

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİNOLİN SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN SENTEZİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TANJU KAYA

KASIM 2021

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİNOLİN SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN SENTEZİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tanju KAYA

DANIŞMAN: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL

ZONGULDAK

Kasım 2021

KABUL:

Tanju KAYA tarafından hazırlanan “Kinolin Sübstitüe Ftalosiyanın Sentezi ve Optik Özellikleri” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 23/11/2021

Danışman: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL
Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Üye: Prof. Dr. Burak ÇOBAN
Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Üye: Dr. Öğr. Üyesi İsmail YILMAZ
Karabük Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./....../20....

Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Tanju KAYA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KINOLİN SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN SENTEZİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

Tanju KAYA

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL

Kasım 2021, 53 sayfa

Ftalosiyanınların (Pcs) koordinasyon kimyasında en önemli ve ilgi gören bileşikler sınıfında yer almalarının sebebi, sahip oldukları yaygın kullanım alanlarıdır. Yakıt pilleri, lazer teknolojisi, sıvı kristal, optik veri depolama, fotodinamik terapi (PDT) ve elektrofotografi gibi birçok uygulama alanına sahiptirler.

Kinolin molekülü sahip olduğu geniş π -elektronik yapısı ve halkasındaki N atomundan dolayı oldukça ilgi çekici kimyasal ve elektronik özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı biyolojik araştırmalarda ve malzeme bilimi alanında oldukça sık kullanılmaktadır. Kinolin-sübstitüe ftalosiyanınler lüminesans özellikler de göstermektedir.

ÖZET (devam ediyor)

Bu çalışmada, 4-nitroftalonitril ile 8-hidroksikinolinin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda 4-(8-oksokinolin)ftalonitril (**1**) sentezi yapılmıştır. CoCl_2 (**2**), ZnCl_2 (**3**) ve CuCl_2 (**4**) metal tuzları varlığında halka kapanması sonucu toplam dört adet 8-hidroksikinolin halkası içeren metaloftalosiyeninler sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kinolin, Ftalonitril, Ftalosiyenin.

Bilim Kodu: 405.01.00



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF QUINOLINE SUBSTITUTED PHTHALOCYANINE

Tanju KAYA

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Abdurrahman SENGUL

November 2021, 53 pages

Phthalocyanines (Pcs) are the most interesting and important compounds studied in coordination chemistry due to their ongoing widespread use today. They are used in many fields such as fuel cells, laser technology, liquid crystal, optical data storage, photodynamic therapy (PDT) and electrophotography.

The quinoline molecule shows very interesting chemical and electronic properties due to its large π -electronic structure and the presence of N atom in the ring system. Owing to these properties, it has been widely investigated in the biological studies and material science. Quinoline-substituted Pcs also show luminescence properties.

ABSTRACT (continued)

In the present study, the phthalonitrile, 4-(8-oxoquinoline)phthalonitrile was synthesized from the reaction of 4-nitrophthalonitrile with 8-hydroxyquinoline. The corresponding four new metallophthalocyanines containing 8-hydroxyquinoline at the peripheral positions were synthesized by the cyclotetramerization of the phthalonitrile in the presence of the metal salts, such as CoCl_2 (**2**), ZnCl_2 (**3**) ve CuCl_2 (**4**), respectively, and finally characterized.

Keywords: Quinoline, Phthalonitrile, Phtalocyanine

Science Code: 405.01.00

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın yapılmasında ve tezin hazırlanmasında engin bilgi ve tecrübelerini paylaşan, her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen, fikir ve eleştirileri ile beni yönlendiren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL'e sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu çalışmaya zamanını ayırarak konu, kaynak, yöntem açısından ve cihazların kullanımında bana sürekli destek sağlayarak yol gösteren ve gelecekteki hayatında çok daha başarılı olacağına inandığım Arş. Gör. Dr. Fatih PEKDEMİR'e en içten duygularıyla teşekkür ederim. Ayrıca kıymetli zamanını harcayarak son dönemlerde bana kattığı her türlü bilgi için Arş. Gör. Doç. Dr. Ufuk YILDIZ'a teşekkür ederim.

Proje çalışmalarım için zaman konusunda bana sorun yaşatmayan, değerli destekleri için yöneticilerim Said AY, Burak USLU ve Hande YILMAZ'a ayrıca yapılan çalışmalara, eğitim ve öğretime oldukça önem gösteren, takibini sağlayan birim yöneticilerim Bekir SAYDOĞAN ve Fatih Murat ŞIK'a şükranlarımı sunar, teşekkür ederim.

Değınmeden geçemeyeceğim sevdiğim ve saygı duyduğum arkadaşlarım; Hakan SURAL, Orhun ONAY, Zeynep BALTA, Sercan GÖKTEPELİ, Anıl BAHADIR ve Handan BAHADIR'a verdikleri her türlü destekleri için teşekkür ederim.

Hayatım boyunca verdikleri maddi ve manevi her türlü destek ile yanımda bulunan canım aileme de çok teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

KABUL:	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 GENEL BİLGİLER	3
2.1 Ftalosiyaninler	3
2.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı.....	4
2.3 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	6
2.4 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	8
2.5 Ftalosiyaninlerin Sentezi	10
2.5.1 Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi (H ₂ Pc).....	10
2.5.2 Metalli Ftalosiyanin Sentezi (MPc).....	11
2.5.3 Tetra-Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	12
2.5.4 Okta-Süstitüe Ftalosiyanin Sentezi	15
2.5.5 Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyanin Sentezi.....	16
2.6 Ftalosiyaninlerin Karakterizasyonu	18
2.6.1 Ftalosiyaninlerin UV-vis Spektrumları	18
2.6.2 Ftalosiyaninlerin ¹ H NMR Spektrumları.....	19
2.6.3 Ftalosiyaninlerin IR Spektrumları	20
2.7 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları	21

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

2.7.1	Pigment ve Boyar Madde Olarak Kullanımları.....	21
2.7.2	Katalizör Olarak Kullanımları.....	21
2.7.3	Sensör Olarak Kullanımları.....	22
2.7.4	Optik Veri Depolamada Kullanımları	23
2.7.5	Moleküler Yarı İletken Olarak Kullanımları.....	23
2.7.6	Elektrokromik Görüntüleme Kullanımları	24
2.7.7	Sıvı Kristal Olarak Kullanımları	24
2.7.8	Fotodinamik Terapi Kanser Tedavisinde Kullanımları.....	25
BÖLÜM 3 AMAÇ VE KAPSAM		27
BÖLÜM 4 KULLANILAN MADDELER		29
BÖLÜM 5 KULLANILAN CİHAZLAR		31
BÖLÜM 6 DENEYSEL KISIM		33
6.1	4-(8-oksokinolin)ftalonitril Sentezi (1)	33
6.2	Kobalt(II), Çinko(II) ve Bakır(II)metaloftalosiyenin Sentezi	34
6.3	Kobalt(II)metaloftalosiyenin Sentezi (CoPc) (2)	35
6.4	Çinko(II)metaloftalosiyenin Sentezi (ZnPc) (3).....	35
6.5	Bakır(II)metaloftalosiyenin Sentezi (CuPc) (4)	35
BÖLÜM 7 SONUÇ VE YORUMLAR.....		37
KAYNAKLAR.....		49
ÖZGEÇMİŞ		53

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.1 <i>o</i> -siyanobenzamit sentezi sırasında ftalosiyanin eldesi.	3
Şekil 2.2.1 Tetrapirel türevi makrosiklik bileşikler, Porfirin(P), Porfirazin(Pz), Ftalosiyanin(Pc) molekül yapıları.	4
Şekil 2.2.2 Ftalosiyaninler için merkez atom olarak kullanılabilecek atomların gösterimi.	5
Şekil 2.2.3 Sandviç tipi ftalosiyaninler, çift-katlı (Pc_2M) ve üç-katlı (Pc_3M_2) kompleksler.	6
Şekil 2.3.1 Ftalosiyaninlerin şematik olarak adlandırılması.	7
Şekil 2.3.2 Numaralandırma sistemi ile ftalosiyanin halkasının adlandırılması.	8
Şekil 2.4.1 Ftalosiyaninlerin şematik gösterimi.	8
Şekil 2.4.2 Bakır ftalosiyaninin renk değişimi.	9
Şekil 2.5 Ftalosiyanin sentezi için bazı başlangıç maddeleri.	10
Şekil 2.5.1 Metalsiz ftalosiyanin sentezi, başlangıç maddeleri ve koşullar.	11
Şekil 2.5.2 MPc sentezi, başlangıç maddeleri ve koşullar.	12
Şekil 2.5.3.1 Tetra-süstitüe, periferel ve non periferel konumları gösterilen ftalosiyaninler.	13
Şekil 2.5.3.2 4-nitroftalonitril sentezi.	13
Şekil 2.5.3.3 Ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri.	14
Şekil 2.5.3.4 3-nitroftalonitril sentezi.	15

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Şekil 2.5.4.1 4,5-dikloro ftalonitril sentezi.	16
Şekil 2.5.4.2 1-Non-periferal, 2-Periferal okta süstitüe ftalosiyaninler.	16
Şekil 2.5.5.1 Mikrodalga cihazının şekli ve reaksiyonun gösterimi.	17
Şekil 2.5.5.2 Mikrodalga kullanılarak sentezlenen ftalosiyanin.	17
Şekil 2.5.5.3 Mikrodalga enerjisi kullanılarak CuPc sentezi.	18
Şekil 2.6.1.1 Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin Uv-vis spektrumları.	19
Şekil 2.6.2.1 Metaloftalosiyaninlere ait örnek ^1H NMR spektrumu (ZnPc).	20
Şekil 2.7.2.1 Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanin molekülü.	22
Şekil 2.7.3.1 Toprak metalleriyle sentezlenmiş ftalosiyaninin UV-vis spekturumu a) Nötür hal b) Yükseltgenmiş hal c) İndirgenmiş hal.	23
Şekil 2.7.6.1 Elektrokromik ftalosiyaninin renk dönüşümleri.	24
Şekil 2.7.8.1 Fotodinamik terapi yönteminin uygulanması.	25
Şekil 6.1 4-(8-oksokinolin)ftalonitril sentezi (1).	33
Şekil 6.2 Tetra-8-hidroksikinolin metaloftalosiyaninler (2-4).	34
Şekil 7.1 4-(8-oksokinolin)ftalonitril (1).	37
Şekil 7.2 (1) Bileşiğine ait FT-IR analizi.	38
Şekil 7.3 (1) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	39
Şekil 7.4 (1) bileşiğine ait GC-MS kütle spektrumu.	39
Şekil 7.5 (1) bileşiğine ait UV-vis spektrumu.	40
Şekil 7.6 (1) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	40
Şekil 7.7 CoPc (2) bileşiğine ait UV-vis spektrumu.	41
Şekil 7.8 CoPc (2) Bileşiğine ait FT-IR analizi.	41

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Şekil 7.9 CoPc (2) bileşiğine ait MALDI-TOF MS spektrumu.	42
Şekil 7.10 ZnPc (3) bileşiğine ait UV-vis spektrumu.	42
Şekil 7.11 ZnPc (3) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	43
Şekil 7.12 ZnPc (3) Bileşiğine ait FT-IR analizi.	44
Şekil 7.13 ZnPc (3) bileşiğine ait MALDI-TOF MS spektrumu.	44
Şekil 7.14 CuPc (4) bileşiğine ait UV-vis spektrumu.	45
Şekil 7.15 CuPc (4) Bileşiğine ait FT-IR analizi.	45
Şekil 7.16 CuPc (4) bileşiğine ait MALDI-TOF MS spektrumu.	46
Şekil 7.17 CoPc (2), ZnPc (3) ve CuPc (4)'nin (1x10 ⁻⁵ mol/L, çözücü THF) UV-vis spektrumları.	47
Şekil 7.18 ZnPc (3) numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları.	48



ÇİZELGELER DİZİNİ

No

Sayfa

Çizelge 7.1 (2-4) Ftalosiyanınlere ait Q ve B bantlarındaki analizleri.

46





SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Å	: Angström
Δ	: Delta
π	: Pi

KISALTMALAR

¹³ C NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
¹ H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
CoPc	: Kobalt Ftalosiyanin
ZnPc	: Çinko Ftalosiyanin
CuPc	: Bakır Ftalosiyanin
DBU	: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
DMAE	: 2-(N,N-dietilamino)etanol
DMF	: N,N- Dimetilformamit
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
EN	: Erime Noktası
FT-IR	: Fourier transform infrared
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
HOMO	: En Yüksek Dolu Molekül Orbital
LUMO	: En Düşük Boş Molekül Orbital
Li ₂ Pc	: Lityum Ftalosiyanin
MALDI	: Matris Destekli Lazer Desorpsiyon
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
MS	: Kütle spektroskopisi
Pc	: Ftalosiyanin
Pcs	: Ftalosiyaninler

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

PDT	: Foto Dinamik Terapi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-vis	: Ultraviyole-spektrometresi
WORM	: Bir Kere Yazılıp Çok Kez Okunan Diskler
MW	: Mikrodalga
dd	: Doublet-of-doublet



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Ftalosiyanın (Pc) ilk olarak 1900'lü yılların başında Braun ve Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta asetik anhidrit ve ftalimitten *o*-siyanobenzamit sentezlenmesi esnasında yan ürün olarak elde edilmiştir [5]. Tetrapirel grubu içeren makro-halkalı yapılardan biri porfirin (P) diğeri porfirazin (Pz) ve bir diğeri ise ftalosiyain (Pc) bu ailenin en önemli üyeleridir. Pcs endüstriyel anlamda büyük öneme sahiptir. Plastikte, metal yüzeylerde, kumaşlarda, tükenmez kalemelerde, mürekkeplerin ve giysilerin renklendirilmesinde günümüzde sıklıkla kullanılmaktadır. Isıya, oksidasyona ve kimyasallara karşı direnç gösterebilmektedir [6]. Olumlu özellikleri olmasına rağmen kullanımları oldukça kısıtlıdır [7]. Bunun sebebi, makro-halkalar arasındaki molekül içi etkileşimlerinden dolayı çok fazla organik çözücülerde çözünürlüklerin çok iyi olmamasıdır. Bu sebeple, yeni tip Pcs tasarımı ve sentezi artan bir ilgiyle araştırılmıştır. Pc halkası üzerine farklı fonksiyonel gruplar eklenmesiyle yeni fiziksel özelliklere sahip ve çözünür Pcs sentezi artmakta ve amaca yönelik yeni tip Pcs sentezlenmektedir. Ayrıca, Pcs doymuş hidrokarbonları yükseltgemedi, lazer boyalarında, benzinin oktan sayısını arttırmada, kükürlü gaz atıklarını kontrol etmede ve petrol bileşiklerinden uzaklaştırılması istenen disülfid, sülfat gibi zararı olmayan ürünlere dönüştürülüp uzaklaştırılmasında katalizör olarak [8], kanserin fotodinamik terapisinde [9], fotokopi makinelerinde foto-iletken olarak kullanılmaktadır [10]. Pcs organik çözücülerde çözünürlüğünü arttırmak için periferik konumlarına hacimli gruplar bağlanmaktadır. Periferik süstitüsyon, ftalosiyainlerin çözünürlüğünü arttırmak ile birlikte kimyasal özelliklerini de değiştirmektedir [11].

Pcs elektronik, yapısal, optik, koordinasyon özellikleri ele alındığında farklı uygulama alanları yaratmaktadır. Bunlardan biri, günümüzde oldukça ilgi gören uygulama alanı geniş olan fotodinamik terapidir. Ftalosiyainler kanser tedavisinde foto sensör olarak kullanılmaktadır.

Sahip oldukları 18- π elektron sisteminin kırmızı ışığı absorplaması ve aldığı enerji ile triplet O₂'i singlet O₂'e dönüştürerek tekrar aktif hale getirmesinden dolayı kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca non-lineer optik gereçler, sıvı kristal, gaz sensörleri, optik veri depolama, moleküler yarı iletken Langmuir-Blodgett filmlerin yapımında kullanılmaktadır [12].

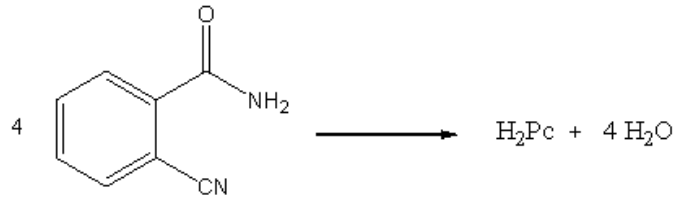
Ftalosiyaninlerin sahip olduğu zengin kimyanın sebebi, periferik veya non-periferik konumlarına farklı sübstituentler bağlanabilmesi veya halka boşluğuna periyodik cetvelde yer alan birçok metal, ametal atomlarının bağlanabilmesidir. Bu sebeple ilgi çekici çok sayıda yeni ürünler elde edilebilmektedir [13-14]. Metalli ftalosiyaninlerin metal iyonu template etkisi ile verimliliği arttırmasından dolayı, metalsiz ftalosiyaninlere göre verimi oldukça yüksek olmaktadır.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler (Pcs), Yunanca'da mineral yağı anlamına gelen 'naptha' ve koyu mavi anlamına gelen 'cyanine' kelimelerin birleşmesinden oluşmaktadır. Pcs koyu mavi renkten açık yeşile kadar değişiklik gösterebilmektedirler. Makro-halkalı bir bileşik olan Pcs, 1907 yılında A. Braun ve J. Tcherniac tarafından asetik anhidrit ve ftalimitten yüksek sıcaklıkta *o*-siyano-benzamit üretimi esnasında yan ürün olarak çözünmeyen bir bileşik olarak gözlemlenmiştir [5]. Bu metalsiz ve sübtitüe olmamış ftalosiyaninlerin yapısı Linstead ve Robertson tarafından X-ışınları kırınım yöntemiyle aydınlatılmıştır [15].



Şekil 2.1.1 *o*-siyanobenzamit sentezi sırasında ftalosiyanin eldesi.

Ftalosiyaninler ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı sayesinde araştırmacıları bu konu üzerinde çalışmalara itmiştir.

- Ftalosiyaninler termal ve kimyasal kararlılığa sahiptirler.
- Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Yalnızca kuvvetli yükseltenlerin etkisiyle makro-halka bozunur.
- Ftalosiyaninler periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedirler.

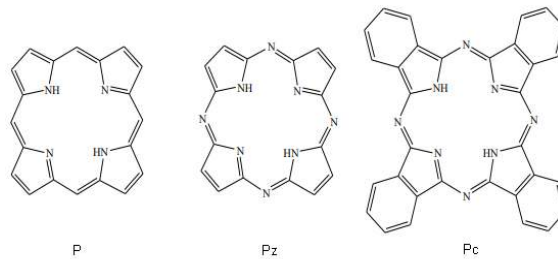
- Vakumda, komplekslerin büyük bir kısmı 900°C'den önce bozunmaz. Ayrıca, havada 400-500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar.
- Ftalosiyaninleri saflaştırmak, kristallendirmek ve süblimleştirmek kolaydır. Bu nedenle saf ürünler elde edilir.
- Farklı metal iyonlarına bağlanabildiğinden dolayı fiziko-kimyasal özellikleri de değişmektedir.

Ftalosiyaninlere periferel pozisyonlarda farklı süstitüentlerin bağlanmasıyla farklı fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırılmıştır.

Mavi ve yeşil renkli ftalosiyaninler plastikte, matbaa mürekkeplerinde, alüminyumda, duvar boyacılığında, sentetik elyafın renklendirilmesinde, tekstilde, baskı boyamada, yakıt pillerinde, kükürdün ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, tıpta, sıvı kristal olarak yağlayıcı maddelerde, lazerlerde ve birçok alanda kullanılabilir olması ftalosiyanin yapılarını oldukça ilginç kılmaktadır [12].

2.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilen ftalosiyaninlerin yapısı 1930'larda aydınlatılmıştır. Ftalosiyaninler, 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan ve birçok metal iyonu alabilecek büyüklükteki simetrik düzlemsel ($4n+2$ kuralına uyan) $18-\pi$ elektron sistemine ve makro-halkalı yapıya sahip bileşiklerdir. Ftalosiyaninler porfirin sistemine benzer. Ancak, porfirin sisteminden farklı dört benzo ünitesi ve mezo konumlarında bulunan dört azot atomudur.

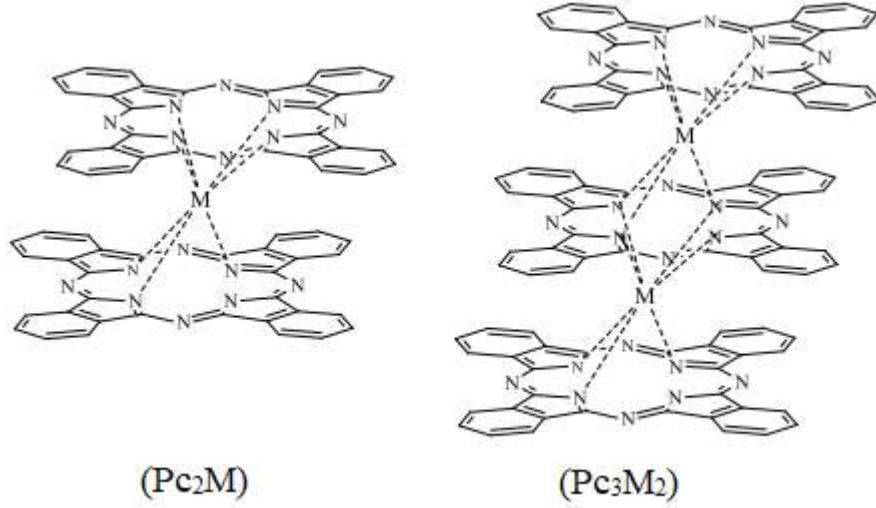


Şekil 2.2.1 Tetrapirrol türevi makrosiklik bileşikler, Porfirin (P), Porfirazin (Pz), Ftalosiyanin (Pc) molekül yapıları.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Ftalosiyaniinlerde benzen halkasındaki konumlarının çeşitli isimleri vardır. Nitril grubuna göre alfa konumunda kalan karbon atomlarına nonperiferal, beta konumunda kalan gruplara ise periferal karbonlar denir. Periferal ve nonperiferal konumlara farklı gruplar takılarak ftalosiyaniinlere yeni fiziksel ve kimyasal özellik kazandırmak mümkündür. Nonperiferal konumlara çeşitli çalışmalar yapılmıştır ancak birbirlerine sterik engel oluşturduğu için genellikle periferal konumlar tercih edilmiştir. Ftalosiyaniinler genellikle kare-düzlem geometrisine sahip olan koordinasyon sayısı dört olan kompleksler oluşturmaktadır. Yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile oktahedral veya kare-piramit gibi yapılara ulaşılabilir. Ftalosiyaniinler toprak elementleri ile koordinasyon sayısı yüksek sandviç türü çift katlı (Pc_2M) ve üç katlı (Pc_3M_2) kompleksler oluşturabilmektedirler (Şekil 2.2.3) [19-20]. Bu yapılar organik yarı-iletken olarak oldukça ilgi çekmektedirler.



Şekil 2.2.3 Sandviç tipi ftalosiyeninler, çift-katlı (Pc₂M) ve üç-katlı (Pc₃M₂) kompleksler.

2.3 Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyeninleri birçok farklı şekillerde adlandırmak mümkündür. Ftalosiyenin halkasında farklı konumların farklı isimleri mevcuttur. Metalsiz ftalosiyenin, dihidrojen ftalosiyenin (H₂Pc) olarak ve metalli ftalosiyeninler ise (MPc) olarak adlandırılmaktadır. Metalli ftalosiyeninler hangi metal ile yapı oluşturmuş ise katyon ftalosiyeninden önce kısaltılmış olarak gösterilir (ZnPc gibi). Ayrıca, ftalosiyeninleri şematik olarak (Şekil 2.3.1) ya da numaralandırma sistemi olarak adlandırabiliriz (Şekil 2.3.2).

sübstitüentlerin numarası ve pozisyonları (n ve p)

tp= tetra(periferal)= 2.9(10).16(17).23(24)
 tnp= tetra(nonperiferal)= 1.8(11).15(18).22(25)
 op= okta periferal= 2.3.9.10.16.17.23.24
 onp= okta nonperiferal= 1.4.8.11.15.18.22.26

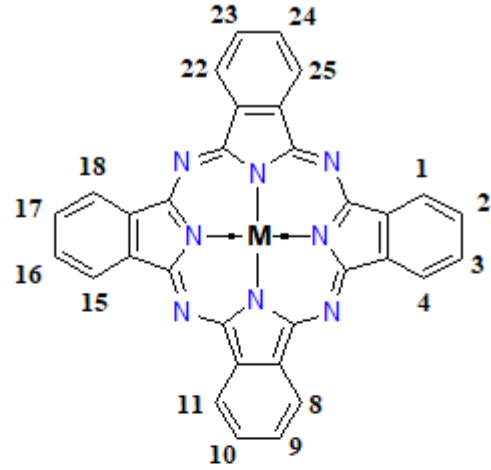
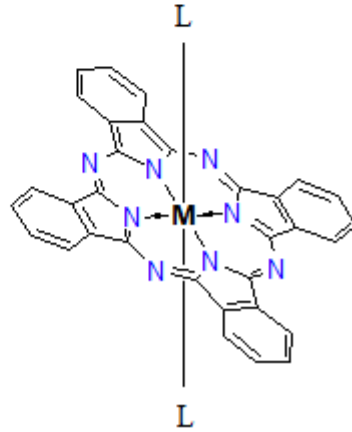
M = Merkez Katyon

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

Pc=ftalosiyanin
 NPc=naftalosiyanin

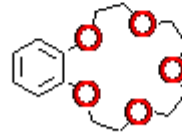
Merkez Katyona (M) bağlı aksiyal (a) ligantlar (L)
 n = 1 ya da 2

Cl⁻ = Klorür
 OH⁻ = Hidroksil
 F⁻ = Florür



Benzo Sübstitüentler (S)

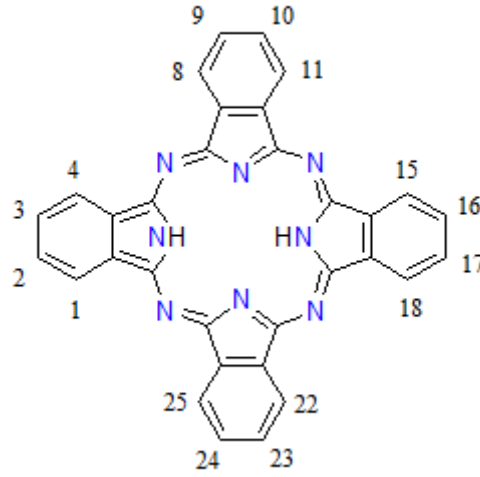
C_n = alkil = C_nH_{2n+1}
 OC_n = alkoksi = -OC_nH_{2n+1}
 CO₂C_n = alkil ester = CO₂C_nH_{2n+1}
 CO₂H = karboksilik asit = CO₂H
 CN = Nitril siyano



CE = Benzo-15-crown-5-eter

Şekil 2.3.1 Ftalosiyaninlerin şematik olarak adlandırılması.

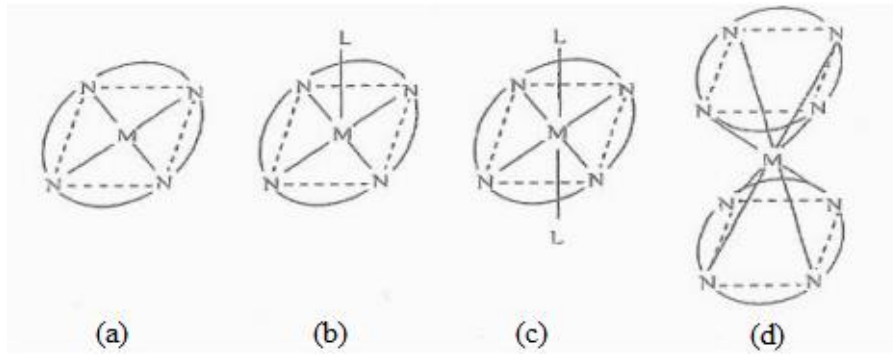
Ftalosiyaninlerde kondanse olmuş dört tane benzo ünitesi üzerinde 16 farklı konum bulunmaktadır. (2-3, 9-10, 16-17, 23-24) numaralı karbon atomları periferal “P” konumları, (1-4, 8-11, 15-18, 22-25) numaralı karbon atomları ise nonperiferal “np” konumları gösterir (Şekil 2.3.2) [2].



Şekil 2.3.2 Numaralandırma sistemi ile ftalosiyanin halkasının adlandırılması.

2.4 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

1950 yılında Müller tarafından ilk ftalosiyanin molekülünün resmi gösterilmiştir [21]. Molekülün yapısındaki metal atomu ve hidrojen atomları ftalosiyaninin kimyasal özelliklerini belirlemektedir. Kararlılığı, merkezindeki metal atomu merkez boşluğunun çapının uyumuna bağlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å den ne kadar fazla ise metalin yapıdan ayrılması o kadar kolay olur. Metal iyonu bağlanmış ftalosiyanin molekülü D_{4h} simetrisindedir ve kare düzlem yapıdadır, kalınlığı ise yaklaşık olarak 3.4 Å'dur. Koordinasyon sayısına göre çeşitli yapılara dönüşebilmektedirler. Dört koordinasyonlu yapı kare düzlem (a), beş koordinasyonlu yapı kare piramit (b) ve altı koordinasyonlu yapı oktahedral (c) yapılara dönüşebilmektedir. Ayrıca ftalosiyaninlerin sekiz koordinasyonlu yapıları da mevcuttur (d) (Şekil 2.4.1).



Şekil 2.4.1 Ftalosiyaninlerin şematik gösterimi.

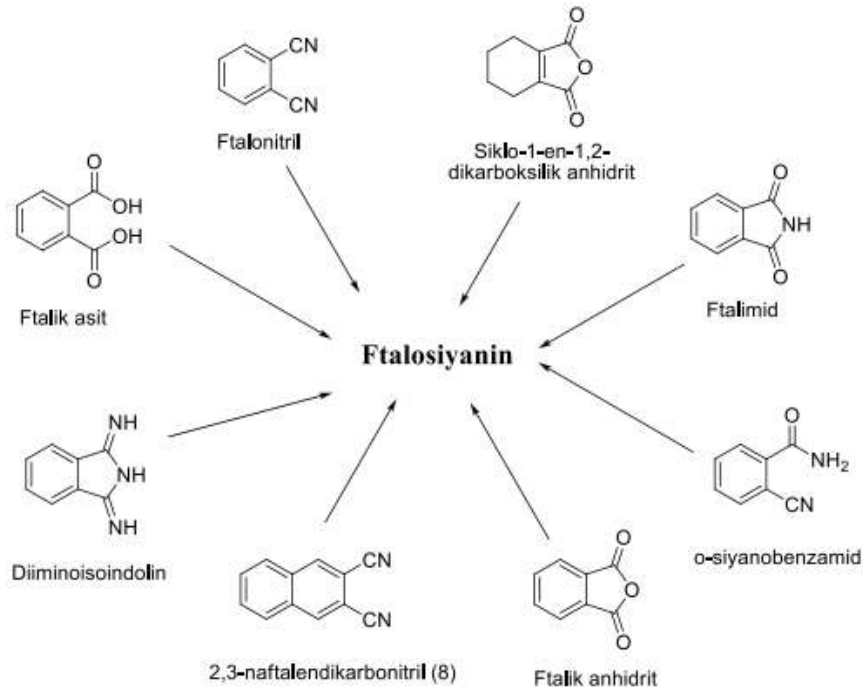
Mavi

Yeşil

Metalli ve metalsiz ftalosiyeninler UV-vis spektrumlarında 590-710 nm arasındaki Q bandında simetri yapılarının farklılıklarından kaynaklı değişkenlik göstermektedirler. Metalsiz ftalosiyeninler Q bandında ikiye yarılrken, metalli ftalosiyeninlerde bu durum yaşanmamaktadır. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerde B bandında (290-410 nm) herhangi bir değişiklik yoktur. FT-IR spektrumunda NH titreşimlerini gözlemleyerek metalli ve metalsiz ftalosiyeninleri ayırt etmek mümkündür.

2.5 Ftalosiyaninlerin Sentezi

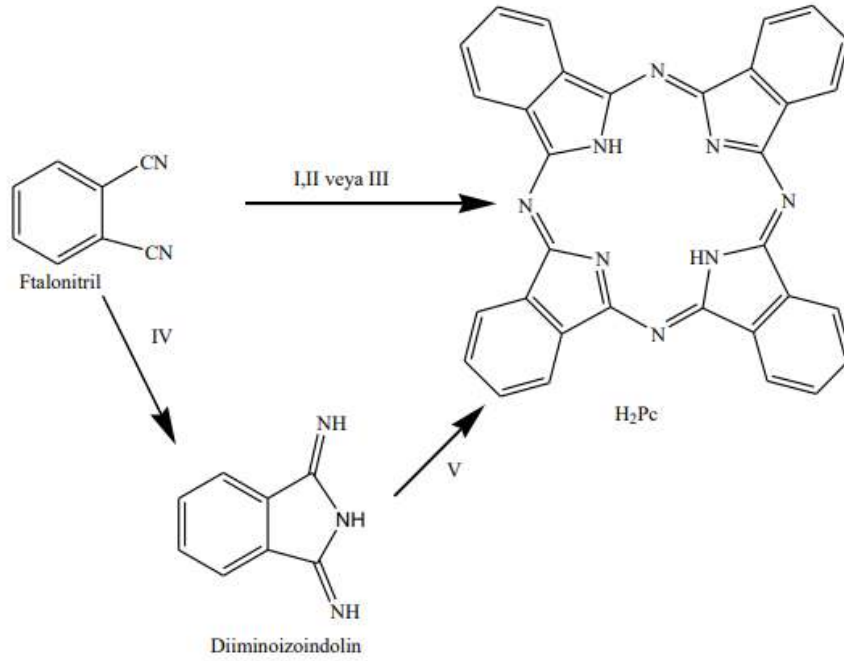
Ftalosiyaninler, ftalonitril, ftalik asit, ftalik anhidrid, diiminoisoindolin, ftalimitve *o*-siyanobenzamitgibi birçok başlangıç maddesi ile sentezlenebilirler (Şekil 2.5). Başlangıç maddesinde *orto*-süstitüsyon olmalı ve kondenzasyon reaksiyonu sonucunda çift bağ oluşumunu sağlayan bir düzleme veya bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arası çift bağ olması gerekmektedir [21].



Şekil 2.5 Ftalosiyanin sentezi için bazı başlangıç maddeleri.

2.5.1 Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi (H₂Pc)

MPcs'de kullanılan birçok başlangıç maddeleri ile metal kullanılmadan siklo-tetramerizasyon yöntemiyle metalsiz ftalosiyanini (H₂Pc) sentezlemek mümkündür (Şekil 2.5.1) [23].

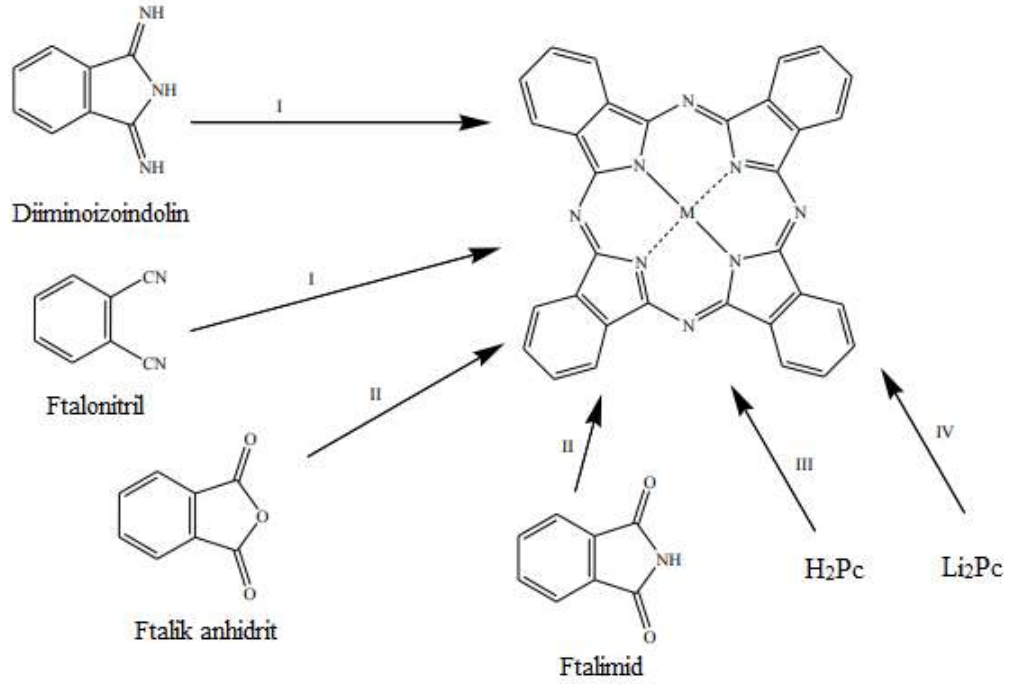


Şekil 2.5.1 Metalsiz ftalosiyanın sentezi, başlangıç maddeleri ve koşullar.

- I. Lityum, *n*-pentanol içinde geri soğutucu altında kaynatma
- II. Benzen-1,4-diol ile kaynatma
- III. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) ile *n*-pentanol içinde kaynatma
- IV. Geri soğutucu altında metanol, amonyak, sodyum metoksit ile kaynatma
- V. Geri soğutucu altında, yüksek kaynama noktasına sahip alkollerde kaynatma

2.5.2 Metalli Ftalosiyanın Sentezi (MPc)

Metalsiz ftalosiyanın sentezi gibi birden fazla yöntem ile MPc sentezlemek mümkündür (Şekil 2.5.2). Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların ortak özelliği, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve çok basamaktan oluşmasıdır [24].

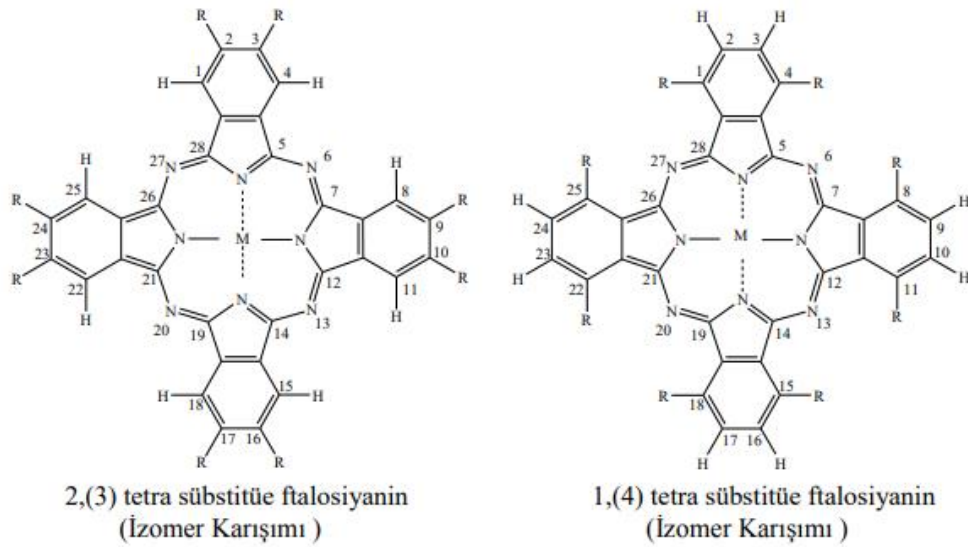


Şekil 2.5.2: MPc sentezi, başlangıç maddeleri ve koşullar.

- I. Ftalonitril veya iminoizoindolin yapılarını metal tuzları ile DMF, *n*-pentanol, *n*-hegzanol gibi yüksek sıcaklıklarda kaynama noktasına sahip çözücülerde kaynatılarak
- II. Ftalik anhidrit veya ftalimit yapılarını yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde, molibdat katalizörü kullanılarak üre ve metal tuzlarıyla kaynatılarak
- III. Metalsiz ftalosiyaniinlere metal ilavesiyle
- IV. Li₂Pc'yi etanolde kaynatarak, lityumun istenen metalle süstitüsüyonu sağlanarak metalli ftalosiyaniin elde edilmesi mümkündür.

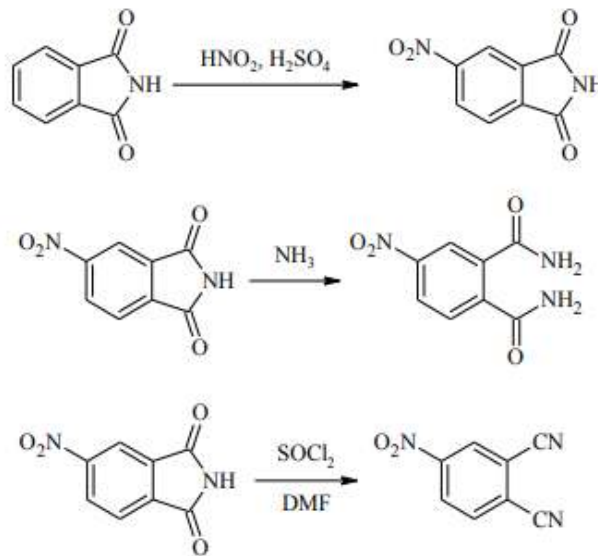
2.5.3 Tetra-Süstitüe Ftalosiyaniinlerin Sentezi

Dört adet süstitüent içeren ve günümüzde en çok araştırması yapılan komplekslerden bir tanesidir. Makrosiklik yapıda pozisyonuna göre periferel ve nonperiferel olarak sentezlenmesi mümkündür (Şekil 2.5.3.1).



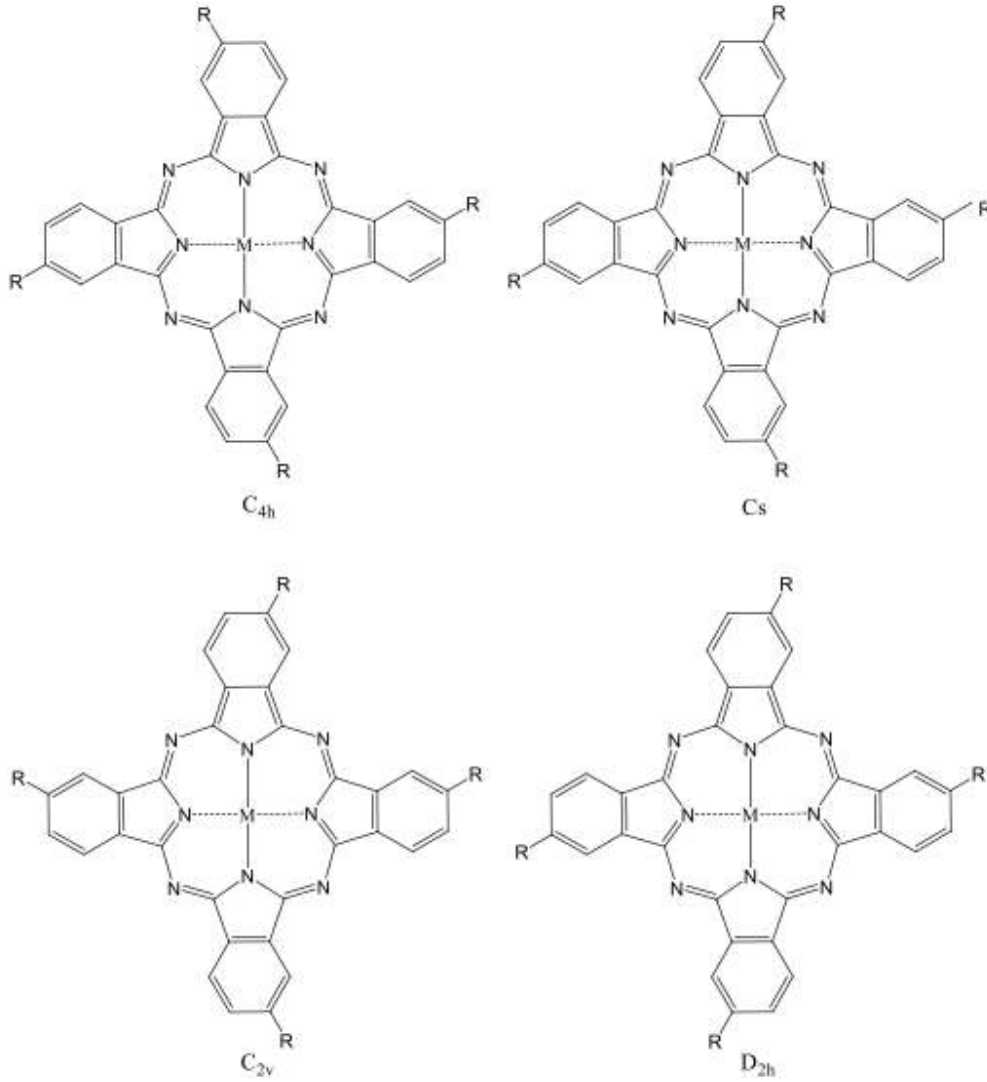
Şekil 2.5.3.1 Tetra-sübstütüe, periferel ve nonperiferel konumları gösterilen ftalosiyanınlar.

Ftalosiyanınların sentezinde en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesi, ftalimitten yola çıkılarak 4-nitroftalonitril bileşiğinin üç aşama sonunda sentezlenmesi ve bu bileşiğin bazı bir katalizör varlığında, kuvvetli polar bir çözücü (DMSO veya DMF) kullanılarak nükleofilik yer değıştirme reaksiyonu oluşmasına dayanmaktadır (Şekil 2.5.3.2) [24]. Nükleofillerdeki asidik proton K_2CO_3 veya Na_2CO_3 gibi bir baz yardımıyla kolaylıkla koparılabilmektedir. Nükleofil halkaya saldırarak nitro grubu sodyum nitrit şeklinde ayrılabilir [2,17].



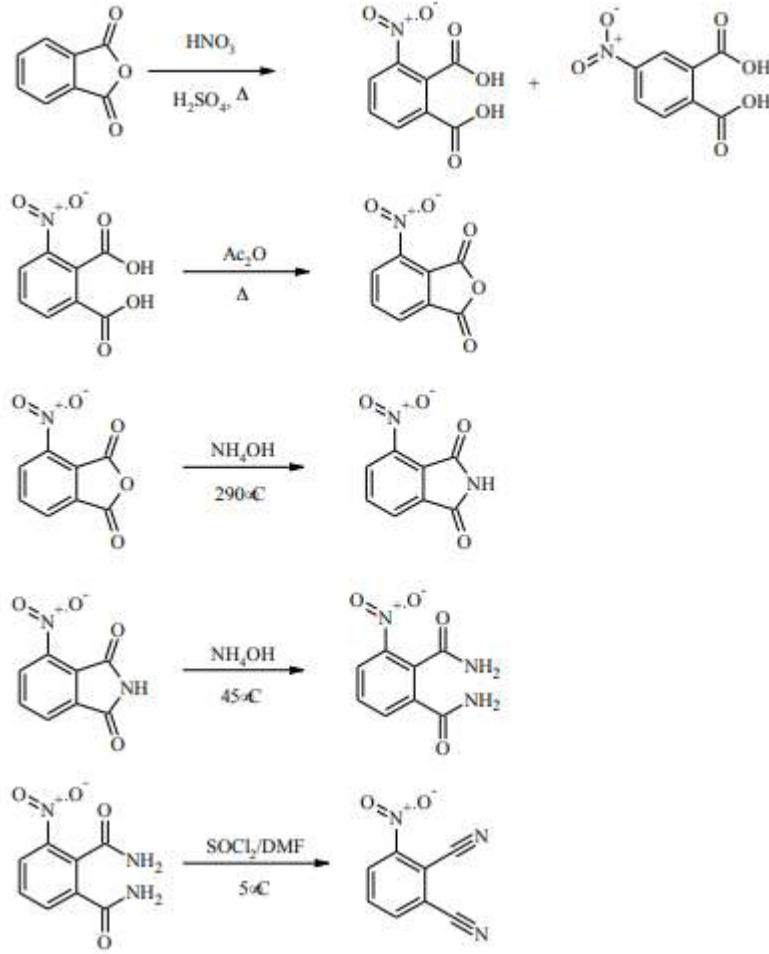
Şekil 2.5.3.2 4-nitroftalonitril sentezi.

Tetra-süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi sonucunda birden fazla izomeri oluşabilmektedir. Başlangıç maddesine bağlı olarak istatistiksel 4:2:1:1 oranında yapısal izomerlerin bir karışımı elde edilmektedir. Elde edilen bu bileşikler kromatografik yöntemlerle ayrılabilirler ancak yapıları birbirine yakın olması, çözünürlükleri ve agregasyon özelliklerinin benzer olması sebebiyle birbirinden kolaylıkla ayrılamazlar (Şekil 2.5.3.3).



Şekil 2.5.3.3 Ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri.

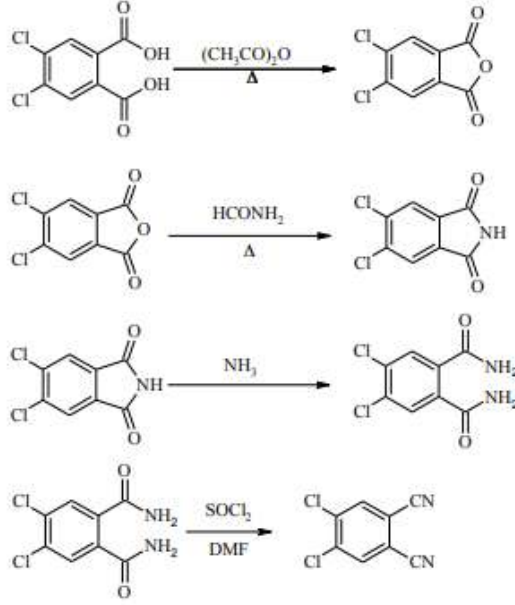
Periferal süstitüe ftalosiyeninler yapılan çalışmalarda oldukça sık kullanılmaktadır. Nonpriferal-süstitüe ftalosiyeninler sterik engeli yüksek olduğundan dolayı sentezlenmesi güçtür. Yeni ftalosiyeninler elde edilmesi amacıyla 3-nitroftalonitril bileşiği sentezlenerek ftalosiyeninler sentezlenmiştir (Şekil 2.5.3.4) [25-26].



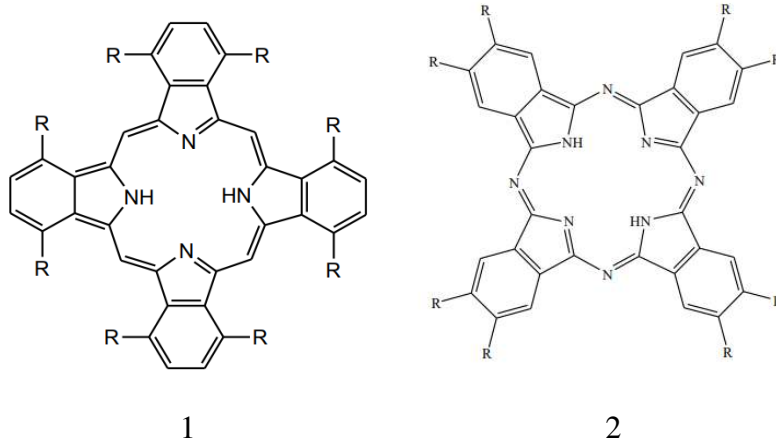
Şekil 2.5.3.4 3-nitroftalonitril sentezi.

2.5.4 Okta-Süstitüe Ftalosiyenin Sentezi

Okta-süstitüe ftalosiyenin sentezlenmesinin birkaç farklı yolu vardır. Bunlardan bir tanesi ve oldukça verimli olan 4,5-dikloroftalik asitten birden fazla basamak ilerleyerek 4,5-dikloroftalonitril sentezlenmektedir (Şekil 2.5.4.1) [27]. 4-nitroftalonitril ile aynı şartlarda reaksiyona girerek disüstitüe-ftalonitriller sentezlenebilir.



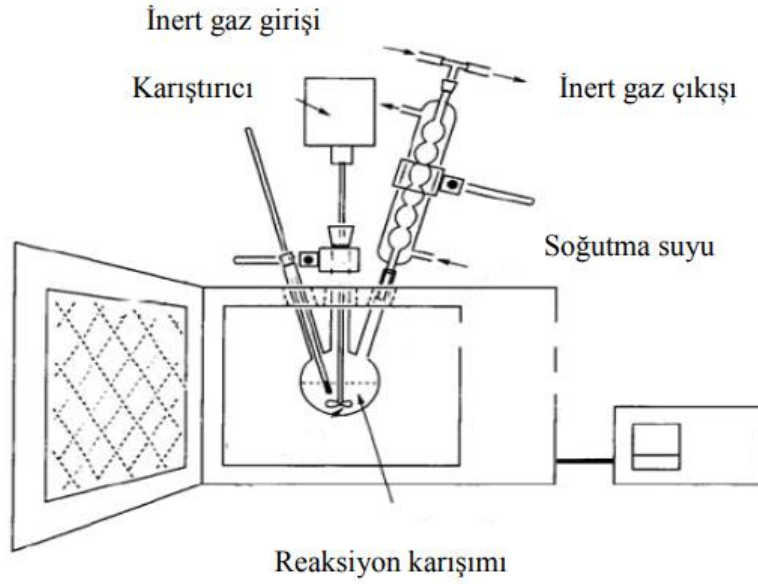
Şekil 2.5.4.1 4,5-dikloro ftalonitril sentezi



Şekil 2.5.4.2 1-Non-periferel, 2-Periferel okta süstitüe ftalosiyeninler.

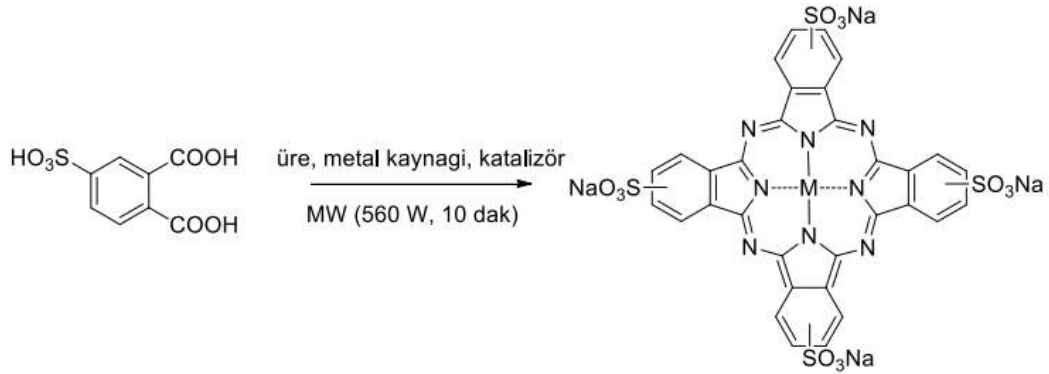
2.5.5 Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyenin Sentezi

Günümüzde geleneksel yöntemlerden daha hızlı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi mikrodalga yöntemiyle ftalosiyenin sentezidir. Geliştirilen yöntemler sayesinde daha kolay, kısa zamanda, ekonomik ve oldukça verimli reaksiyonlar kurulması amaçlanmıştır. Mikrodalga enerjisini kullanarak, verimliliği ve reaksiyon süresini kısaltan ve daha kolay bir şekilde ftalosiyeninler sentezlenebilmektedir (Şekil 2.5.5.1).



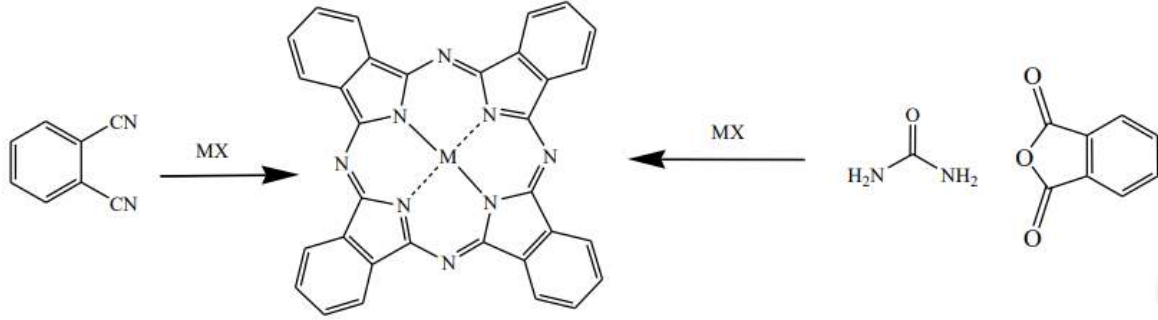
Şekil 2.5.5.1 Mikrodalga cihazının şekli ve reaksiyonun gösterimi.

Bilinen yöntemler uygulanarak ftalosiyanın 24 saat gibi bir sürede oluşurken mikrodalga yöntemi uygulanarak 10 dakikada ftalosiyanın eldesi gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon kurmanın kolaylığı, verimliliği ve kısa sürede yeni tip ftalosiyanın çalışılabilmesinin önünü açabilmektedir. Mikrodalga yöntemiyle çözücü kullanmadan da ftalosiyanın sentezlenmesinden dolayı çevreyi daha az kirletmektedir. Saflaştırmak açısından ve sağlıklı şartlar altında sentezlenebildiğinden dolayı temiz kimya sınıfına girmektedir [28]. Klasik yöntemler kullanılarak 15 dakikada CuPc bileşiği %20 verimle sentezlenebilirken, mikrodalga yöntemi kullanılarak aynı bileşik aynı sürede yaklaşık %88 verimle elde edilmiştir [29]. Bu sebepten dolayı klasik yöntemlere göre tercih sebebi olmuştur.



Şekil 2.5.5.2 Mikrodalga kullanılarak sentezlenen ftalosiyanın.

Aleksandra Burczyk ve arkadaşları tarafından çözücüsüz ortamda çeşitli metaller kullanılarak metaloftalosiyanimler sentezlenmiştir (Şekil 2.5.5.3) [30]. Ftalik anhidrit ve üreden veya 1,2 ftalonitril kullanılarak bakır ve kobalt ftalosiyanimler reaksiyonun hızlı olması, prosedürün kolay ve yüksek verimliliği açısından mikrodalga yöntemi tercih edilerek sentezlenmiştir [30].



Şekil 2.5.5.3 Mikrodalga enerjisi kullanılarak CuPc sentezi.

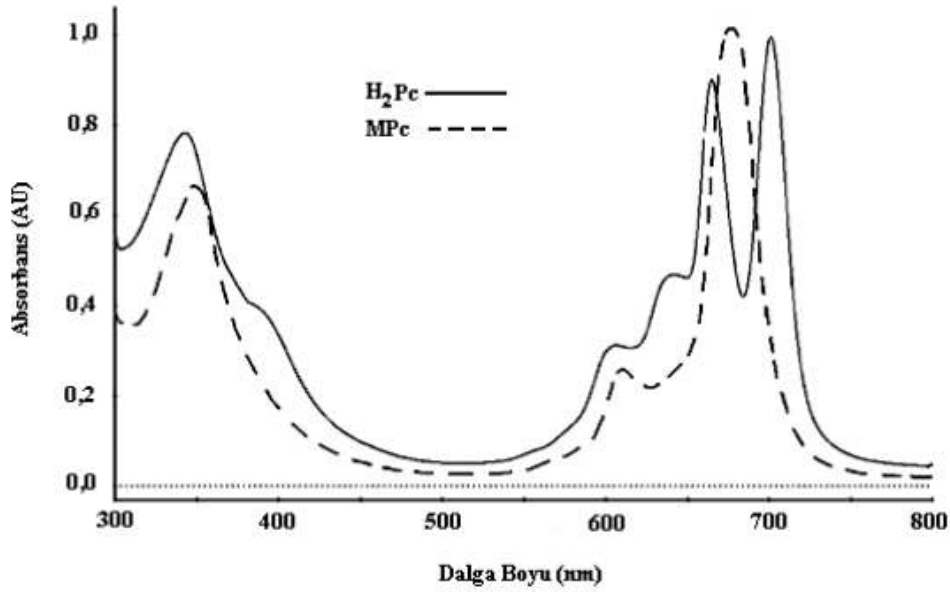
2.6 Ftalosiyanimlerin Karakterizasyonu

Ftalosiyanimlerin karakterizasyonunda FT-IR, UV-vis, NMR ve X-ışını kristalografisi gibi yöntemler kullanılmaktadır. UV-vis spektrofotometresinde görünür bölgede Q bandında değişimler gözlenmektedir. Ftalosiyanimler kuvvetli agregasyon yapmalarından kaynaklı NMR spektrumlarında genişlemeye neden olmaktadır ve iyi spektrum sonuçları vermemektedir. Kütle spektrumu sayesinde yüksek molekül kütlesine sahip ftalosiyanimleri matris destekli lazer desorpsiyon (MALDI) ftalosiyanim karakterizasyonunu kolaylıkla sağlamaktadır [24].

2.6.1 Ftalosiyanimlerin UV-vis Spektrumları

Ftalosiyanimler genel olarak UV-vis spektrumunda 640-730 nm arasında oldukça şiddetli Q bandı ve 290-410 nm arasında nispeten daha az şiddette karakteristik B bandı vermektedirler [31]. Q bandının şiddetli olması temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal olan (LUMO) enerji seviyelerindeki $\pi-\pi^*$ geçişleri neden olmaktadır. UV-vis spektrumlarından faydalanarak

metalsiz veya metalli ftalosiyaninleri tespit etmek mümkündür. Metalsiz Pcs'de Q bandında yarılma görülürken, MPcs'de Q bandında ise tek bir pik görülmektedir (Şekil 2.6.1.1) [32].



Şekil 2.6.1.1 Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumları.

Ftalosiyaninlerin Q bandındaki piklerinin şiddeti ve konumu uygulamalar açısından önemlidir. Yüksek derişimlerde analiz yapıldığında ve çözücünün polaritesi arttığında agregasyon artacağından dolayı Q bandında ftalosiyanin karakteristik pikinin solunda bir omuz oluşmaktadır. Oluşan bu omuz, Q bandının şiddetinde bir azalma meydana getirmektedir [33]. Periferel veya nonperiferel konumlarda ilave süstitüentler için moleküller arasındaki mesafe ve sterik etki artacağından dolayı agregasyon azalmaktadır. Ayrıca bu grupların yapıya girmesi Q bandındaki ftalosiyanin pikinin yerini değıştirebilmektedir ve nonperiferel konumlara elektron verici grupların olması Q bandında kırmızıya kaymaya neden olmaktadır [34].

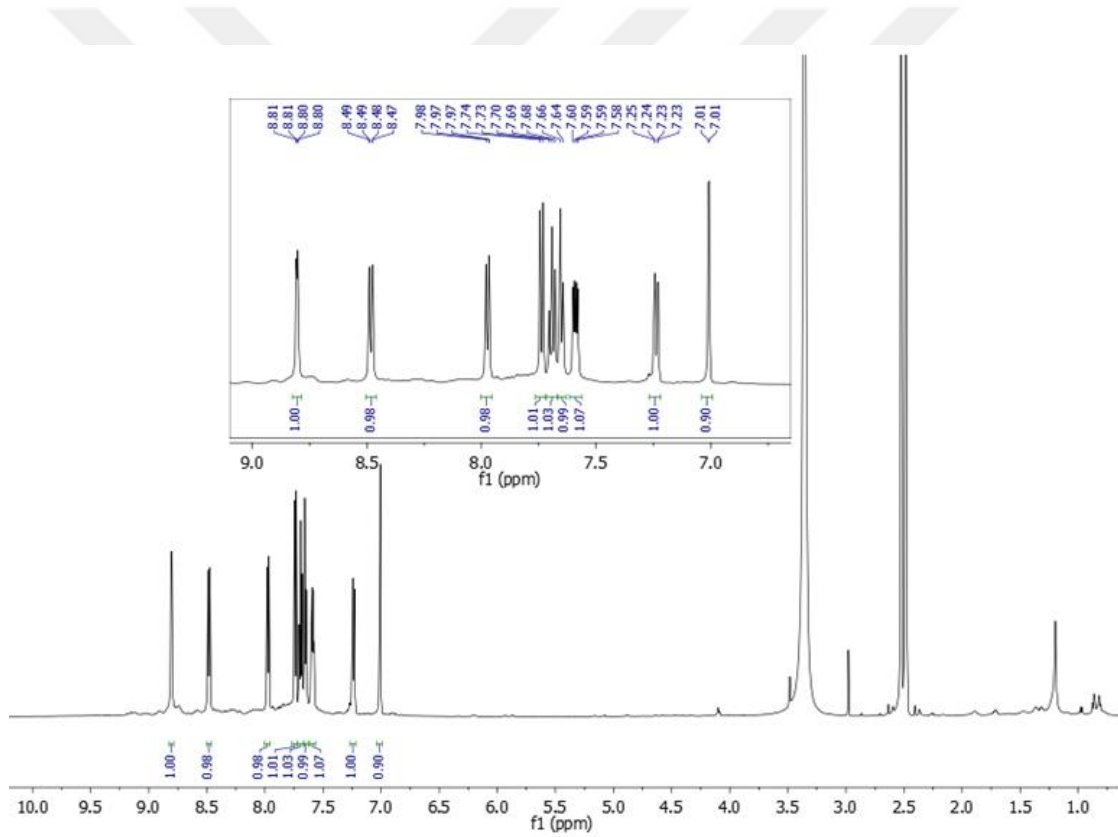
2.6.2 Ftalosiyaninlerin ¹H NMR Spektrumları

Ftalosiyaninler periferel ve nonperiferel konumlardaki protonları eşit kuvvette sinyal vermektedirler. Tetra-süstitüe ftalosiyaninler izomer halinde bulunurken okta-süstitüe

ftalosiyaninler tek bir izomerden oluşmaktadırlar. Bu nedenle tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sinyalleri daha geniş çıkmaktadır.

Sübstitüentlerin konumuna ve yapısına göre elektron çekici veya verici grupların bağlanması, elektron yoğunluğunu etkileyeceğinden dolayı manyetik alan sinyalleri yüksek veya düşük alana kayabilmektedir. Nonperiferal sübstitüentler içeren ftalosiyaninler periferal-sübstitüe ftalosiyaninlerle karşılaştırıldığında ^1H NMR spektrumundaki sinyaller, elektron verici olan nonperiferal sübstitüentler için daha düşük alana kaymaktadır [35].

Manyetik anizotropi nedeniyle halka içinde kimyasal kaymaya neden olan N-H protonları, kuvvetli alanda yayvan bir pik olarak, metalsiz ftalosiyaninlerin aromatik yapısının bir kanıtı olarak karşımıza çıkmaktadır [36].



Şekil 2.6.2.1 Metaloftalosiyaninlere ait örnek ^1H NMR spektrumu (ZnPc).

2.6.3 Ftalosiyaninlerin IR Spektrumları

Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin tamamında aromatik halkadan kaynaklı karakteristik $3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ civarında C-H gerilme bandı, $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ civarında C-C titreşim bandı ve

750-800 cm^{-1} arasında düzlem dışı C-H eğilme bantları görülmektedir. Metallsiz ve metalli ftalosiyeninleri birbirinden ayıran fark ise 3290 cm^{-1} civarlarında N-H gerilme titreşim bandıdır [24].

2.7 Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

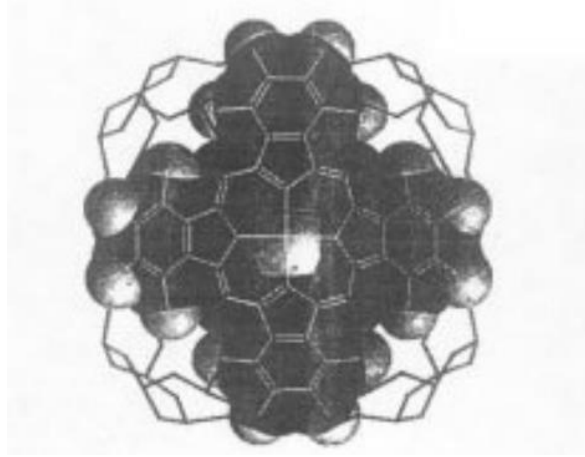
Ftalosiyeninler mavi veya yeşil renkte olmaları, parlak görünmeleri, ısı ve ışığa karşı dayanıklı ve kimyasal kararlılığından dolayı ticari alanda sıklıkla kullanılan kaliteli ürünlerdir. Ftalosiyeninlerin kullanım alanlarını birkaç alt başlıkta inceleyebiliriz [34].

2.7.1 Pigment ve Boyar Madde Olarak Kullanımları

Ftalosiyeninlerin molar soğurma katsayısının yüksek olmasından kaynaklı (10^5) boyar madde ve pigment olarak sıklıkla kullanılmaktadır. 1935 yılında manastır mavisi adıyla endüstriyel olarak bakır-ftalosiyeninler üretilmeye başlanmıştır [37]. Boyar madde olarak üstün kalitesi, kararlı yapısı ve suda çözünür bakır-ftalosiyeninler mavi pigment olarak kullanılmıştır.

2.7.2 Katalizör Olarak Kullanımları

Ftalosiyeninler redoks aktif merkez metal iyonları bulundurduğundan dolayı kimyasal reaksiyonlarda katalizör görevi almaktadır. Ftalosiyenin yapıları birden fazla oksidasyon reaksiyonlarını katalizleyebilirler. Uygun metaller ile sentezlenen ftalosiyeninler sayesinde oksijenin reaktifliği artmaktadır. Petrollerin içinde yer alan tiyol bileşiklerinin uzaklaştırılmasında kobalt veya demir ftalosiyeninler yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadır. Zeolit içinde yer alan ftalosiyeninler yükseltgeme reaksiyonları için oldukça önemlidir (Şekil 2.7.2.1) [37].



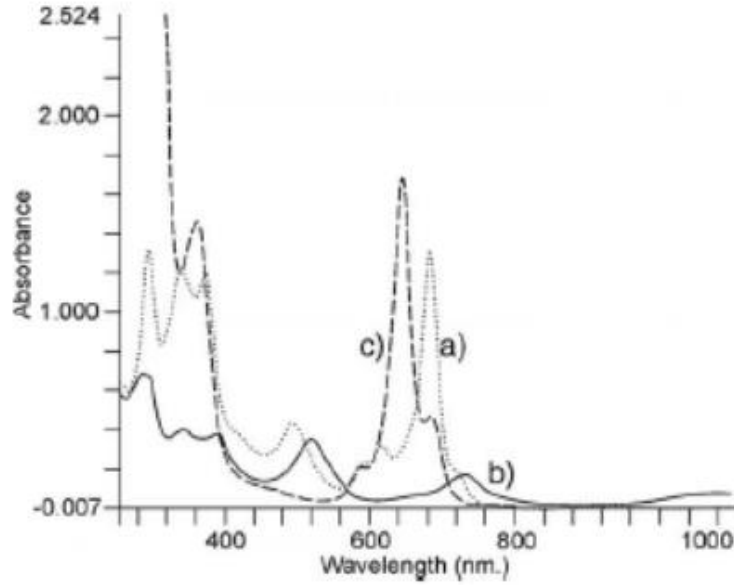
Şekil 2.7.2.1 Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanin molekülü.

2.7.3 Sensör Olarak Kullanımları

Ftalosiyaninlerin yapılarında değişiklik yapılabilmesiyle birlikte optik, elektriksel ve redoks özelliklerinden faydalanarak sensör olarak kullanılabilir [38]. Merkezlerinde bulunan farklı atomlar veya esnek pozisyonlardaki ligandlar sayesinde ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri farklılaşmaktadır. Değişen özelliklere sahip olması nedeniyle farklı ftalosiyanin sentezlenmesi ve hassas malzemeler için test yapılabilen bileşik sayısında oldukça artışa sebep olmaktadır. Özellikle double-decker çift katlı ftalosiyaninler, fizikokimyasal özellikleri sebebiyle sensör olarak uygulama alanlarında kullanılması için oldukça uygun bileşiklerdir. Fizikokimyasal özelliklerine dikkat edildiğinde ufak bir değişim olması halinde kolaylıkla ölçülebilmektedir.

Vakum süblimasyonu, ince filmler, spin kaplama gibi birçok farklı tekniklerle hazırlanabilmektedirler.

Elektron çeken veya elektron veren gazlara maruz kaldığında UV-vis spektrumlarında farklılaşma görülmektedir [39-41]. Bu özelliğinden faydalanılarak optik gaz sensörleri geliştirilmiştir. Bis-ftalosiyaninler bazı toprak metalleriyle oluşturduğu bileşikler oldukça önemlidir. Bu tarz komplekslerin ince filmleri SO_2 , NO_x , Br_2 , Cl_2 , CO ve NH_3 gibi gazlardan bariz bir şekilde etkilenmektedirler [42]. NO_x gibi elektron çekici olan gazlar Q bandında yüksek dalga boyuna kaydığı, yeşil renkten kırmızı rene dönmesine ve amonyak gibi elektron verici gazlar ise Q bandında kısa dalga boyuna kayarak film renginin maviye dönmesine neden olmaktadır (Şekil 2.7.3.1).



Şekil 2.7.3.1 Toprak metalleriyle sentezlenmiş ftalosiyenin UV-vis spekturumu a) Nötür hal b) Yükseltgenmiş hal c) İndirgenmiş hal.

2.7.4 Optik Veri Depolamada Kullanımları

Geçtiğimiz 15 yılda, müzik endüstrisinde bilgisayar verilerinin depolanması ve kopyalanması anlamında kompakt diskler (CD) önemli bir yapı taşı oluşturmıştır. Yapılan araştırmalar yarı-iletken olan diyot lazerlerde kullanılmak için IR absorplayan boyalar geliştirmeye yönelik olmuştur [43]. Kimyasal olarak kararlı yarı- iletken diyot lazerleri için kullanabilirliği mümkün olduğundan dolayı bir kez yazılıp çok kez okunabilen diskler (WORM) üzerinde uzun süreli optik veri depolaması için kullanılmaktadır.

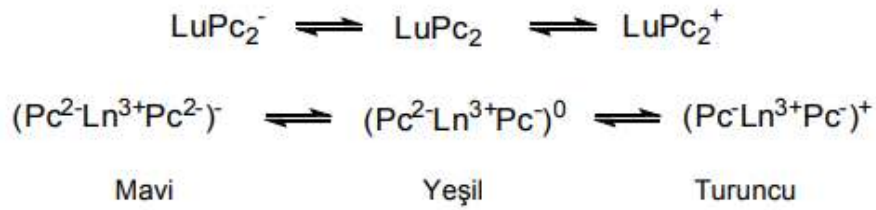
2.7.5 Moleküler Yarı İletken Olarak Kullanımları

Ftalosiyeninler optik alanlarda sahip oldukları özelliklerden ve yarı-iletken malzeme olmasından kaynaklı oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır. Ftalosiyenin halkasına bağlı olan süstitüe gruplar metal atomu ve konjugasyona göre değişiklik göstermektedirler. Ftalosiyeninler UV-vis bölgesinde oldukça iyi optik absorbsiyon özellikleri gösterebilmektedirler [35].

2.7.6 Elektrokromik Görüntüleme Kullanımları

Elektrokromizm, maddeye elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği iki yönlü işlemdir. Elektrokromik malzemeler ısının ve ışığın miktarını kontrol edilebilmesi için kullanılmaktadır. Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler otomobil endüstrisinde aynaların renginin hava ve ışık koşullarına bağlı olarak otomatik değişmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca akıllı malzemelerde ve görüntülü pano yapımında sıklıkla kullanılmaktadır.

Toprak elementlerinin bis-ftalosiyanin bileşikleri çokça kullanılan elektrokromik ftalosiyaninlerdir. LnPc_2 formülüyle gösterilen nötr yeşilden LnHPc_2 formülüyle gösterilen mavi renkli olan ürünlere geçiş sağlanabilir. Elektrokromik dönüşümleri gösteren bir LnPc_2 molekülü şeklindeki gibidir (Şekil 2.7.6.1) [44].



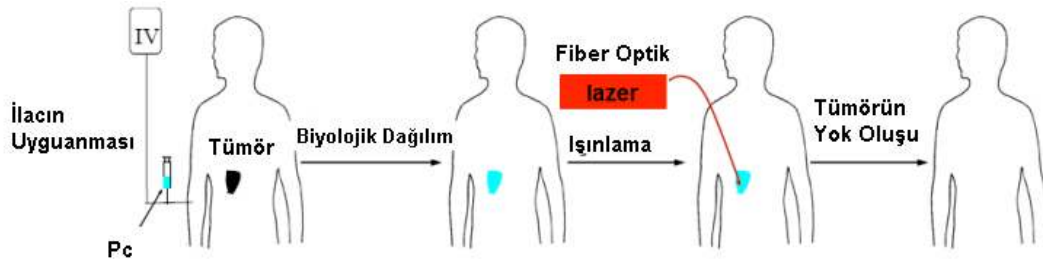
Şekil 2.7.6.1 Elektrokromik ftalosiyaninin renk dönüşümleri.

2.7.7 Sıvı Kristal Olarak Kullanımları

Sıvı kristal ftalosiyaninler, maddenin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımasından kaynaklı oldukça ilgi çekmektedir. Diskotik metallomezojenler arasında en fazla üzerinde çalışılmış konulardan bir tanesidir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler hayvancılık sanayisinde, dijital ürünlerde, kalite kontrol cihaz ekranlarında, otomotiv sektöründe ve daha birçok sektörde kullanılmaktadır. Ftalosiyaninlerin türevlerinden oluşan kolon şeklinde sıvı kristaller, şiddetli absorpsiyon özelliklerinden dolayı 300-800 nm aralığında LUMO-HOMO (1.5-2.0 eV) barajlarının az olması nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir [42].

2.7.8 Fotodinamik Terapi Kanser Tedavisinde Kullanımları

Fotodinamik terapinin temeli, cerrahların fiziksel müdahalesine gerek kalmadan en az zarar ile kanser tedavisinde kullanılan bir yöntemdir. Almanya, İngiltere, Fransa, Japonya, Kadana, Hollanda gibi birçok gelişmiş ülkelerde kanser tedavisi için onay verilmiştir. Işığa duyarlı ilaçların damar yoluyla hastaya verilmesi ardından foto-algılayıcı olan ilaç, tümörlü dokuda birikmesi ardından belirlenen dalga boyundaki ışık ile uyarılması ve tümörü yok etmesi prensibine dayanmaktadır (Şekil 2.7.8.1).



Şekil 2.7.8.1 Fotodinamik terapi yönteminin uygulanması.

Fotodinamik terapi, radyoterapi ve kemoterapi gibi bilinen yöntemlere istinaden önemli bazı avantajları bulunmaktadır. Fotodinamik terapide hastaya ilacı damar yoluyla verilmesi ardından, ışığa duyarlı olan bu ilaç tümörlü dokularda birikmektedir. Uygun dalga boyundaki ışık ile uyarılan ilaç sadece ışığın tutulduğu bölgedeki dokunun nerozuna neden olur.

Foto algılayıcı olan ilaç vücuda direkt olarak enjekte edileceği için ftalosiyaninin suda çözünür olması gerekmektedir. Fotodinamik terapide kullanılan ftalosiyaninlerin temel nedeni 18- π elektron sistemindeki kırmızı lazer ışığını absorplaması ve aldığı enerjiyi triplet oksijeni singlet oksijene dönüştürerek reaktif hale gerilebilmesidir [45].



BÖLÜM 3

AMAÇ VE KAPSAM

19. yüzyılın başlarında rastlantı sonucu sentezlenmesinden itibaren günümüze kadar farklı kullanım alanlarına sahip olan ftalosiyanimler, koordinasyon kimyasının ilgi çeken önemli konularından bir tanesidir. Ftalosiyanimler boyar madde-pigment olarak lazer teknolojisi, yakıt pilleri, optik veri depolama, sıvı kristal, fotodinamik terapi gibi birçok kullanım alanlarına sahiptirler. Bu nedenle gelişen teknoloji ile birlikte her gün önemi oldukça artmaktadır. Ftalosiyanimlerle yapılan çalışmalarda suda ve organik çözücülerde çözünür ftalosiyanim amaçlanmaktadır. Periferik ve non-periferik konumlara farklı gruplar kolaylıkla bağlanabilmektedir. Merkezdeki metal iyonunun çeşitli olması, kullanım alanlarını arttıran faktörlerden bir diğeridir. Yapılan araştırmalar sonucunda; ftalosiyanimlerin çözünürlüklerinin artırılması, ışığa ve ısıya dayanıklılığı, redoks potansiyelleri ve elektriksel iletkenlikleri de tespit edilmiştir.

Çalışmada periferik konumda dört adet 8-hidroksikinolin grubu bulunan ve yaygın çözücülerde çözünebilen metalleri ftalosiyanimlerin sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen bileşikler FT-IR, UV-vis, GC-MS, ¹³C NMR, ¹H NMR ve MALDI-TOF MS gibi tekniklerle karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında 4-nitroftaloitridin ve 8-hidroksikinolinin kuru DMF içinde susuz K₂CO₃ varlığında azot atmosferi altında 67°C’de 24 saatte nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda 4-(8-oksokinolin)ftalonitril (**1**) bileşiği sentezlenmiştir.

Çalışmanın diğer aşamasında, periferik konumlara tetra-süstitüe metalleri ftalosiyanim sentezi gerçekleştirilmiştir. 4-(8-oksokinolin)ftalonitril (**1**) bileşiği, yapıya uygun metal tuzları (CoCl₂, ZnCl₂ ve CuCl₂) ile *n*-pentanol içinde 24 saat ısıtılması sonucunda hedeflenen metaloftalosiyanimler (**2-4**) sentezlenmiştir. Elde edilen tüm bileşikler kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır. DMSO, THF, Aseton, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF gibi birçok çözücüde iyi çözünmektedirler.



BÖLÜM 4

KULLANILAN MADDELER

4-nitroftalonitril, 8-hidroksikinolin, potasyum karbonat (K_2CO_3), dimetil formamit (DMF), etanol, hekzan, dimetil sülfoksit (DMSO), *n*-pentanol, çinko(II)klorür ($ZnCl_2$), kobalt(II)klorür ($CoCl_2$), bakır(II)klorür ($CuCl_2$), aseton, DBU, tetrahidrofuran (THF), eter, kloroform, etil asetat ve metil alkol.



BÖLÜM 5

KULLANILAN CİHAZLAR

Infrared Spektrometresi	: Perkin Elmer FT/IR(ATR)-100E.
Ultraviyole-Vis Spektrometresi	: Carry 100 Bio UV, Varian.
NMR Spektrometresi	: Bruker BioSpin 400 MHz.
GC-MS Spektrometresi	: Thermo Finnigan MAT 4500 GC-MS/MS.
MALDI-TOF MS	: AB Voyager-DE Pro MALDI-TOF MS.

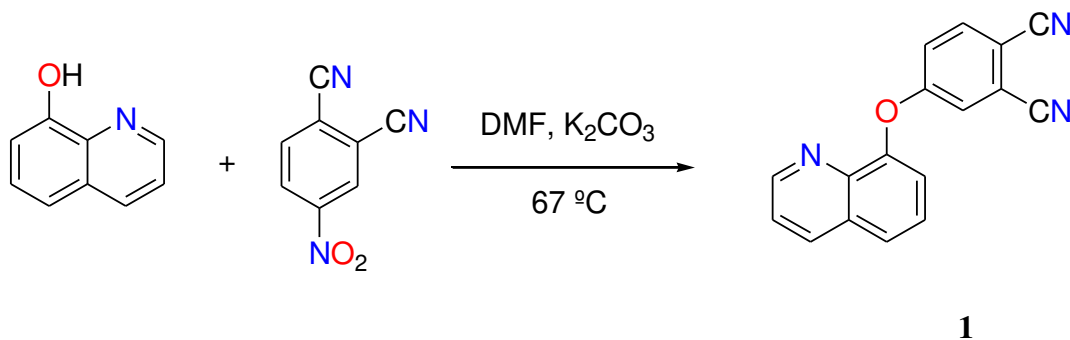


BÖLÜM 6

DENEYSEL KISIM

6.1 4-(8-oksokinolin)ftalonitril Sentezi (1)

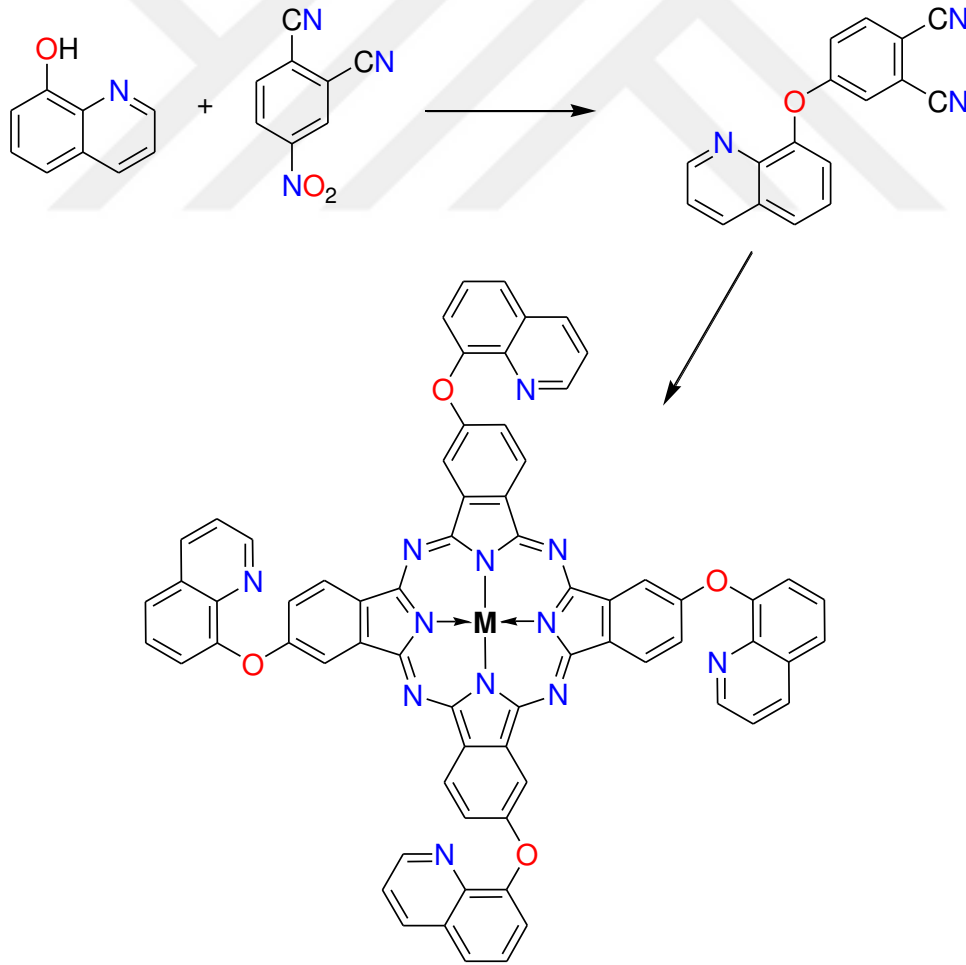
8-hidroksikinolin (0,5g; 3,45 mmol), 4-nitroftalonitril (0,65g; 3,75 mmol) ve K_2CO_3 (0,95g; 6,87 mmol) bileşiği 25mL kuru DMF’te 67°C’ de azot atmosferinde 24 saat karıştırılır. Renk kırmızı-kahverengiye döner. Soğuk karışım, 150 mL soğuk suya dökülerek çökmesi sağlanır, çökelti süzülür ve nötür olana dek saf suyla yıkanır. Sentezlenen açık kahverengi ürün etanolde kristallendirilir. Saf madde DMF, THF, DMSO, CH_2Cl_2 , etil asetat, aseton gibi pek çok çözücüde çözünabilmektedir. 1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, GC-MS ve UV-vis metotlarıyla karakterize edilmiştir. (e.n. 193 °C), Verim: 0,85g (%74). 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$, δ_{ppm}): 8,82 (dd, $J = 4,2, 1,7$ Hz, H, H1), 8,52 (dd, $J = 8,4, 1,7$ Hz H, H3), 8,02 (m, 2H, H4-8), 7,77 (d, $J = 2,6$ Hz, H, H2), 7,71-7,73 (m, 2H, H5-7), 7,62 (dd, $J = 8,3, 4,2$ Hz, H, H9), 7,23 (dd, $J = 8,8, 2,6$ Hz, H, H6); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) (δ/ppm): 162,82, 151,23, 148,85, 140,70, 137,09, 136,50, 130,41, 127,53, 127,16, 122,89, 122,06, 121,97, 121,40, 116,86, 116,48, 115,93, 107,82; IR (ν/cm^{-1}): 3089 (Ar C-H), 2229 ($C\equiv N$), 1594, 1566 (Ar C=C), 1482, 1456, 1421, 1388, 1368, 1313, 1283, 1260, 1245 (C-O-C), 1196, 1167, 1094, 1073, 1050, 1025, 963, 947, 881, 831; GC-MS m/z 270,20 $[M]^+$ ($C_{17}H_9N_3O$); UV-vis (THF): $\lambda_{max/nm}$ ($\log \epsilon$) = 289 (5.40), 254 (5.60), 230 (5.90).



Şekil 6.1 4-(8-oksokinolin)ftalonitril sentezi (1).

6.2 Kobalt(II), Çinko(II) ve Bakır(II)metaloftalosiyenin Sentezi

4-(8-oksokinolin)ftalonitril (0,27g; 1,0 mmol) ve metal tuzu: sırasıyla CoCl_2 (0,13g; 1,0 mmol), ZnCl_2 (0,13g; 0,95 mmol), ve CuCl_2 (0,13g; 1,3 mmol) bir cam balon kullanılarak 15 mL *n*-pentanol içinde karıştırılarak çözülür. Karışımdan sürekli azot gazı geçirilerek, az miktarda katalizör olarak DBU eklenir. Karışım 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Oluşan süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra *n*-hekzan üzerine dökülür ve karıştırılır. Ardından, çökelti süzülür ve daha sonra 1:1 metanol: su karışımı ile yıkanır ve vakumlu etüvde kurutulur. Oluşan ürün kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırılır. Hareketli faz 9:1 etil asetat: metanol, sabit faz silika jel kullanılır. Bileşik DMSO, THF, aseton, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF gibi birçok çözücüde iyi çözünmektedir. Bu çalışmada, CoPc (2), ZnPc (3) ve CuPc (4) olmak üzere toplam 3 adet, tetra-8-hidroksikinolin metaloftalosiyenin bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 6.2).



M: Co (2), Zn (3), Cu (4)

Şekil 6.2 Tetra-8-hidroksikinolin metaloftalosiyeninler (2-4).

Yapılan çalışmada verimlilik esas alınmıştır. Elektrikli ısıtıcı ve yağ banyosunda yapılan bu çalışma istenilen sıcaklıkta homojen olarak reaksiyonun tam olarak oluşması ve yüksek verimlilikle sentezlenmesi için uygundur.

6.3 Kobalt(II)metaloftalosiyenin Sentezi (CoPc) (2)

Oluşan ürün kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırılır. Hareketli faz 9:1 etil asetat: metanol, sabit faz silika jel kullanılır. Maddenin yapısı FT-IR, MALDI-TOF MS ve UV-vis yöntemleriyle karakterize edilmiştir. (e.n.> 400 °C), Verim: 150 mg (%37,5), IR (ν/cm^{-1}): 2930 (C-H), 1711, 1642 (Ar C=N), 1600 (Ar C=C), 1498, 1464, 1364, 1313, 1208 (C-O-C), 1108, 1085, 992, 831, 789, 759, 682; MS (MALDI-TOF) m/z 1203,71 $[\text{M}+\text{Na}+2\text{H}_2\text{O}]^+$; UV-vis (THF): $\lambda_{\text{max/nm}} = 669, 279$.

6.4 Çinko(II)metaloftalosiyenin Sentezi (ZnPc) (3)

Oluşan ürün kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırılır. Hareketli faz 9:2 etil asetat:metanol, sabit faz silika jel kullanılır. Maddenin yapısı FT-IR, UV-vis, ^1H NMR ve MALDI-TOF MS spektrumları ile karakterize edilmiştir. (e.n.> 400 °C), Verim 140mg (%35). IR (ν/cm^{-1}): 3238 (Ar C-H), 2927, 2856, 1644 (Ar C=N), 1590 (Ar C=C), 1496, 1464, 1368, 1315, 1245(C-O-C), 1204 (C-H), 1110, 1084, 983, 884, 832, 791; UV-vis (THF): $\lambda_{\text{max/nm}} = 675, 346, 278$; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ_{ppm}): 8,81 (dd, $J = 3,2 \text{ Hz}$, H, H1), 8,49 (dd, $J = 8,4, 1,6 \text{ Hz}$, H, H3), 7,98 (d, $J = 8,1 \text{ Hz}$, H, H4), 7,73-7,60 (m, 3H, H2-5-8), 7,60 (dd, $J = 8,4, 4,1 \text{ Hz}$, H, H7), 7,24 (dd, $J = 8,2, 2,3 \text{ Hz}$, H, H6), 7,01 (d, $J = 2,3 \text{ Hz}$, H, H9); MS (MALDI-TOF) m/z 1022,43 $[\text{M}-(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})]^+$, 877,93 $[\text{M}-2(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})]^+$.

6.5 Bakır(II)metaloftalosiyenin Sentezi (CuPc) (4)

Oluşan ürün kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırılır. Hareketli faz 9:1 etil asetat metanol, sabit faz silika jel kullanılır. Maddenin yapısı FT-IR, MALDI-TOF MS ve

UV-vis analizleri ile karakterize edilmiştir. (e.n. > 400 °C), Verim 130 mg (%32,5). IR (ν/cm^{-1}): 3044 (Ar-H), 2929 (=C-H), 1719, 1592 (Ar C=N), 1567 (Ar C=C), 1498, 1462, 1370, 1542, 1312, 1215 (C-O-C), 1118, 1085, 1026, 946, 880, 822; MS (MALDI-TOF) m/z 1020,65 $[\text{M}-(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})]^+$, 875,39 $[\text{M}-2(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})]^+$; UV-vis (THF): $\lambda_{\text{max/nm}} = 677, 340, 276$.

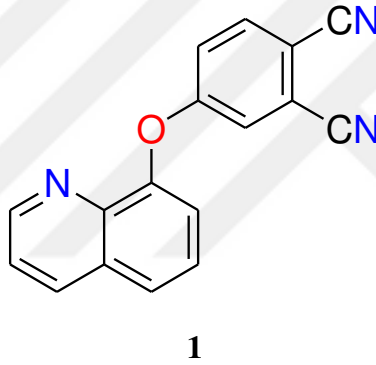


BÖLÜM 7

SONUÇ VE YORUMLAR

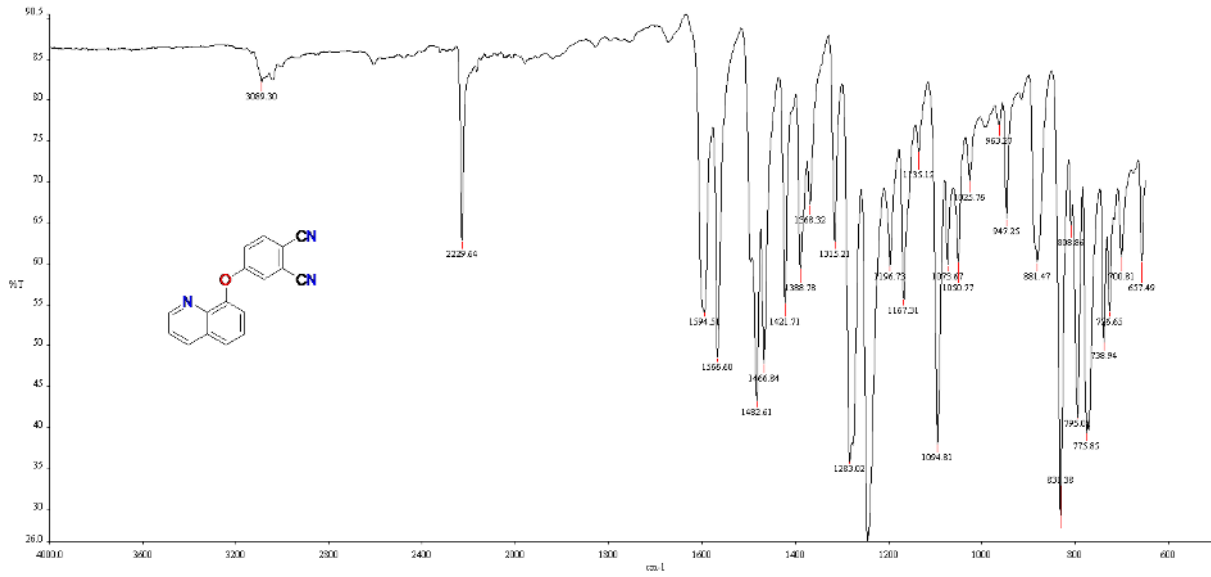
Yapılan bu çalışmalarda periferik konumlara dört adet 8-hidroksikinolin grubu taşıyan yeni tip metaloftalosiyeninler sentezlenmiştir.

Sentezlenen yapılar; FT-IR, UV-vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve MALDI-TOF kütle analizleri ile aydınlatılmıştır.



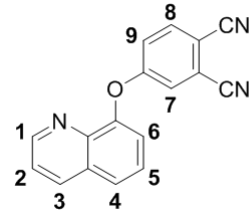
Şekil 7.1 4-(8-oksokinolin)ftalonitril (**1**).

Bileşiğin FT-IR spektrumunda belirgin olan $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi 2229 cm^{-1} de güçlü ve tek pik olarak gözükmektedir. 1245 cm^{-1} de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gruplarına ait gerilme titreşimleri ve 3089 cm^{-1} de aromatik $\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimleri tespit edilmiştir (Şekil 7.2).

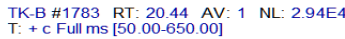


Şekil 7.2 (1) Bileşiğine ait FT-IR analizi.

Şekil 7.1’de molekülün açık yapısından da görüldüğü üzere farklı kimyasal çevreye sahip 9 farklı proton vardır. ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, kinolin halkası üzerindeki azot atomuna komşu olan karbon atomu üzerindeki 1 numaralı proton en düşük alanda doublet-of-doublet (dd) olarak (8,82 ppm) rezonansa geldiği görülmektedir. Daha sonra halkanın rezonans yapısından kaynaklı olarak 3 numaralı protonun daha düşük alanda (8,52 ppm) dd olarak pik vermiştir. Kinolin halkası üzerindeki 2, 4 ve 5 numaralı protonlar 8,03 ile 7,71 arasında multipletler olarak gözlenmektedir. Ftalonitril halkasındaki 9 numaralı proton 7,62 ppm de dd olarak, 6 numaralı proton ise oksijenin atomunun mezomerik etkisinden dolayı en yüksek alanda 7,23 ppm de pik vermiştir. ^1H NMR spektrumunda beklenildiği gibi toplam 9 tane aromatik proton gözlemlenmiştir ve bu protonlara ait kayma değerleri 8.83-7.22 ppm değeri aralığındadır. Proton sayıları ve integral değerleri yapı ile uyumludur (Şekil7.3).

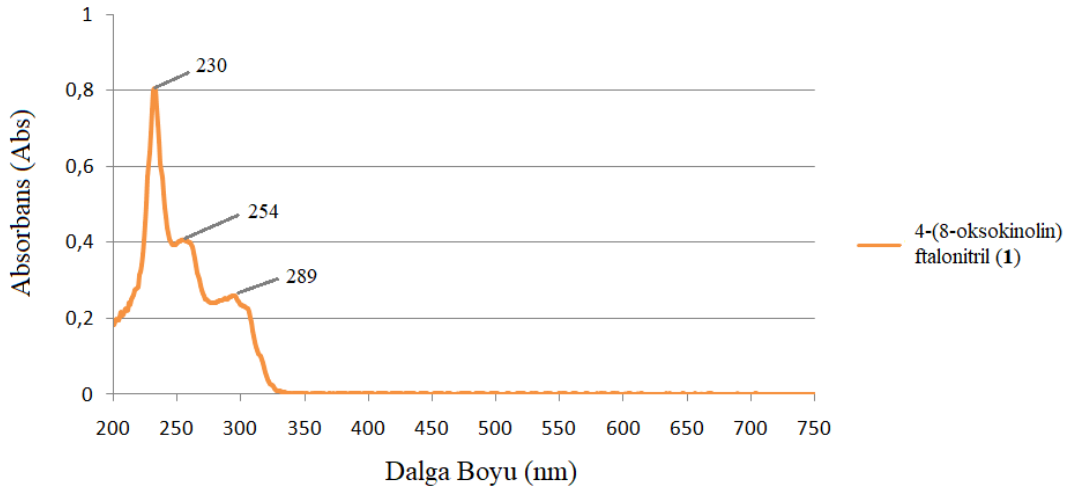


Ayrıca, 4-(8-oksokininolil)ftalonitril (**1**) bileşiğinin teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığı $[M]^+ = 271,07$ ($C_{17}H_9N_3O$)' dir. Yapılan kütle analizinde moleküle ait GC-MS spektrumunda m/z 270,20'de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.4).



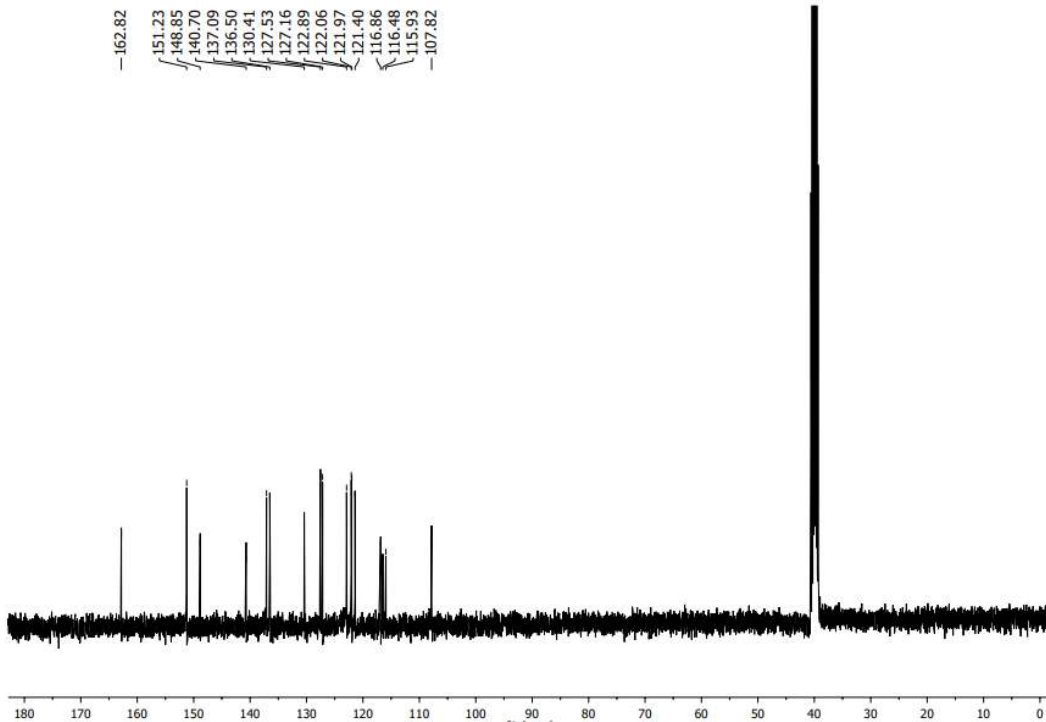
39

UV-vis spektrumunda (THF) Q bandında herhangi bir pik gözlemlenmezken, 289, 254 ve 230 nm’de B bandına ait absorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 7.5).



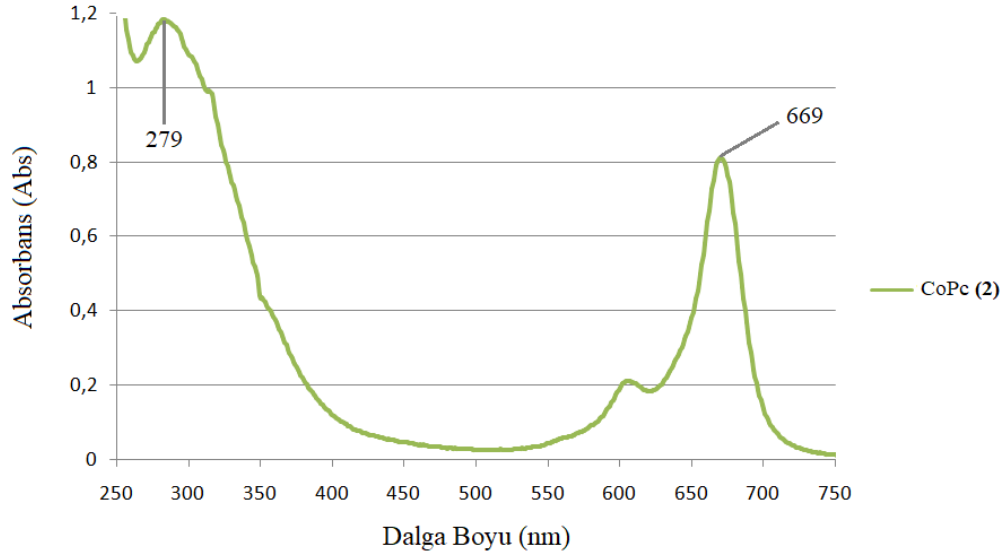
Şekil 7.5 (1) bileşiğine ait UV-vis spektrumu.

Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, aromatik kinolin ve benzen halkalarına ait 17 farklı karbon atomu ve toplamda 17 tane atom sayısı kadar sinyal mevcuttur. Kinolin ve benzen halkalarına ait karbon atomları 162,82-107,82 ppm aralığında ve $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarının karbonları ise 116,86 ve 115,93 ppm’de sinyal vermesi yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.6).



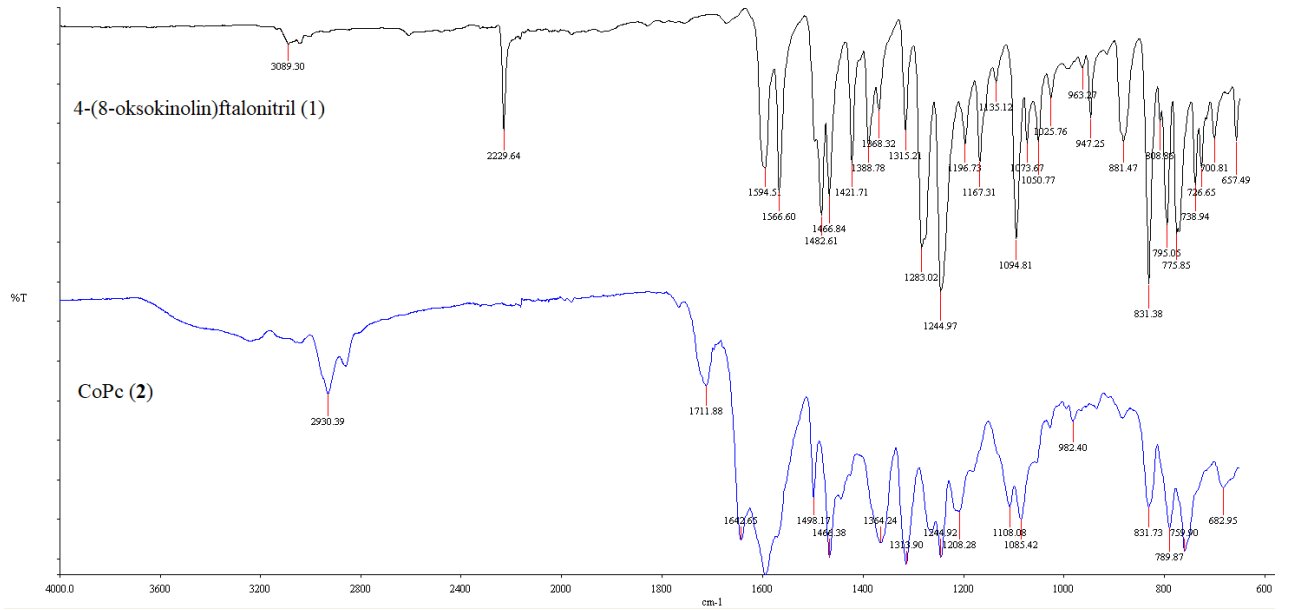
Şekil 7.6 (1) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.

CoPc (2) THF çözücüsü içinde alınan UV-vis spektrumunda 603 nm’de zayıf ve 669 nm’de kuvvetli Q bandı, 279 nm’de B bandına ait absorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 7.7).



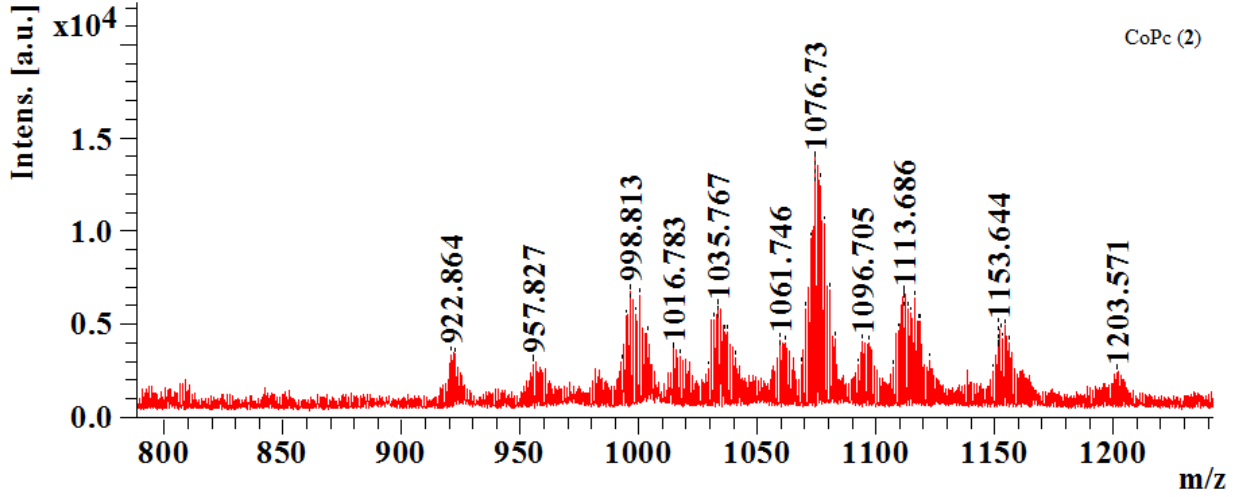
Şekil 7.7 CoPc (2) bileşğine ait UV-vis spektrumu.

Ftalonitril bileşğine ait (1) FT-IR spektrumunda 2229 cm^{-1} ’deki keskin ve karakteristik olan $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin görölmemesi, makrosiklik yapının oluşumu adına önemli bir bilgi vermektedir (Şekil 7.8).



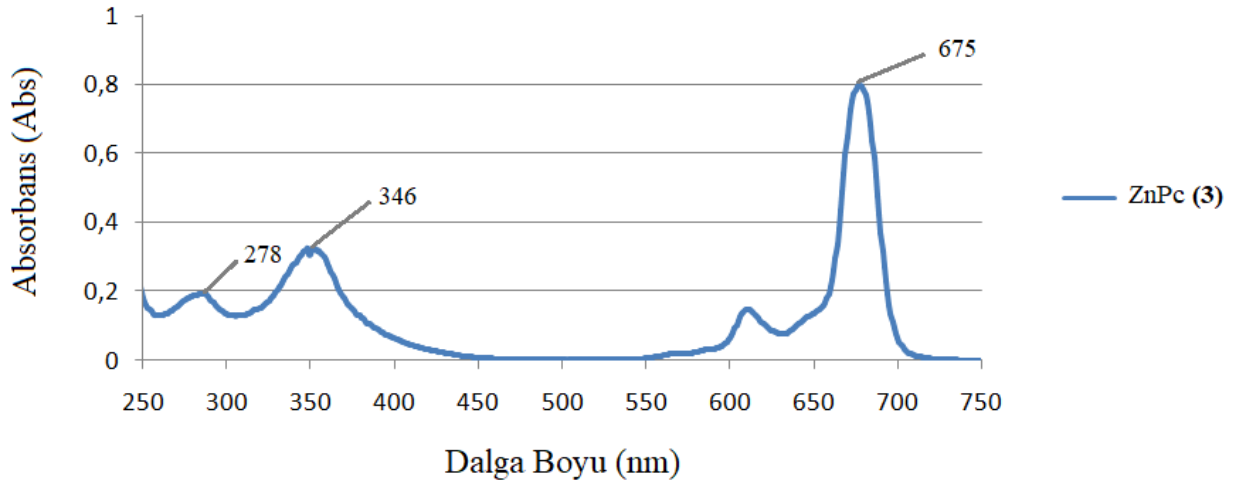
Şekil 7.8 CoPc (2) Bileşğine ait FT-IR analizi.

Ftalosiyaninlerin yapılarının aydınlatılmasında en etkili yöntem kütle spektroskopisidir. (2) numaralı yapının teorik hesaplanan $[M]^+ = 1144,02$ olup MALDI-TOF MS analizi sonucunda 1203,71 de $[M+Na+2H_2O]^+$ moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 7.9).



Şekil 7.9 CoPc (2) bileşiğine ait MALDI-TOF MS spektrumu.

ZnPc (3), THF çözücüsü içinde alınan UV-vis spektrumunda 607 nm’de zayıf ve 675 nm’de kuvvetli Q bandı, 346 nm ve 278 nm’de B bandında ait absorbsiyon pikleri tespit edilmiştir (Şekil 7.10).

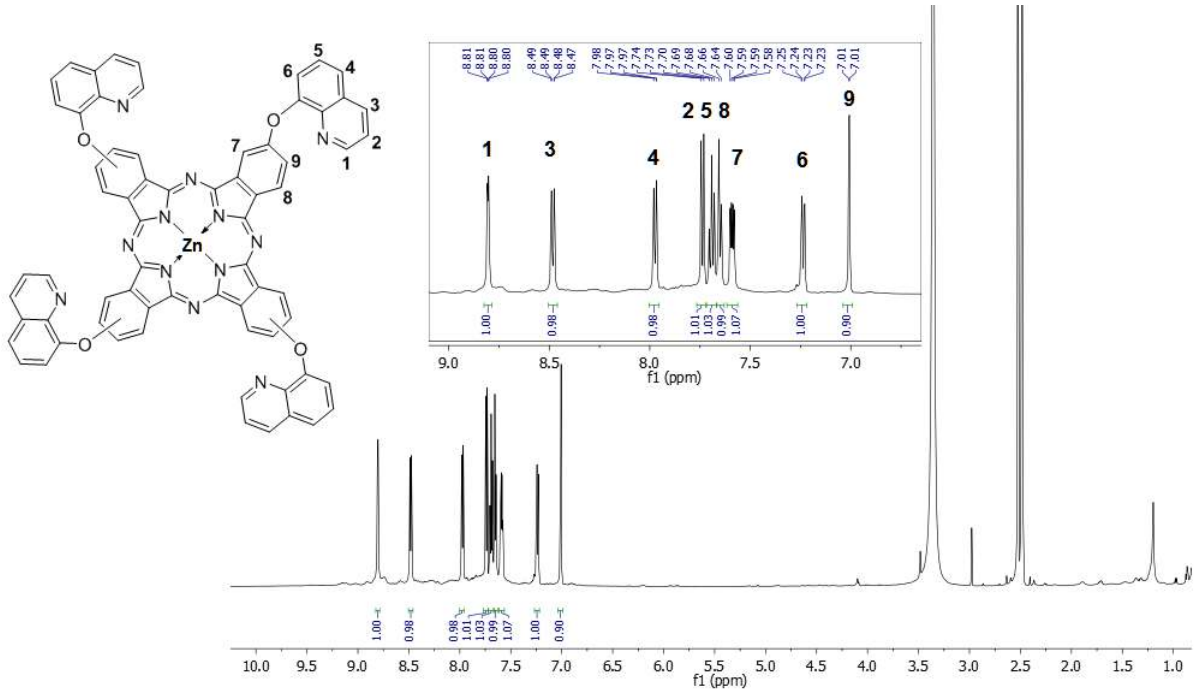


Şekil 7.10 ZnPc (3) bileşiğine ait UV-vis spektrumu.

ZnPc (**3**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda beklenildiği gibi aromatik protonların kayma değerleri 8.81-7.01 ppm aralığında yer almaktadır. Şekil 7.11’de kullanılan numaralandırmalar, proton sayılarını ve yarılmasını açıkça göstermektedir. Sentezlenen bileşik yapılan analiz sonucunda yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.11).

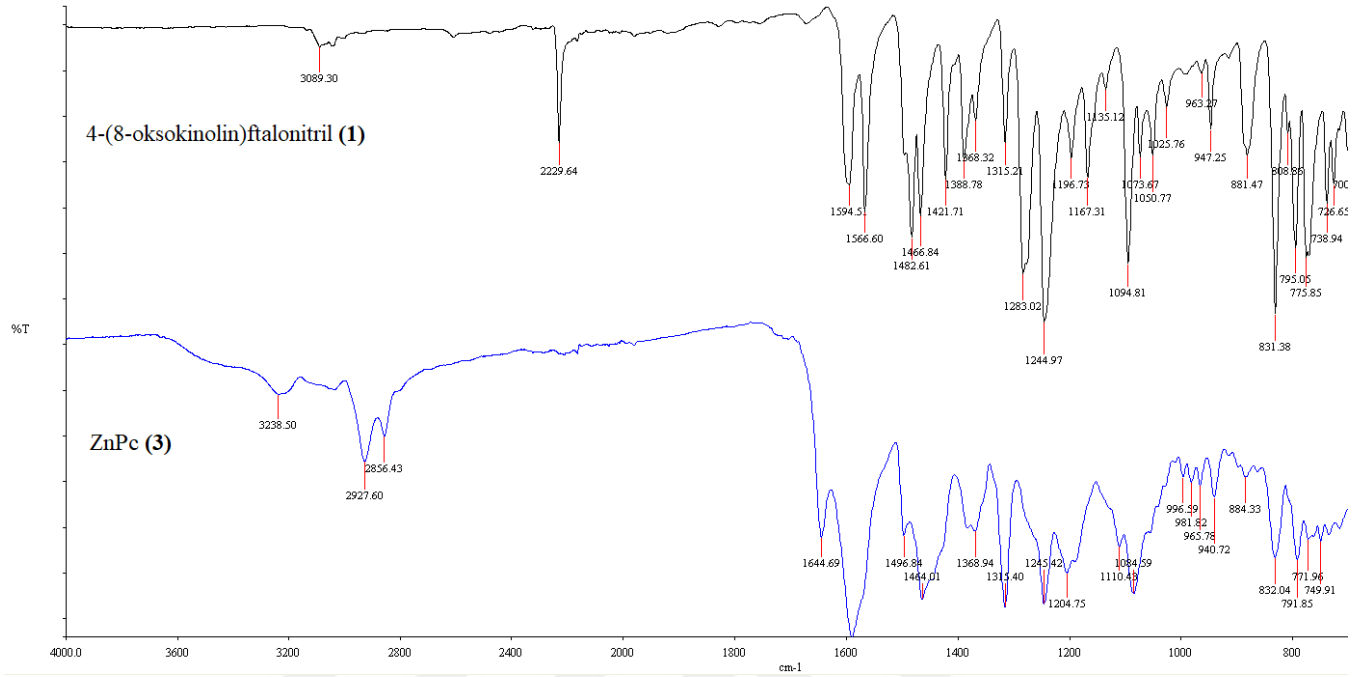
ZnPc (**3**) bileşiği ile 4-(8-oksokinolin)ftalonitril (**1**) bileşiği ^1H NMR spekturumunu karşılaştırdığımızda, elektronegatif atomlar ($\text{C}\equiv\text{N}$) yapıya tamamen katılmasından kaynaklı dinitril bölgesindeki elektron yoğunluğu azalmıştır. Ftalosiyanın oluştuğunda özellikle elektron çekici grubun ($\text{C}\equiv\text{N}$) yapıya tamamen katılmasıyla birlikte 7, 8 ve 9 numaralı aromatik protonlardaki elektron yoğunluğu azaldığı için düşük alana kayma oranı daha fazla yaşanmış ve daha fazla perdelenmiştir. 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 numaralı protonlarda elektron yoğunluğu ise 7, 8 ve 9 numaralı protonlara göre daha az arttığı için düşük alana kayma yaşanmış ve daha az perdelenmiştir (Şekil 7.3 ve Şekil 7.11).

Genel anlamda, makrosiklik yapı oluştuğunda kinolin halkasının olduğu bölgedeki aromatik protonlar elektron yoğunluğu az miktarda artıp yüksek alana az olarak kayarken dinitril bölgesindeki aromatik protonların elektron yoğunluklarının artması nedeniyle yüksek alana daha fazla kaymıştır. 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 numaralı protonlar ortalama 0.03 ppm kadar yüksek alana kayarken 7,8 ve 9 numaralı protonlar ortalama 0.44 ppm kadar yüksek alana kayma meydana gelmiştir (Şekil 7.3 ve Şekil 7.11).



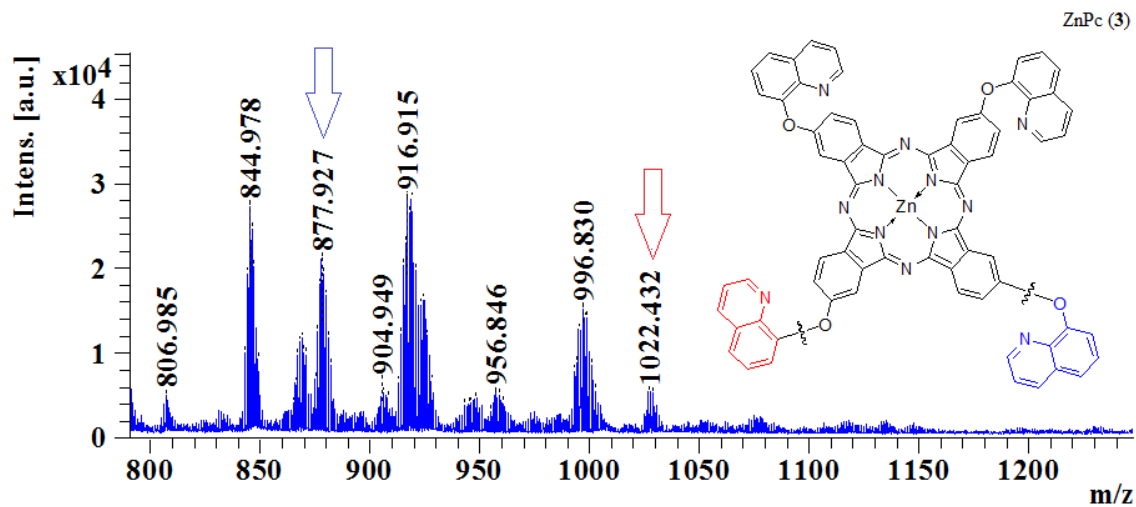
Şekil 7.11 ZnPc (**3**) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

Ftalonitril bileşiğine ait (1) FT-IR spektrumunda 2229 cm^{-1} 'deki keskin ve karakteristik olan $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin görülmemesi, makrosiklik yapının oluşumu adına önemli bir bilgi vermektedir (Şekil 7.12).



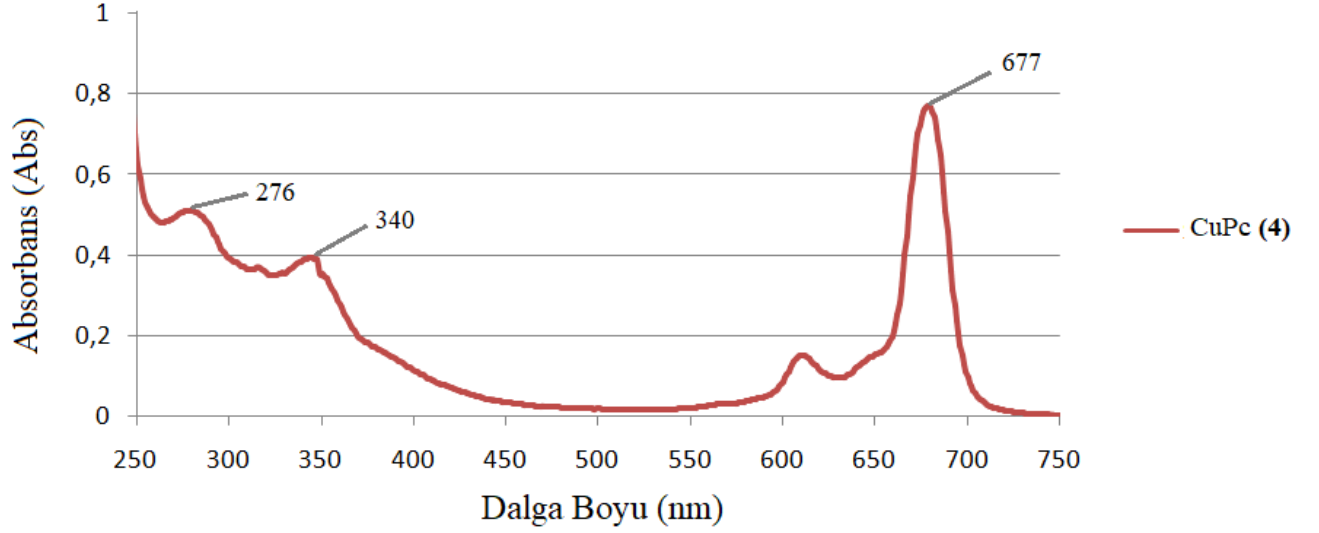
Şekil 7.12 ZnPc (3) Bileşiğine ait FT-IR analizi.

ZnPc (3) numaralı yapının teorik hesaplanan $[\text{M}]^+ = 1150,50$ olup MALDI-TOF MS analizi sonucunda bir adet kinolin grubunun koptuğu moleküler iyon piki $[\text{M}-(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})]^+ 1022,43$ 'de iki adet kinolin grubunun koptuğu moleküler iyon piki ise $[\text{M}-2(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})]^+ 877,93$ 'de tespit edilmiştir (Şekil 7.13).



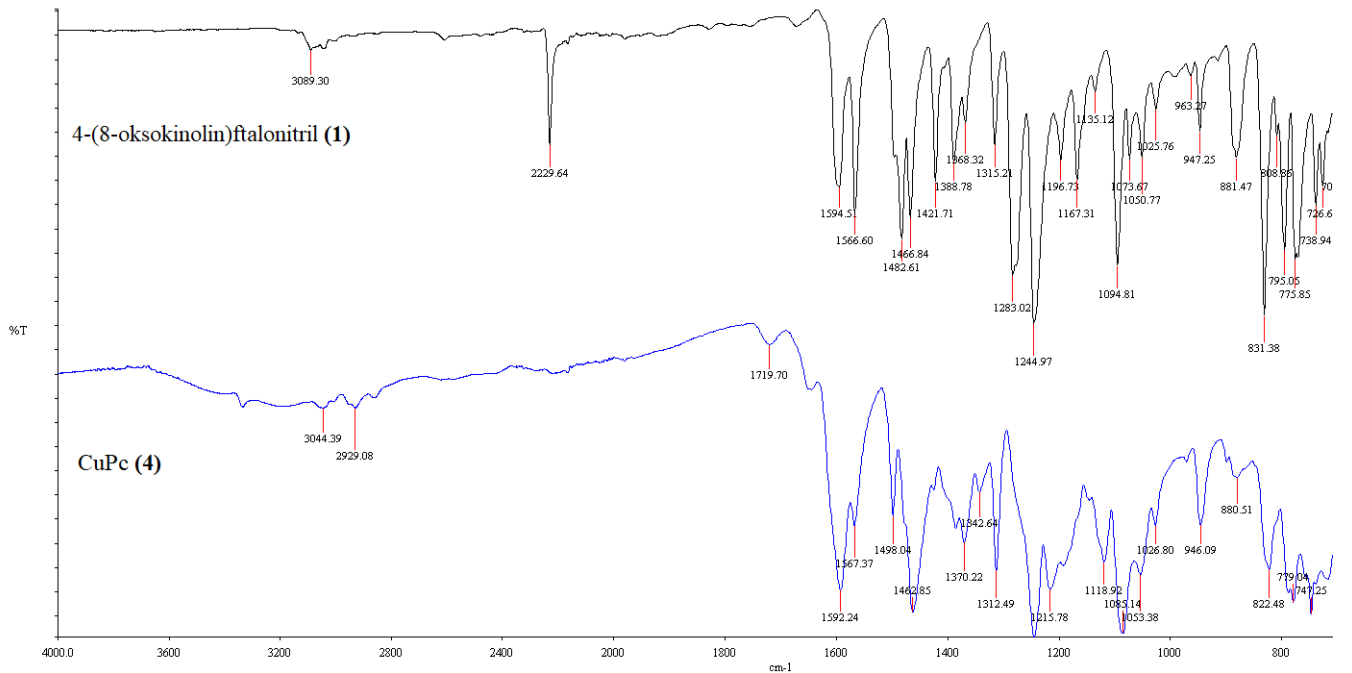
Şekil 7.13 ZnPc (3) bileşiğine ait MALDI-TOF MS spektrumu.

CuPc (4), THF çözücüsü içinde alınan UV-vis spektrumunda 607 nm’de zayıf ve 677 nm’de kuvvetli Q bandı, 340 nm ve 276 nm’de B bandına ait absorbsiyon pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 7.14).



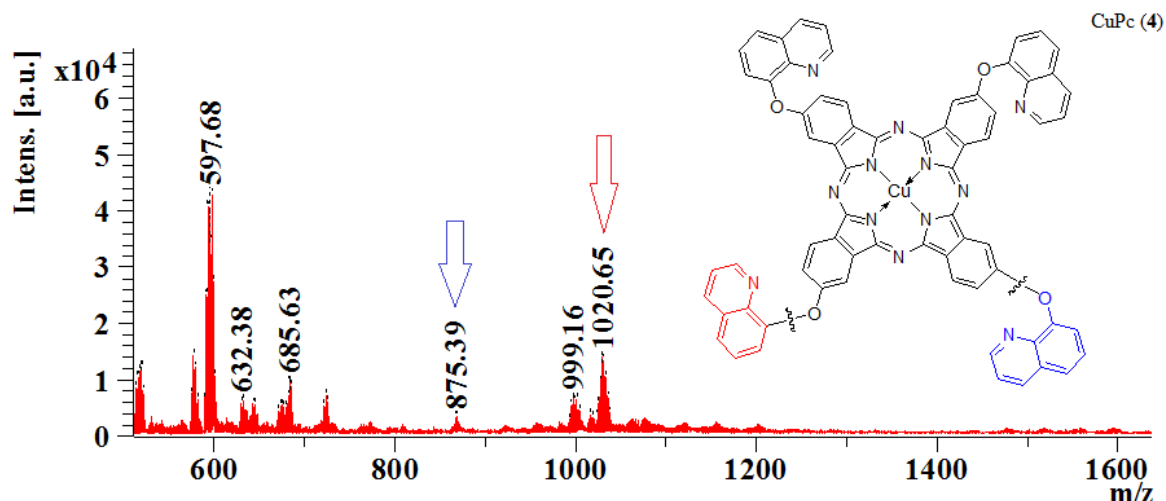
Şekil 7.14 CuPc (4) bileşiğine ait UV-vis spektrumu.

Ftalonitril bileşiğine ait (1) FT-IR spektrumunda 2229 cm^{-1} 'deki keskin ve karakteristik olan $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin görülmemesi, makrosiklik yapının oluşumunu kanıtlar (Şekil 7.15).



Şekil 7.15 CuPc (4) Bileşiğine ait FT-IR analizi.

CuPc (4) numaralı yapının teorik hesaplanan $[M]^+ = 1147,23$ olup MALDI-TOF MS analizi sonucunda bir adet kinolin grubunun koptuğu moleküler iyon piki $[M-(C_9H_6N)]^+ 1020,65$ 'de iki adet kinolin grubunun koptuğu moleküler iyon piki ise $[M-2(C_9H_6N)]^+ 875,39$ 'da tespit edilmiştir (Şekil 7.16).



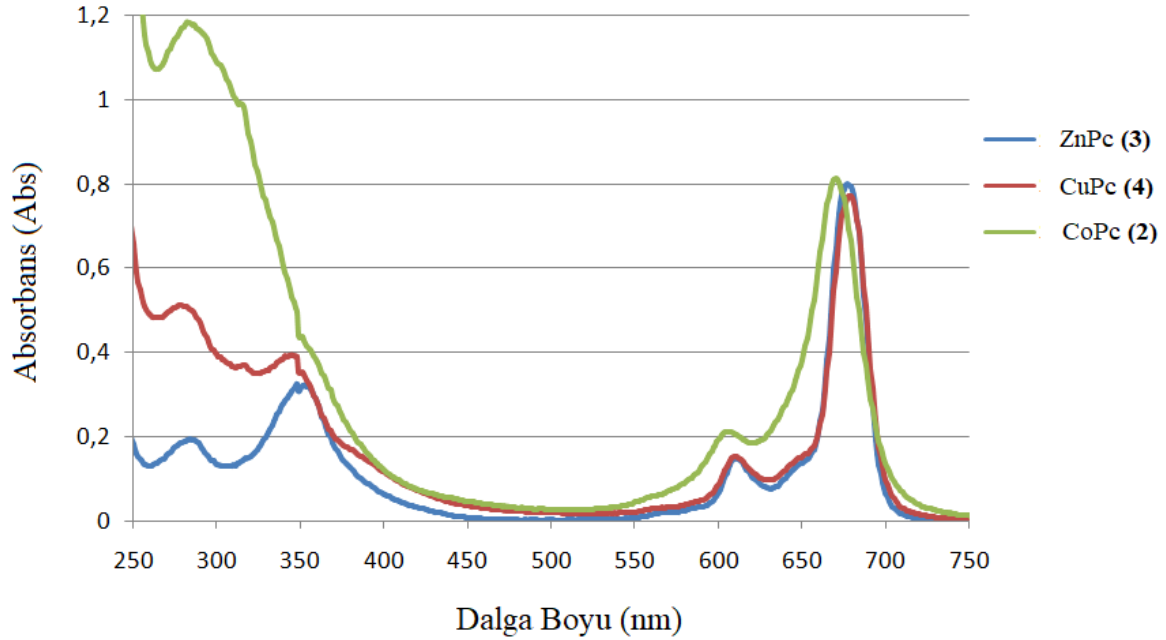
Şekil 7.16 CuPc (4) bileşiğine ait MALDI-TOF MS spektrumu.

Sentezlenen ftalosiyaninler (2-4) UV-vis değerleri ve verimleri aşağıdaki çizelgede ayrıntılı olarak gösterilmiştir (Çizelge 7.1).

Bileşik	Q Bandı (λ_{max} , nm)	$\log \epsilon$	B Bandı (λ_{max} , nm)	$\log \epsilon$	Yüzde Verim %
CoPc (2)	669	4.90	279	5.05	%37,5
ZnPc (3)	675	4.90	278	4.27	%35
CuPc (4)	677	4.89	276	4.70	%32,5

Çizelge 7.1 (2-4) Ftalosiyaninlere ait Q ve B bantlarındaki analizleri.

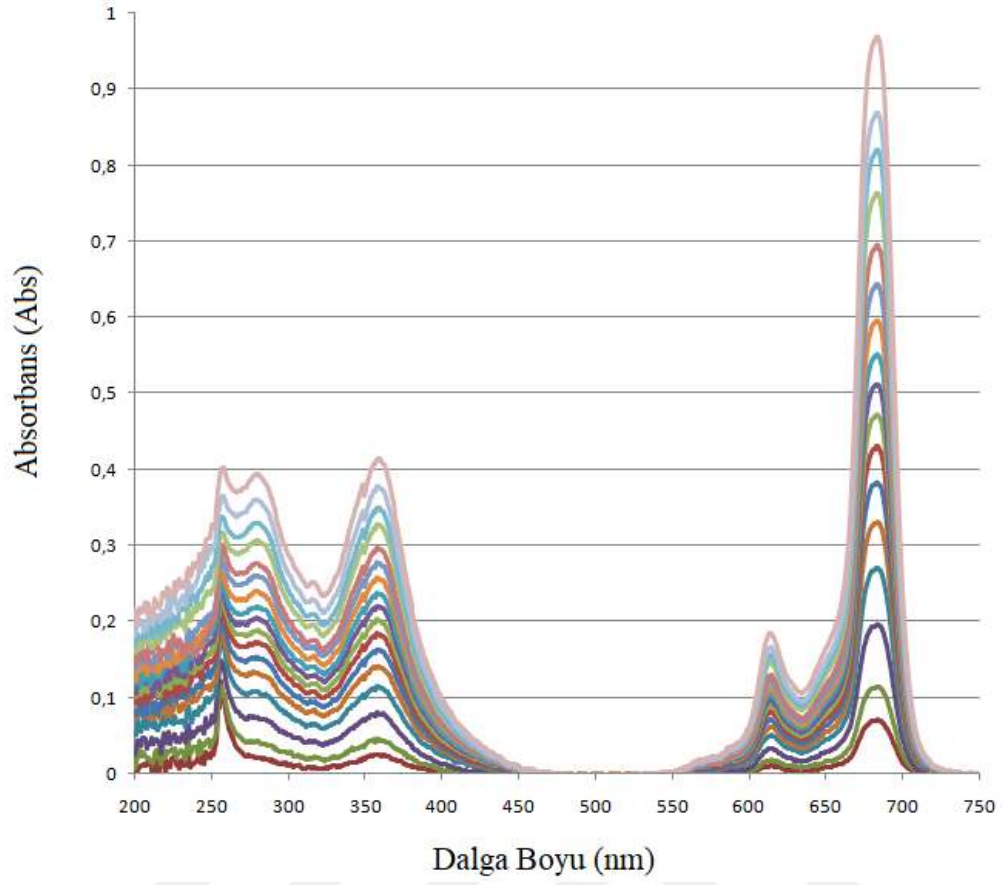
Sentezlenen tüm metaloftalosiyanınlar (2-4) THF içinde hazırlanan $C = 1 \times 10^{-5}$ mol/L konsantrasyonundaki çözeltilerine ait UV-vis analizleri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 7.17).



Şekil 7.17 CoPc (2), ZnPc (3) ve CuPc (4)'nin (1×10^{-5} mol/L, çözücü THF) UV-vis spektrumları.

Ftalosiyanınların tanınmasında en önemli ve ayırt edici yöntem UV-vis spektrumlarıdır. Ftalosiyanın bileşikleri UV bölgede $\pi-\pi^*$ geçişleri olduğundan dolayı 250-350 nm (B-band) ve 600-700 nm (Q-band) bantlarında iki tane güçlü pik vermektedir. Ftalosiyanın bileşikleri absorpsiyon ve agregasyon davranışlarıyla da açıklanabilmektedir. Çalışmanın bu aşamasında (3) bileşiğinin DMSO içinde farklı derişimlerde agregasyon davranışları incelenmiştir. DMSO içindeki derişim arttıkça, artışa paralel olarak Q bandındaki absorpsiyon şiddetinin sadece arttığı, yeni bir alanda farklı bir bandın oluşmadığı gözlenmiştir. Molekülün yapısı gereği, oksijen atomu olan bölgede sadece tek bağla (C-O-C) yapı tamamlandığı için kinolin halkası serbest hareket edebilmektedir. (1) numaralı ligand periferik konumlara 2 farklı ihtimal ile bağlanmasından kaynaklı yapıda agregasyon gözlemlenmemiştir.

Bu aşamada, DMSO çözücüsü içinde 1×10^{-5} mol/L ve 1×10^{-6} mol/L derişimleri arasında (3) numaralı (ZnPc) bileşiği Lambert-Beer yasasına uygunluğu tespit edilmiştir (Şekil 7.18).



Şekil 7.18 ZnPc (3) numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları.

KAYNAKLAR

- [1] **Akgül, D.** (2011) Bromkinolin Sübstitue Yeni Metaloftalosiyanin Sentezi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 54 s.
- [2] **McKeown, N.B.** (1998) *Phthalocyanine Material*, Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge, 11-15.
- [3] **Altmeyer, M. A., Marschner, A., Schiffmann, R. and Klein, C. D.** (2010) Bioorg. Med. *Chem. Lett.* 20 (1): 4038-4044.
- [4] **Liu, L., Dan, F., Liu, W., Lu, X., Han, Y., Xiao, S. and Lan, H.** (2017) Sens. Actuators. *Chem. Journal*, 247: 445-455.
- [5] **Braun, A. and Tcherniac, J.** (1907) Über die producte der einwirkung von auf acetanhydrid phtalamid. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Deutschland, 40 (1): 2709-2714.
- [6] **Koçan, H.** (2011) Yeni Çözünür TetraPirol Türevlerinin Sentezi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 66 s.
- [7] **Michael, J.C., Adrian, J.D., Steven D.H., Andrew, J.T. and Kenneth, J.H.** (1988) Octa-Alkoxy Phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near Infrared. *J. Chem. Soc.*, 2453-2458.
- [8] **Lever, A.B.P., Hempstead, M.R., Leznoff, C.C., Liu, W., Menlik, M. and Nevin, W.A.** (1986) Recent Studies in Phthalocyanine Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 58: 1467-1476.
- [9] **Hanack, M. and Lang, M.** (1994) Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds. *Adv. Mater.*, 6 (1): 819-833.
- [10] **Torre, de la, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F. and Torres, T.** (1998) Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications. *J. Mater. Chem.*, 8 (2): 1671-1683.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [11] **Eberhardt, W. and Hanack, M.** (1998) Synthesis of Hexadecaalkyl-substituted Metal Phthalocyanines. *Synthesis*, 30 (1): 1760-1764.
- [12] **Cook, M.J., McKeown, N.B., Simmons, J.M., Thomson, A.J., Daniel, M.F. and Harrison, K.J.** (1991) Spectroscopic and X-Ray-Diffraction Study of Langmuir-Blodgett-Films of Some 1, 4, 8, 11, 15, 18- Hexaalkyl-22, 25-Bis (Carboxypropyl)-Phthalocyanines. *J. Mater. Chem.*, 1: 121-127.
- [13] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.** (1989) *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 1, VCH, Weinheim, 85-98.
- [14] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.** (1993) *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 2, VCH, Weinheim, 105-112.
- [15] **Robertson, J.M.** (1935) An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds. *J. Chem. Soc.*, 29: 600-615.
- [16] **Robertson, J.M.** (1935) An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds. *J. Chem. Soc.*, 29: 618-621.
- [17] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.** (1989) *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 4, VCH, Weinheim, 45-67.
- [18] **Dini, D. and Hanack, M.** (2003) *The Porphyrin Handbook*, Phthalocyanines: Properties and Materials; Physical Properties of Phthalocyanine Based Materials, 17 (107): California 1-36.
- [19] **Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., del Rey, B., Sastre, A. and Torres, T.** (1996) *Subphthalocyanines*, Preparation, reactivity and physical properties, Synthesis, 9, Stuttgart, 1139.
- [20] **Gao, Y., Ma, P., Chen, Y., Zhang, Y., Bian, Y., Li, X., Jiang, J. and Ma, C.** (2009). Design, Synthesis, Characterization, and OFET Properties of Amphiphilic Heteroleptic Tris(phthalocyaninato) Europium(III) Complexes. The Effect of Crown Ether Hydrophilic Substituents. *Inorg. Chem.*, 48 (1): 45-54.
- [21] **Bağdır, B.** (2006) Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı İstanbul 77 s.
- [22] **Ger, P. and H. Fabian, W.** (1975) Green. *BASF AG Chem. Abs.* 85 (1): 178-982.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [23] Weiss, R. and Fischer, J. (2003) *The Porphyrin Handbook*, Phthalocyanines: Properties and Materials, Vol. 15, 63-67.
- [24] Young, J. G. and Onyebuagu, W. (1990) Synthesis and characterization of substituted phthalocyanines. *J. Org. Chem.*, 55 (7): 2155-2159.
- [25] Culhane, P. J. and Woodward, G. E. (1941) 3-nitrophthalic acid. *Organic Synthesis, Coll.* Vol. 1, 408.
- [26] Nicolet, B. H. and Bender, J. A. (1941) 3-nitrophthalic anhydride. *Organic Synthesis, Coll.* Vol. 1, 410.
- [27] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A. (1993) A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis*, 2: 194-196.
- [28] Kingston, H.M. and Haswell, S.J. (1999) Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications. *J. American Chemical Society*, 121: 19-4729.
- [29] Topal, T. (2008) Mikrodalga Enerjisi ile Yeni Ftalosiyenin Sentezi. *Yüksek Lisans Tezi*, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 95 s.
- [30] Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D. and Petit, A. (2005) Improvement in the Synthesis of Metalloporphyrins Using Microwave Irradiation. *Tetrahedron*, 61: 179-188.
- [31] Stillman, M.J. and Nyokong, T. (1989) in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, C.C. Leznoff and A.B.P. Lever (Ed.), VCH Publishers, New York, Vol. 4, 1-19.
- [32] Orti, E., Bredas, J. L. and Clarisse, C. (1990) Electronic-structure of phthalocyanines theoretical investigation of the optical-properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals. *J. Chem. Phys.*, 92 (2): 1228-1235.
- [33] Özçeşmeci, İ., Okur, A. İ. ve Gül, A. (2007) New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthio) functionalities. *Dyes and Pigments*, 75 (3): 761-765.
- [34] Yanik, H., Aydın, D., Durmuş, M. ve Ahsen, V. (2009) Peripheral and nonperipheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 206 (1): 18- 26.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [35] **Tau, P. and Nyokong, T.** (2006) Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium(IV) complexes tetrasubstituted at the alpha and beta positions with arylthio groups. *Dalton Trans.*, 37: 4482-4490.
- [36] **Kalkan, A.** (2003) Yeni bir Ftalosiyenin Porfirazin Hibrit Bileşiminin Sentezi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 75 s.
- [37] **Thomas, A.L.** (1990) *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida, 7-253.
- [38] **Rodriguez-Mendez, M.L. Grimes, C.A., Dickey, E.C. and Pishko, M.V.** (2005) *Encyclopedia of Sensors*, America Scientific Publishers, New York, 1: 58-156.
- [39] **Souto, J., Desaja, J. A., Gobernadomitre, M. I., Rodriguez, M. L. and Aroca, R.** (1993) NO(x) gas-detection with langmuir-blodgett monolayers of tetra-tert-butyl phthalocyanine complexes. *Sens. Actuators B-Chem.*, 16 (3): 306-311.
- [40] **Campbell, D. and Collins, R. A.** (1995) Spectral response of monoclinic and triclinic lead phthalocyanine to nitrogen-dioxide. *Thin Solid Films*, 261 (2): 311-316.
- [41] **Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P. and Valli, L.** (1999) Gas sensitivity measurements on NO₂ sensors based on copper(II) tetrakis(n-butylaminocarbonyl)phthalocyanine. *LB films Langmuir*, 15 (5): 1748-1753.
- [42] **Souto, J., Aroca, R. and Desaja, J. A.** (1994) Gas-adsorption and electrical conductivity of langmuir-blodgett-films of terbium bisphthalocyanine. *J. Phys. Chem.*, 98 (36): 8998-9001.
- [43] **Emmelius, M., Pawlowski, G. and Vollmann, H. W.** (1989) Materials for optical data storage. *Angewandte Chem.*, 28 (11): 1445-1471.
- [44] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J. and Weiss, R.** (1988) Synthesis, structure, and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine. *Inorg. Chem.*, 27 (7): 1287- 1291.
- [45] **Baumgartner, R., Krammer, B., Pottier, R. and Stepp, H.** (2006) *Photodynamic Therapy with ALA*, Pottier R.H.(Ed.), RSC Publishing, United Kingdom 1-249.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve ortaokul eğitimimi Merkez Cumhuriyet İlköğretim Okulu'nda tamamladım. Daha sonra Atatürk Anadolu Lisesi'nden mezun oldum. Sayısal alandaki başarımlarım ve ilgimden dolayı üniversitede tercihim kimya bölümü oldu. Bülent Ecevit Üniversitesi Kimya Bölümünü bitirdim. 2017 yılından günümüze Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimime devam etmekteyim. Bu süreç zarfında tam zamanlı olarak T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı Alo 170'te çalışmaktayım.