ftalonitril (1)' in $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları beklenen yapıyla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. $[\text{d}_6]\text{-DMSO}$ da alınan $^1\text{H-NMR}$ spekturumunda bu yapının aromatik protonları δ : 7.95, δ : 7.75 ve

δ : 7.08 ppm de sırasıyla dublet, triplet ve dublet pik olarak gözlemlendi. İmizadol grubun protonları δ : 7.56 ppm ve δ : 7.18 ppm gözlemlendi. İmizadol gruba bağlı CH_3 protonları δ : 3.66 ppm singlet pik olarak gözlemlendi. 3-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) ftalonitril (1)'in $[\text{d}_6]$ -DMSO da alınan ^{13}C -NMR' spekturumunda karbon sinyaller sırasıyla 143.60 ,135.00 ,133.25 ,132.60 ,132.40, 131.31, 127.05, 116.86,116.32, 114.44, 112.89, 34.21 ppm'de gözlemlendi (EK.2., EK 3).

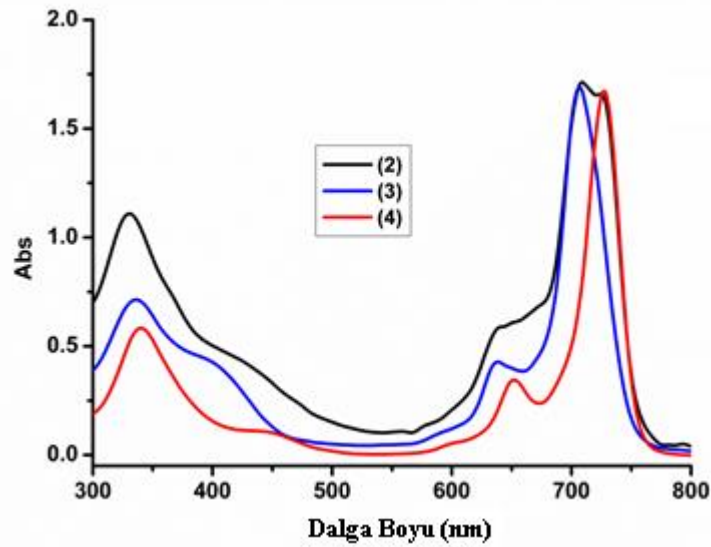
MALDI-TOF-MS (Dithranol) spektrumlarında 3-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol)ftalonitril (1) ve (2-4) ftalosiyanınlerin moleküler iyon pikleri (m/z) sırasıyla 240.873 $[\text{M}]^+$, 967.41 $[\text{M}+4\text{H}]^+$, 1030.41 $[\text{M}+4\text{H}]^+$, 1070.67 $[\text{M}+4\text{H}]^+$ olarak gözlemlenmiştir (EK 4).

3-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) ftalonitril (1)'in krisatal data toplanması Burker APEX II Quazar three circle diffaractometer adlı cihaz kullanılarak yapıldı. Analiz işlemi ($T = 173 \text{ K}$) $0.142 \times 0.172 \times 0.295 \text{ mm}$ boyutlardaki renksiz kristaller üzerinde gerçekleştirildi. XRD sonuçları 3-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) ftalonitril (1) 'in kristal sisteminin triklinik yapıda olduğunu gösterdi (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. 3-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) ftalonitril (1)'in kristal yapısı

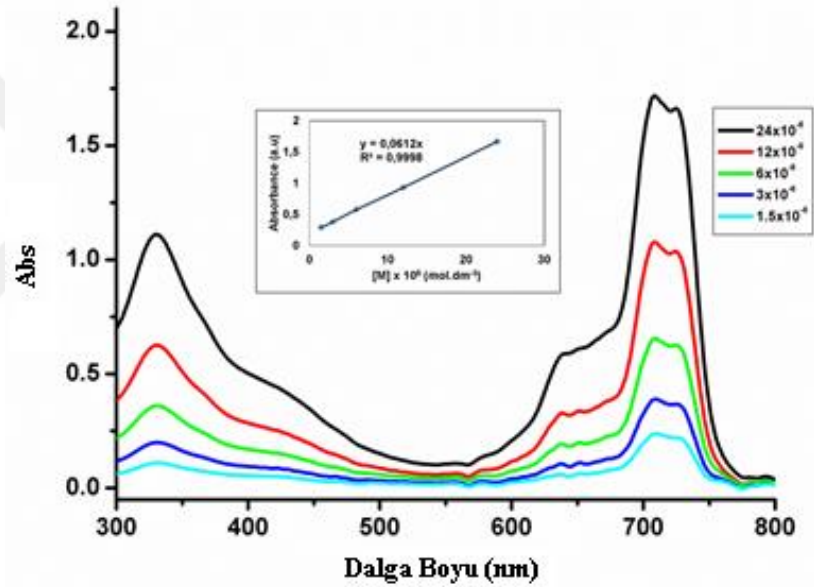
UV-Vis spektroskopisinde ftalosiyaninler, Q ve B bantları adı verilen oldukça karakteristik absorpsiyon pikleri verir. Q bantları, metaloftalosiyaninler için kabaca 600-700 nm’de tek bir pik olarak gözlenirken, metal içermeyen ftalosiyaninler ikiye bölünmüş olarak gözlenir ve diğer karakteristik absorpsiyon piki kabaca 300-350 nm’de gözlenen B bandı olarak adlandırılır [73]. Metalsiz ftalosiyanin (2) DMSO’da alınan UV-Vis spekturumunda Q bandı 708 (Q_x) ve 724 (Q_y)’ nm de ikili band verirken, metalli ftalosiyaninler (3,4) ’ ün DMSO’da alınan spekturumu sırasıyla 706 ve 727 nm’de Q bandı tek band olarak gözlemlenmiştir. (2-4) Ftalosiyaninlerin DMSO’da alınan UV-Vis spekturumunda B bandı absorpsiyonları sırasıyla 330 nm, 336 nm ve 339 nm’de gözlemlendi. (2-4) ftalosiyaninlerin DMSO da ($\sim 20 \times 10^{-6}$ M) konsantrasyonunda alınan UV-Vis spekturumları toplu bir şekilde (Şekil 4.2.) de verilmiştir.



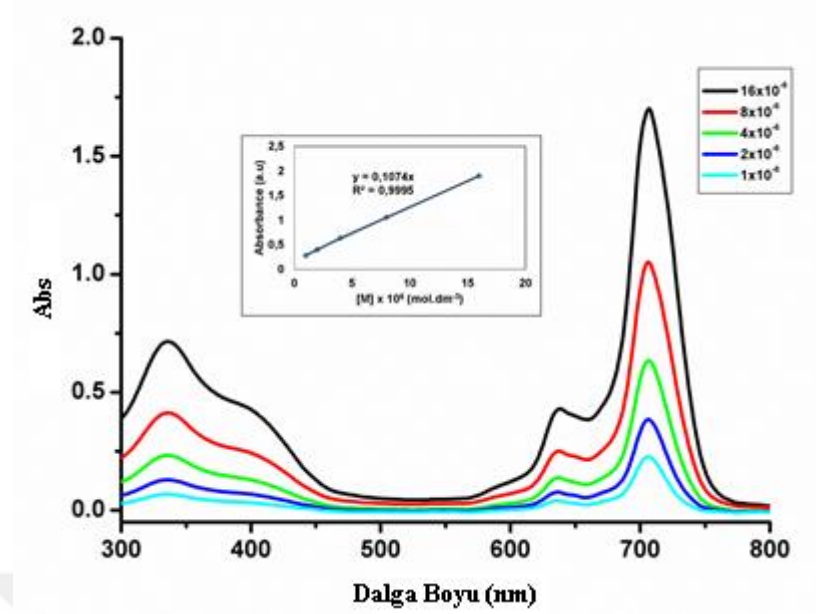
Şekil 4.2. (2-4) ftalosiyaninlerin DMSO daki UV-Vis spekturumları

Agregasyonda sübstitue grubun pozisyonu, ftalosiyaninlerin yapısı ve büyüklüğü çok etkilidir. Agregasyon durumunda ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri etkilenecek değişime uğrayabilir. Meydana gelen bu değişimler sonucunda renk, fotodinamik ve katalitik aktivite de etkilenir [74]. Moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı iki veya daha fazla ftalosiyanin halkasının yüz yüze (H) tipi ve yan yana (J tipi) istiflenmesi ile agregat meydana getirirler. Bunun sonucunda moleküller dimer ve poligomer türlerin karışımı şeklinde olabilirler.

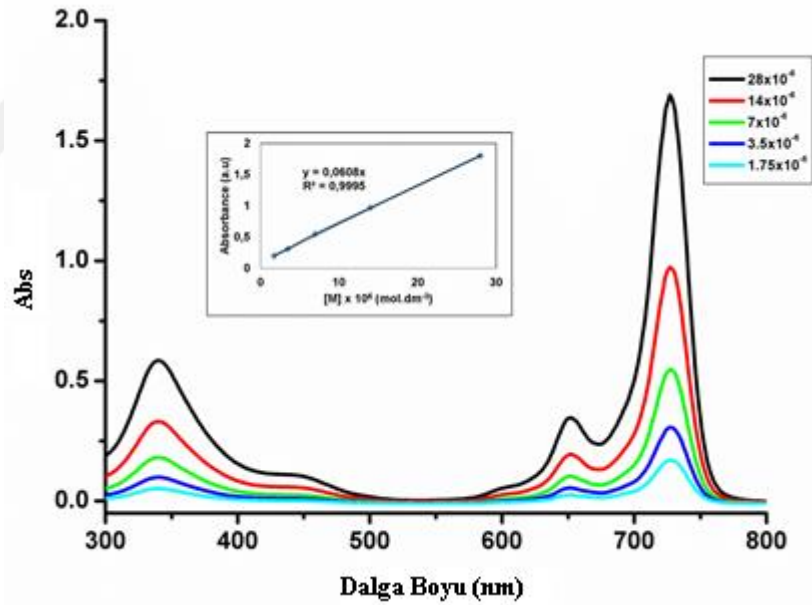
Bu çalışmada (2-4) ftalosiyenin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerinin agregasyon davranışları UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir. Absorpsiyon spektrumları (2) için Şekil 4.3. (24.0×10^{-6} - 1.50×10^{-6}) arasında değişen değerlerde ölçüldü. (3) için Şekil 4.4. (16.0×10^{-6} - 1.0×10^{-6}) konsantrasyon aralığı, (4) için Şekil 4.5. (28.0×10^{-6} - 1.75×10^{-6}) arasındaki konsantrasyon değerlerinde agregasyon olup olmadığını görmek için incelenmiştir. Konsantrasyon arttıkça Q bandı absorpsiyonun maksimum görünümü değişmiştir ve agregasyon gözlemlenmemiştir. Molar soğurum katsayısı sabit konsantrasyon aralığında momomerik davranış göstermiştir. Tüm ftalosiyenin molekülleri Lambert –Beer yasasına uygundur [75, 76].



Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonlarda DMSO içinde (2) ftalosiyenin' nin absorpsiyon spektrumu ve konsantrasyona karşı absorpsiyon grafiği.



Şekil 4.4. Farklı konsantrasyonlarda DMSO içinde (3) ftalosiyenin' nin absorpsiyon spektrumu ve konsantrasyona karşı absorpsiyon grafiği.



Şekil 4.5. Farklı konsantrasyonlarda DMSO içinde (4) ftalosiyenin 'nin absorpsiyon spektrumu ve konsantrasyona karşı absorpsiyon grafiği.

4.1. 3-(1-metil-1H- imidazol -2- Tiyol) Ftalonitril (1)

FT-IR (cm^{-1}); 3140 (w), 3067 (w) (Ar-CH), 2951, 2841 (C-H, CH_3), 2230 (CN), 1696 (C-N; C-C), 1572 (s), 1407, 1278 (C-S-C), 1121, 918, 845, 777, 682, 512.

^1H -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO) $\delta(\text{ppm})$: 7.95 (1H, d, orto CN), 7.75 (1H, t, meta Ar-S- ve CN), 7.08 (1H, d, orto Ar-S-), 7.56 (1H, dd, orto N-CH₃ H-imidazol), 7.18 (1H, dd, meta N-CH₃ H-imidazol), 3.66 (3H, s, CH₃-imidazol).

^{13}C -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO) $\delta(\text{ppm})$: 143.60, 135.00, 133.25, 132.60, 132.40, 131.31, 127.05, 116.86, 116.32, 114.44, 112.89, 34.21.

MALDI-TOF-MS, (Dithranol): m/z: 240.873 $[\text{M}]^+$.

(1) Maddesine ait IR spektrumu Ek 1 şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesinin DMSO- d_6 'da alınan ^1H -NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek 2 şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesinin DMSO- d_6 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek 3 şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesinin MALDI-TOF-MS spektrumu Ek 4 şeklinde gösterilmiştir.

4.2. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) metalsiz ftalosiyanın (2)

FT-IR (cm^{-1}): 3396 (N-H), 3103-3051 (Ar-CH), 2933, 2842 (C-H, CH₃), 1698 (C-C), 1566, 1448 (C-CH), 1271 (C-S-C), 1119, 1020, 876, 738, 679, 587.

MALDI-TOF-MS, (Dithranol): 967.41 m/z: $[\text{M}+4\text{H}]^+$.

(2) Maddesine ait IR spektrumu Ek 5 şeklinde gösterilmiştir.

(2) Maddesine ait MALDI-TOF-MS spektrumu Ek 6 şeklinde gösterilmiştir.

4.3. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) çinko (II) ftalosiyanın (3)

FT-IR (cm^{-1}): : 3110-3058 (Ar-CH), 2926, 2854 (C-H, CH₃), 1629 (C-C), 1566, 1454 (C-CH), 1317, 1231 (C-S-C), 1093, 883, 738, 686, 554.

MALDI-TOF-MS, (Dithranol): m/z: 1030.41 [M+4H]⁺.

(3) Maddesine ait IR spektrumu Ek 7 şeklinde gösterilmiştir.

(3) Maddesine ait MALDI-TOF-MS spektrumu Ek 8 şeklinde gösterilmiştir.

**4.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(1-metil-1H-imidazol-2-tiyol) galyum (III)
klorür ftalosiyanın (4)**

FT-IR(cm⁻¹) : 3110-3022 (Ar-CH), 2940, 2847 (C-H, CH₃), 1695 (C-C), 1566, 1487 (C-CH), 1323, 1231 (C-S-C), 1099, 896, 732, 587.

MALDI-TOF-MS, (Dithranol): m/z: 1070.67 [M+4H]⁺.

(4) Maddesine ait IR spektrumu Ek 9 şeklinde gösterilmiştir.

(4) Maddesine ait MALDI-TOF-MS spektrumu Ek 10 şeklinde gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E, Thomas, A.L. (ICI),. Scottish Dyes, United Kingdom Patent, No: GB322169, 1929.
- [2] Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., Phthalocyanines Properties, Applications, Vols 1– 4, VCH, Weinheim, 1996.
- [3] Stuzhin, P. A., Khelevina, O. G., Azaporphirins: Stucture of the reaction centre and reactions of complex formation, *Coor. Chem. Rev.*, 147:41-86, 1996.
- [4] Bağdır, B., Yeni Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [5] Ağırtaş M.S., Güngördü, Solğun D., Özdemir, S., İzgi M.S., Synthesis of Tetra 3,4-dimethoxyphenethoxy Peripheral Substituted Metallophthalocyanines and Investigation of Some Properties, *Chemistry Select*, 3, 3523 – 3528, 2018.
- [6] Alici, E. H., Günsel , A., Akin, M., Bilgiçli, A.T., Arabaci, G., Yaraşır, M.N., Synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial properties of non-peripherally and peripherally tetra-substituted phthalocyanines, 1-13, 2018.
- [7] Mehraban, N., Phillip, R., Musich, Freeman, H.S., Synthesis, Encapsulation of a New Zinc Phthalocyanine Photosensitizer into Polymeric Nanoparticles to Enhance Cell Uptake and Phototoxicity, *Appl. Sci.*, 9, 401; doi: 10.3390/app 903040, 2019.
- [8] Ebrahimzadeh, M.A., Nabavi, M.S., Nabavi, F.S., Eslami, S., Antioxidant, free radical scavenging activities of Culinary-Medicinal mushrooms, golden chanterelle *Cantharellus cibarius* and Angel's Wings *Pleurotus porrigens*, *Int. J. Med. Mushrooms* 12 265–272, 2010.
- [9] Mgidlana ,S., Oluwole, D.O., Nyokong,T., Fabrication of efficient nonlinear optical absorber using Zn phthalocyanine-semiconductor quantum dots conjugates, *Polyhedron* 159 102-115, 2019.
- [10] Erdoğan, A., Nyokong ,T., Synthesis of zinc phthalocyanine derivatives with improved photophysicochemical properties in aqueous media, *Journal of Molecular Structure* 977 26-38, 2010.

- [11] Çakır V., Göksel, M., Durmuş M., Biyiklioglu, Z., Synthesis, photophysicochemical properties of novel water soluble phthalocyanines, *Dyes and Pigments* 125 414-425, 2016.
- [12] Günsel, A., Güzel, E., Bilgiçli, A.T., Şişman, I., Yarasir, M.N., Synthesis of non-peripheral thioanisole-substituted phthalocyanines: Photophysical, electrochemical, photovoltaic, sensing properties, *Journal of Photochemistry, Photobiology A: Chemistry* 348 57-67, 2017.
- [13] Hepokur, C., Günsel, A., Yaraşır, M.N., Bilgiçli, A.T., Tüzün, B., Tüzün, G., Yaylim, İ., Novel type ketone-substituted metallophthalocyanines: synthesis, spectral, structural, computational, anticancer studies, *RSC Adv.*, 56296, 2017.
- [14] Constable, E.C., *Metals, Ligand Reactivity*, Ellis Horwood Limited, England, 1990.
- [15] Linstead R.P.J., Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matter, *Journal of the Chemical Society*, 1016-1017, 1934.
- [16] Robertson M.J., An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, platinum compounds, *Journal of the Chemical Society*, 615-621, 1935.
- [17] Berthold, H., Synthesis of a Phthalocyanine Scaffold as a Core of Highly Glycosylated Dendritic Structures, a Novel Fluorenyl Spiro-Annulated Phthalocyanine, Doctoral Thesis, University of Hamburg, Faculty of Mathematics, Informatics, Natural Sciences, Hamburg, 2008.
- [18] Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E and Thomas, A.L. (ICI), *Scottish Dyes*, United Kingdom Patent, No: GB322169, 1929.
- [19] Lapok, L., Synthesis, Photocatalytic Properties of New Water-Soluble Phthalocyanines, Related Compounds, Doctoral Thesis, Der Universität Bremen, Des Fachbereichs 2 (Biologie/Chemie), Bremen, 2006.
- [20] Sessler, J.L. ve Tomat, E.. Transition Metal Complexes of Expanded Porphyrins, *Acc Chem. Res.*, 40(5), 371-379, 2007.
- [21] Robertson, J. M., “An X-Ray Study of the Structure of the Phtalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper, Platinum Complexes”, *J. Chem. Soc.*, 615-621, 1935.
- [22] Yazıcı, A., Yılmaz, E., Geranioksi Sübstitüentli Mononükleer Metalli Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(2), 71-78, 2013.
- [23] Yazıcı, A. ve Avcı, A., Oktakis-[4-(1,2,4-triazol-1-il)fenoksi] Sübstitüe Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(1), 28-37, 2013.

- [24] Chernonosov, A. A., Ermilov, E. A., Röder, B., Solovyova, L. I. & Fedorova, O. S., (2014). Effect of Some Substituents Increasing the Solubility of Zn(II) and Al(III) Phthalocyanines on Their Photophysical Properties, Bioinorganic Chemistry , Applications, 2014.
- [25] McKeown. N.B., Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure, Function, Camb, 1998.
- [26] Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M.B. ,Bekaroğlu, O. Synthesis of New Metal-Free, Metal-Containing Phthalocyanines with Tertiary or Quaternary Aminoethyl Substituents. Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly, 132(7): 813-819. ridge University Press, Cambridge, 2001.
- [27] Mikhaleiko, S., Solov'eva, L., Ivanova, T. ve Luk'yanets, E. ,Phthalocyanines, Related Compounds. Part 26. Ureido-Substituted Phthalocyanines. Chemischer Informationsdienst, 17(10), 1986.
- [28] Iwatsu, F., Kobayashi, T. ve Uyeda, N., Solvent effects on crystal growth, transformation of zinc phthalocyanine. The Journal of Physical Chemistry, 84(24): 3223-3230, 1980.
- [29] Barrett, P., Dent, C., Linstead, R., 382. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives. Journal of the Chemical Society (Resumed): 1719-1736, 1936.
- [30] Salan, Ü., Altındal, A., Bulut, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis ,characterization of a new trans-2, 2'-azoquinoxaline bridged bisphthalocyanine. Tetrahedron letters, 46(36): 6057-6061, 2005.
- [31] Hanack, M., Sastre, A., Torres, T., Synthesis of novel unsymmetrical monoaminated phthalocyanines, Permagon, 0040-4039(95)01781-X, 8501-8504, 1995.
- [32] Marks, T.J., Stojakovic, D.R., Large metal ion-centered template reactions. Chemical, spectral studies of the, superphthalocyanine, dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolinato) uranium (VI) , its derivatives. Journal of the American Chemical Society, 100(6): 1695-1705, 1978.
- [33] Moser, F.H.; Thomas, A.L.: The Phthalocyanines, Manufacture, Applications, CRC. Vol.II, Boca Raton: Florida, 1983.
- [34] Amar, N.M., Gould, R.D., Saleh, A.M.: Structural, Electrical Properties of The Alpha-Form of Metal Free Phthalocyanine Semiconducting Thin Films., Current App. Phy., 2, 455-460, 2002.
- [35] Ukei, K., Lead phthalocyanine. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography , Crystal Chemistry, 29(10): 2290-2292, 1973.

- [36] Miller, J.S. and Epstein, A.J.: Molecular, Polimeric magnets., Chem. And Industry, 49-53, 1996.
- [37] Sheng, N., Pei-Hua, Zhu., Chang-Oin, Ma., Jian-zhuang, Jiang. “The synthesis, spectroscopy, electrochemistry, 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, 2009.
- [38] Ceylan, T., Altındal, A., Erbil, M. K., Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization, conduction and Gas Sensing Properties of Novel Multinuclear Metallo Phthalocyanines (Zn, Co) with Alkylthio Substituents, Polyhedron, 25 : 737– 746, 2006.
- [39] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications. VCH, Weinheim, Germany, 21-67, 1989.
- [40] Bayrak, R., Periferel Çevresinde Farklı Triazol Grupları Taşıyan Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2013.
- [41] Mikhalenko, S. A., Barknova, S. V., Lebedev, O.L. ve Luk’yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compounds IX. Synthesis and Electronic Absorption Spectra of Tetra-t-butylphthalocyanines, Zhurnal Obshchei Khimii, 41:2735-2739, 1971.
- [42] Kroenke, W.J., Kenney, M.E., The Infrared Spectra of Some Tin and Lead Phthalocyanines, Inorg. Chem., 3(5), 696-698, 1964.
- [43] Tau, P., Nyokong, T., Synthesis, Electrochemical, Photophysical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium(IV) Complexes Tetrasubstituted at the Alpha and Beta Positions with Arylthio Groups, Dalton Trans., 37 4482–4490, 2006.
- [44] Acar, İ., Kantekin, H., Bıyıklıoğlu, Z., The Synthesis, Using Microwave Irradiation and Characterization of Novel Metal-Free, Metallophthalocyanines, J. Organomet. Chem., 695 151–15, 2010.
- [45] Öztürk, E., İzotiyosiyanat Grubu İçeren Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 38-103, 2019.
- [46] Marks, T.J., Stojakovic, D.R., Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical, Spectral Studies of the “Superphthalocyanine” Dioxocyclopentakis (1- iminoisoindolinato) Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100, 1695-1705, 1978.
- [47] Brewis, M., Clarkson, Humberstone G.J., P., Makhseed, S., Mckeown, N.B., The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols, Chem. Eur. J., 4, 1633, 1998.

- [48] Mckeown, N.B., Chambrier ,I. , Cook ,M.J.,. Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl-, 1,4,8,11,15,18-hexaalkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1, 1169,1990.
- [49] Sesalan F. U., Okur, A.İ. Synthesis, Characterization of Novel Phthalocyanines with four 17-Membered Diazadithiamonooxa Macrocycles, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal- Organic Chemistry, 29, 1525,1999.
- [50] Hanack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M., Subramanian, L. R., Separation of structural isomers of tetra-tert-butyl-phthalocyaninatonicel(II), J. Chem. Soc., Chem., Commun., 1993, 58,1993.
- [51] Linstead, R.P., Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring Matters, Journal of the American Chemical Society, 1016,1934.
- [52] Ford, W.E., Rodgers, M.A.J., Schechtman, L.A., Sounik, J.R., Rihter, B.D., Kenny, M.E., Synthesis and photochemical properties of aluminum, gallium and tin naphthalocyanines, Inorg. Chem., 31(16), 3371-3377, 1992.
- [53] Durmuş, M., Yeni tip non-periferel alkoksi sübstütüe ftalosiyenin türevlerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2004.
- [54] Hanack, M., Metz, J. und Pawlowski, G., Lösliche trans-di-1-alkinylund polytrans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metall-IVB-Derivate, Chem. Ber., 115, 2836,1982.
- [55] Hanack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M., Subramanian, L.R., Separation of structural isomers of tetra-tert-butyl-phthalocyaninatonicel(II), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 58,1993.
- [56] Marcuccio, S.M., Greenberg, S., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C., Tomer, K.B., Binuclear phthalocyanines covalently linked through two, four-atom bridges, Can. J. Chem., 63, 3057-3069, 1985.
- [57] Lehn, J.M., Rees, C.W., Molecular Semiconductors, Springer, Berlin, 1985.
- [58] Shirk JS, Pong RGS, Flom SR, Heckmann H, Hanack M. Effect of Phthalocyanines J. Phys. Chem. A, 104,1438–1449, 2000.
- [59] Soares, A. R. M.; Tome, J. P. C.; Neves, M. G. P. M. S.; Tome, A. C.; Cavaleiro, J. A. S., Torres, T., Synthesis of water-soluble phthalocyanines bearing four or eight d-galactose units. Carbohydr. Res. 344, 507-510.2009.
- [60] Iqbal, Z.; Hanack, M., Ziegler, T., Tetrahedron Lett., Synthesis of an octasubstitued galactose zinc phtalocyanine. 50, 873-875, 2009.
- [61] McKeown, N.B., Phthalocyanine Materials,Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Pres.Cambridge, 1998.

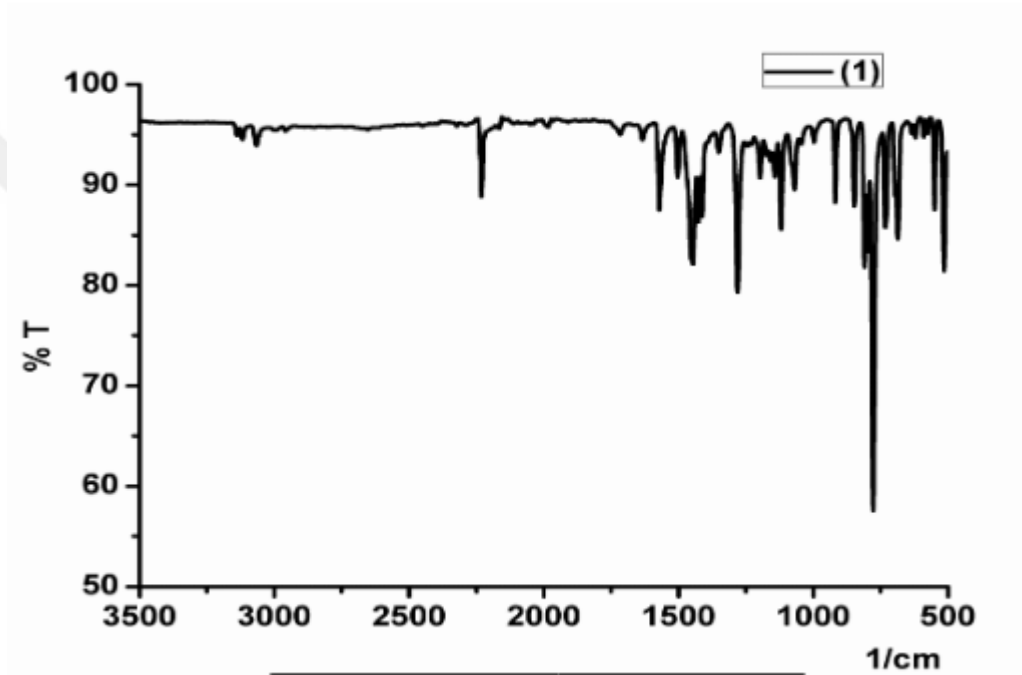
- [62] Hesse, K., Schlettwein, D., Spectroelectrochemical investigations on the reduction of thin films of exadecafluorophthalocyaninatozinc (F16PcZn), *Journal of Electroanalytical Chemistry* 476,148-158, 1999.
- [63] Roberts, G.G., *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, 1990.
- [64] Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P., Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5245-5247, 1982.
- [65] Maiman, T.H., Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, 187, 493-494, 1960.
- [66] Manaka, T., Iwato, M., Electrical properties of unsubstituted fluorine-substituted phthalocyanine interface investigated by Kelvin probe method, *Thin Solid Films*, 438-439, 157, 161, 2003.
- [67] Boden, N., Bushby, R. J., Clements, J., Movaghar, B., Device applications of charge transport in discotic liquid crystals, *Journal of Materials Chemistry*, 9, 2081-2086, 1999.
- [68] Thomas, A.L., *Phthalocyanine Research, Applications*, CRC, Boca Raton, Florida, 1990.
- [69] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphthalocyanines, *Inorg. Chem.*, 27, 1287-1291, 1988.
- [70] 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, 2006.
- [71] Bonnett, R., Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews*, 24(1): 19-33, 1995.
- [72] Phillips, D., Chemical mechanisms in photodynamic therapy with phthalocyanines. *Science and Technology Letters*, 1997.
- [73] Bilgiçli, A.T., Tekin, Y., Alici, E.H., Yaraşır M.N., Arabacı, G., Kandaz M., α - or β -Substituted functional phthalocyanines bearing thiophen-3-ylmethanol substituents: synthesis, characterization, aggregation behavior, antioxidant activity, *Journal of Coordination Chemistry*, 68(22), 4102-4116, 2015.
- [74] Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Patnos, G.D., Torres, T. ve Guldi, D.M., Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative, *Tetrahedron*, 62, 2123-2131, 2006.

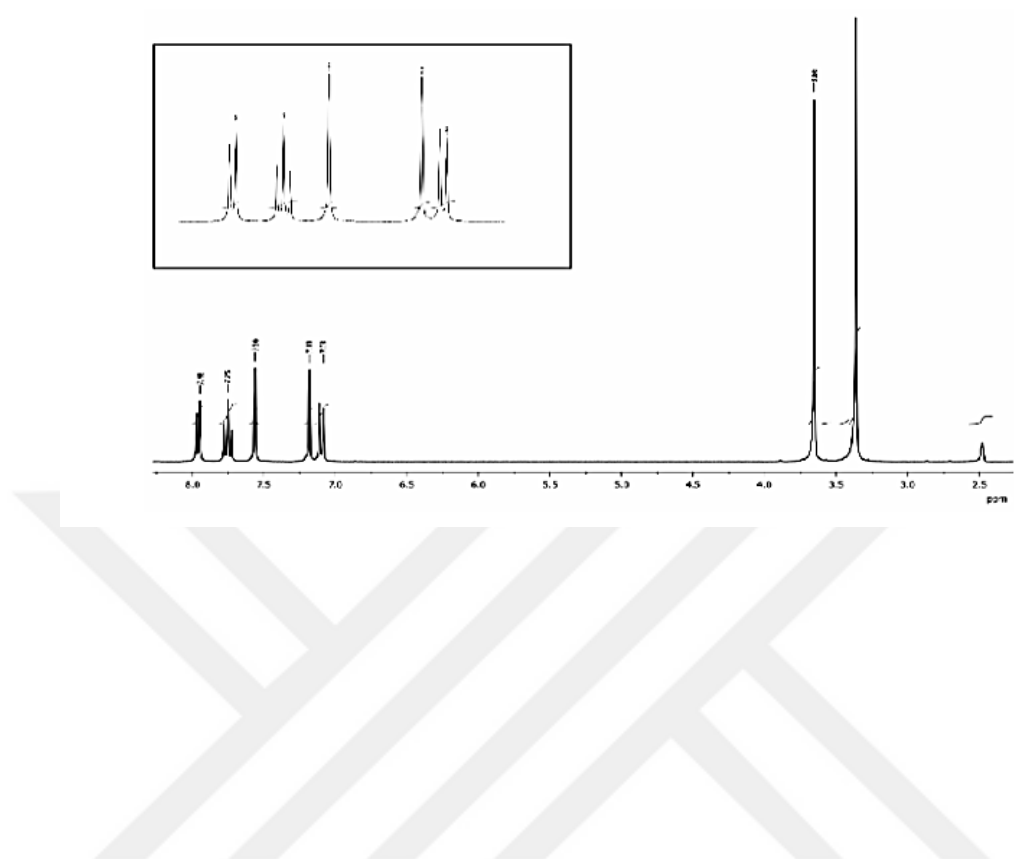
- [75] Biyiklioglu Z., Durmus M., Kantekin H., Tetra-2-[2-(dimethylamino)ethoxy]ethoxy substituted zinc phthalocyanines, their quaternized analogues: Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties, J. Photochem. Photobio. A chem., 222(1),87-96, 2011.
- [76] Ng, C.H., Li, X., Ng, D.K.P., Synthesis, photophysical properties of nonaggregatedphthalocyanines bearing dendritic substituents, Macromolecules 32, (1999) 5292-5298, 1999.

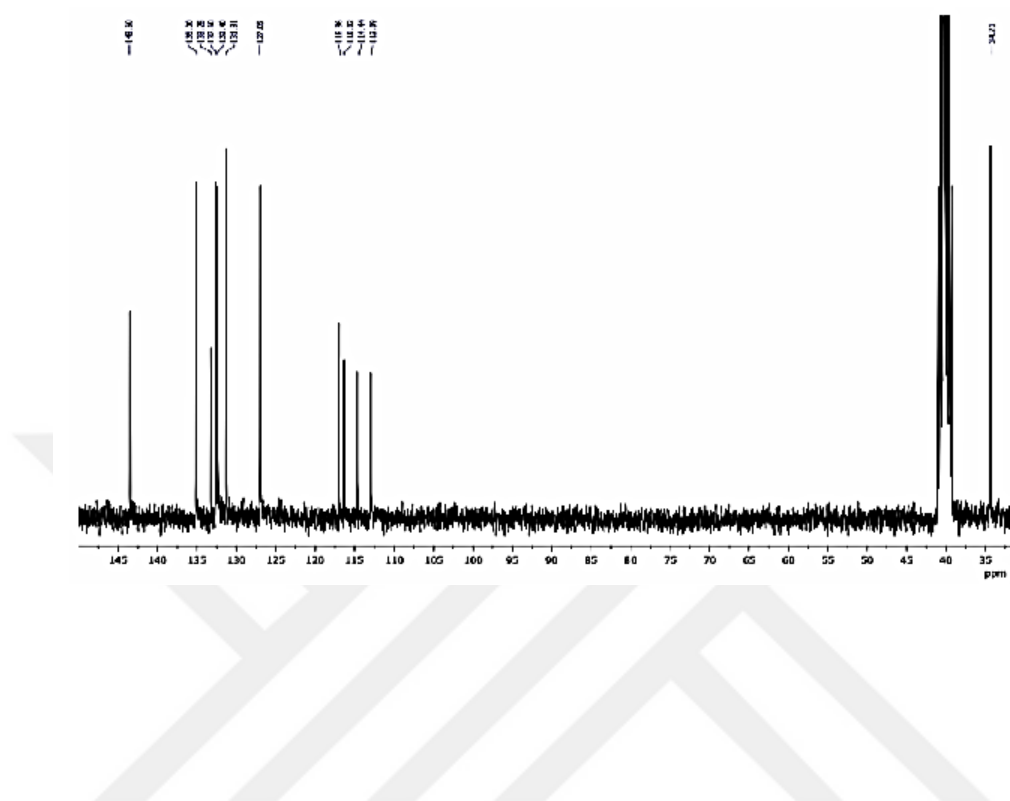


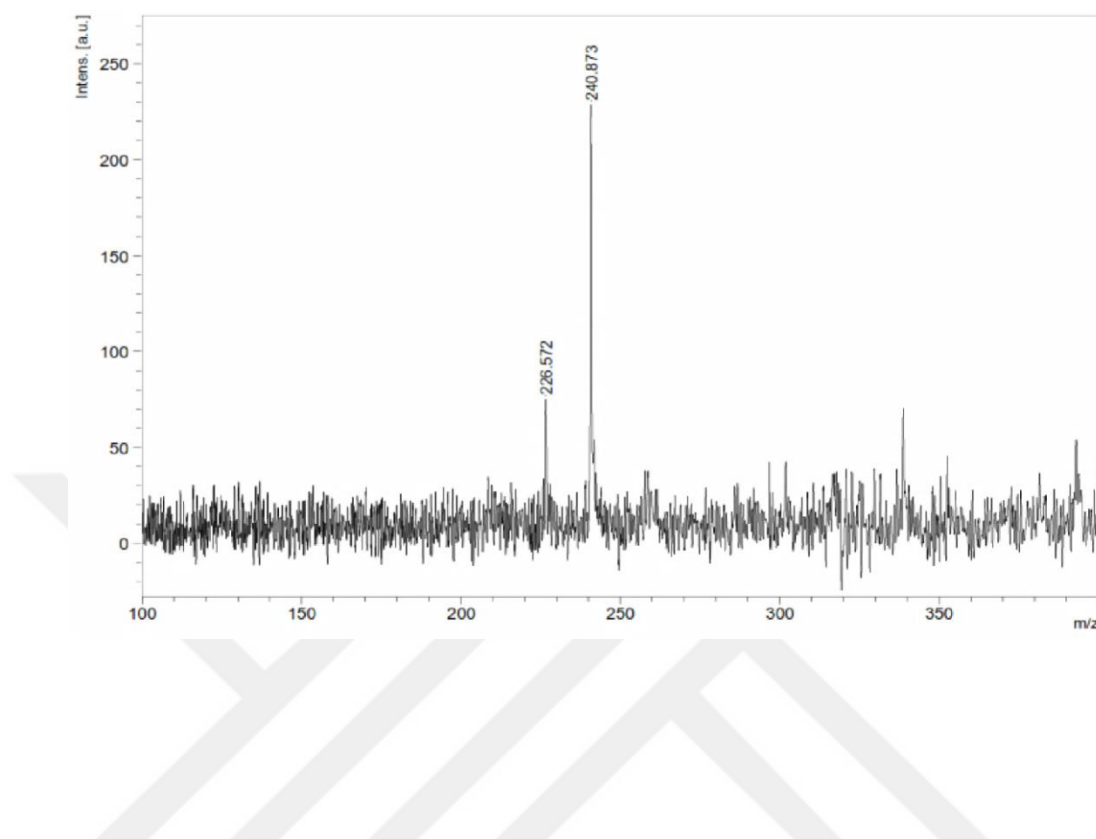
EKLER

EK 1: (1) Maddesine ait IR spektrumu

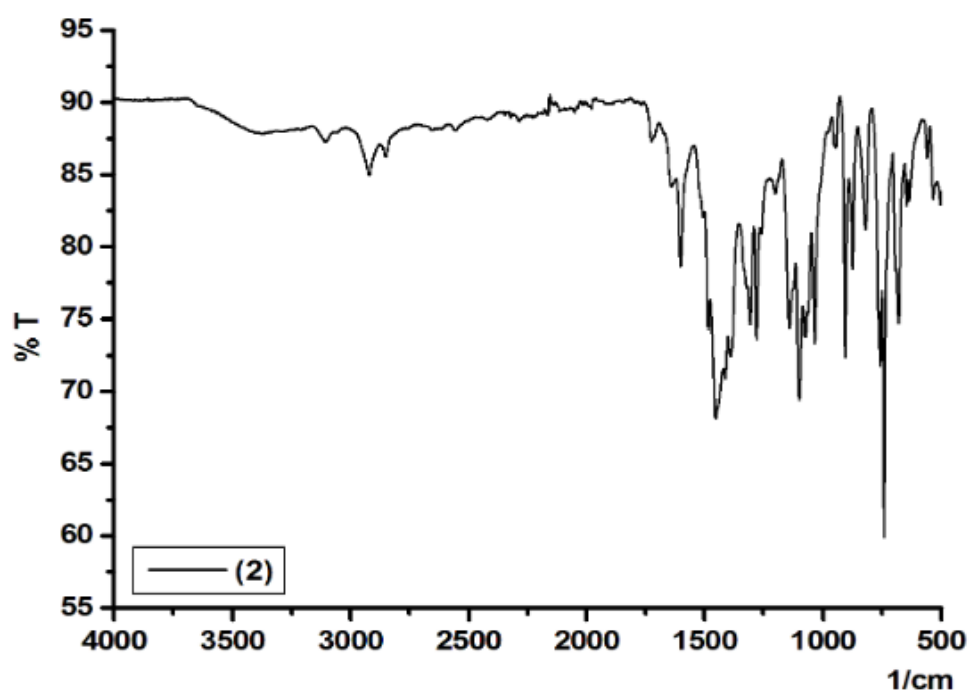


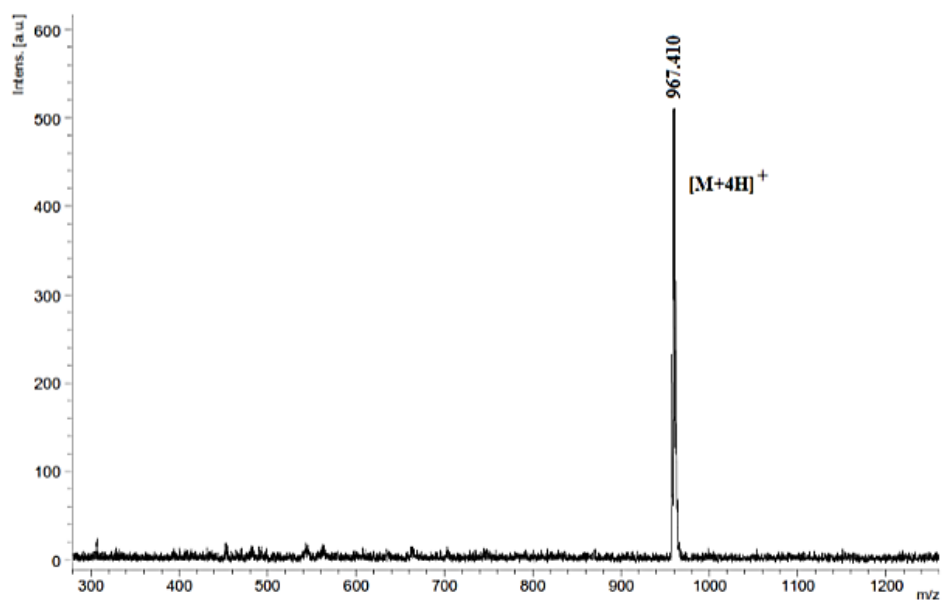
EK 2: (1) Maddesinin ^1H -NMR spektrumu

EK 3: (1) Maddesinin ^{13}C -NMR spektrumu

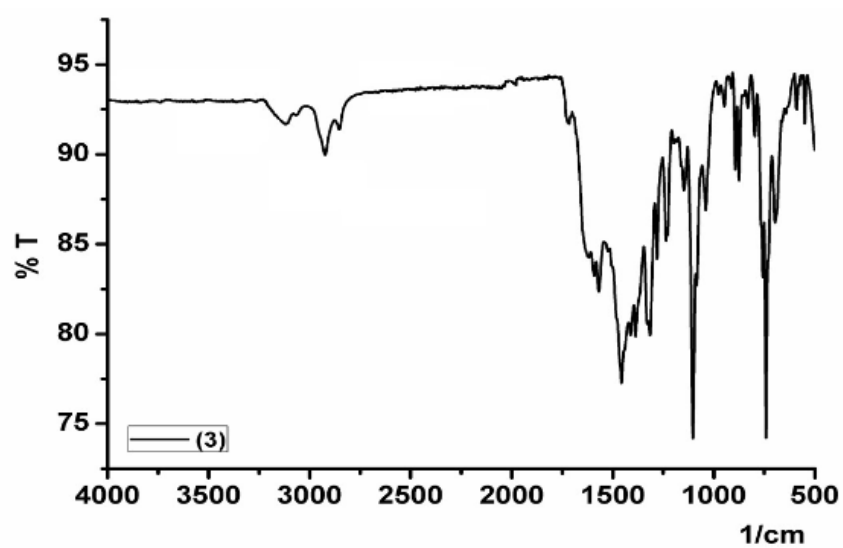
EK 4: (1) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu

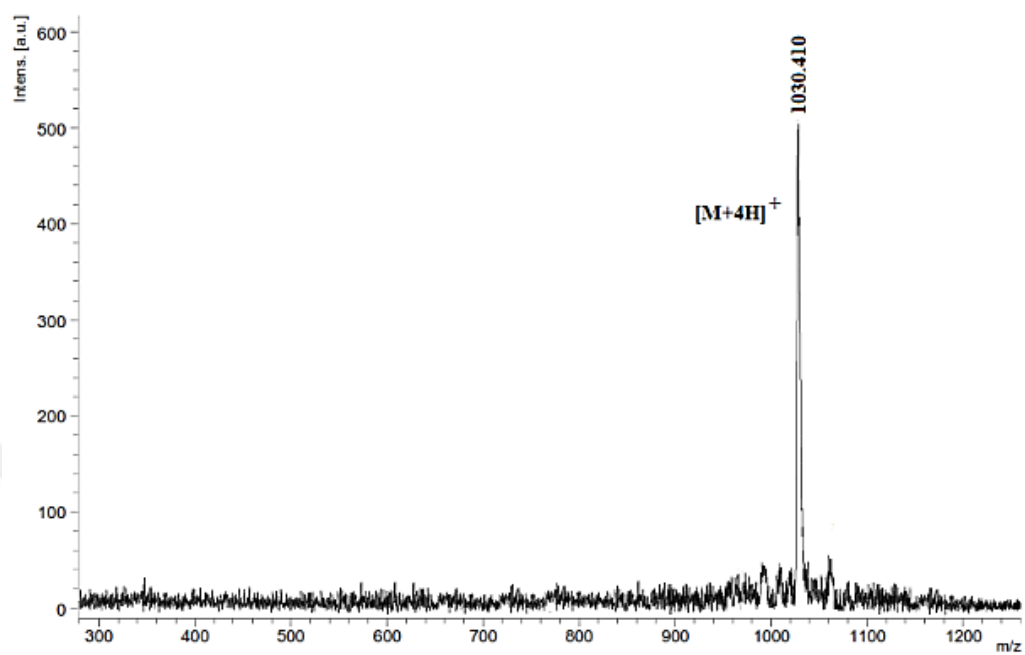
EK 5: (2) Maddesine ait IR spektrumu



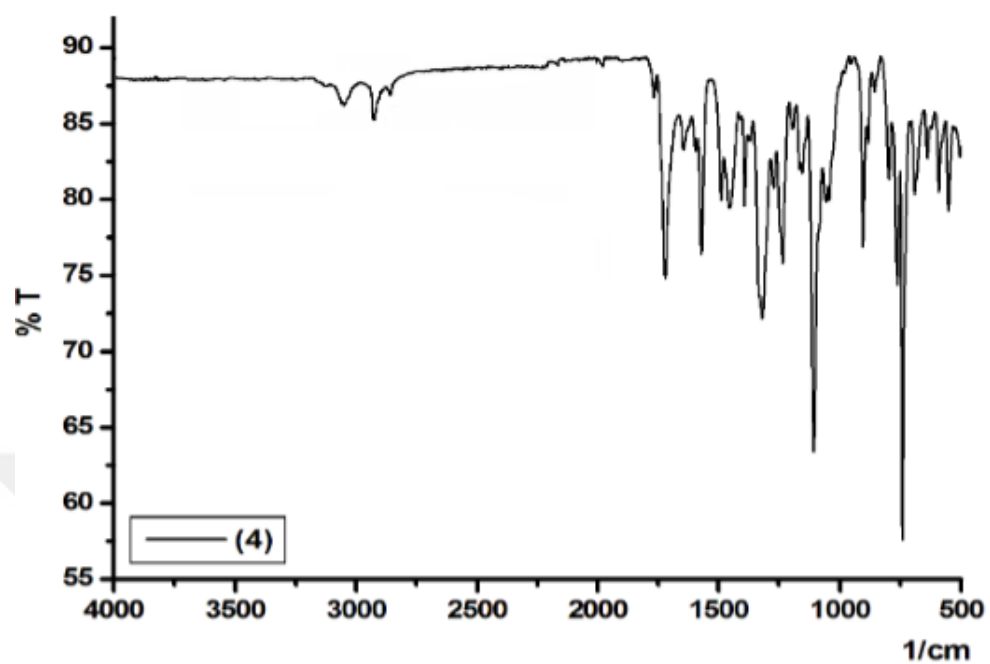
EK 6: (2) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu

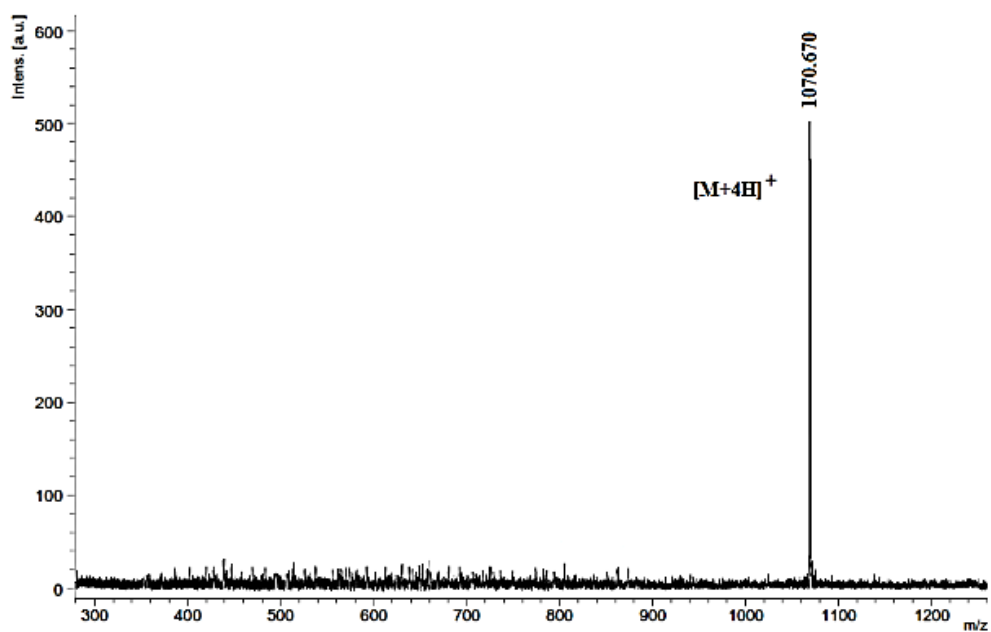
EK 7: (3) Madesine ait FT-IR spektrumu



EK 8: (3) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu

EK 9: (4) Maddesine ait IR spektrumu



EK 10: (4) Maddesine ait MASS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : FATMA KALKAN

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Anorganik Kimya	2021
Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü	2015
Lise	Adapazarı Atatürk Lisesi	2007

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2019-Halen	Cumhuriyet Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni
2018-2019	Mehmet Akif Ersoy M. ve T. Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni
2017-2018	Hendek Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

1.Günsel A, Kalkan F, Atmaca GY. et al. Synthesis of water-soluble phthalocyanines containing 1-methyl-1H-imidazole-2- thiol:Investigation of DNA nuclease, α -glucosidase inhibitory,and photo-physicochemical properties.Appl Organomet Chem.2021;35:e6202.

HOBİLER

Kitap okuma, Fotoğrafçılık, Okçuluk.