



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

**METİL 2-MERKAPTOBENZOAT İÇEREN ÇİNKO
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice UYSAL

EYLÜL

HATİCE UYSAL

KİMYA ANABİLİM DALI

EYLÜL 2023

**METİL 2-MERKAPTOBENZOAT İÇEREN ÇİNKO
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Hatice UYSAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Nesuhi AKDEMİR

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2023

Yüksek Lisans Tezi Kabul ve Onay Sayfası

Hatice UYSAL tarafından hazırlanan “Metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanimlerin sentezi ve karakterizasyonu” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Nesuhi AKDEMİR

Kimya Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin,kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan: Prof. Dr. Erbil AĞAR

Kimya Anabilim Dalı, Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Bu tezin,kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Doç. Dr. Ayşin ZÜLFİKAROĞLU

Kimya Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin,kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 08.09.2023

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Ümit YILDIRIM

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Hatice UYSAL

08.09.2023

METİL 2-MERKAPTOBENZOAT İÇEREN ÇİNKO FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

HATİCE UYSAL

AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
EYLÜL 2023

ÖZET

Yapısal özelliğinin yanı sıra kimyasal kararlılığı nedeni ile birçok alanda ftalosiyanınin kullanıldığını görmekteyiz. Sudaki çözünürlüğünün az olması nedeni ile tıp ve medikal alanda kullanımı tercih edilmemektedir. Bu alanlarda kullanımını arttırmak için ftalosiyanınlerin periferel veya non periferel kısımlarına hidrofilik sübstitüentler bağlanması yeterlidir. Periyodik sistemdeki metallerin 70'ten fazlası ile bileşik oluşturabilen ftalosiyanınlere farklı substutientler ekleyerek farklı özelliklere sahip birçok ftalosiyanın elde edilebilir.

Yaptığımızda bu çalışmada tiyol grubu içeren ftalosiyanın sentezlenip karateristik özellikleri incelendi. Elde edilen ftalosiyanınler IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve UV-Vis. spektrumları ile karakterize edildi.

Sayfa Adeti : 59
Anahtar Kelimeler : Suda Çözünebilen Ftalosiyanınler, Metil 2-merkaptobenzoat, Ftalonitril
Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Nesuhi AKDEMİR

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZINC PHTHALOCYANINES
CONTAINING METHYL 2-MERCAPTobenzoate

(M.Sc. Thesis)

Hatice UYSAL

AMASYA UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2023

ABSTRACT

We see that phthalocyanine is used in many fields due to its chemical stability as well as its structural feature. Due to its low solubility in water, it is not preferred for use in medicine and medical fields. In order to increase its use in these areas, it is sufficient to attach hydrophilic substituents to the peripheral or non-peripheral parts of phthalocyanines. Many phthalocyanine with different properties can be obtained by adding different substituents to phthalocyanines which can form compounds with more than 70 of the metals in the periodic system.

In this study, phthalocyanine containing thiol group was synthesized and its characteristic properties were examined. The obtained phthalocyanines are characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and UV-Vis spectra.

Page Number : 59
Key Words : Water Soluble Phthalocyanines, Phthalonitrile,
Methyl 2-mercaptobenzoate
Supervisor : Asst.Prof.Dr. Nesuhi AKDEMİR

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya başlamama vesile olan ve çalışma süresi boyunca gerek laboratuvar gerek araştırma gerekse teorik konularda engin tecrübeleriyle beni aydınlatan, yol gösteren danışman hocam Dr.Öğr. Üyesi Nesuhi AKDEMİR'e sonsuz teşekkür ederim. Lisansüstü öğrencilerinden Aslı YILDIRIM'a tez aşamasında yardımı ve manevi desteği için teşekkür ederim. Amasya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve çalışmamın her aşamasında manevi gücünü hissettiğim arkadaşım Esra KALKAN'a teşekkür ederim. Tezin yazım ve araştırma kısmında yardımlarından dolayı Filiz TOSUNOĞLU ve İremgöl ŞİMŞEK'e teşekkür ederim. Ayrıca eşim Burak UYSAL ve aileme maddi, manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Ftalosiyanın Tarihi ve Keşfi	2
2.2. Ftalosiyanın Yapısı	4
2.3. Ftalosiyanın Adlandırılması	7
2.4. Ftalosiyanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
2.5. Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri	10
3. FTALOSİYANİN KULLANIM ALANLARI	13
3.1. Boya	13
3.2. Katalizör	14
3.3. Sensör.....	15
3.4. Elektrokromik Görüntüleme.....	15
3.5. Fotodinamik Terapi.....	16
3.6. Optik Veri Depolama	16
3.7. Elektrofotografi.....	17
3.8. Sıvı Kristaller.....	17
4. FTALOSİYANİN ELDE EDİLİŞ YÖNTEMLERİ.....	18
4.1. Metalsiz Ftalosiyanın Elde Ediliş Yöntemleri.....	19

4.2. Metalli ftalosiyanin elde ediliş yöntemleri.....	20
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
5.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
5.2. Kullanılan Cihazlar	24
5.3. Sentezlenen Bileşikler.....	24
5.3.1. Metil 2-merkaptobenzoat sentezi	24
5.3.2. Dimetil 2,2'-[(4,5-disiyanofenil)bis(sülfanedil)]dibenzoat sentezi	24
5.3.3. Metil 2-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]benzoat sentezi.....	27
5.3.4. Metil 2-[(2,3-disiyanofenil)tiyo]benzoat sentezi.....	30
5.3.5. Peripheral pozisyonda okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanin sentezi.....	33
5.3.6. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanin sentezi.....	37
5.3.7. Peripheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanin sentezi.....	40
5.3.8. Peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanin Sentezi.....	43
5.3.9. Non peripheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanin sentezi.....	46
5.3.10. Non peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanin sentezi	49
6. DENEYSEL BULGULAR.....	52
7. SONUÇLAR VE YORUM.....	55
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5. 1. Çinko ftalosiyanınların farklı çözücülerdeki UV-Vis değerleri.....	53
Çizelge 5. 2. Bileşiklerin hesaplanan ve bulunan elementel analiz sonuçları.....	54



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Ftalosiyanın merkezi ile yer değiştirebilen metaller.	3
Şekil 2.2. A) porfirin B) porfirazin C) tetrabenzo porfirin D) ftalosiyanın.....	4
Şekil 2.3. Ftalosiyanın kompleks yapı örnekleri (a) kare düzlem, (b) kare piramit, (c) oktahedral, (d) sandviç.	5
Şekil 2.4. Sandviç türü çift katlı (Pc2M) veya üç katlı (Pc3M2) kompleksinin yapısı.....	6
Şekil 2.5. Subftalosiyanın ve süperftalosiyanın yapısı.....	7
Şekil 2.6. Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi	7
Şekil 2.7. Ftalosiyanın halka sisteminin basit adlandırılma şeması	8
Şekil 2.8. J tipi ve H tipi agregasyon piklerinin görünüşü	11
Şekil 3.1. Mavi ve yeşil renkli ftalosiyanın görünüşü.....	14
Şekil 3.2. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanın görüntüsü	14
Şekil 3.3. LnPc ₂ 'de ki elektrokromik dönüşüm ve yapıdaki renk değişimi	15
Şekil 3.4. Fotodinamik terapi yönteminin uygulanması.....	16
Şekil 4.1. Metalsiz ftalosiyanın eldesi için yöntemler	19
Şekil 4.2. Metalli ftalosiyanın elde edilme yöntemleri	20
Şekil 4.3. Ftalonitril ve metal ya da metal tuzu kullanılarak metalli ftalosiyanın eldesi	21
Şekil 4.4. Bir katalizör vasıtası ile ftalik asit veya ftalik anhidritten metalli ftalosiyanın sentezi.....	21
Şekil 4.5. Kuru ortamda o-siyanobenzamidin metal ile tepkimesiyle metalli ftalosiyanın sentezi.....	22
Şekil 4.6. Metalsiz ya da değişken metalli ftalosiyanın kullanılarak metalli ftalosiyanın sentezi.....	22
Şekil 5.1. Metil 2-merkaptobenzoat sentezi	24
Şekil 5.2. Dimetil 2,2'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilin)bis(sülfanedil)]dibenzoat (4) sentezi	25
Şekil 5.3. Dimetil 2,2'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilin)bis(sülfanedil)]dibenzoat (4)'ün IR spektrumu	25

Şekil	Sayfa
Şekil 5.4. Dimetil 2,2'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilin)bis(sülfanedil)]dibenzoat (4) 'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	26
Şekil 5.5. Dimetil 2,2'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilin)bis(sülfanedil)]dibenzoat (4)'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	27
Şekil 5.6. Metil 2-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]benzoat (6) sentezi	28
Şekil 5.7. Metil 2-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]benzoat (6)'nın IR spektrumu.....	28
Şekil 5.8. Metil 2-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]benzoat (6)'nın ¹ H-NMR spektrumu	29
Şekil 5.9. Metil 2-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]benzoat (6)'nın ¹³ C- NMR spektrumu	30
Şekil 5.10. Metil 2-[(2,3-disiyanofenil)tiyo]benzoat (8) sentezi	31
Şekil 5.11. Metil 2-[(2,3-disiyanofenil)tiyo]benzoat (8)' in IR spektrumu.....	31
Şekil 5.12. Metil 2-[(2,3-disiyanofenil)tiyo]benzoat (8)' in ¹ H-NMR spektrumu	32
Şekil 5.13. Metil 2-[(2,3-disiyanofenil)tiyo]benzoat (8)' in ¹³ C- NMR spektrumu	33
Şekil 5.14. Peripheral Pozisyonda Okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (9) sentezi	34
Şekil 5.15. Peripheral Pozisyonda Okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (9) IR spekturumu	34
Şekil 5.16. Peripheral Pozisyonda Okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (9) ¹ H NMR spekturumu	35
Şekil 5.17. Peripheral Pozisyonda Okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (9) bileşiğinin DMF içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları	35
Şekil 5.18. Peripheral Pozisyonda Okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (9) bileşiğinin DMSO içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları	36
Şekil 5.19. Peripheral Pozisyonda Okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (9) bileşiğinin farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları	36
Şekil 5.20. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (10) sentezi.....	37
Şekil 5.21. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (10) IR spektrumları	38

Şekil	Sayfa
Şekil 5.22. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (10) ¹ H NMR spekturumu.....	38
Şekil 5.23. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (10) DMF içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları.....	39
Şekil 5.24. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (10) içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları	39
Şekil 5.25. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (10) farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları	40
Şekil 5.26. Peripheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (11) sentezi.....	41
Şekil 5.27. Peripheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (11) IR spektrumları	41
Şekil 5.28. Peripheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (11) DMF içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları.....	42
Şekil 5.29. Peripheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (11) DMSO içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları.....	42
Şekil 5.30. Peripheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (11) farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları	43
Şekil 5.31. Peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (12) sentezi.....	43
Şekil 5.32. Peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (12) IR spektrumları	44
Şekil 5.33. Peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (12) DMF içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları.....	44
Şekil 5.34. Peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (12) DMSO içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları.....	45
Şekil 5.35. Peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (12) farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları	45
Şekil 5.36. Non perpheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (13) sentezi.....	46
Şekil 5.37. Non perpheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (13) IR spektrumları	47

Şekil	Sayfa
Şekil 5.38. Non perpheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (13) DMF içinde farklı derişimlerde UV-VİS spektrumları.....	47
Şekil 5.39. Non perpheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (13) DMSO içinde farklı derişimlerde UV-VİS spektrumları	48
Şekil 5.40. Non perpheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (13) farklı çözücüler içindeki UV-VİS spektrumları	48
Şekil 5.41. Non peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (14) Sentezi	49
Şekil 5.42. Non peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (14) IR spektrumları	50
Şekil 5.43. Non peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (14) DMF içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları.....	50
Şekil 5.44. Non peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (14) DMSO içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları.....	51
Şekil 5.45. Non peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (14) farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları	51

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, yanda açıklamaları verilmek üzere aşağıda listelenmiştir.

Kısaltmalar	Açıklama
BINAP	2,2-Bis(difenilfosfin)-1,1-binaftil
DBU	1,8-Diazobisiklo-[5.4.0]-undec-7-en
DMS	Dimetil sülfat
DMSO	Dimetil sülfoksit
DES	Dietil sülfat
THF	Tetrahidrofuran
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
MPc	Metalli Ftalosiyenin
NBS	N-Bromosüksinimid
Pd₂(dba)₃	Tris(dibenzilidenaseton)dipalladium
PEG	Poli Etilen Glikol
PDT	Fotodinamik Terapi
Ph	Fenil
Pc	Ftalosiyenin
TBA	Tetrabütilamonyum
TPPS	Trimetilfosfin Monosülfonat
TPPTS	Trifenilfosfin-3,3,3-trisülfonat

1. GİRİŞ

20. yüzyılın başlarında tesadüf eseri keşfedilen ftalosiyaninler, keşfinden bu yana moleküler yapısı ve kimyasal özellikleri sayesinde birçok alanda kullanılmaya başlamıştır. Merkezde yer alan hidrojenlerin periyodik sistemde mevcut olan 70'i aşan metal ile yer değiştirebilmesi, farklı türde ve özellikle birçok yapı oluşturmaya olanak sağlar. Ve bu yapılar farklı türlerde substitüenler bağlandığında oluşan türlerin sayısı daha da artmaktadır.

Yeni uygulama alanları için çeşitli özellikler taşıyan ftalosiyaninler ile ilgili araştırmalar yapılmış ve başarılı sonuçlara ulaşılmıştır. Birçok pratik uygulama alanlarında kullanılmaya başlamıştır. Boya endüstrisi, fotodinamik terapi, katalizörler, sensörler, optik veri depolama, elektrogafi, elektrokromik görüntüleme, sıvı kristaller, gaz sensörleri, fotokopi makineleri ve lazer yazıcılar, mürekkepler, gaz sensörleri, güneş pilleri, Langmuir-Blodget filmleri, fotovoltaiik hücre elemanları kullanıldığı alanlardan bir kaçını oluşturmaktadır (Gregory, 1991; McKneown, 2000).

Bu uygulamaların başarılı bir şekilde kullanılması için belirli özellikleri geliştirmek, polimer gibi bazı bileşikler ile yapı oluşturmaya sağlamak ve çözünürlüğü arttırmak amacı ile sübstitüentler bulunduran çeşitli ftalosiyaninler hazırlanmıştır. Çalışmalar sonunda görülmüştür ki ftalosiyaninlerin periferik konumlarında hacimli grupların sübstitüsyonu organik çözücülerde çözünürlüklerini arttırmıştır.

Son yıllarda ftalosiyanin kimyasal özelliklerini ve farklı kullanım alanlarını araştırmak için araştırma yapan laboratuvar sayısında büyük bir artış gözlemlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninlerin Tarihi ve Keşfi

Tesadüf eseri hayatımıza giren ftalosiyanin yunan kökenli naphtha (kaya yağı) ve cyanine (koyu mavi) kelimelerinden türemiştir. Ftalosiyanin kelimesini ise ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim Teknik üniversitesinden Profesör Reginald P. Linstead kullanmıştır. Ftalosiyanin kelimesini metalli, metalsiz ve türevleri olan organik bileşikleri sınıflandırmak amacı ile kullanmıştır (Thomas, 1990).

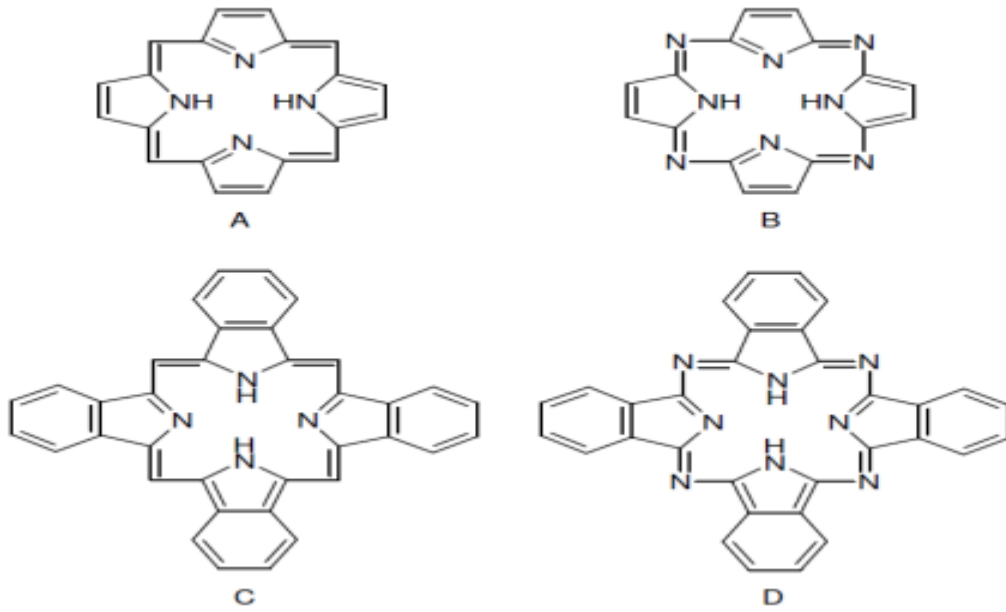
Ftalosiyanin molekülünün merkezinde iki hidrojen atomu bulunmaktadır bu atomlar periyodik tabloda bulunan herhangi bir metal ile yer değiştirir ise metalli ftalosiyanin elde edebiliriz. Şekil 2.1’ de periyodik sistem tablosunda bu metaller gösterilmektedir. Ftalosiyaninin keşfi tesadüfe dayanır ve hayatımıza 1907 yılında yabancı bir madde olarak girmiştir. Londra’da ki South Metropolitan Gas şirketinde o-siyanobenzamitin ısıtılması ile mavi renkli bir madde meydana geldiği görülmüştür. Her ne kadar kayıtlara yabancı madde olarak geçse de bu madde yüksek ihtimalle ftalosiyanindir. 1927 yılında Fribourg Üniversitesindeki Diesbach ve Von Der Weid benzenden nitril elde etmek amacıyla ile bakır siyanürü o-dibromobenzen ile reaksiyona sokmuştur. Tepkime sonunda mavi renkli bir ürün elde etmiştir. Yüksek ihtimalle bu madde ise bakır ftalosiyanindir (Thomas, 1990).

Bu sefer ftalosiyanin 1928 yılında İskoç Boya Fabrikasında karşımıza çıkmıştır. Ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalamid üretmeye çalışırken reaksiyon haznesinde mavi renkli yabancı bir madde gözlemlenmiştir. Ftalamitin cam kaplamada oluşan bir çatlaktan sızması ve demir kaplama ile reaksiyona girmesiyle oluşan mavi ürün demir ftalosiyanindir. 1933 ‘te ise umut vaat eden bu kararlı yapıyı araştırma işi Imperial Bilim Teknik üniversitesinden Profesör Reginald P. Linstead ve çalışma arkadaşlarına verilmiştir. Linstead ve arkadaşları bu halkalı molekülün oksidatif ayrışması ve oluşan maddeler üzerinde ayrıntılı bir araştırma ile ftalosiyaninin moleküler yapısını incelemişlerdir. Araştırmalarda Linstead ve arkadaşları 500 C° sıcaklığın üzerinde CO₂’li ortamda ve alçak basınçta ilk tek kristalli ftalosiyanini üretebilmişlerdir (McKneown, 2000). Tek kristalli ftalosiyanini araştırma işi ilerleyen zamanlarda Londra’daki Kraliyet Enstitüsü Davy Faraday araştırma laboratuvarında çalışan bilim insanı J. Monteath Robertson’a verilmiştir. Robertson’unun

Ftalosiyenin yapısı ile ilgili aydınlatıcı çalışmalar ve elde edilen sonuçlar hala devam etmektedir. Bu özellikleri nedeniyle kullanım alanları çeşitlenmekte ve artmaktadır.

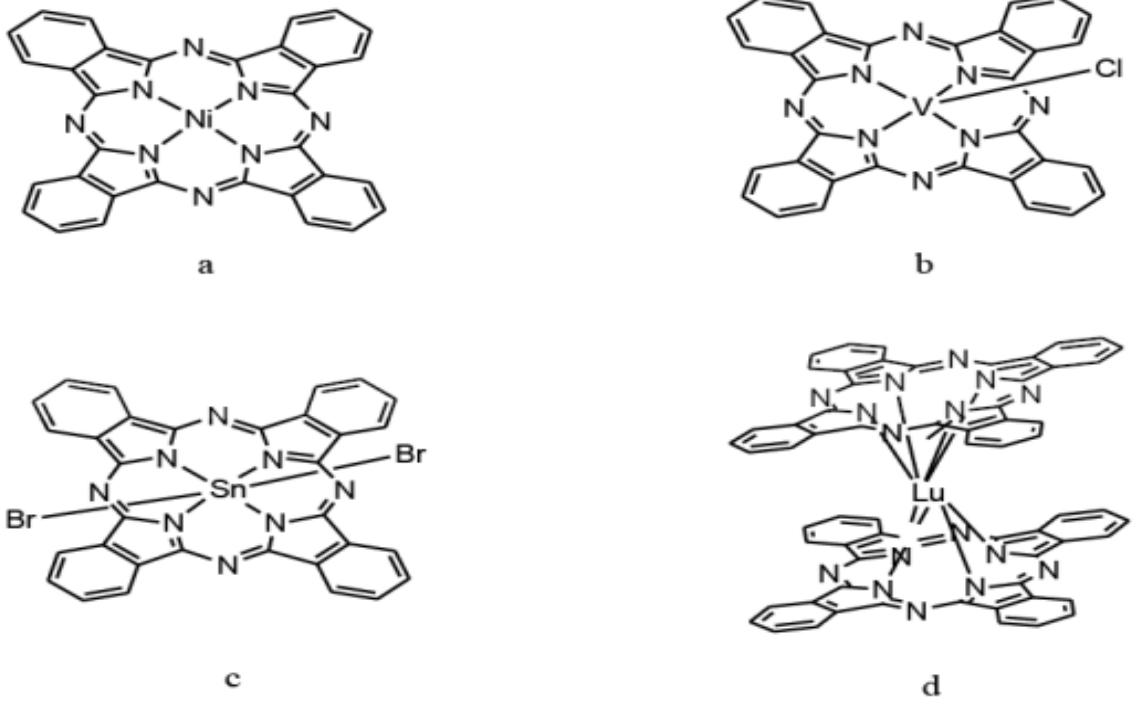
2.2. Ftalosiyenin Yapısı

Ftalosiyenin kimyasal yapısına örnek verecek olursak yeşil yapraklı bitkilerde bulunan klorofil pigmenti ile kana kırmızı rengini veren ve hemoglobinin yapısında bulunan porfirinlere benzer makromoleküllerdir (Gregory, 2000). Ftalosiyeninler tipik özelliklerinden biri dört koordinasyon sayısına sahip kare düzlem kompleksler oluşturmalarıdır. Bununla birlikte yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kare piramit veya oktahedral yapılar da elde edilebilir.



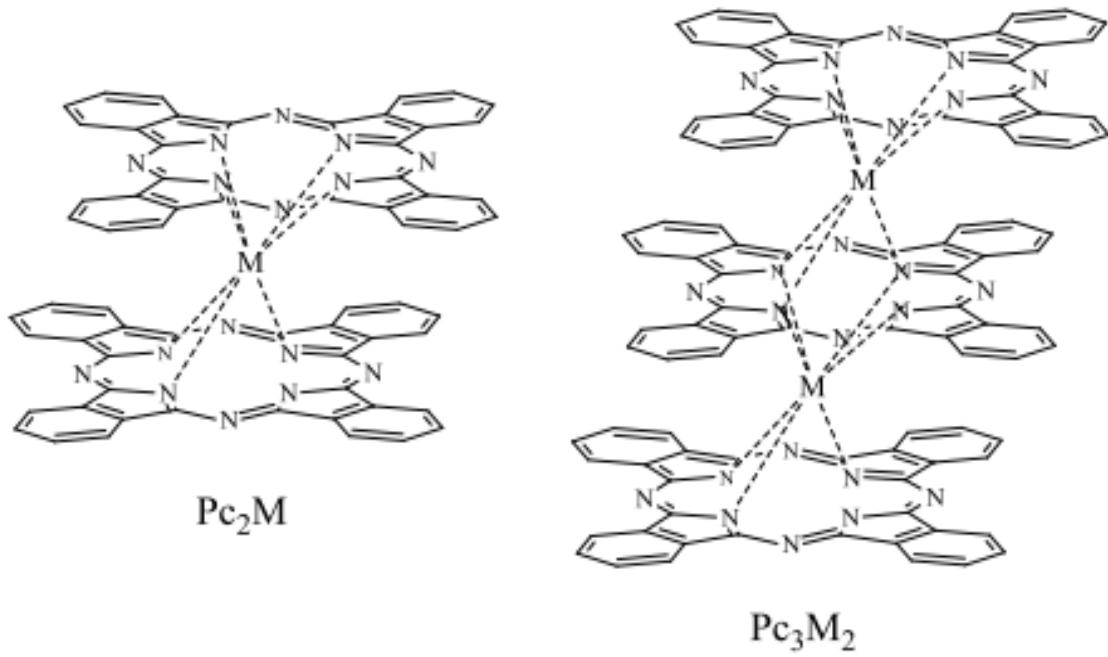
Şekil 2.2. A) porfirin B) porfirazin C) tetrabenzo porfirin D) ftalosiyenin

Ftalosiyenin bileşiğinin yapısını oluşturan azot atomları porfirinlere nazaran oksidasyon, ısıya karşı dayanıklılığı fazladır. Buna ek olarak π bağlarının konjugasyonundan dolayı porfirinlere nazaran moleküler arası çekim kuvveti arttığından agregasyona uğrar ve bundan dolayı su ve farklı çözücülerde daha az çözünürlük gösterirler.



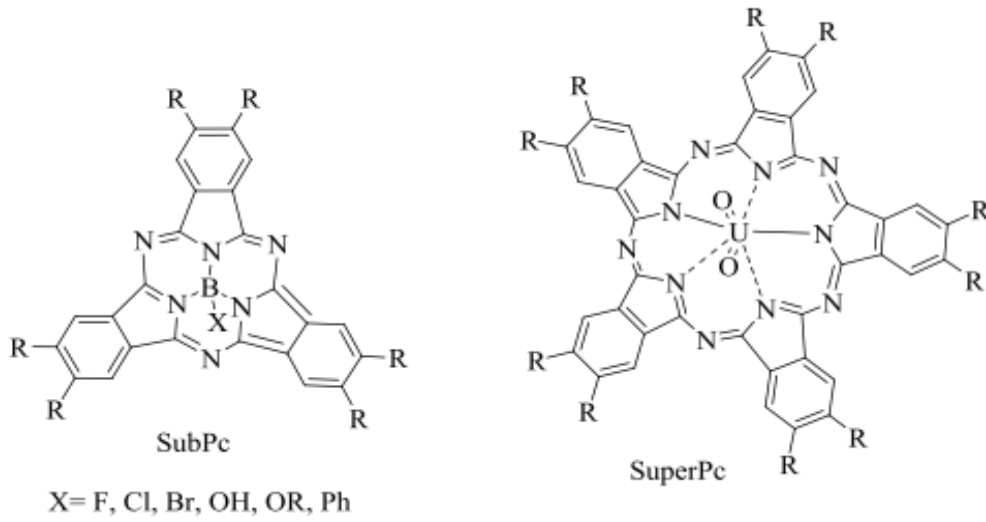
Şekil 2.3. Ftalosiyanın kompleks yapı örnekleri (a) kare düzlem, (b) kare piramit, (c) oktahedral, (d) sandiviç.

Ftalosiyanınli bileşikler periyodik tabloda bulunan nadir toprak elementleri ile yüksek koordinasyonlu çift katlı (PC_2M) kompleksinin yanı sıra üç katlı (PC_3M_2) (double-decker veya triple-decker) kompleksler de oluşturabilmektedirler. (Koçak, Gürsoy, Cihan, Gül, ve Bekiroğlu, 2003).



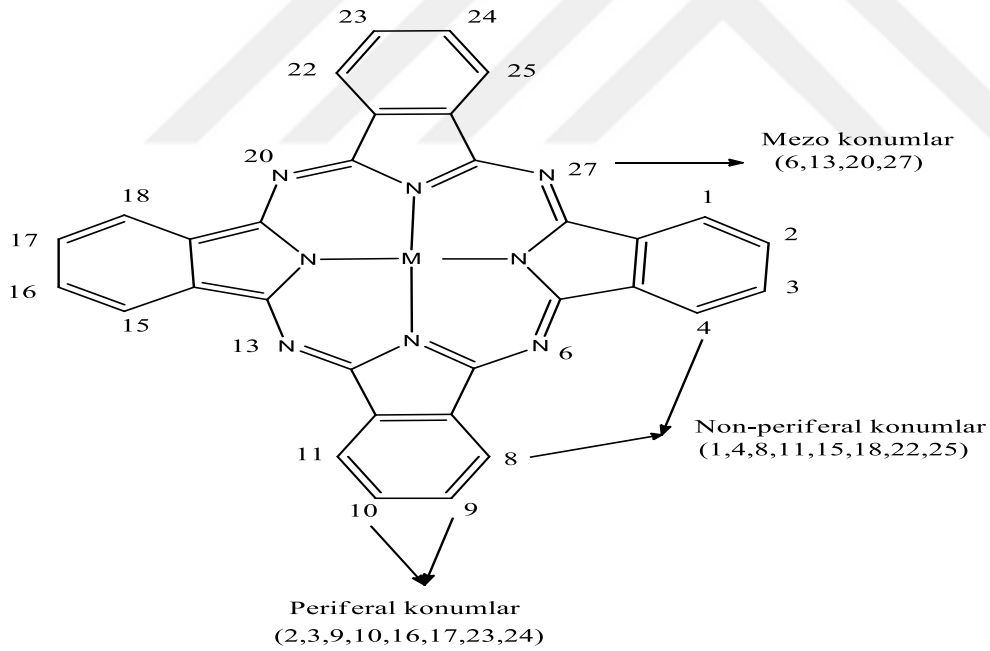
Şekil 2.4. Sandviç türü çift katlı (Pc_2M) veya üç katlı (Pc_3M_2) kompleksinin yapısı.

Ftalosiyanın türevleri arasında dört izoindol biriminden oluşan ftalosiyanın yanı sıra, ftalosiyanın merkezinde konumlanmış bor atomu ve buna bağlı üç izoindol biriminden oluşan subftalosiyanınler (SubPc) ve merkezinde uranyum atomu konumlanmış olup buna bağlı beş izoindol biriminden oluşan süperftalosiyanınleri de (SuperPc) ftalosiyanın bileşiklerine ekleyebiliriz. (Şekil 2.5). Subftalosiyanınler, ftalosiyanınlerin en alt homologlarıdır ve delokalize olmuş $14-\pi$ -elektrona sahiptirler. Diğer taraftan süperftalosiyanınler, $22-\pi$ elektronlu sahip konjuge makrosikliklerdir (Kadish, Smith, ve Guillard, 2003).



Şekil 2.5. Subftalosiyanin ve süperftalosiyaninlerin yapısı

2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

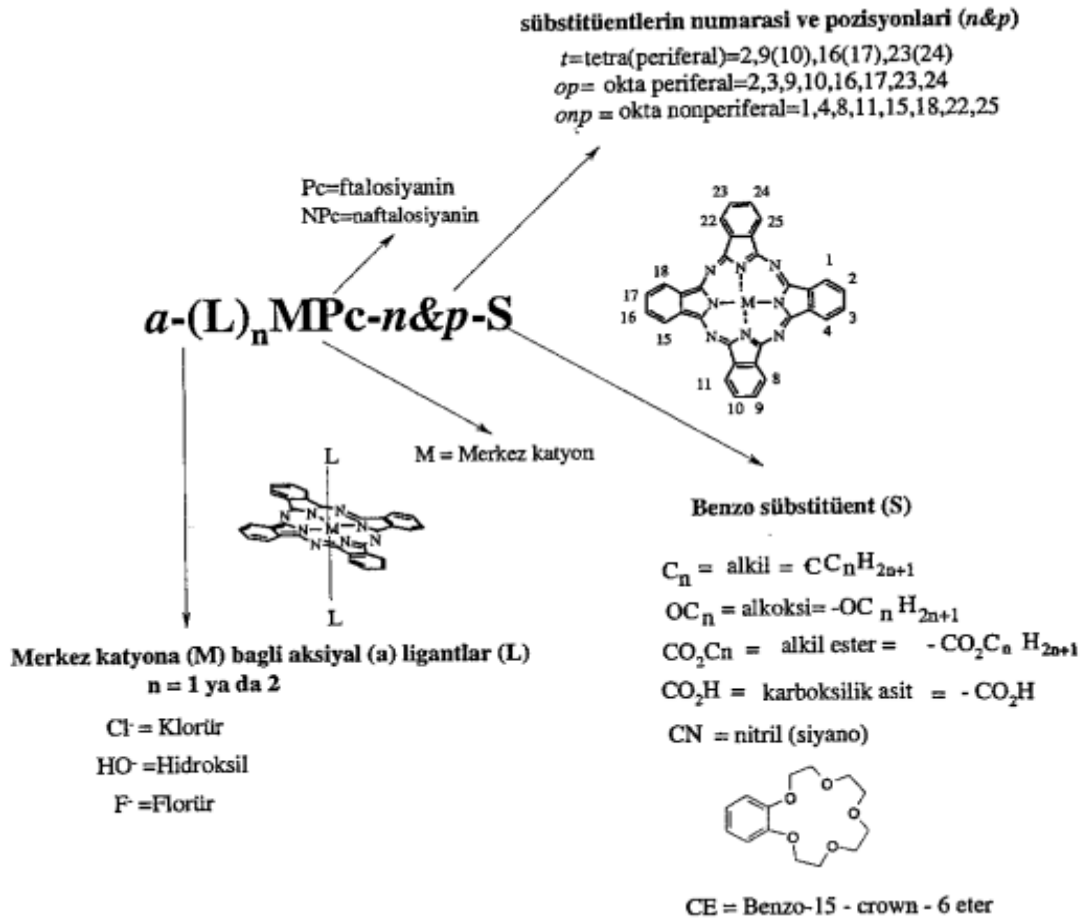


Şekil 2.6. Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi

'Serbest baz ftalosiyanin' terimi, 'dihidrojen ftalosiyanin' (H_2Pc) terimi yada sadece 'ftalosiyanin' terimini de metalsiz ftalosiyanin adlandırılması yaparken kullanabiliriz. Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) ise bulunan bulundurduğu metal iyonu ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır ve adlandırılır ('ZnPc' gibi). Ftalosiyaninlerde benzer birimleri çevresinde 16 çeşitli pozisyon bulunmaktadır (1-4, 8-9, 15-18, 22-25).

Adlandırma yaparken benzo biriminin halkanın uzağında bulunan kısımlarını periferel konum (p) olarak belirtilir, yakın olan kısımlar ise non-periferel konum yani (np) olarak belirtilir. Ayrıca izoiminoindolin birimlerini halkaya bağlayan köprü azotlar ise mezo konum olarak belirtilir (Day,Marks, ve Matcher, 1974). ” t ” kısaltması dört izomerden meydana gelen periferel olarak tetra-substitüe olmuş ftalosiyanini gösterir.

Metal iyonu ile ligand arasında oluşan uyumun derecesini belirleyen etken koordinasyon oyuğunun boyutlarıdır (Kantar, 2004). Keşfinden başlayıp günümüze kadar olan bu zaman zarfında 70’ten fazla ve farklı metal atomu kullanılarak metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir. Hemen hemen periyodik sistemde yer alan silisyum, bor, germanyum, arsenik kısaca her metal atomu bunun yanı sıra bazı yarı metaller hatta metal olmayan fosfor, bir ftalosiyanin ligandı ile koordine olabilir.



Şekil 2.7. Ftalosiyanin halka sisteminin basit adlandırılma şeması

2.4. Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

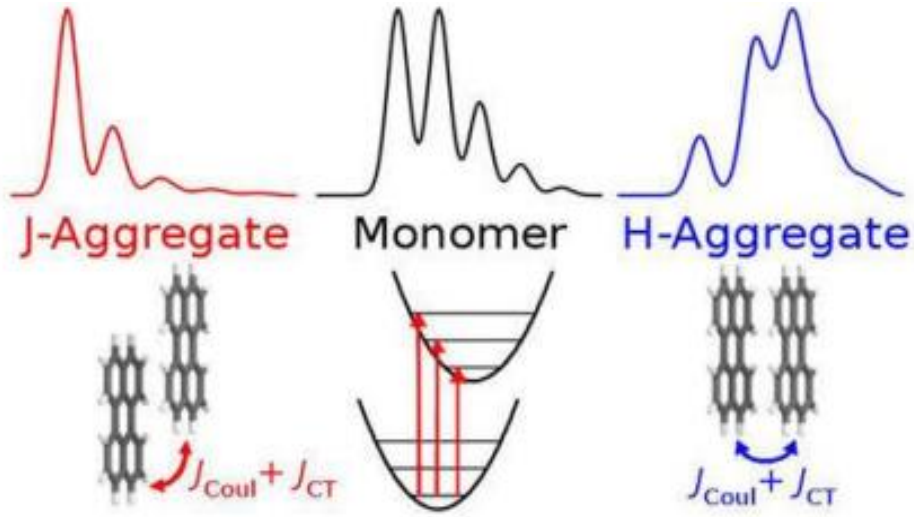
- Ftalosiyeninler termik ve kimyasal kararlılığa sahiptirler. Ortamda 400 ile 500 C° ' ye kadar sıcaklıkta yapısı bozunmadan kalabilir (Thomas, 1990).
- Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır.
- Kimyasal yapısı değişmeden süblimleşir ve bu bize kolay kristallenme olanağı sağlar. Sonuç olarakta saf ürünler elde edilir.
- Ftalosyanin halkası (4n+2) kuralına uyan 18 π elektron sistemine uyar ve mor ötesi (UV) spektrumda karakteristik 400-700 çok şiddetli piklere neden olur.
- Ftalosiyenin molekülünün periferik pozisyonlarına farklı özelliklere sahip sübstütientler ve makrohalkanın merkezine değişik metaller eklenmesiyle farklı özelliklere sahip yeni bileşikler oluşturmak mümkündür (McKneown, 2000).
- 70' i aşan değişik metal ile metalli ftalosiyeninler sentezlenmiştir.
- İnce platin elektrot üzerinde vakum altında, sıvı azot sıcaklığında tutulan CuPc molekülleri yüksek voltajın etkisiyle floresan ekranda şekil oluşturmak için süblimleşmiştir (Kadish ve diğerleri, 2003).
- Günümüzde gelişmiş olan yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi yardımıyla bu bileşiklerin daha kapsamlı kristal yapılarını da elde edebiliriz.
- Kristal yapılarının farklı kimyasal özelliklerine göre de ftalosiyeninlerin renkleri çeşitlilik göstermektedir. Çeşitlendirecek olursak bakır ftalosiyenlere bağlı sübstitüe klor atomlarının sayısındaki artış ile renkte maviden yeşile doğru bir geçiş görülmektedir.
- Ftalosiyeninler indirgenme ve yükseltgenmeye uğrayabilmektedirler. Bu tip reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilirler. Halka yapılarında sülfolama gibi reaksiyon verebilirler.
- Ftalosiyeninler yeşilden maviye doğru renk değişimine sahip katı ve kararlı bileşiklerdir. Bu makro halkalı yapının sübstitüentler ve halka boşluğundaki metal atomları çeşitliliğine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri değişiklik gösterir (Hanack ve Dini, 2003).
- Ftalosiyenin molekülü gergin bir yapıya sahip olup dört iminoizoindol biriminin birleşmesi ile oluşmuştur. Metalli ftaosiyeninlerin eldesi sırasında ortamdaki metal iyonlarının template etkisi sonucu ürün verimi arttırmaktadır. Bundan dolayı

metalsiz ftalosiyaninlerin verimi metalli ftalosiyaninlere oranla daha düşüktür (Fox ve diğerleri, 1996).

- Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerine etkileyen bir diğer faktör ise merkezine bağlanan çeşitli metallerdir. Bağlanan metal atomunun çapı ftalosiyaninin oyuk çapına uygunluğu da ftalosiyaninin kararlılığı etkiler. Metal iyonun çapı ftalosiyanin oyuk çapı ile birbirine uygun ise oluşan metal ftalosiyanin karardır. Şayet metal iyonunun çapı merkezdeki boşluğun çapından küçük ya da büyük ise metal atomları ftalosiyanin halkasından rahatlıkla ayrılır. Örneğin magnezyum ve kurşun ftalosiyanin merkezinde durması zor olan metallerdir. Çünkü ftalosiyanin makromolekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 Å, magnezyumun ise 1.18Å'dur (Schmidt-Mende ve diğerleri, 2001).
- Ftalosiyanin karakteristik özelliklerinde birisi de UV spektrumunda 350 nm civarında Soret (B) ve 650-700 nm civarında dar, şiddetli Q-bantlar vermesidir. Metalsiz ftalosiyaninlerde ise bu durum Q (Q_x ve Q_y) bantı ikiye bölmesi ile sonuçlanır (Yalçinkaya, 2010).
- Ftalosiyaninler kolay bi şekilde sülfalayabilmemize karşın nitrik asitte bozunduklarından dolayı nitrolanamazlar.

2.5. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyanin agregasyonu iki veya daha fazla ftalosiyanin molekülünün çözelti içerisinde üst üste kümelenmesine denir. Eğer bu moleküllerde üst üste istiflenerek kümelenme görünüyorsa bu şekilde oluşan agregasyona "H tipi agregasyon" denir. Bu tür agregasyonlar, Pc bileşiklerinin spektrumlarında maviye doğru bir kaymaya sebep olur. Pc bileşikleri az da olsa 'J tipi agregasyon' olarak adlandırılan yan yana istiflenme şeklinde agregasyon gösterebilmektedirler. Bu tür agregasyon ise spektrumlarda kırmızıya doğru kaymaya sebep olur. Moleküllerin üstüste aralarında 54,7°den büyük açıyla kümelenmesi J agregasyonu küçük açıyla kümelenmesi H agregasyonu gösterir. Agregasyon, maddenin konsantrasyonuna, çözücünün yapısına, sıcaklığa, süstituentlerin farklılığına, faz haline ve ftalosiyaninin metalli olup olmasına bağlıdır (Smyth ve diğerleri, 2006).



Şekil 2.8. J tipi ve H tipi agregasyon piklerinin görünüşü

Büyük yapılı ve düzlemsel ftalosiyanın konjuge pi elektron sistemine sahip olmaları kolay agregasyon eğilimi göstermesine neden olur.

Bir çözücünün dielektrik sabiti arttıkça ya da polar özelliği arttıkça agregasyonda artar. Örneğin benzen gibi apolar çözücülerde ftalosiyanın UV-Vis spektrumu 650-720 nm aynı yükseklikte iki band verirken metanol gibi polar çözücüde 630 nm 'de geniş bir band vermektedir (Sielcken, Van Tilborg, Roks, Hendriks ve Drenth, 1987). Yüksek polarite özelliği gösteren çözücülerde agregasyon arttığı için UV-Vis spektrumlarında Q bandı şiddeti azalmakla birlikte maviye doğru kaydığı gözlenir (Dodsworth, Lewer, Seymour ve Leznoff, 1985).

Bir çözücünün konsantrasyonunun artması, moleküler arası perdeleme etkisinin azalmasına, perdeleme etkisinin azalmasıda agregasyonu azalmasına neden olmaktadır. Sıcaklığın artması sonucunda moleküller birbirinden uzaklaşacağı için agregasyon azalmaktadır. Agregasyon ile sıcaklık ters orantılı diyebiliriz.

Süstitüe gruplar nonperifal konumlara yerleştiklerinde birbirinden uzaklaşıp istiflenme eğilimi azalacağı için agregasyonunda azalması beklenir. Agregasyon ftalosiyanın yapılarının çözünürlüğünü azalttığı için fotodinamik terapi çalışmalarında ciddi problemlere yol açmaktadır. Bu ve bunun gibi birçok sebepten ötürü agregasyonun önlenmesi gerekir. Bu önlemlerden bazıları şunlardır. Ftalosiyanın, merkezinde

bulunan metal iyonunun okta hedral koordinasyon yapması agregasyonu azaltmaktır ve periferik konumda süstitüe olmamış ftalosiyanınin bileşikleri için çözünlük olasılığı sağlamaktadır.

α pozisyonunda non-periferik grup süstitüsüyonu ftalosiyanın makromolekülünün düzlemsellikten sapmasına sebep olmaktadır. Ve süstitüent yapısı dikkatli bir şekilde seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma görülebilir (Kadish, Smith, ve Guillard, 2003) (Matsuzawa ve Seki, 1987). Sterik kalabalık oluşturma, uzun süstitüentlere sahip esnek zincirler ve dendrimer süstitüentler gibi yaklaşımlar, bağlanma noktasının yakınında periferik grup olan β konumunda bulunan gruplar ile agregasyonu azaltmak için geliştirilebilir.

Ftalosiyanınlerin elektronik absorpsiyon spektrumlarını 300-400 nm arasında ise B bandında ve 600-800 nm aralığında ise Q bandında absorpsiyon piklerini görürüz. Bu piklerin birbirine göre mevkileri ile yapısı çoğunlukla agregasyonun miktarına bağlıdır (Summimoto, Kawashima, Hori, ve Fujimoto, 2007).

3. FTALOSİYANİNLERİN KULLANIM ALANLARI

Makrohalkanın merkezine farklı türde metallerin, yarı metallerin ya da metal olmayan atomların eklenmesiyle bununla birlikte yapıya farklı sübstitüentlerin bağlanmasıyla ftalosiyanın moleküllerine çeşitli özellikler kazandırmak mümkündür (Gregory P. , 2000). Bu sebeple günümüzde çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler; Fotokopi makinelerinde ve lazer yazıcılarda, mürekkeplerde, tekstil boyalarında, Langmuir-Blodget filmlerde, kimyasal sensörlerde, gaz sensörlerinde, elektrokromik görüntüleme aletlerinde, optik disklerde ve bilgi depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında, yakıt pillerinde elektrokatalizör olarak, kanserin fotodinamik tedavisinde (PDT), güneş pillerinde olmak üzere birçok alanda kullanıldığını görmekteyiz. (McKneown, 2000).

3.1. Boya

Ftalosiyanınların başlıca kullanım alanlarından biri de endüstriyel renklendiricilerdir. Başta boya ve pigmentler olmak üzere renk vericileri iki grupta inceleyebiliriz. Boya ile pigment arasında en belirgin ayrım olarak şunu söyleyebiliriz; Boya su veya diğer çözücülerde çözünebilen organik yapıya sahip renk veren maddelerdir (Gregory P. , 2000). Pigment ise çözücülerde çözünmeyen organik veya inorganik yapıya sahip renk veren maddelerdir. Ftalosiyanınler renklendirici grubunda bulunan ikinci en önemli sınıftır ve bakır ftalosiyanın ise en yaygın olarak kullanılan renklendiricidir (Heinfling-Weidtmann, Reemtsma, Storm, ve Szewzyk, 2001).

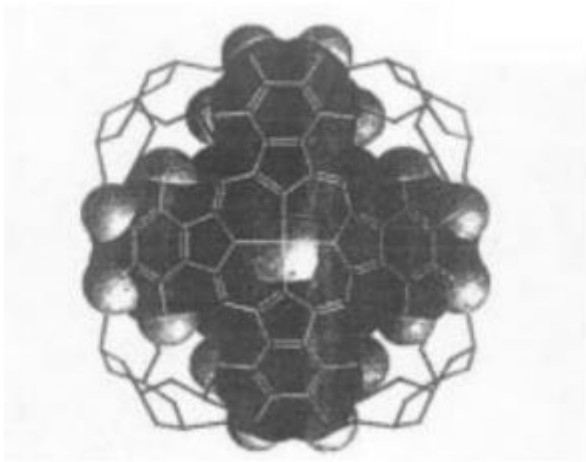
Son zamanlarda yapılan çalışmalarda yeni özellikler kazandırılmış ftalosiyanın ile boyanan iplikler için yapılan analizlerde alerjik proteinleri soğurduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu iplikler ile atopik hastaların kullanımı için çoraplar, kumaşlarda planlanarak, iç çamaşırları ve antialerjik maskeler gibi günlük hayatta kullanılan birçok üründe aktif kullanılması üretiminde yaygın potansiyele sahiptir (Çukul, 2013).



Şekil 3.1. Mavi ve yeşil renkli ftalosiyanın görünüşü

3.2. Katalizör

Katalizörleri iki gruba ayıracak olursak bunları homojen katalizör ve heterojen katalizör diye adlandırabiliriz. Heterojen olan katalizörler homojen olanlara kıyasla daha az etkindirler. Bundan dolayı dönüşüm işlemlerinde ortamdan rahatlıkla ayrılabilirler. Bu sebepten ötürü de endüstriyel işlemlerde daha çok tercih edilirler. Metalli ftalosiyanın katı halde olduğu heterojen yöntemlerde katalizörün geri kazanımı ve dönüşümü kolaylığından dolayı daha çok tercih edilmektedir (Sun, Xiong, ve Xu, 2006). Petrollerin içinde ihtiva eden tiyol bileşiklerinin ortamdan uzaklaştırılmasında kobalt veya demir ftalosiyanın yükseltgeyici katalizör görevinde kullanılırlar (Zhou, Josse, Göpel, Öztürk, ve Bekaroğlu, 1996). Zeolit içinde bulunan ftalosiyanın yükseltgeme reaksiyonları için oldukça önem taşımaktadır.



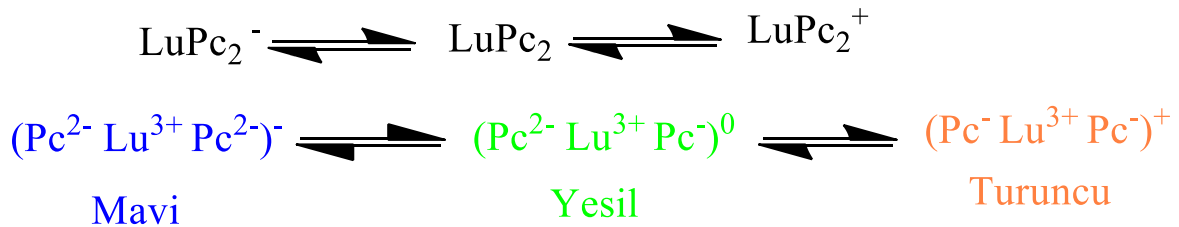
Şekil 3.2. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanın görüntüsü

3.3. Sensör

ftalosiyeninler lantanid bisftalosiyenin başta olmak üzere metal bileşikleri; yarı iletkenlik, elektriksel, optik ve redoks özellikleri sebebi ile sensör uygulamalarında en çok kullanılan maddedir. En çok çalışan sensörler ise indirgen ve yükseltgen özellik gösteren gazlar varlığında iletkenlik özelliği değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyeninlerin kullanıldığı sensörlerdir (De Saja ve Rodríguez-Méndez, 2005). Elektron alan ya da elektron veren gazlar ile etkileşime girmiş ftalosiyenin ince filmlerinde UV-vis spektrumları değişebilir (Wilson ve Wright, 1992). Bu değişimler ise gaz sensörleri tasarımlarında kullanılmaktadır (Liu, Peng, Ju, ve Hsieh, 1998). Yapılan farklı bir çalışmada ise öncelikle QCM kristali ftalosiyenin ile kaplanarak ksilene duyarlı bir sensör üretimi gerçekleştirilmiştir (Demir ve Ebeoğlu, 2019).

3.4. Elektrokromik Görüntüleme

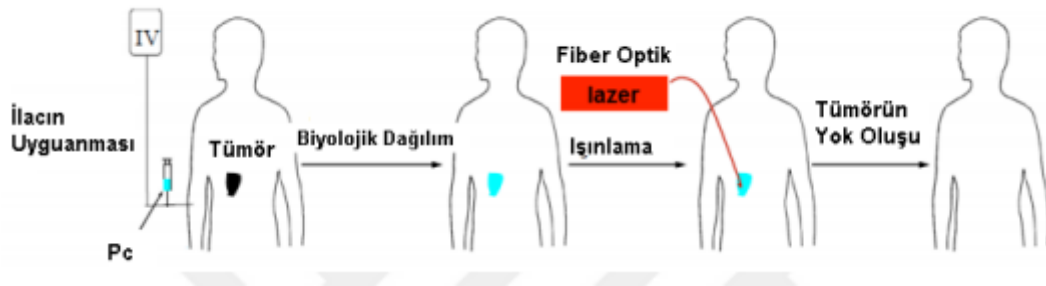
Elektrokromizm, bir maddeye elektrik alan uygulanıp malzemenin renginin değişmesini sağlayan çift yönlü bir işlemdir. Elektrokromik özellik gösteren materyaller sıcaklık ve ışık miktarını kontrol etmek için kullanılan bir yöntemdir. Nadir toprak türevli ftalosiyeninler elektrokromik özellikler gösterir (Magdesieva, ve diğerleri, 2006). Bu özellik otomobil endüstrisinde hava koşullarına bağlı olarak otomatik olarak aynaların rengini değiştirmek ve görüntü panolarında kullanmak için camdan geçen, ısı ve ışığın kontrolünde kullanılmaktadır (Mortimer, Dyer, ve Reynolds, 2006).



Şekil 3.3. LnPc₂'de ki elektrokromik dönüşüm ve yapıdaki renk değişimi

3.5. Fotodinamik Terapi

Fototerapi tedavi amacıyla Ultraviyole (UV), görünür veya görünürle yakın olan bölgedeki ışığın kullanıldığı tüm uygulamaları ifade eder. PDT'nin temelinde, belirli bir dalga boyuna sahip ışık ile etkin hale gelen bir fotohissedici bulunmaktadır. Kullanılacak ilaç yani fotohissedici madde kolayca sentezlenebilir olmalı, sadece ışık ile toksik etki göstermeli, hastalıklı hücrelere normal hücrelere kıyasla daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden hızlı bir şekilde uzaklaşmalıdır (Bonnett, 2000). İlaçta aranan en önemli özellik yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmasıdır. PDT'de kullanılan bölge olarak görünür spektrumun kırmızı bölgesi tercih edilir. Çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara nazaran dokuya daha derinden nüfuz eder (Plaetzer, Krammer, Berlanda, Berr ve Kiesslich, 2009). Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktive eder ve sağlıklı hücrelere minimum zarar verirken kanserli hücreleri yok eden toksik bir oksijen oluşumunu sağlar (Moan ve Peng, 2003).



Şekil 3.4. Fotodinamik terapi yönteminin uygulanması

Fotodinamik terapiyi, radyoterapi ve kemoterapi gibi bilinen diğer tıbbi yöntemler ile kıyaslırsak bazı önemli avantajları olduğunu söyleyebiliriz. Fotodinamik terapi hastaya ilacın damar yoluyla verilmesini içerir. Daha sonra, ışığa duyarlı olan bu ilaç tümörlü dokularda yoğunlaşır. İhtiyaç duyulan dalga boyundaki ışıkla aktive hale gelen ilaç sadece ışığın etkilediği bölgedeki dokunun nerozuna neden olur.

3.6. Optik Veri Depolama

Optik veri depolama optik işlemlerde bilginin depolanarak geri çağırılması işlemidir. Kimyasal kararlılıkları çok iyi olan ve bunun yanında yarı iletken özelliğe sahip diod lazerleri için uygunlukları kanıtlanmış olan ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp ve çok kez

okunup değiştirilemeyen diskler (WORM) üzerine uzun vadede optik veri depolanmasında kullanılan en yaygın malzemeler olmuşlardır (Moussavi, De Cian, Fischer, ve Weiss, 1988). İnce film haline getirtilebildiği için noktasal lazer ısıtma ile bu madde noktasal olarak süblimleştirilir ve böylece ortaya çıkan delikler optik olarak algılanarak okuma veya yazma işlemi gerçekleştirilir (Thomas, 1990) .

3.7. Elektrofotografi

Elektrofotografi, ışığı ve elektriği görüntü kopyası oluşturmak için kullanılan önemli bir kopyalama yöntemidir. Ftalosiyanimler fotokondaktör’de kopyanın oluşum kısmında olsun, substrat kopya üretimi kısmında olsun, görev yapan oldukça önemli iki ftalosiyanim olan ki bunlar galyum ftalosiyanim dimeri 850 nm civarında oldukça iyi bir duyarlılığa sahipken aliminyum ftalosiyanim dimeri ise 600–650 nm’deki duyarlılığı ile kısa dalga boyundaki çalışmalarda kullanmak için avantajlı kimyasal maddelerdir (Weiss ve Abkowitz, 2010).

3.8. Sıvı Kristaller

Çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeni ile ftalosiyanimler bilimsel ve teknolojik dallar başta olmak üzere çoğu bilim dalların ilgisini çekmektedirler. Ftalosiyanimlere termotropik sıvı kristal özellik kazandırabilmek için periferik pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri hatta taç eterler bağlanabilir (Fox, ve diğerleri, 1996). Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler ise çoğunlukla periferik pozisyonlarında alkil zincirleri bulunduran disk şeklindeki aromatik bir molekülden oluşmaktadırlar (Serranoand ve Ed, 1996). Bu tür malzemelere ısı verildiğinde kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar meydana getirirler. Meydana gelen bu durum özellikle elektronik yük ile ışık enerjisinin anizotropik transferi için gerekli bir adımdır (Schmidt-Mende, ve diğerleri, 2001). 1982 yılında ise ftalosiyanim içeren ilk sıvı kristaller, tek boyutlu iletkenler halinde sentezlenmiştir. Sentezlenen Bakır (II) ftalosiyanim bileşiği sıcaklık artışıyla farklı özellikler gösterebilirler örneğin oda sıcaklığında kristal halde olan bakır (II) ftalosiyaniminin sıcaklığı 53°C’ye çıkarttığımızda yumuşak yapılu hekzagonal kolonlu (Colh) yapıya sahip olmaktadır. Piechocki ve arkadaşları tarafından başlatılan çalışmalardan bu yana, mezogenik ftalosiyanimler, optoelektronik cihaz uygulamalarında sergiledikleri karakteristik optik ve elektronik özelliklerinden ötürü çekicidirler. Diskotik sıvı kristal içeren ftalosiyanimlerin

tamamına yakını, uzun alkil zincirli sübstitüentler taşıdığı düşünülürken; periferel konumda 4 adet 15-crown-5 bulunduran ftalosiyenin ((Crown)4PcM) 1987 yılında ise ilk defa sıvı kristal özellik gösterdiği ve Coltet mezofaz yapıda olduğu gözlenmiştir. Sıvı kristallerin kolonlu yapıda olan formlarının organik elektronik alanında ana ve en aranan özellikleri şunlardır; kolonik istif ekseninin doğrultusunda yüksek yük taşıma hareketlilikleri, ekstinksiyon difüzyon uzunluklarıdır. Organik opto-elektronik cihazlarda aktif katmanlar oluşturabilmek için iki metal elektrot arasına kolonlu sıvı kristal katmanları yerleştirmek yeterlidir. Günümüzde sıvı kristaller televizyonlarda, bilgisayarlarda, telefonlarda saatlerde yani ekranı olan bütün elektronik cihazlarda ‘sıvı kristal görüntüleyici (LCD)’ olarak kullanılmaktadırlar (Garcia, ve diğerleri, 1998).

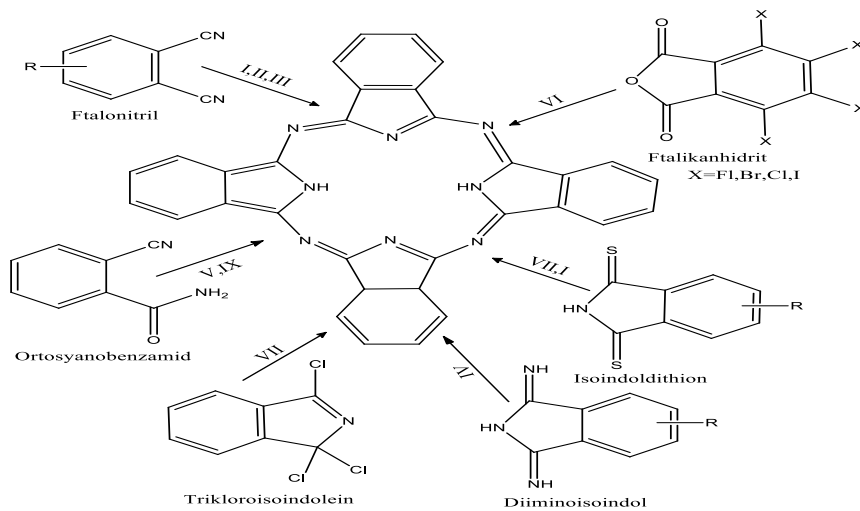


4. FTALOSİYANİN ELDE EDİLİŞ YÖNTEMLERİ

Yöntemlerden tek tek hepsi için reaktant ve koşullar, ftalosiyanin makrosikliği oluşturmak üzere başlangıç maddesinin veya sübstituent türevlerinin bir siklotetramerizasyonunu desteklemektedir. Bu yöntemler birbirinden farklı değildir, çünkü tek tür başlangıç maddesini genellikle diğerinin siklotetramerizasyon tepkimesinde bir ara ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Örneğin, ftalonitrilin, 1,2 dibromobenzenin, bakır (I) siyanür kaynaklı siklotetramerizasyonunda ara madde olduğu bilinmektedir, çünkü daha az koşul altında, bu, sübstitüe ftalonitrilleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Rosenmund von Braun reaksiyonu). Benzer şekilde, diiminoizindolin, ftalonitrilin ile amonyak reaksiyonu ile oluşur ve daha zor koşullar altında amonyak tarafından indüklenen ftalonitrilin siklotetramerizasyonunda bir ara maddedir. Siklotetramerizasyon reaksiyonuna ek olarak, önceden oluşturulmuş ftalosiyanin türevleri ve sübstitüenlerinin tepkimesi ile istenen ftalosiyaninler hazırlanabilir (Kadish, Smith, ve Guillard, 2003).

Aşağıdaki açıklamalarda, ftalosiyaninlerin hazırlanması için uygulanan temel yöntemler anlatılmaktadır. Bu yöntemler, kullanılan reaksiyon türünü basit bir şekilde anlatmak üzere tasarlanmıştır

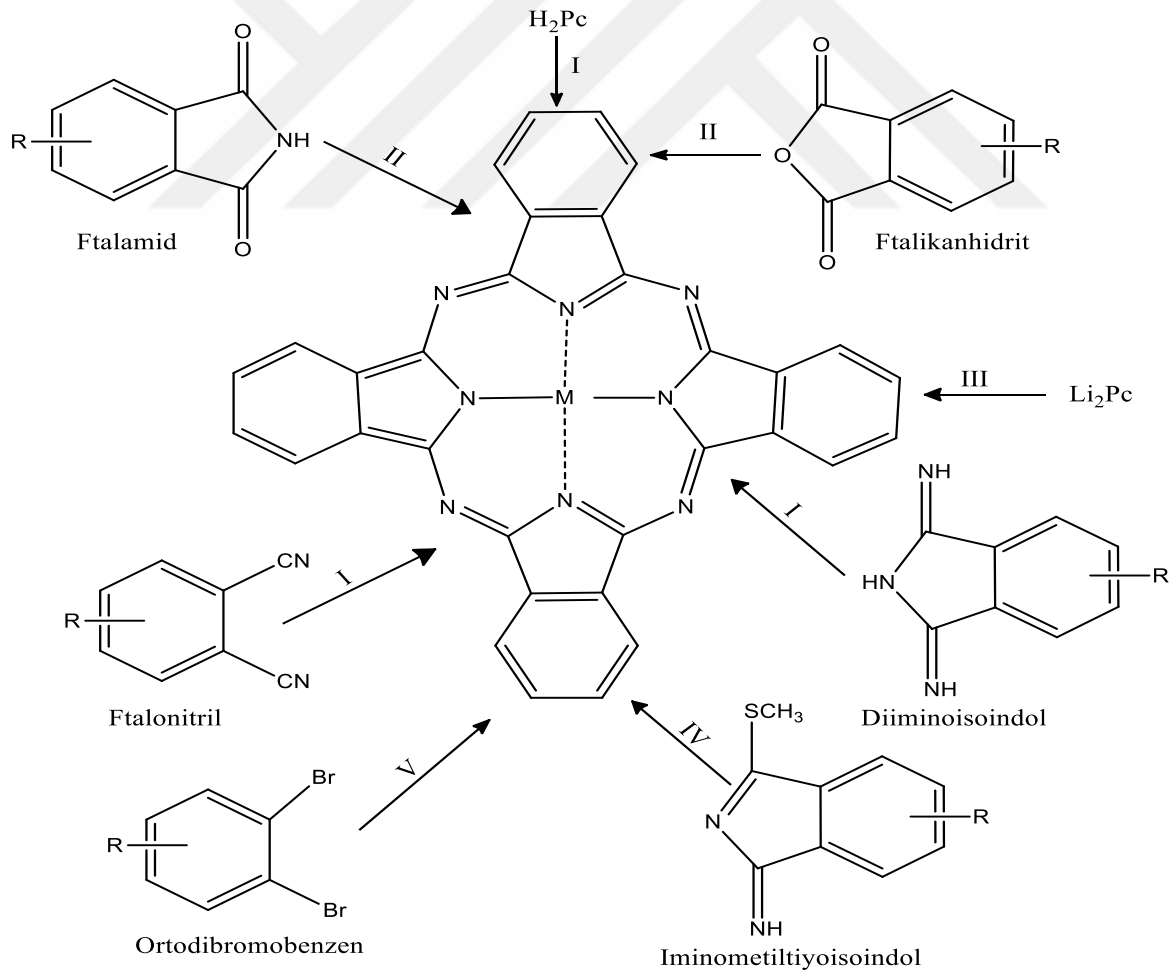
4.1. Metalsiz Ftalosiyanin Elde Ediliş Yöntemleri



Şekil 4.1. Metalsiz ftalosiyanin eldesi için yöntemler

- I. Pentanol ve Li(k) ile birlikte 135-140 °C'de kaynatma, daha sonra sulu asidik hidroliz,
- II. Hidrokinon ile birlikte ısıtma,
- III. 1,8- Diazobisiklo(4,3,0)on-5-en DBN'de ısıt ya da pentanolle ile ısıt,
- IV. 2-(dimetilamino)etanol'u veya pentanol DMAE içinde kaynatma işlemi,
- V. Etil alkol de kaynatma,
- VI. Co, 1-Klornaftalin, üre, 263°C veya Nitrobenzen, üre, ZnCl₂ karışımında ısı,
- VII. Eşit ölçüde DMF ile diiminoisindol, ile Hidrokinon ve TEA (trietanolamin) ısı,
- VIII. Eşit ölçüde diiminoisindol ile DMAE 80-90 °C,
- IX. MgCO₃, Mg, Sb veya MgO birlikte 240 °C'de ısıttıktan sonra asidik hidroliz (Özdemir ve Özgüney, 2017).

4.2. Metalli ftalosiyanın elde ediliş yöntemleri

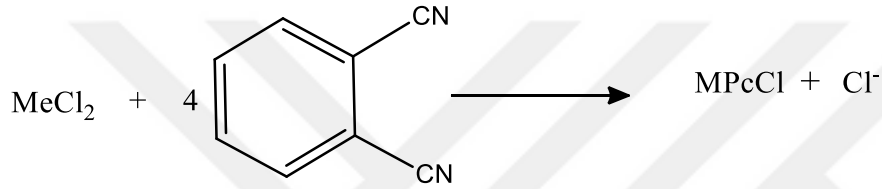


Şekil 4.2. Metalli ftalosiyanın elde ediliş yöntemleri

- I. Çözücüler (Kinolin, Etilen glikol, DMAE), Susuz Metal tuzları,
- II. Üre, metal tuzları, nitrobenzen veya triklorbenzen,
- III. Metal tuzu, Etanol,
- IV. DMF, (-15,-20 °C), Zn(Ac)₂,
- V. CuCN, pridin veya DMF (sadece CuPc oluşur) (Özdemir ve Özgüney, 2017).

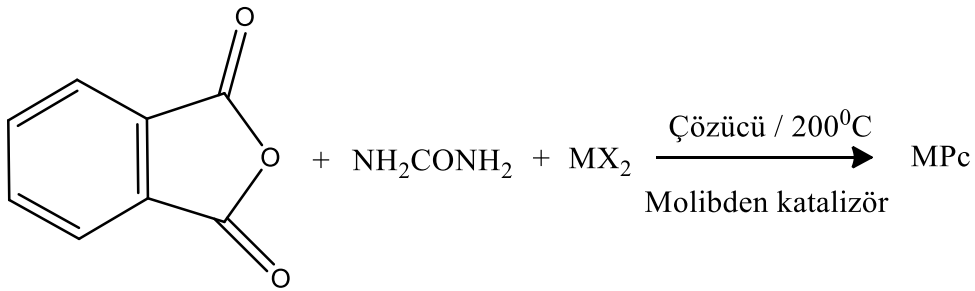
Metalli ftalosiyanin sentezinde genel olarak kullanılan dört yöntem mevcuttur.

1. Ftalonitrilin, metal veya metal tuzu eşliğinde, nitrobenzen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü vasıtasıyla tepkimeye girmesi ile metalli ftalosiyanin elde edilebilir.



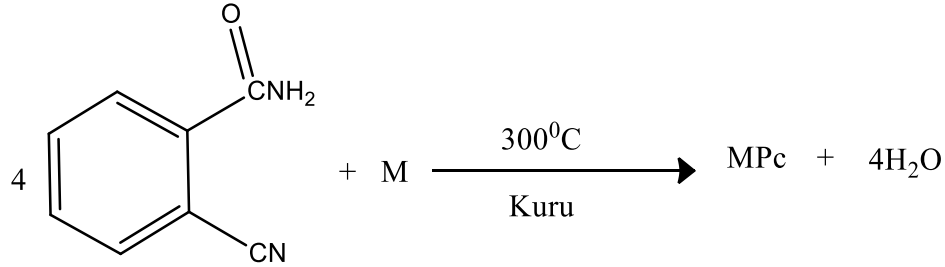
Şekil 4.3. Ftalonitril ve metal ya da metal tuzu kullanılarak metalli ftalosiyanin eldesi

2. Bir katalizör vasıtası ile ftalik asit veya ftalik anhidritin üre ile metal tuzları; ya da ftalimidin bir katalizatör varlığında metal tuzu ile tepkimeye sokulması ile metalli ftalosiyanin elde edilebilir.



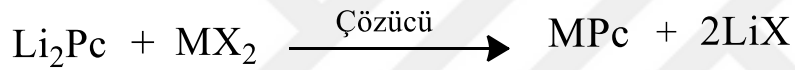
Şekil 4.4. Bir katalizör vasıtası ile ftalik asit veya ftalik anhidritten metalli ftalosiyanin sentezi

3. Kuru ortamda o-siyanobenzamidin metal ile tepkimesi ile metalli ftalosiyanin elde edilebilir.



Şekil 4.5. Kuru ortamda o-siyanobenzamidin metal ile tepkimesiyle metalli ftalosiyanin sentezi

4. Metalsiz ftalosiyanin kullanarak ya da değişken metalli ftalosiyanin (Li_2Pc) ile herhangi bir metalin tepkimeye sokulmasıyla, daha kararlı yapıda metalli ftalosiyanin (MPc) elde edilir.



Şekil 4.6. Metalsiz ya da değişken metalli ftalosiyanin kullanılarak metalli ftalosiyanin sentezi

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan malzemeler	Firma ismi
3-nitroftalik asit	Sigma Aldrich
Çinko asetat	Merck
Metanol	İsolab Chemicals
Etanol	İsolab Chemicals
Potasyum karbonat	Sigma Aldrich
Potasyum bromür	Merck
Hekzan	Sigma Aldrich
Sodyum hidroksit	Merck
Benzen	Carlo Erba
Klorbenzen	J.T.Baker
Toluen	Merck
Etil asetat	Merck
THF	Sigma Aldrich
DMSO	Merck
DMF	Merck
N ₂ (gazı)	Karbogaz
Kinolin	Sigma Aldrich
Kloroform	Reidel-de Haen
Aseton	Carlo Erba
1,4-Dioksan	İsolab Chemicals
Sülfürik asit	Sigma Aldrich
Hidroklorik asit	Sigma Aldrich
Asetonitril	J.T.Baker

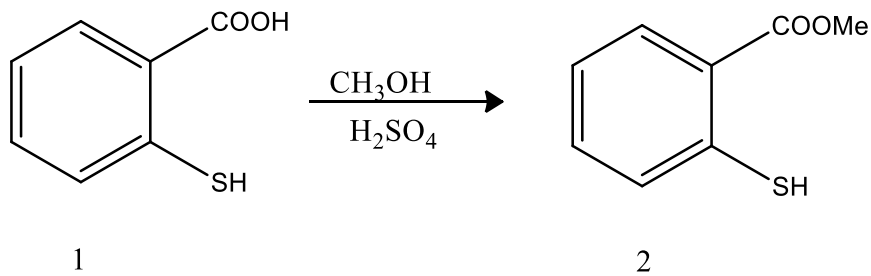
5.2. Kullanılan Cihazlar

Perkin Elmer Frontier FT-IR spektrometer, Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Spectrophotometer, Precisa XB220 A marka 0,0001g duyarlıkta terazi.

5.3. Sentezlenen Bileşikler

5.3.1. Metil 2-merkaptobenzoat sentezi

250 mL'lik bir balona 26,23 g (267.43 mmol) derişik H_2SO_4 konuldu. Üzerine 500 g oluncaya kadar yavaş yavaş MeOH eklendi ve buzdolabında 1-2 saat beklendi. 1L'lik iki boyunlu balona 32,05 g (206,90 mmol) tiyosalisilik asit eklendi. Üzerine hazırladığımız MeOH+ H_2SO_4 çözeltisi damla damla ilave edildi. N_2 atmosferinde yavaş yavaş ısıtılmaya başlandı. 20 saat kaynatıldıktan sonra tepkime sonlandırıldı. Evedaratörde metanol çekildi. Kalan madde üzerine 400 mL CH_2Cl_2 ve 400 mL su ilave edildi. Organik faz ayrılarak doymuş sodyum bikarbonat, tuzlu su ile yıkandıktan sonra Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde çekildi. 30,92g viskoz madde elde edildi. Verim, % 88,54. (Kore Patent No. 20090053670, 2009)

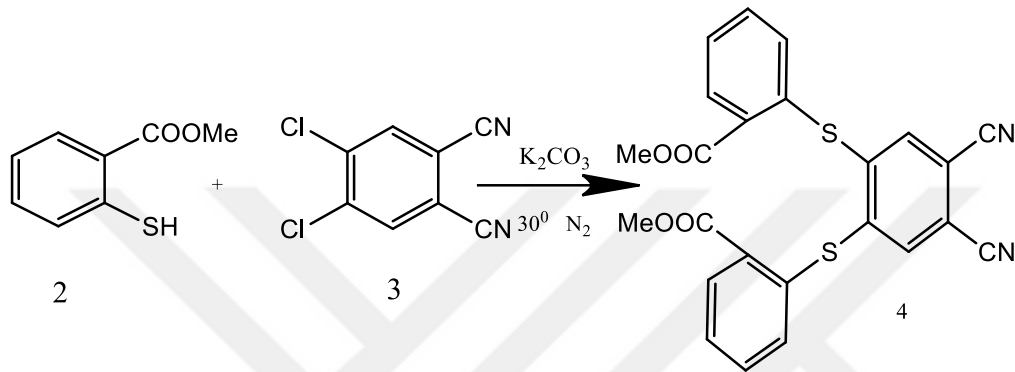


Şekil 5.1. Metil 2-merkaptobenzoat sentezi

5.3.2. Dimetil 2,2'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilin)bis(sülfanedil)]dibenzoat sentezi

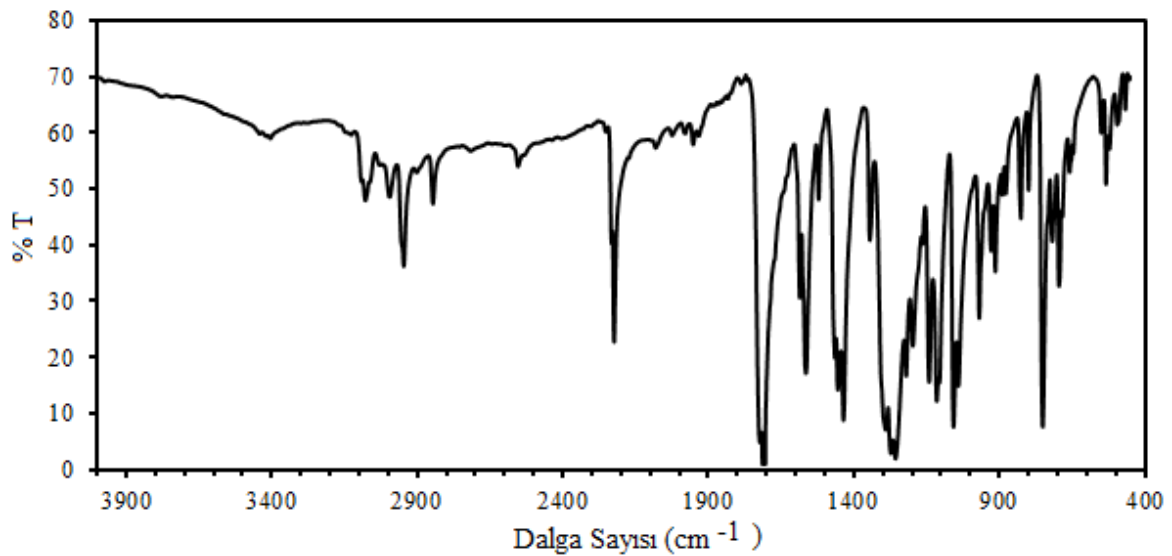
100 mL'lik iki boyunlu balona 6,19 g (36,84 mmol) metil 2-merkaptobenzoat ve 2,9589 g (15,02 mmol) 4,5-dikloroftalonitril eklendi. 4,5-dikloroftalonitril bileşiği literatüre göre sentezlenmiştir (George R. D. ve Snow A.W., 1995). Üzerine 40 mL DMSO ilave edilerek çözüldü. 30° C 'de N_2 gazı altında, 6,0034 g (43.48 mmol) K_2CO_3 8 eşit parçada yavaş yavaş eklendi. 48 saat sonra tepkime sonlandırıldı, soğumaya bırakıldı. Oluşan karışım buz

ve tuzlu su içerisine ilave edildi. Oluşan ürün süzöldü. % 10'luk NaOH çözeltisi ile yıkandı. Süzöntü nötral olana kadar su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. 100 ml etil alkol ile yıkandı ve tekrar kurutuldu. Maddenin CHCl_3 , aseton, CH_2Cl_2 , THF çözöndüğü, etilasetatta az çözöndüğü ve metanol, etanol, hekzanda çözönmeyiğı göröldü. Asetonitrilde soğukta çözönmeyken sıcakta çözöndüğü göröldü. Erime noktası 202°C , verim 5,6945g % 82,42.

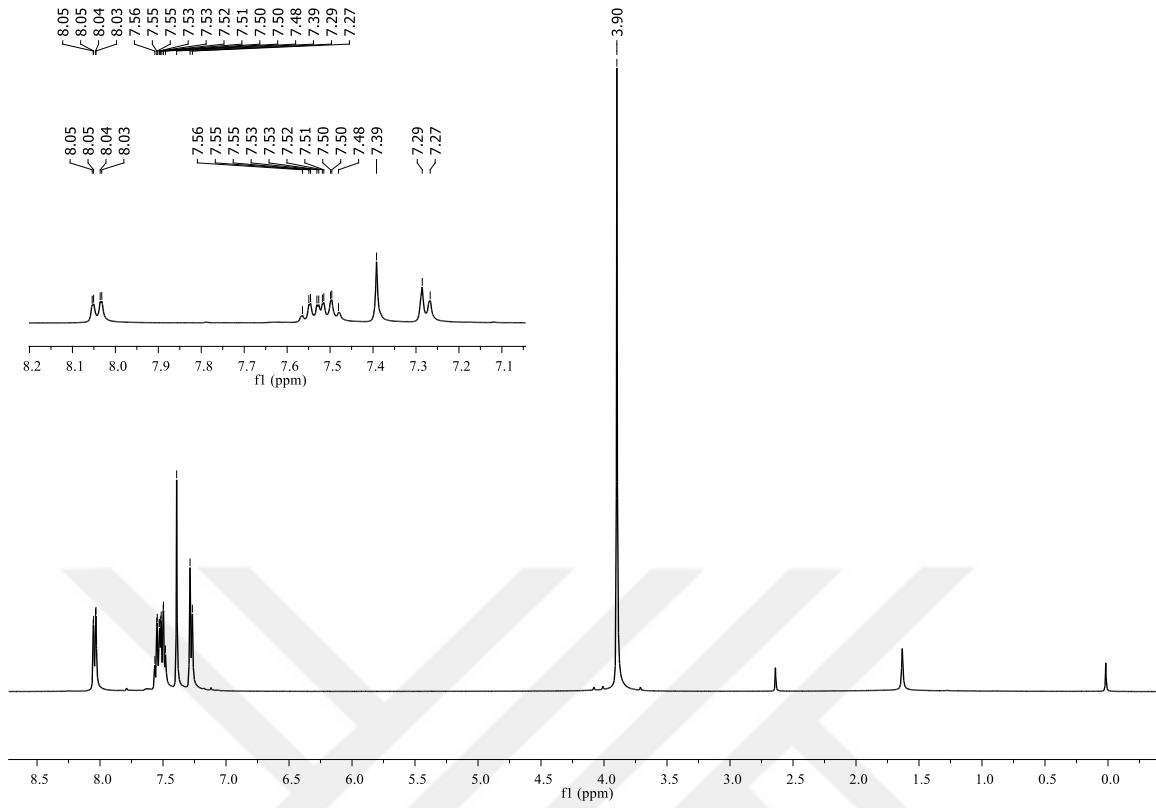


Şekil 5.2. Dimetil 2,2'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilin)bis(sölfanedil)]dibenzoat (4) sentezi

FTIR (KBr), v/cm^{-1} : 3078 (Aromatik CH), 2995, 2946 (Alifatik CH), 2223 (CN), 1722 (Ester C=O), 1585, 1564, 1520, 1464, 1454, 1435, 1344, 1290, 1272, 1258, 1219, 1196, 1163, 1141, 1114, 1057, 1040, 968, 928, 825, 798, 717, 694, 682, 657, 644.

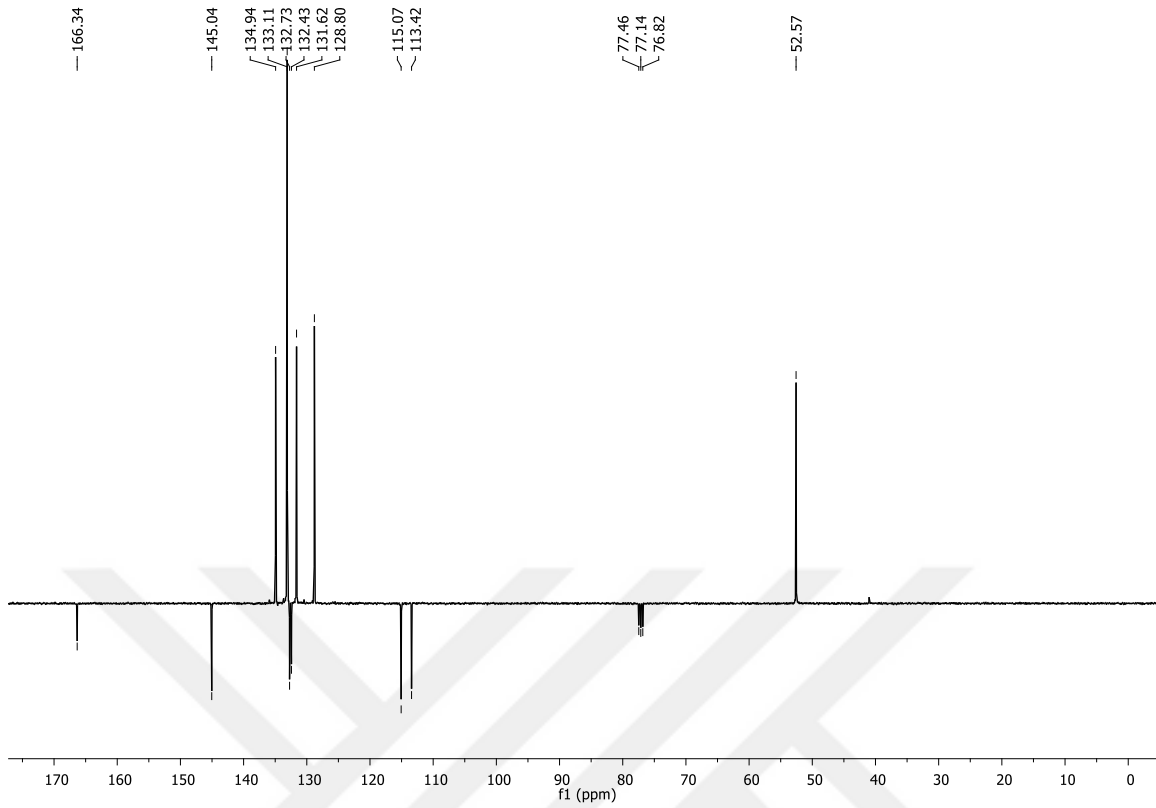


Şekil 5.3. Dimetil 2,2'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilin)bis(sölfanedil)]dibenzoat (4)'ün IR spektrumu



Şekil 5.4. Dimetil 2,2'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilin)bis(sülfanedil)]dibenzoat (4)'ün ^1H -NMR spektrumu

^1H NMR (400 Mhz, CDCl_3) (δ : ppm): 7.48-8.05 (Çoklu, Aromatik CH, 3H), 7.29 (çoklu, aromatik CH, 1H), 7.39 (tekli, aromatik CH, 1H), 3.90 (tekli, OCH_3 , 3H).

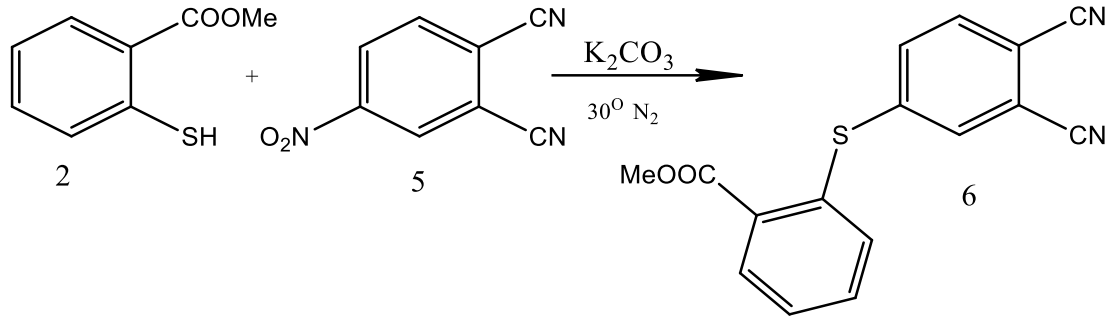


Şekil 5.5. Dimetil 2,2'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilin)bis(sülfanedil)]dibenzoat (4)'ün ¹³C-NMR spektrumu

¹³C NMR –APT (CDCl₃) (δ: ppm): 165.34 (C=O), 145.04, 134.94, 133.11, 132.73, 132.43, 131.62, 128.80, 115.07 (CN), 113.42, 52.57 (OCH₃).

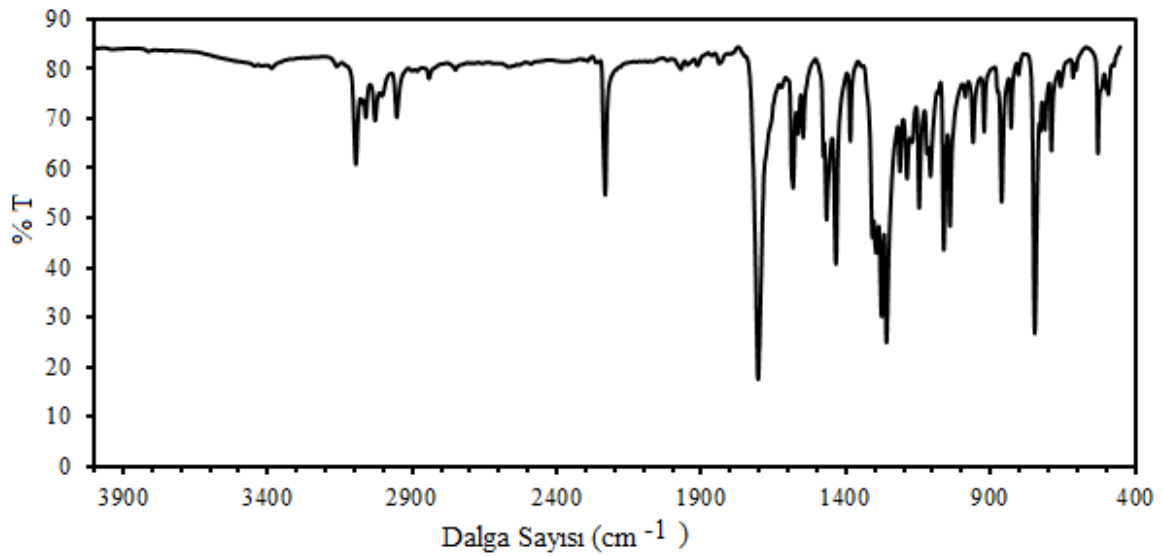
5.3.3. Metil 2-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]benzoat sentezi

100 mL'lik iki boyunlu balona 4,05 g (24,107 mmol) metil 2-merkaptobenzoat ve 3,543 g (20,48 mmol) 4-nitroftalonitril eklendi. 4-nitroftalonitril literatüre göre sentezlenmiştir (Wöhrl, Eskes, Shigehara, ve Yamada, 1993). Üzerine 40 mL DMSO ilave edilerek çözüldü. 30° C'de N₂ gazı altında, 3,5073 g (25.41 mmol) K₂CO₃ 8 eşit parçada yavaş yavaş eklendi. 48 saat sonra tepkime sonlandırıldı, soğumaya bırakıldı. Oluşan karışım buz ve tuzlu su içerisine ilave edildi. Oluşan ürün süzüldü. % 10'luk NaOH çözeltisi ile yıkandı. Süzüntü nötral olana kadar su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Etil alkolde kristallendirildi ve tekrar kurutuldu. Erime noktası 153°C, verim 3,8686g % 64,25.

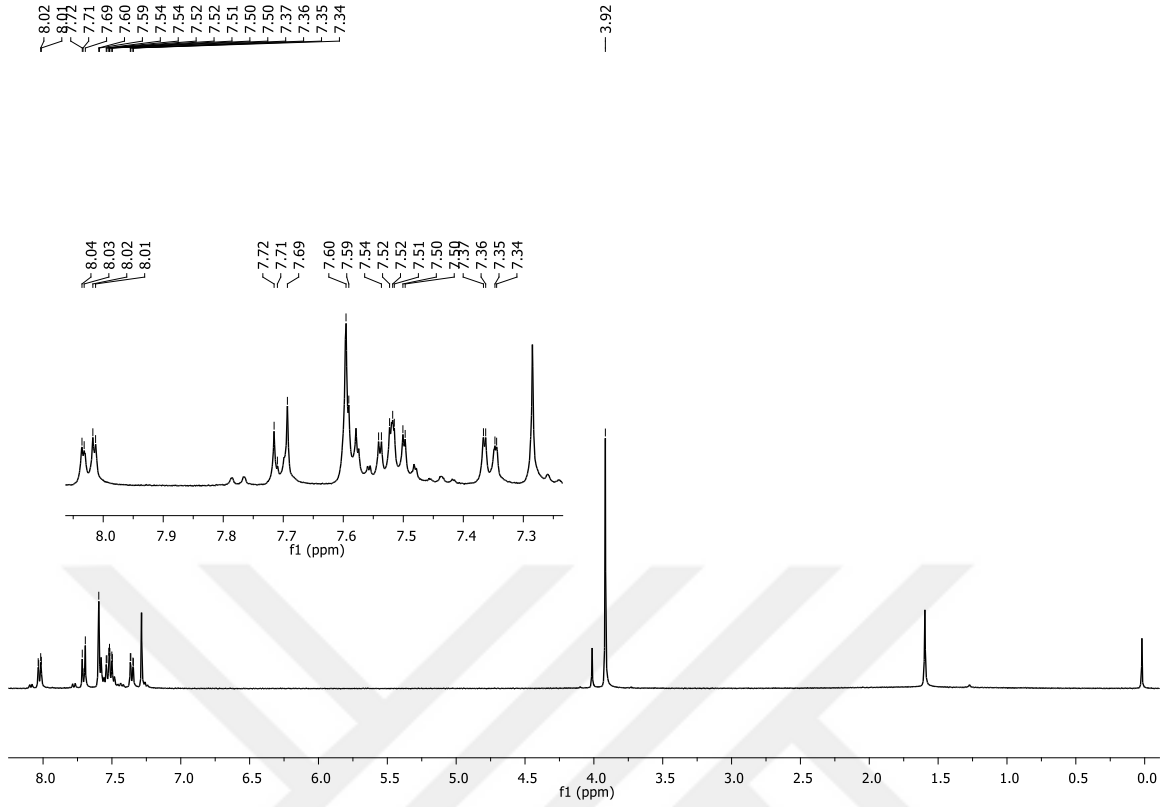


Şekil 5.6. Metil 2-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]benzoat (6) sentezi

FTIR (KBr), ν/cm^{-1} : 3095, 3060, 3028 (Aromatik CH), 2953 (Alifatik CH), 2232 (CN), 1703 (Ester C=O), 1582, 1566, 1548, 1477, 1466, 1434, 1384, 1308, 1295, 1276, 1259, 1212, 1188, 1171, 1146, 1118, 1107, 1061, 1039, 986, 959, 921, 860, 828, 802, 746, 727, 711, 688, 657, 613.

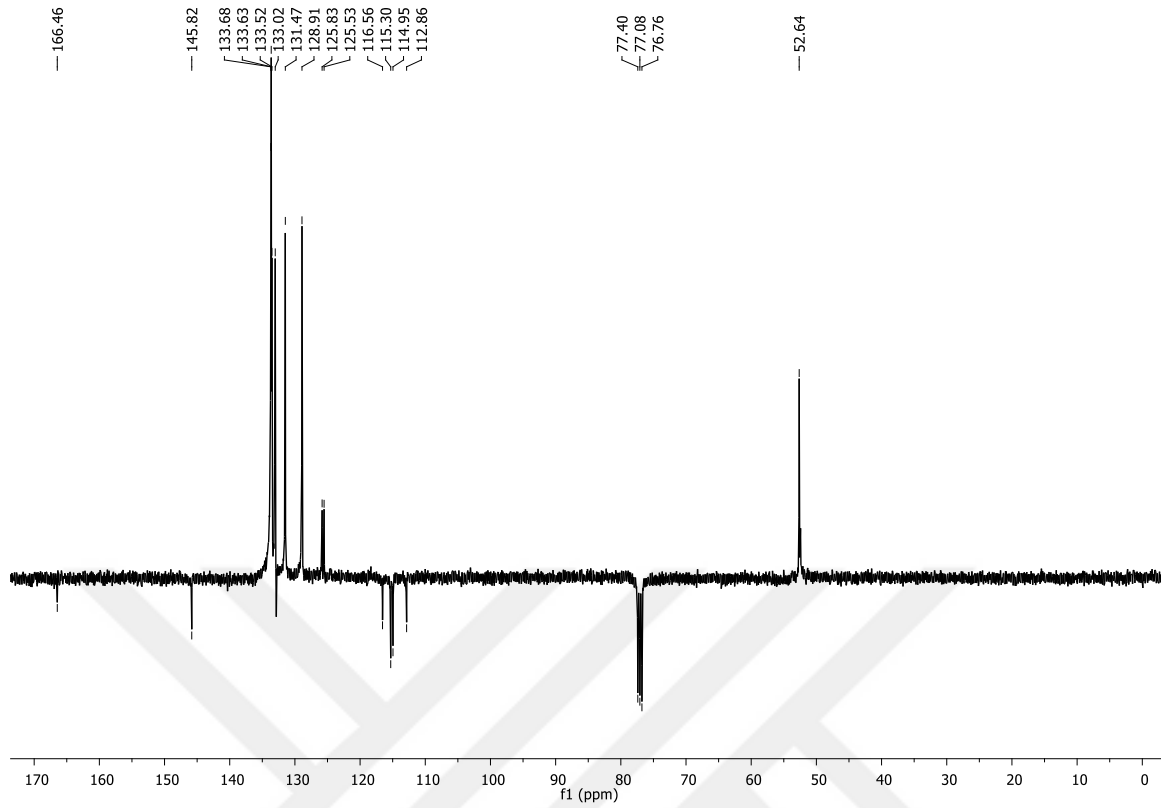


Şekil 5.7. Metil 2-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]benzoat (6)'nın IR spektrumu



Şekil 5.8. Metil 2-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]benzoat (6)'nın ^1H -NMR spektrumu

^1H NMR (400 Mhz, CDCl_3) (δ : ppm): 8.04-7.34 (Çoklu, Aromatik CH, 7H), 3.92 (tekli, OCH_3 , 3H).

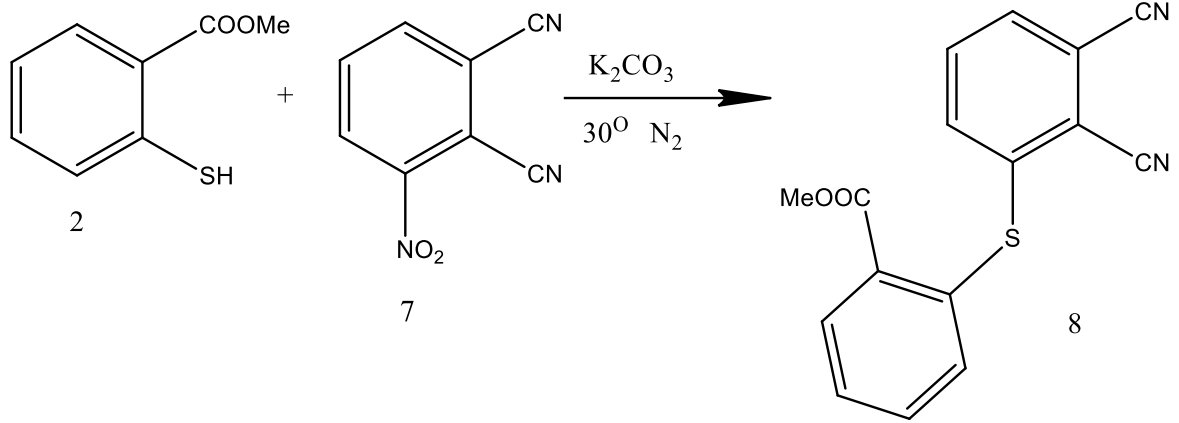


Şekil 5.9. Metil 2-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]benzoat (6)'nın ^{13}C - NMR spektrumu

^{13}C NMR –APT (CDCl_3) (δ : ppm): 166.46 (C=O), 145.82, 133.68, 133.63, 133.52, 133.02, 131.47, 128.91, 125.83, 125.53, 116.56 (CN), 115.30 (CN), 114.95, 112.86, 52.64 (OCH_3).

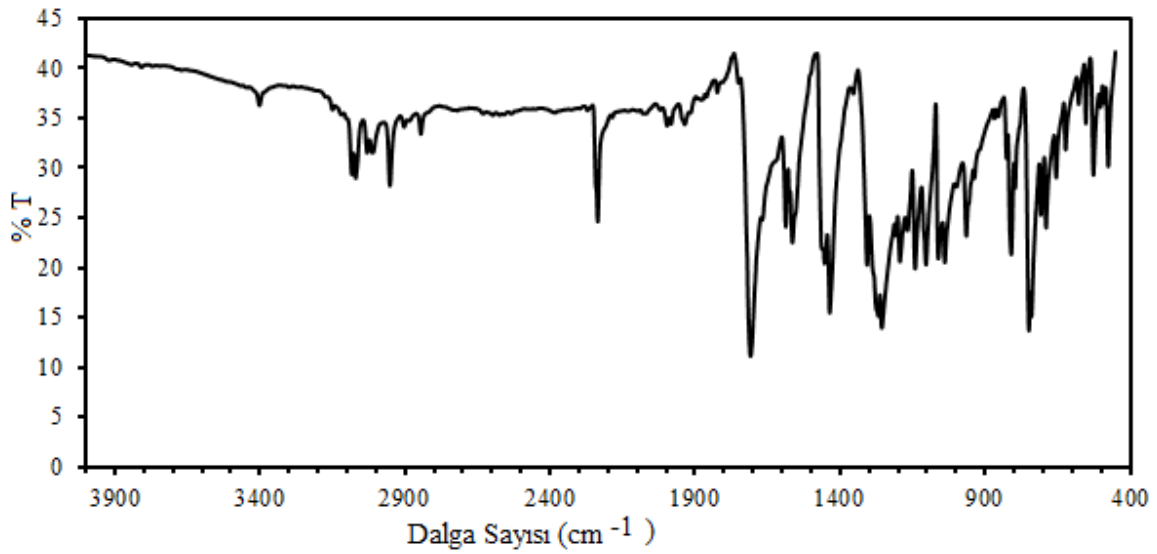
5.3.4. Metil 2-[(2,3-disiyanofenil)tiyo]benzoat sentezi

100 mL'lik iki boyunlu balona 4,32 g (25,7542 mmol) metil 2-merkaptobenzoat ve 3,5079 g (20,2768 mmol) 3-nitroftalonitril eklendi. 3-nitroftalonitril literatüre göre sentezlenmiştir (Young ve Onyebuagu, 1990). Üzerine 40 mL DMSO ilave edilerek çözüldü. 30°C 'de N_2 gazı altında, 3,9 g (28.2608 mmol) K_2CO_3 8 eşit parçada yavaş yavaş eklendi. 48 saat sonra tepkime sonlandırıldı, soğumaya bırakıldı. Oluşan karışım buz ve tuzlu su içerisine ilave edildi. Oluşan ürün süzüldü. % 10'luk NaOH çözeltisi ile yıkandı. Süzüntü nötral olana kadar su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Etil alkolde kristallendirildi ve tekrar kurutuldu. Erime noktası 158°C , verim 4,0102g % 67,27.

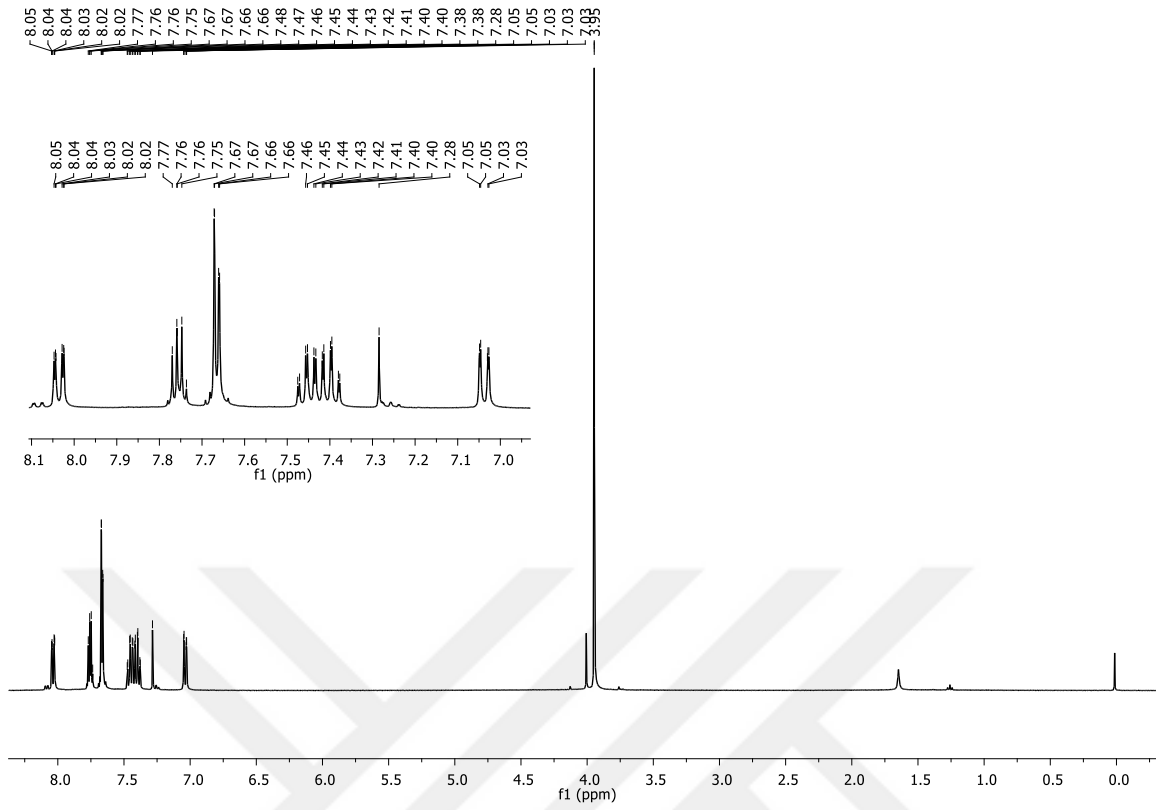


Şekil 5.10. Metil 2-[(2,3-disiyanofenil)tiyo]benzoat (8) sentezi

FTIR (KBr), ν/cm^{-1} : 3083, 3070, 3030, 3013 (Aromatik CH), 2951 (Alifatik CH), 2235 (CN), 1708 (Ester C=O), 1587, 1564, 1453, 1435, 1354, 1336, 1268, 1256, 1207, 1193, 1168, 1141, 1104, 1061, 1038, 998, 964, 936, 867, 854, 826, 809, 796, 748, 740, 707, 689, 655, 622, 577, 552.

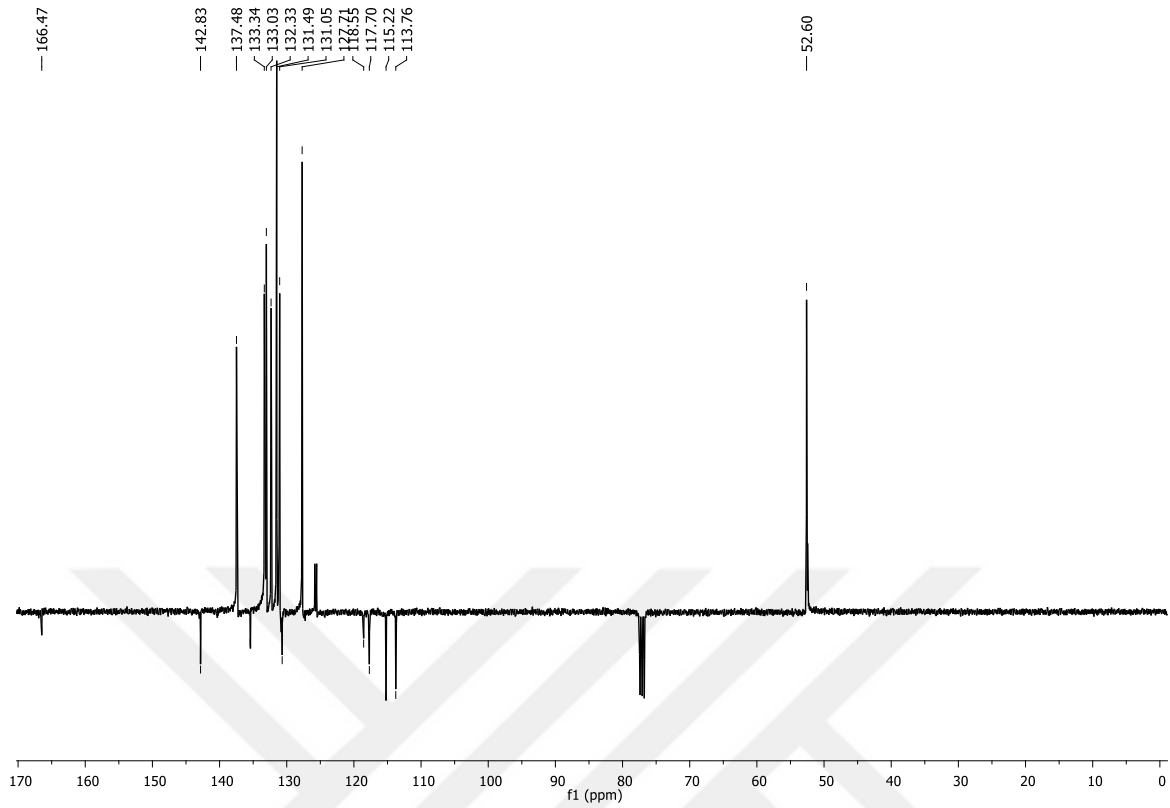


Şekil 5.11. Metil 2-[(2,3-disiyanofenil)tiyo]benzoat (8)' in IR spektrumu



Şekil 5.12. Metil 2-[(2,3-disiyanofenil)tiyo]benzoat (8)' in ^1H -NMR spektrumu

^1H NMR (400 Mhz, CDCl_3) (δ : ppm): 8,05-7,03 (Çoklu, Aromatik CH, 7H), 3,95 (tekli, OCH_3 , 3H).

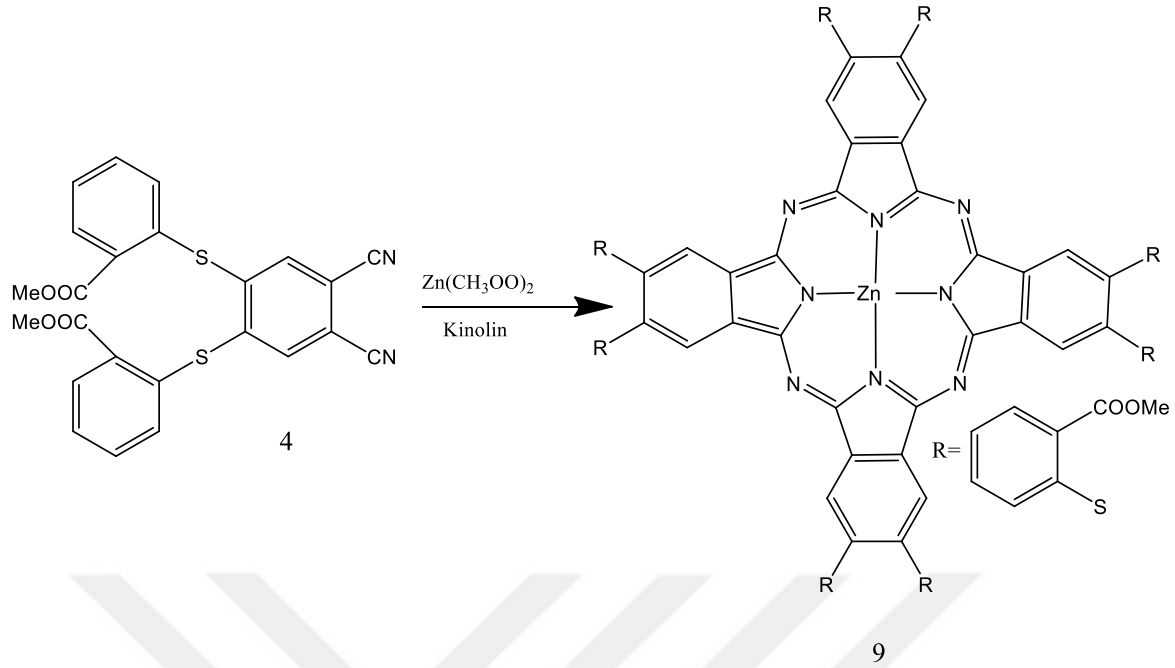


Şekil 5.13. Metil 2-[(2,3-disiyanofenil)tiyo]benzoat (8)' in ^{13}C - NMR spektrumu

^{13}C NMR –APT (CDCl_3) (δ : ppm): 166.47 (C=O), 142.83, 137.48, 133.34, 133.03, 132.33, 131.49, 131.05, 127.71, 118.55, 117.70 (CN), 115.22 (CN), 113.76, 52.60 (OCH_3).

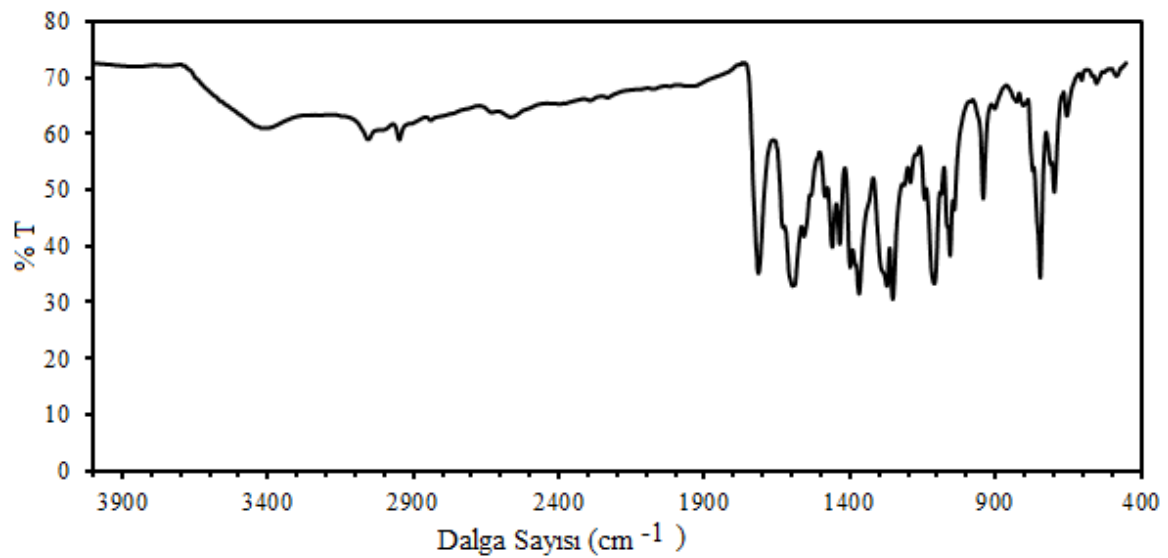
5.3.5. Peripheral pozisyonda okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın sentezi

İki boyunlu 100 mL lik balon içine 3,0741g (1.669mmol) Dimetil 2,2'-[(4,5-disiyano-1,2-fenilin)bis(sülfanedil)]dibenzoat, 0,3173g (1,7291mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OO})_2$, 12 ml kinolin ilave edildi ve N_2 atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli karışım soğutulduktan sonra metanol eklenerek süzüldü. Süzülen ürün soğuk su, sıcak su, sıcak hekzan ve dietil eterle yıkandı. Sonrasında soksilet düzeneği kullanılarak metanol ile 72 saat yıkandı. Kurutuldu. Erime noktası 200°C 'nin üzerinde, verim 2,9087g .% 91,30.

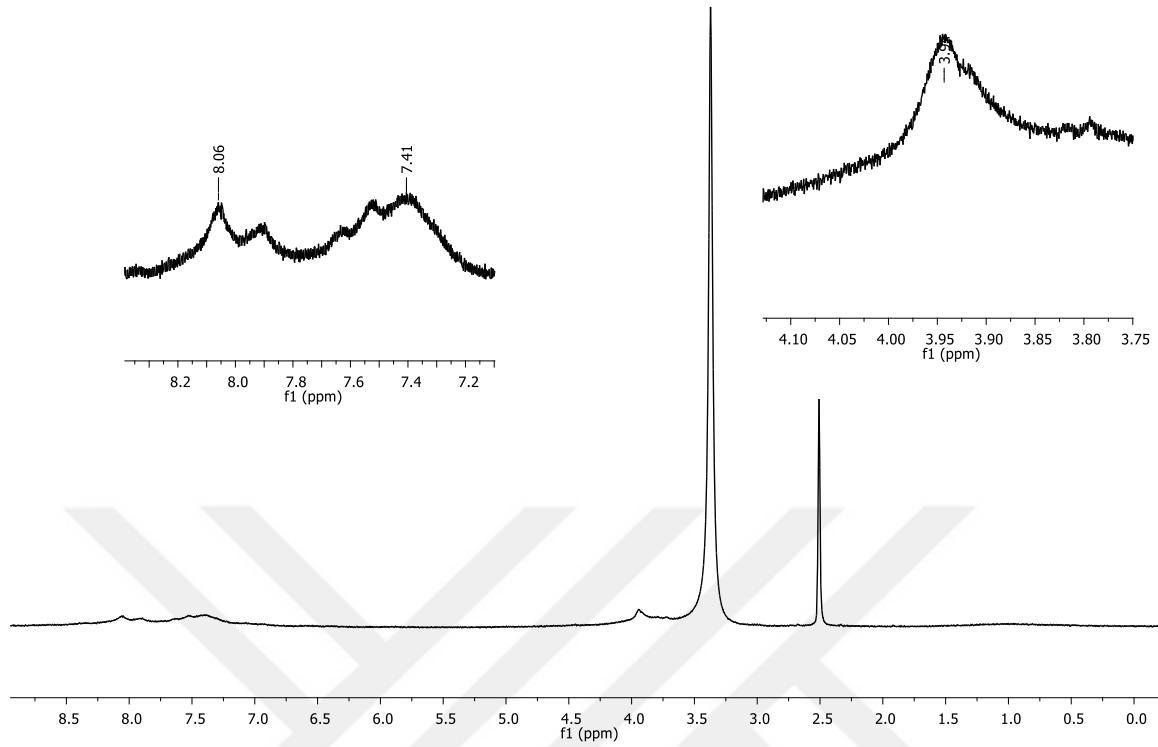


Şekil 5.14. Peripheral Pozisyonda Okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (9) sentezi

FTIR (KBr), ν/cm^{-1} : 3055 (Aromatik CH), 2948 (Alifatik CH), 1714 (Ester C=O), 1595, 1557, 1485, 1460, 1434, 1398, 1368, 1272, 1252, 1192, 1143, 1110, 1055, 1041, 941, 902, 827, 803, 771, 746, 697, 654, 603, 552.

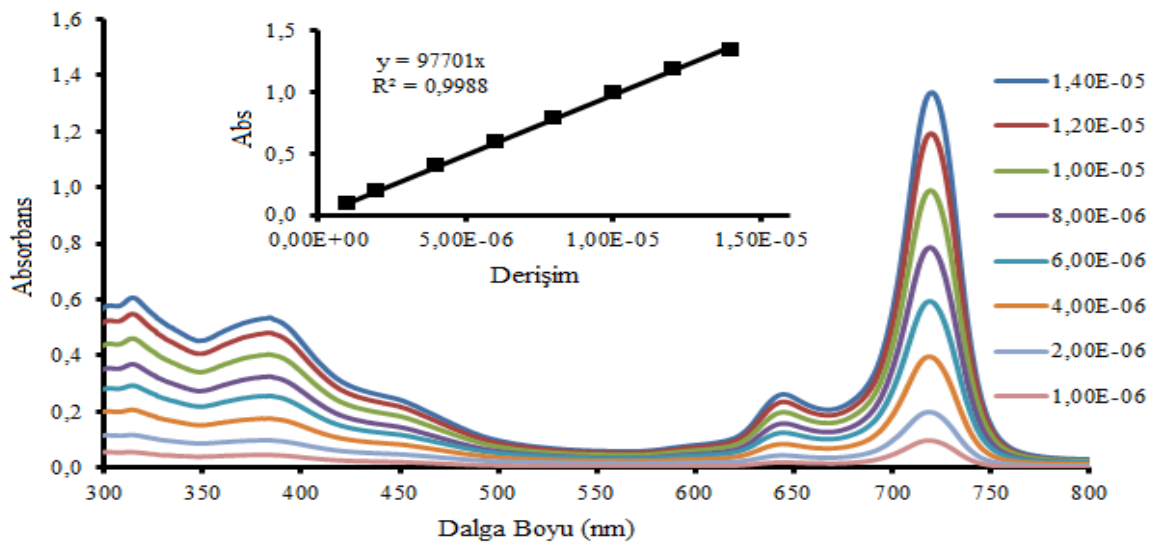


Şekil 5.15. Peripheral Pozisyonda Okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (9) IR spekturumu

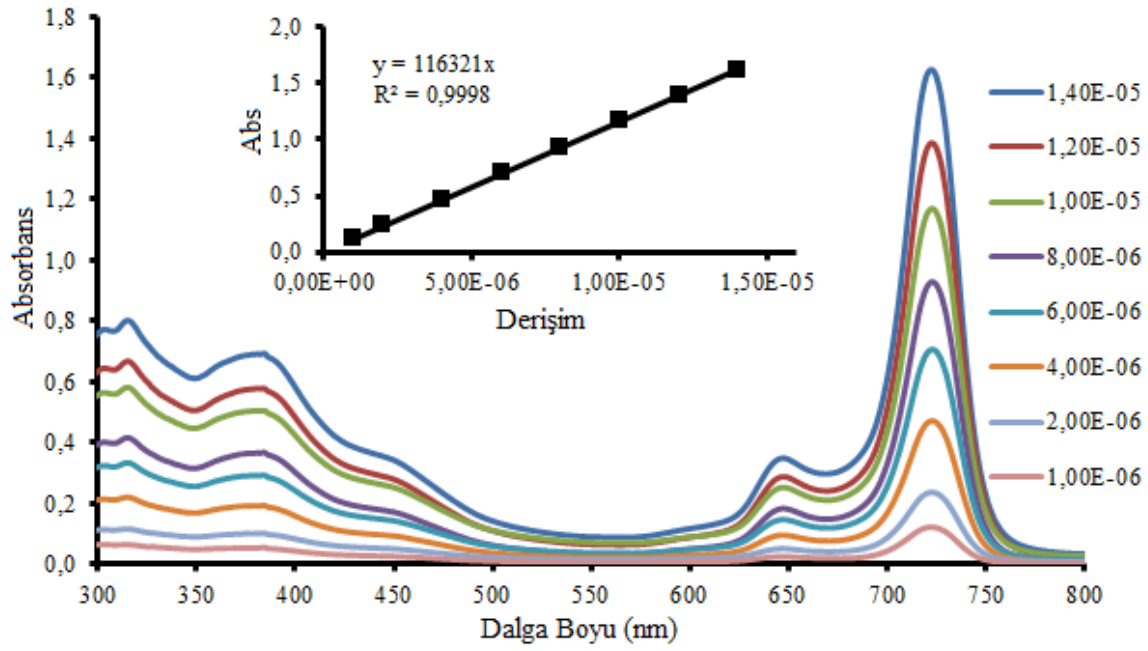


Şekil 5.16. Peripheral Pozisyonda Okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (9) ^1H NMR spekturumu

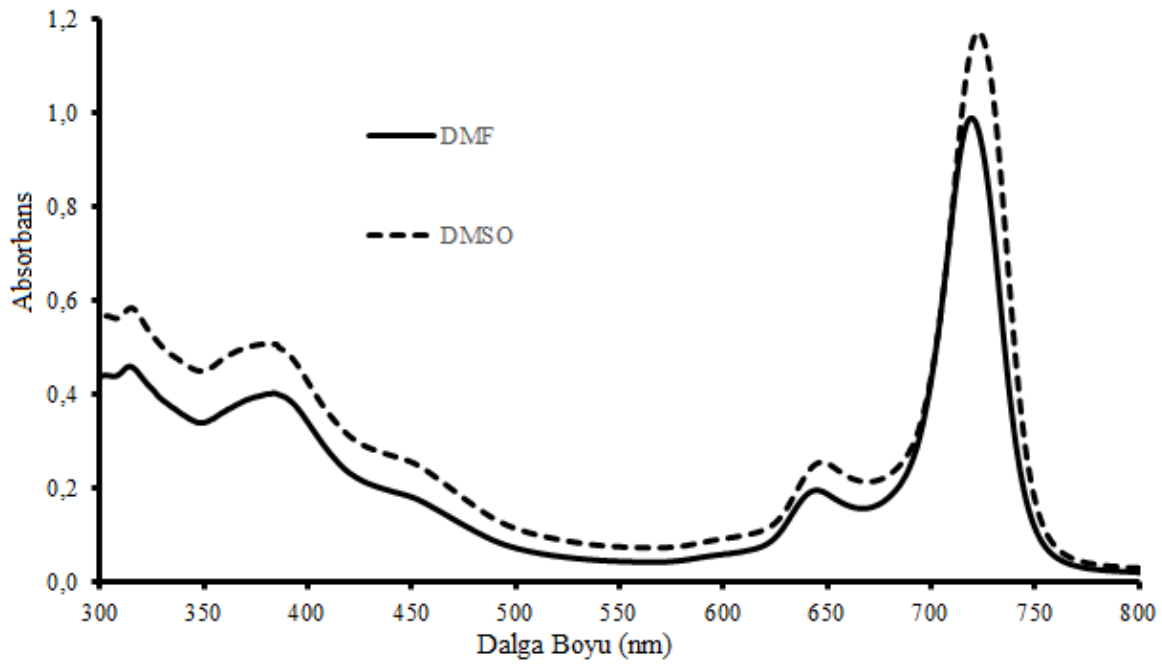
^1H NMR (400 Mhz, DMSO-d_6) (δ : ppm): 8,20-7,2 (Çoklu yayvan, Aromatik CH, 56H), 3,94 (yayvan, OCH_3 , 24H).



Şekil 5.17. Peripheral Pozisyonda Okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (9) bileşiğinin DMF içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları



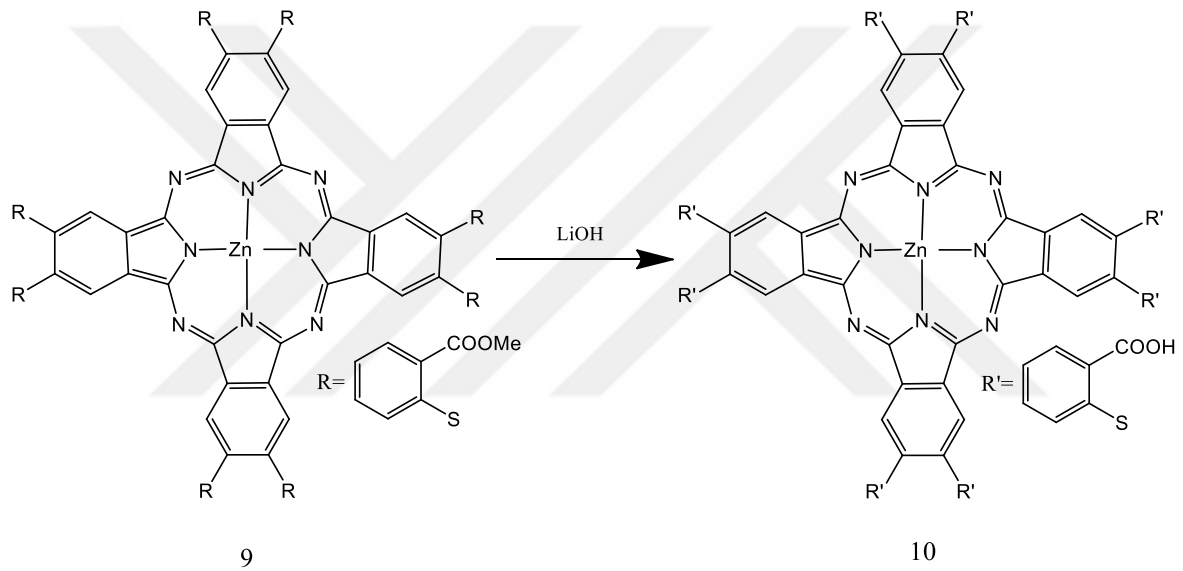
Şekil 5.18. Peripheral Pozisyonda Okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyenin (9) bileşiğinin DMSO içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları



Şekil 5.19. Peripheral Pozisyonda Okta metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyenin (9) bileşiğinin farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları

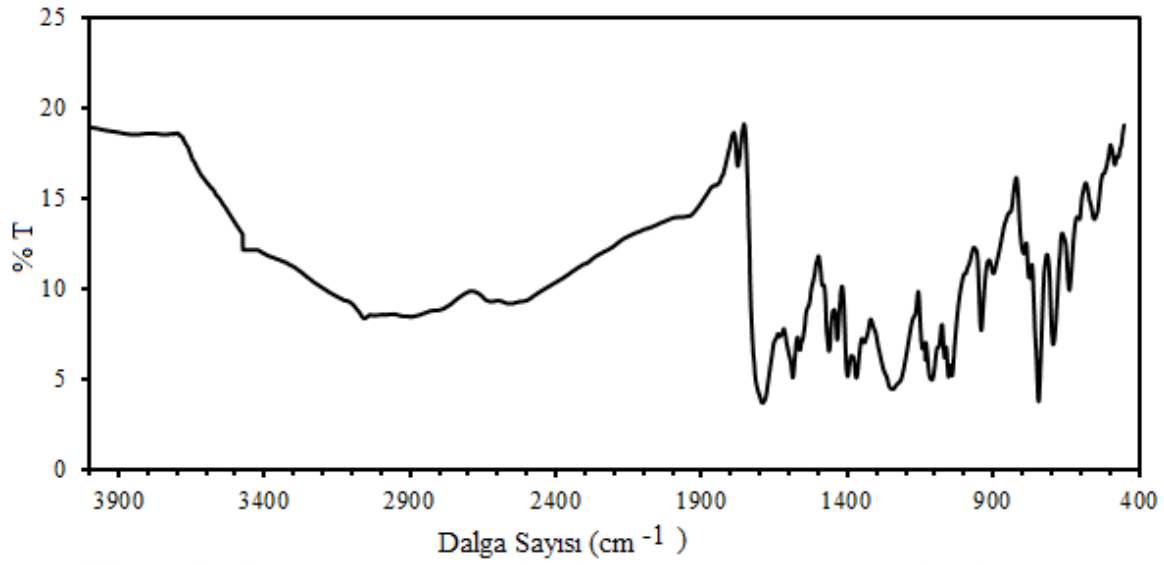
5.3.6. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın sentezi

1,0290 g bileşik 9 tek boyunlu balona alınarak aşırı miktarda sulu LiOH içinde, oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı ve süzüldü. Süzüntüye HCl ilave edildi. Yeşil ürün çöktükten sonra süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Erime noktası 200°C'nin üzerinde, verim 0,6762g % 67,63.

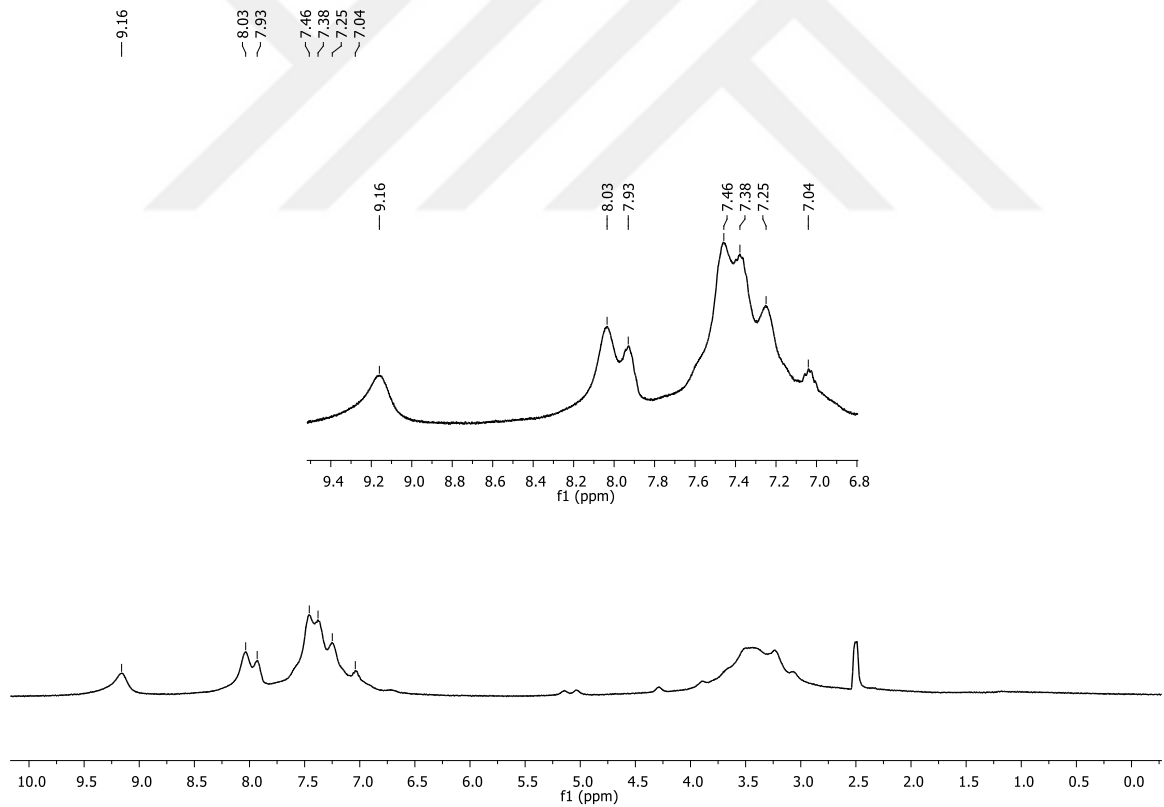


Şekil 5.20. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (10) sentezi

FTIR (KBr), ν/cm^{-1} : 3500-2500 (COOH), 3056 (Aromatik CH), 2892 (Alifatik CH), 1691 (Asit C=O), 1633, 1587, 1563, 1463, 1434, 1399, 1369, 1341, 1243, 1141, 1110, 1066, 940, 893, 795, 773, 743, 693, 638, 553.

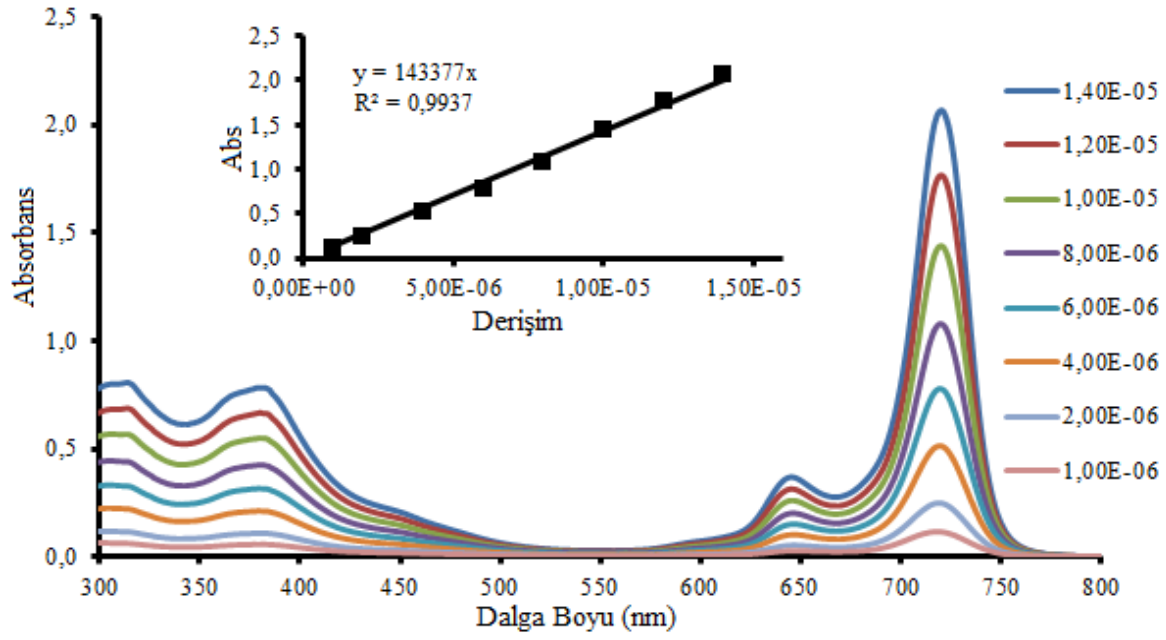


Şekil 5.21. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyenin (10) IR spektrumları

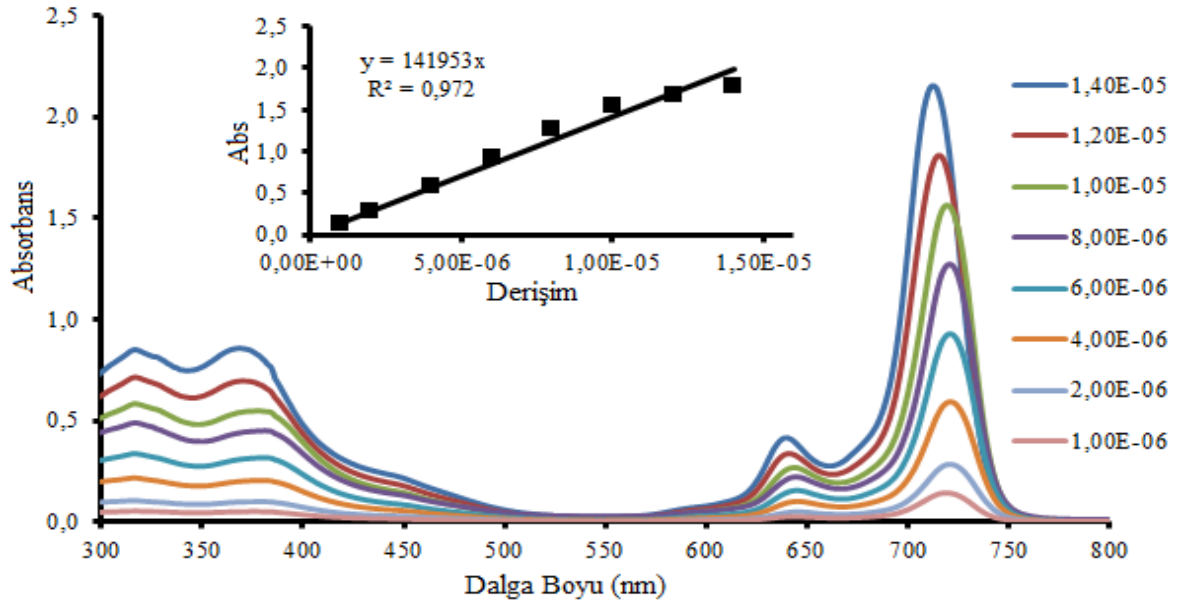


Şekil 5.22. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyenin (10) ¹H NMR spekturumu

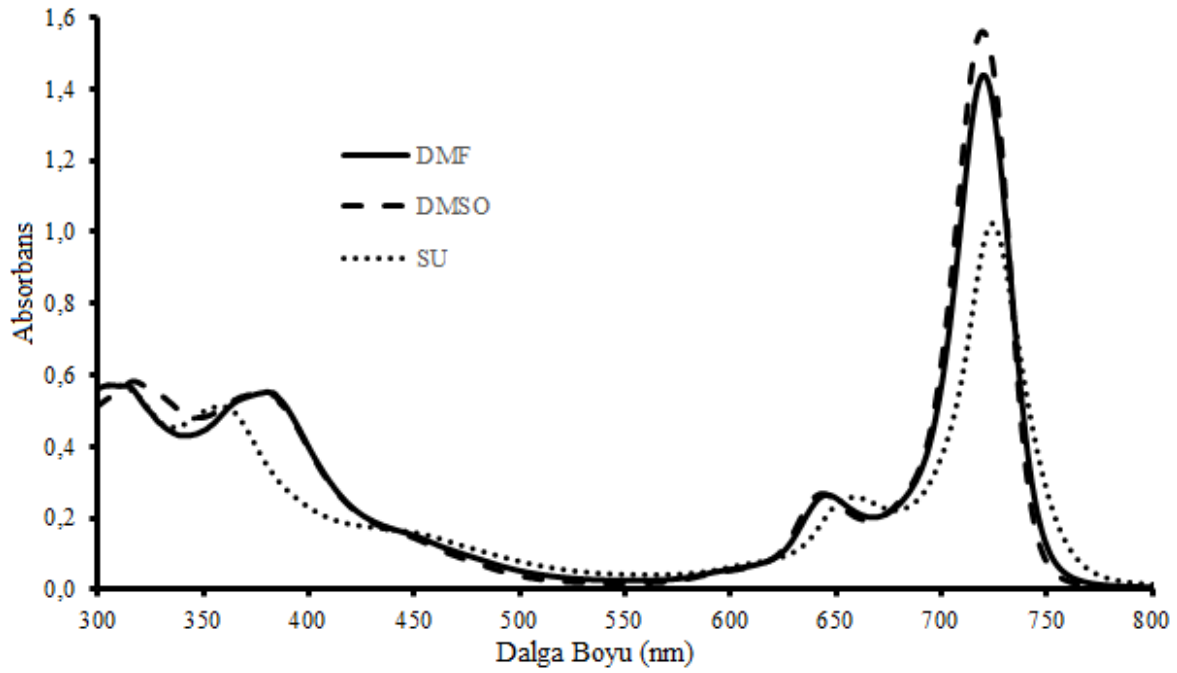
¹H NMR (400 Mhz, DMSO-d₆) (δ: ppm): 9.16 (yayvan, OH, 8H), 8,20-7,1 (Çoklu yayvan, Aromatik CH, 56H).



Şekil 5.23. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyenin (10) DMF içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları



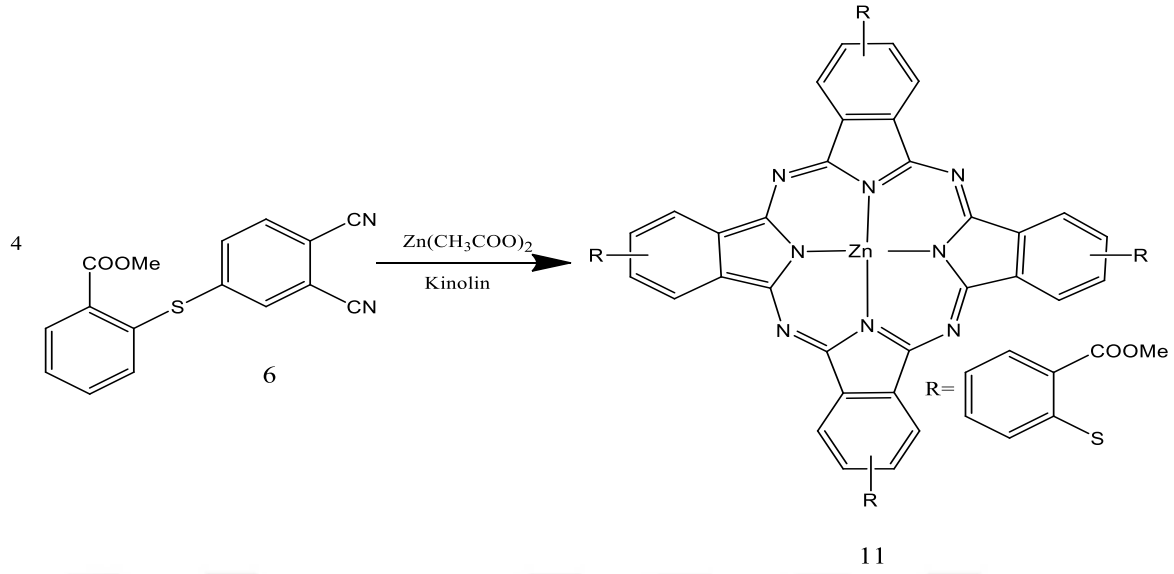
Şekil 5.24. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyenin (10) içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları



Şekil 5.25. Peripheral pozisyonda okta karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyenin (10) farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları

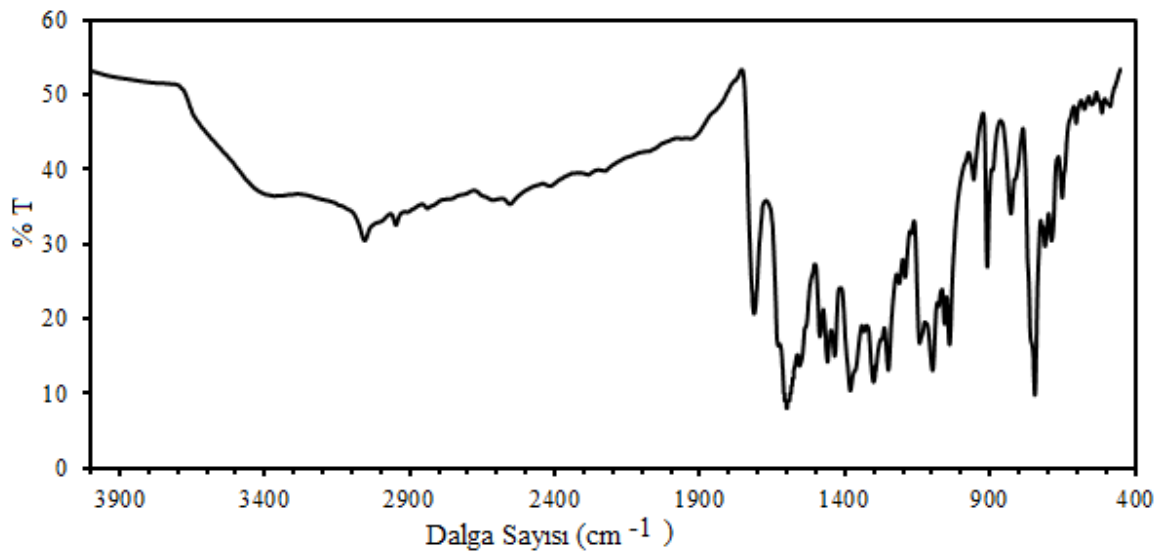
5.3.7. Peripheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyenin sentezi

İki boyunlu 100 mL lik balon içine 1,5685g (1,3337 mmol) Metil 2-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]benzoat, 0,259g (1,411mmol) $Zn(CH_3OO)_2$, 12 ml kinolin ilave edildi ve N_2 atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli karışım soğutulduktan sonra metanol eklenerek süzüldü. Süzülen ürün soğuk su, sıcak su, sıcak hekzan ve dietil eterle yıkandı. Sonrasında soksilet düzeneği kullanılarak metanol ile 72 saat yıkandı. Kurutuldu. Erime noktası $200^\circ C$ 'nin üzerinde, verim 1,4609g, % 88,14.

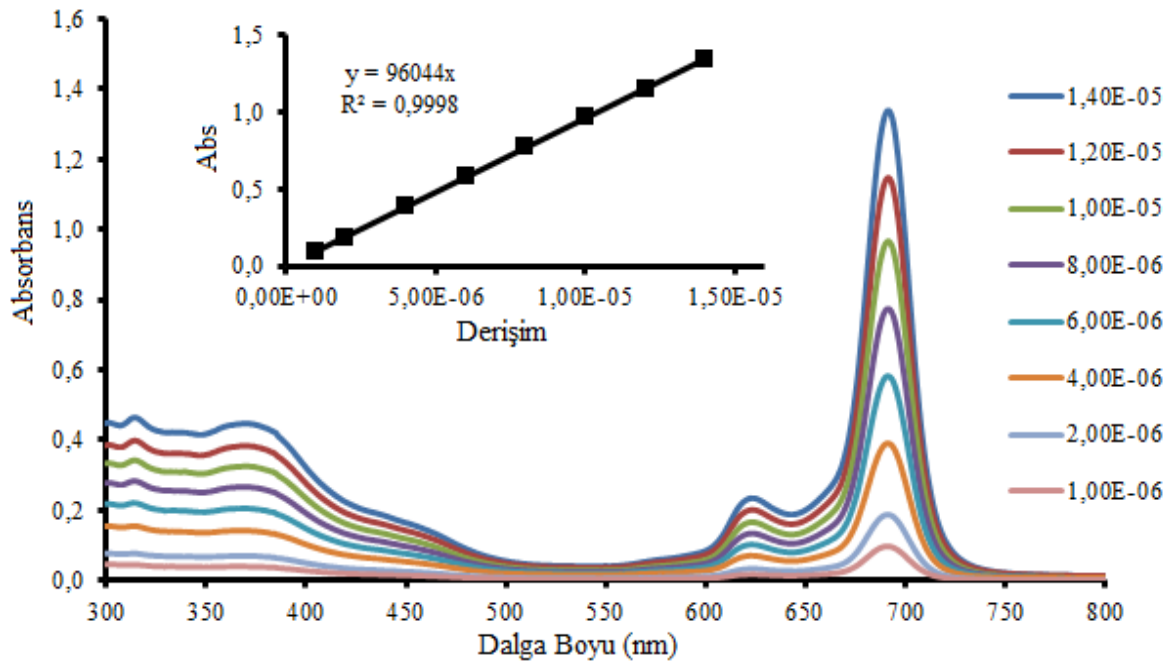


Şekil 5.26. Peripheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (11) sentezi

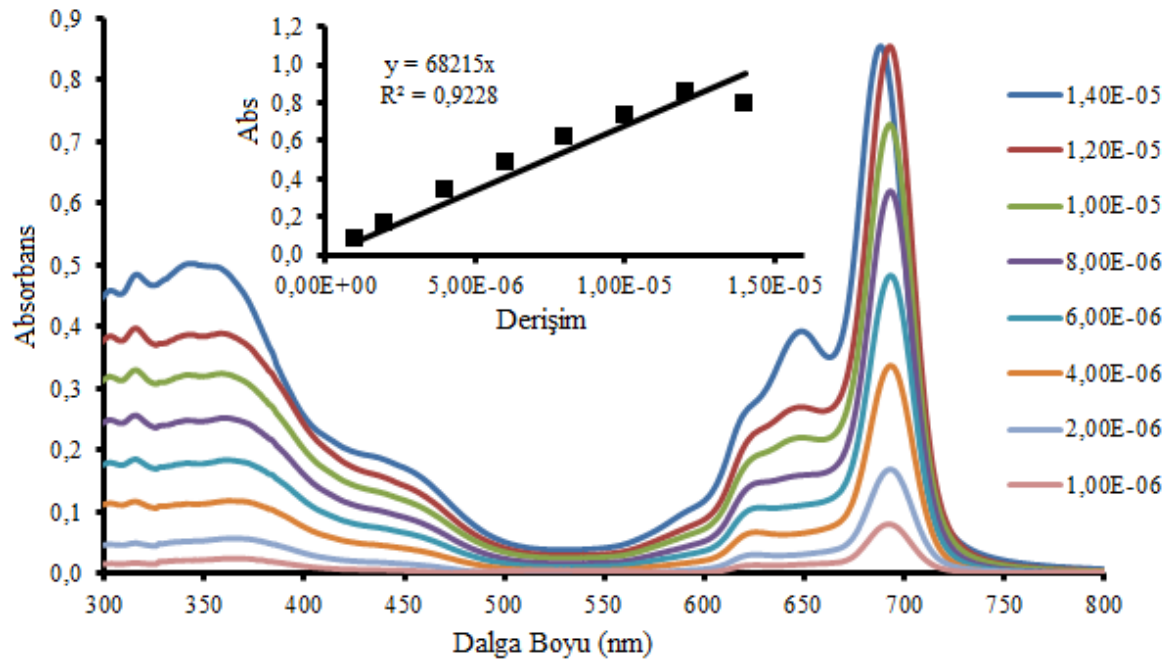
FTIR (KBr), ν/cm^{-1} : 3055 (Aromatik CH), 2948 (Alifatik CH), 1712 (Ester C=O), 1599, 1556, 1485, 1459, 1433, 1381, 1333, 1300, 1250, 1212, 1191, 1142, 1097, 1076, 1056, 1039, 955, 909, 827, 744, 709, 687, 650, 602, 574.



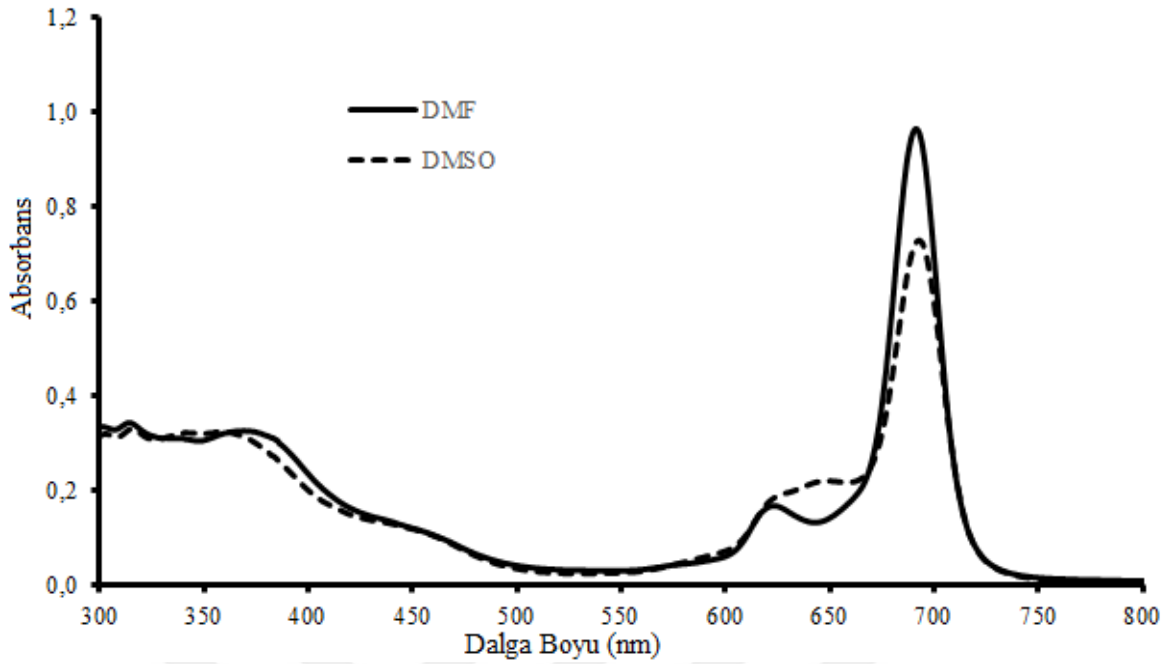
Şekil 5.27. Peripheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (11) IR spektrumları



Şekil 5.28. Peripheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyenin (11) DMF içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları



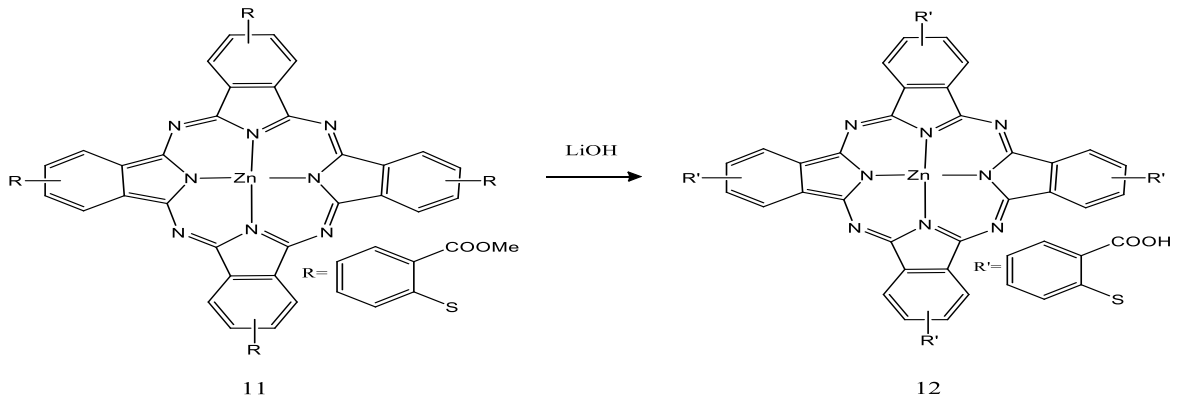
Şekil 5.29. Peripheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyenin (11) DMSO içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları



Şekil 5.30. Peripheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyanın (11) farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları

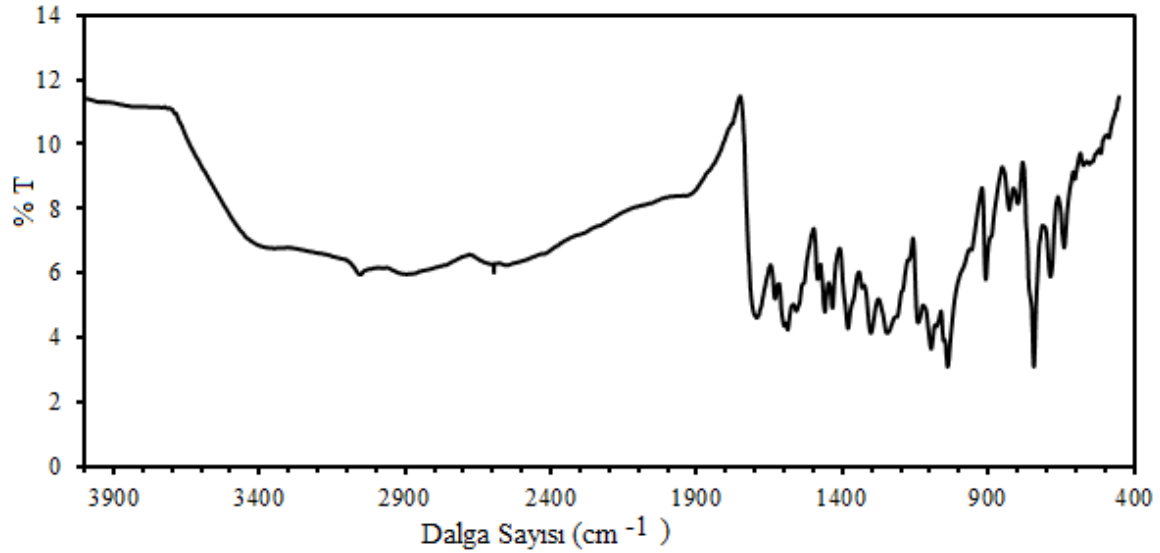
5.3.8. Peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın Sentezi

0,7136 g bileşik 11 tek boyunlu balona alınarak aşırı miktarda sulu LiOH içinde, oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı ve süzüldü. Süzüntüye HCl ilave edildi. Yeşil ürün çöktükten sonra süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Erime noktası 200°C'nin üzerinde, verim 0,4112g % 60,28.

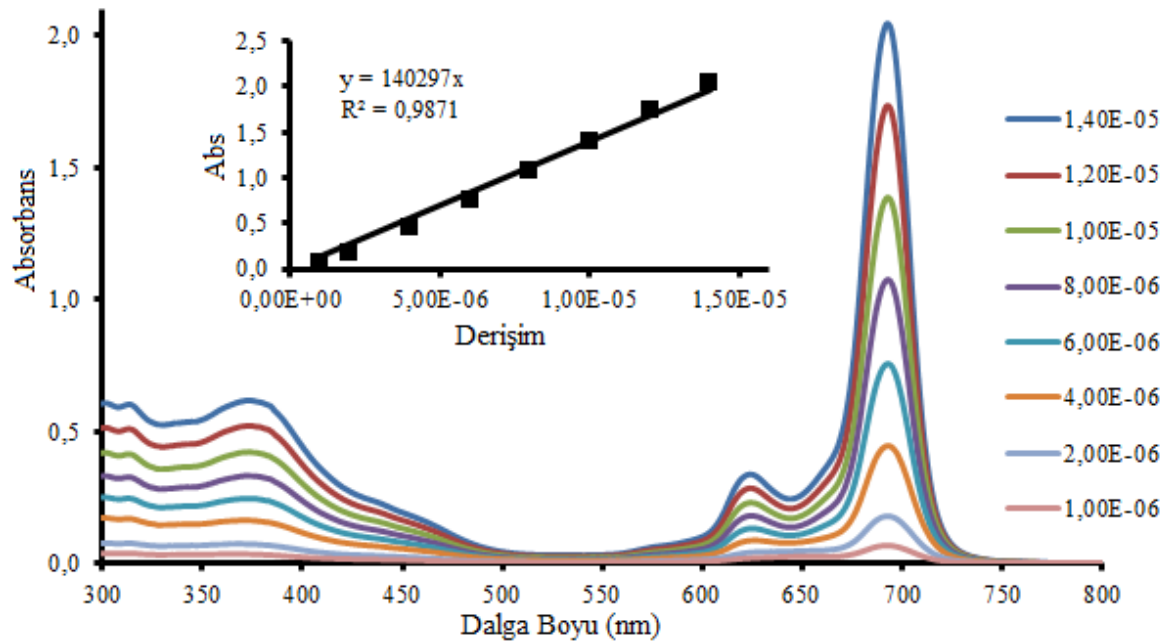


Şekil 5.31. Peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (12) sentezi

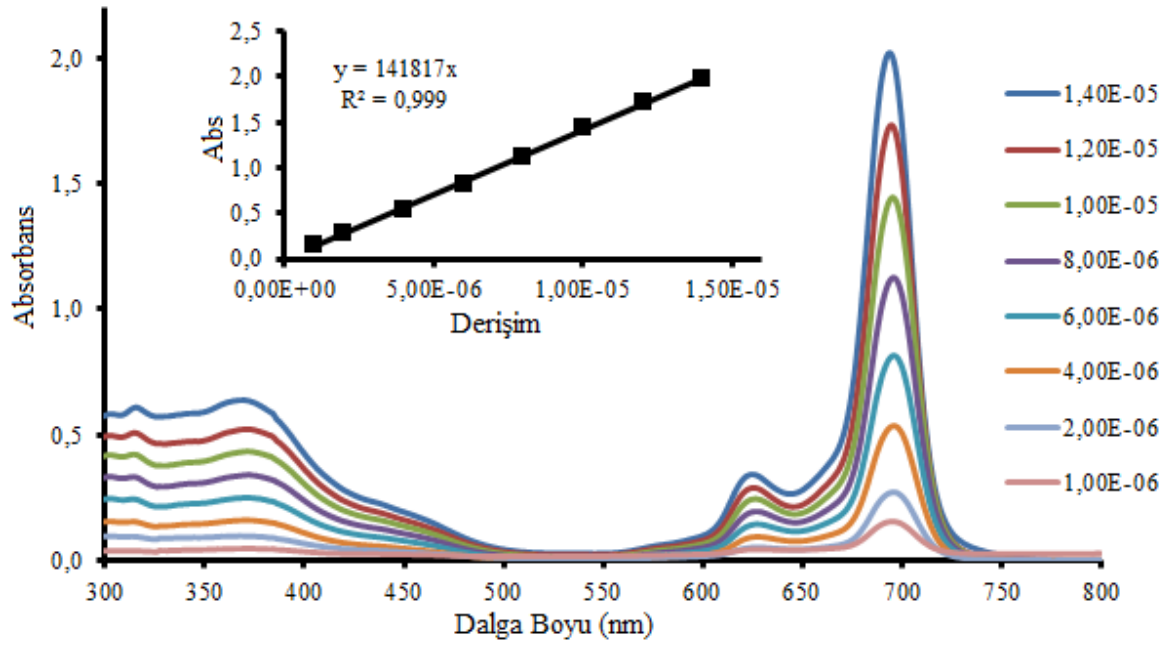
FTIR (KBr), ν/cm^{-1} : 3500-2500 (COOH) 3054 (Aromatik CH), 2893 (Alifatik CH), 1694 (Asit C=O), 1630, 1587, 1557, 1484, 1459, 1434, 1380, 1302, 1246, 1140, 1095, 1038, 908, 827, 798, 742, 686, 639, 602, 573..



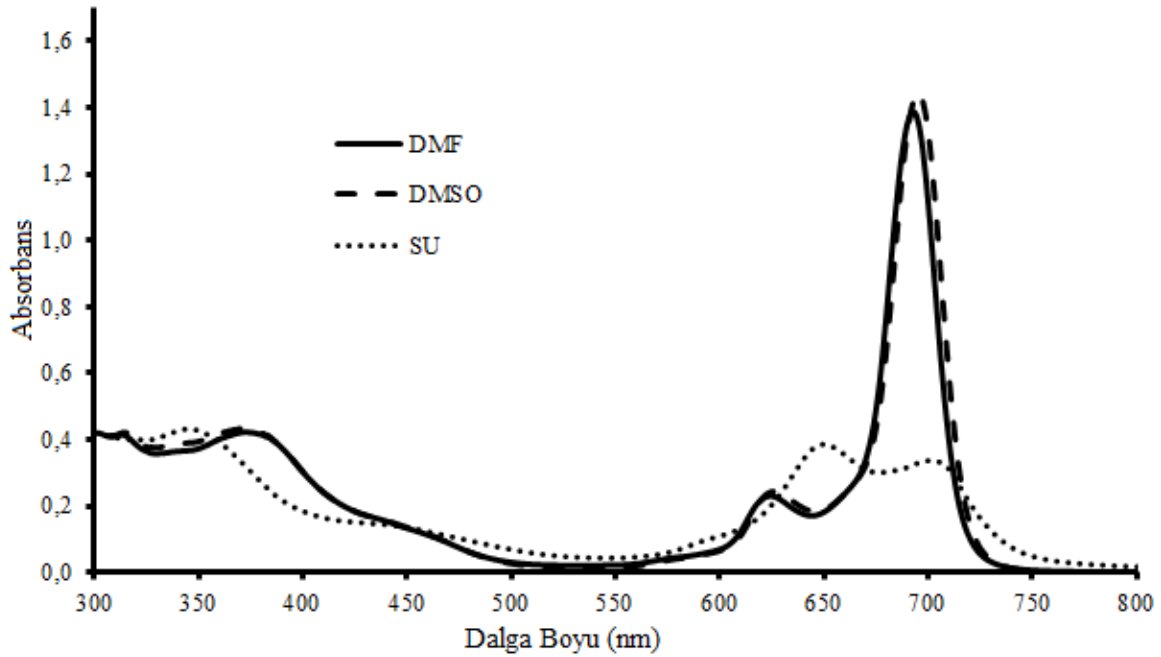
Şekil 5.32. Peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (12) IR spektrumları



Şekil 5.33. Peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (12) DMF içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları



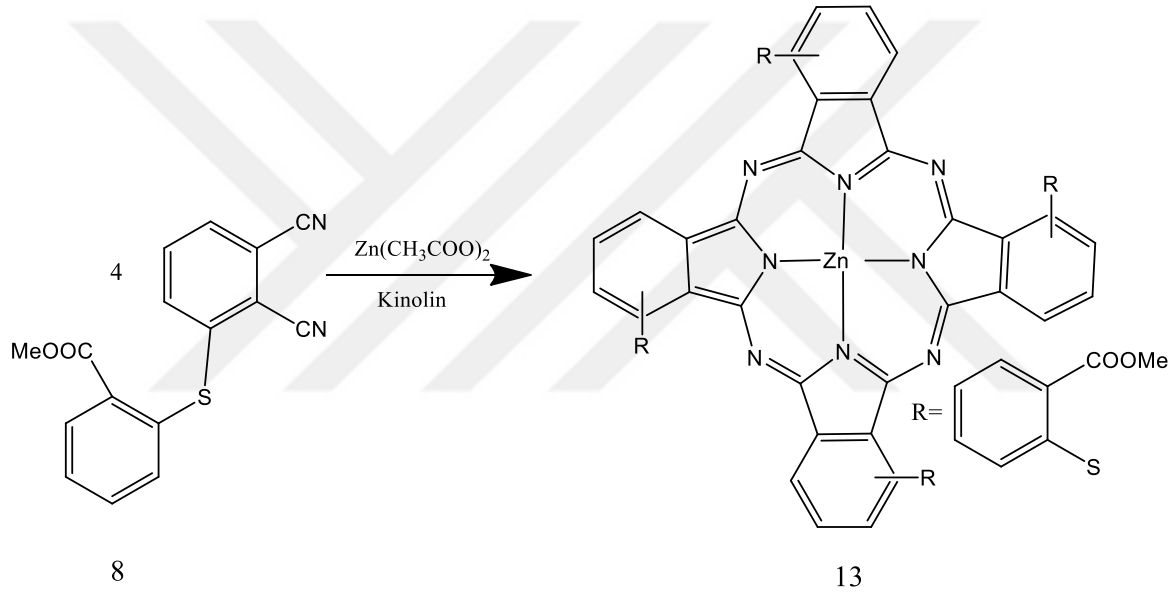
Şekil 5.34. Peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (12) DMSO içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları



Şekil 5.35. Peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (12) farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları

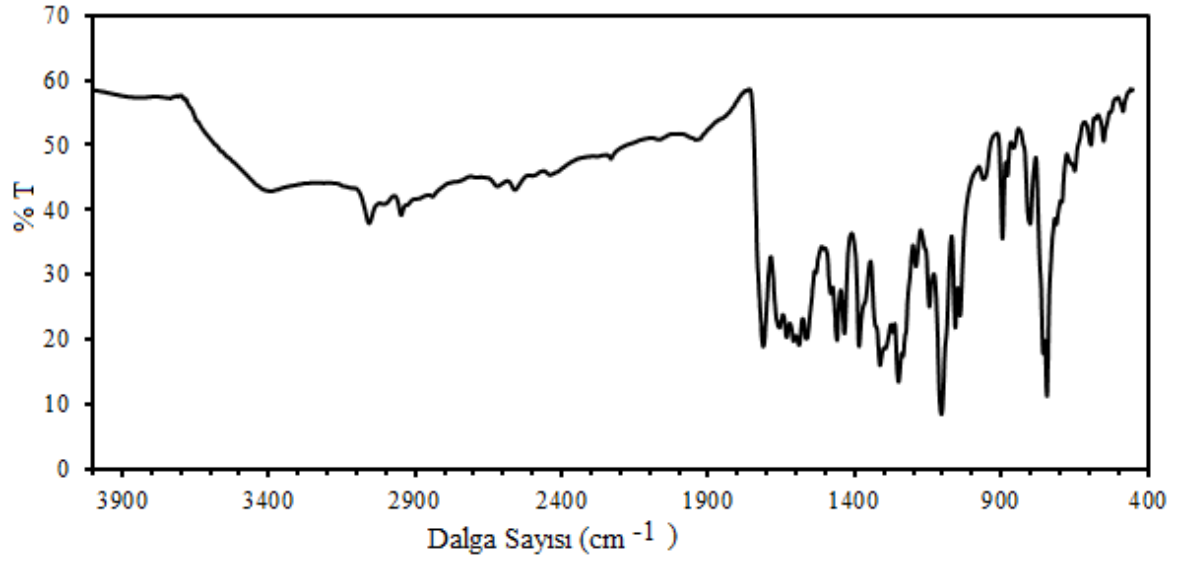
5.3.9. Non perpheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyenin sentezi

İki boyunlu 100 mL lik balon içine 1,5699g (1,3349 mmol) Metil 2-[(2,3-disiyanofenil)tiyo]benzoat, 0,257g (1,411mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 8 ml kinolin ilave edildi ve N_2 atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli karışım soğutulduktan sonra metanol eklenerek süzldü. Süzülen ürün soğuk su, sıcak su, sıcak hekzan ve dietil eterle yıkandı. Sonrasında soksilet düzeneği kullanılarak metanol ile 72 saat yıkandı. Kurutuldu. Erime noktası 200°C 'nin üzerinde, verim 0,8497g, % 51,22.

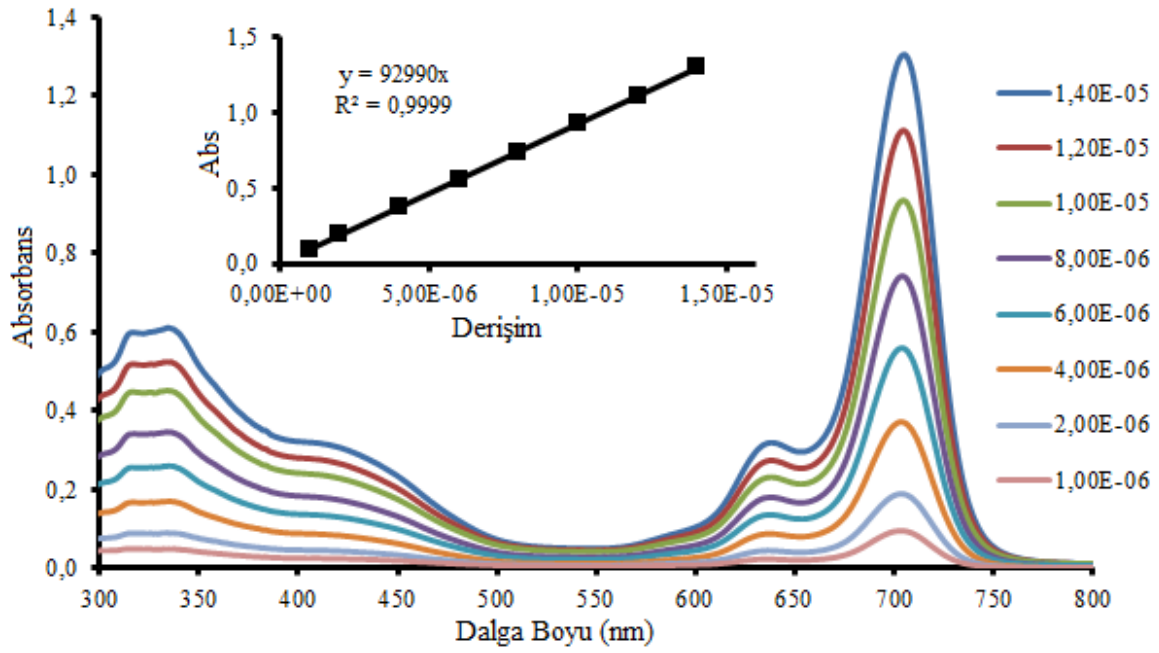


Şekil 5.36. Non perpheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyenin (13) sentezi

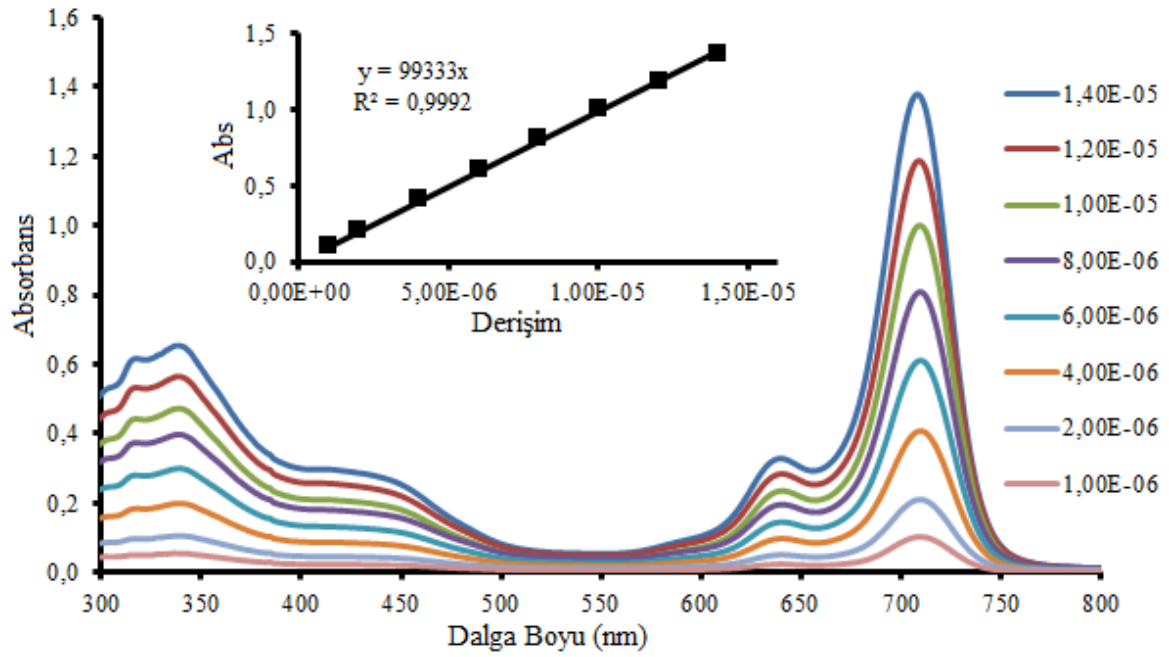
FTIR (KBr), ν/cm^{-1} : 3056 (Aromatik CH), 2947 (Alifatik CH), 1711 (Ester C=O), 1655, 1632, 1608, 1589, 1565, 1460, 1435, 1385, 1313, 1269, 1250, 1235, 1190, 1103, 1056, 1040, 961, 895, 878, 801, 756, 743, 711, 649, 593.



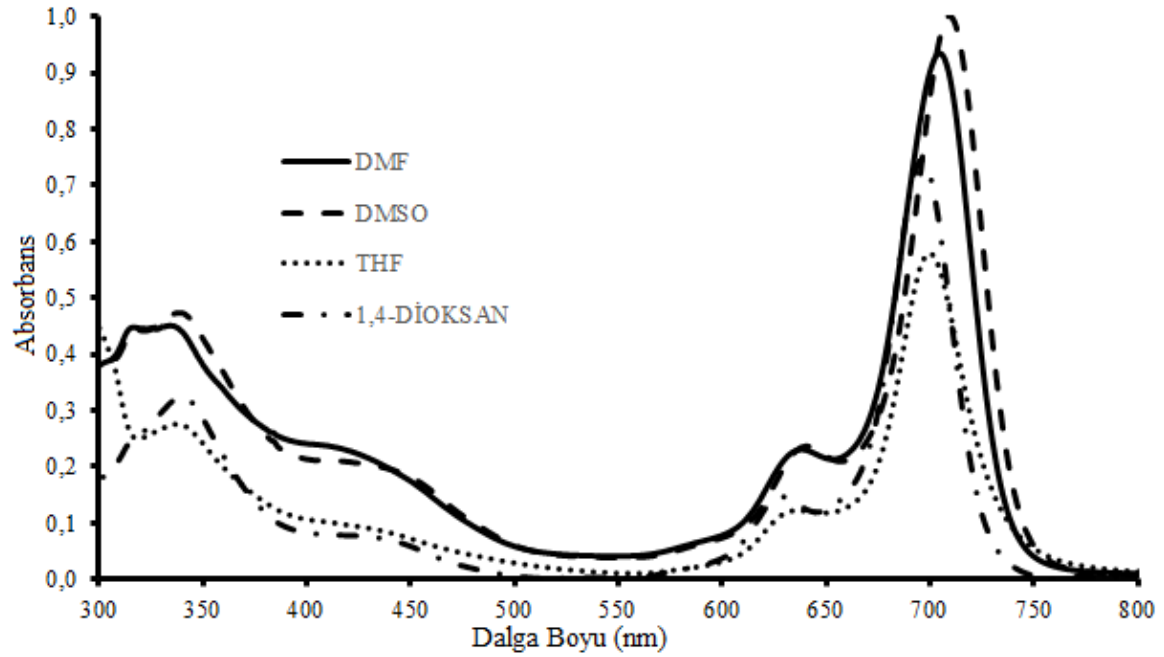
Şekil 5.37. Non perpheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyenin (13) IR spektrumları



Şekil 5.38. Non perpheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyenin (13) DMF içinde farklı derişimlerde UV-VİS spektrumları



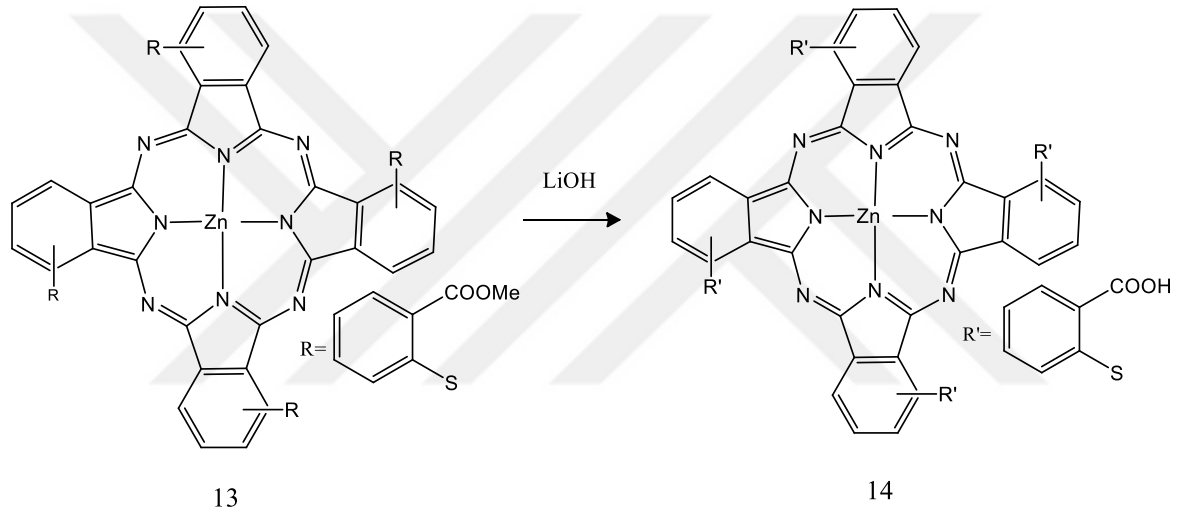
Şekil 5.39. Non perpheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyenin (13) DMSO içinde farklı derişimlerde UV-VİS spektrumları



Şekil 5.40. Non perpheral pozisyonda tetra metil 2-merkaptobenzoat içeren çinko ftalosiyenin (13) farklı çözücüler içindeki UV-VİS spektrumları

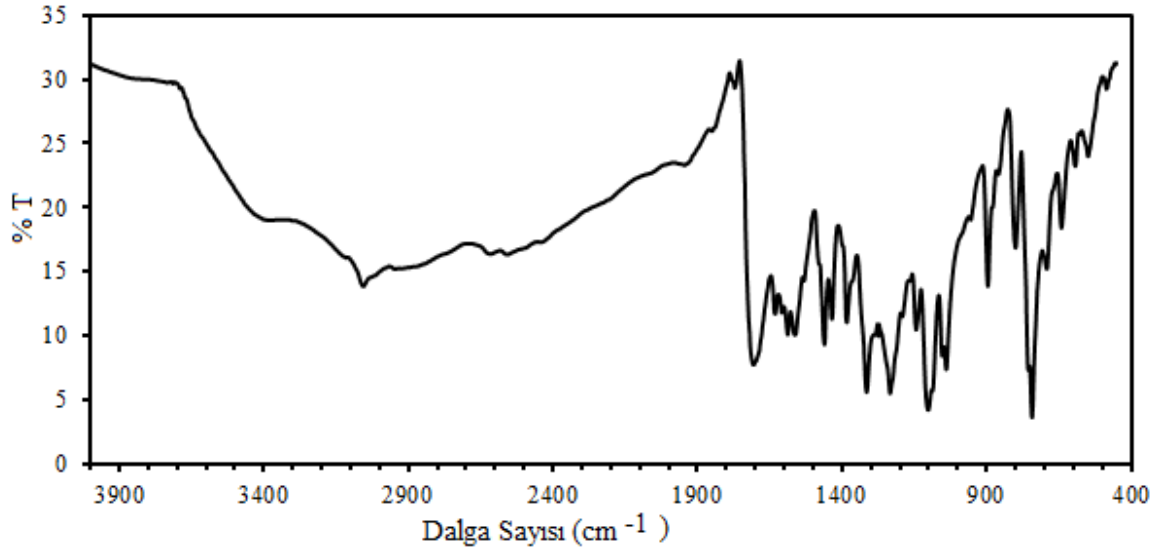
5.3.10. Non peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın sentezi

0,3915 g bileşik 10 tek boyunlu balona alınarak aşırı miktarda sulu LiOH içinde, oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı ve süzüldü. Süzüntüye HCl ilave edildi. Yeşil ürün çöktükten sonra süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Erime noktası 200°C'nin üzerinde, verim 0,1096g, % 29,32.

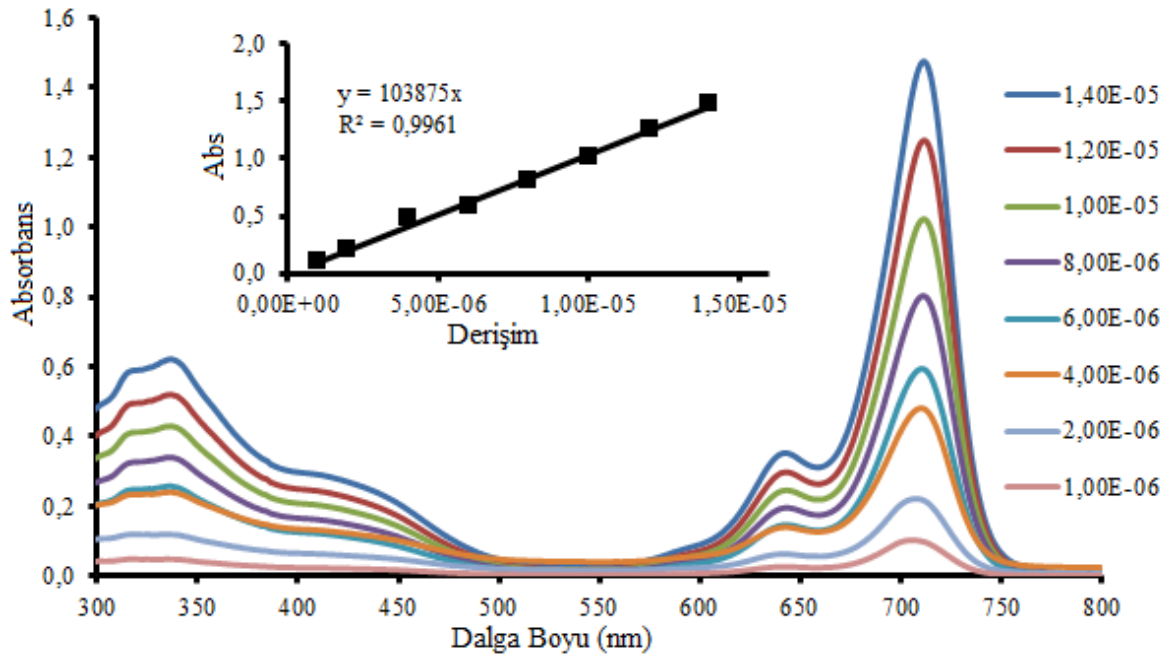


Şekil 5.41. Non peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (14) Sentezi

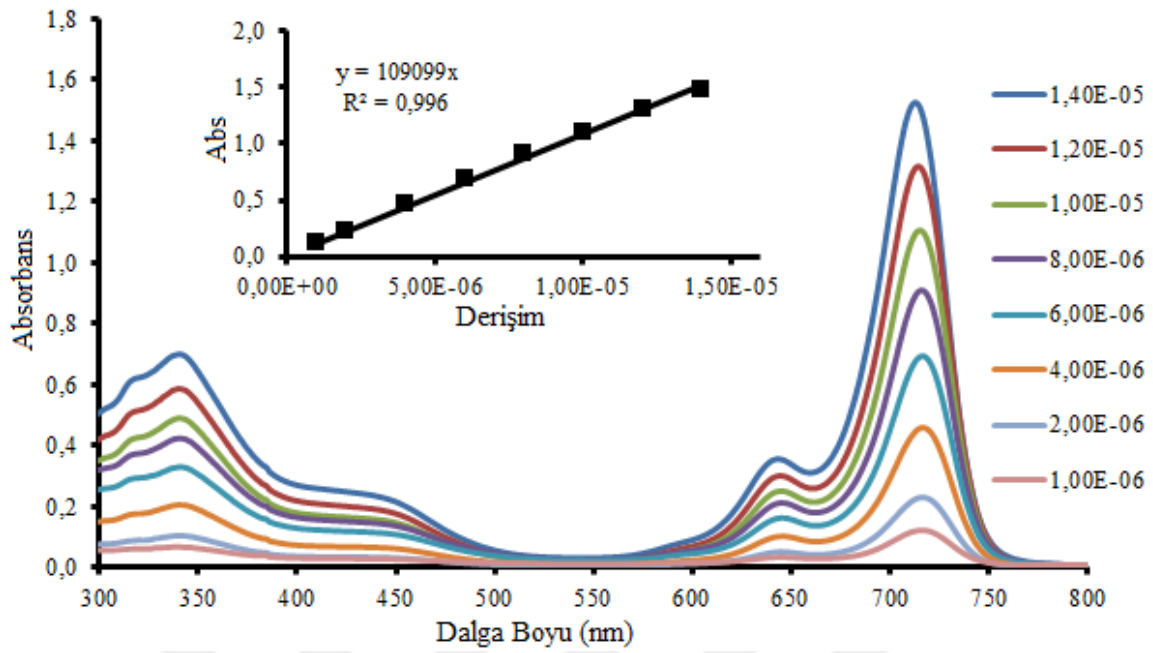
FTIR (KBr), ν/cm^{-1} : 3500-2500 (COOH) 3055 (Aromatik CH), 2945 (Alifatik CH), 1706 (Asit C=O), 1631, 1608, 1587, 1563, 1531, 1460, 1434, 1383, 1314, 1233, 1191, 1143, 1102, 1053, 1039, 954, 895, 859, 799, 755, 742, 691, 640, 592.



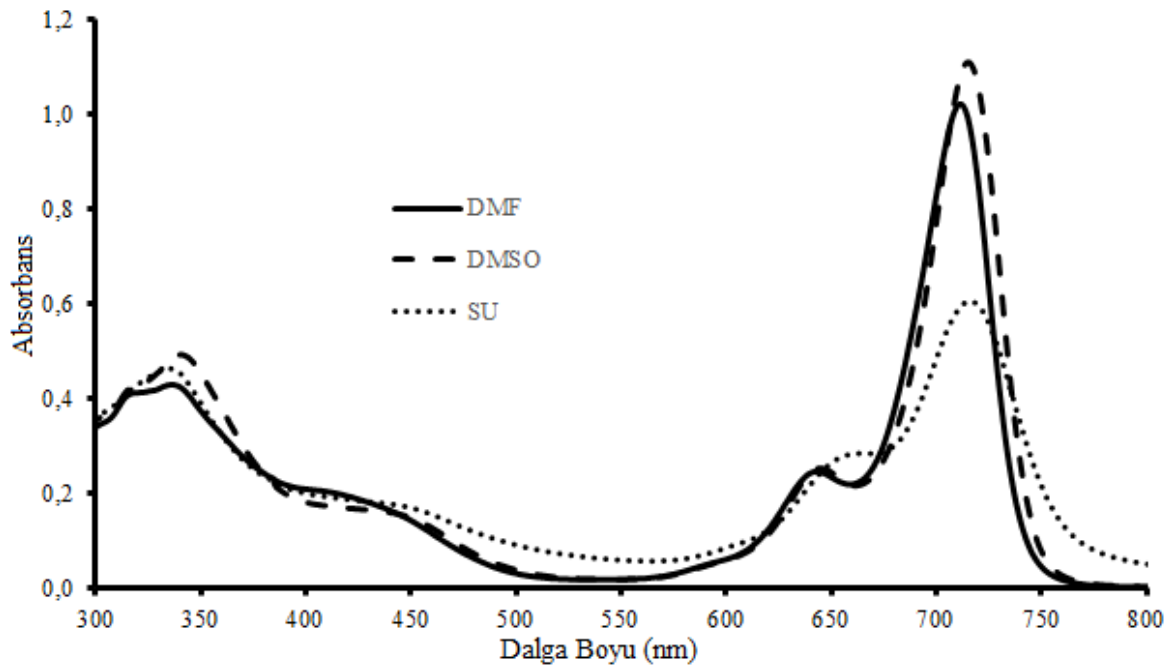
Şekil 5.42. Non peripheral pozisyonı dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (14) IR spektrumları



Şekil 5.43. Non peripheral pozisyonı dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (14) DMF içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları



Şekil 5.44. Non peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (14) DMSO içinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları



Şekil 5.45. Non peripheral pozisyonda dört tane karboksilli asit grubu içeren çinko ftalosiyanın (14) farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları

6. DENEYSEL BULGULAR

Bu tez kapsamında toplamda 14 adet bileşik elde edilmiştir. 3 tanesi ftalonitril ve 6 tanesinde ftalosiyanın olmak üzere toplamda 9 tane maddeye literatürde rastlanmamıştır. 4,5-dikloroftalonitril, 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril literatüre bağlı olarak sentezlenmiştir (a, b, c). Metil 2-merkaptobenzoat, tiyosalisilik asitin metanol ile etkileştirilmesi ile hazırlanmıştır. Bileşiğin sentezinde literatürde ayrımsal damıtma ile saflaştırıldığı görülmesine rağmen bu işleme gerek duyulmamıştır. Başlangıç maddesi olan ftalonitriller, aromatik nükleofilik süstitüsyon tepkimesiyle, 4,5-dikloroftalonitril, 3 veya 4-nitroftalonitril ile metil 2-merkaptobenzoatın K_2CO_3 beraberinde etkileştirilmesiyle yüksek verimle elde edilmiştir. Bu bileşiklerin tek kristalleri yavaş buharlaştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Spektroskopik verilerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Çinko ftalosiyaninler, yeni sentezlenen ftalonitril bileşiklerinin çinkoasetat beraberinde azot atmosferinde kinolin içinde kaynatılmasıyla oldukça yüksek bir verimle elde edilmiştir. Karboksilli asit türevleri ise sulu LiOH içinde hidroliz edilerek hazırlanmıştır. Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumlarında karakteristik B ve Q bandlarına rastlanmıştır (Çizelge 5.1). DMF ve DMSO içinde farklı derişimlerde UV spektrumlarının Lambert-Beer kanununa uyduğu görülmüştür. Sadece bileşik 12'nin su içinde agregasyona uğradığı tespit edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin elementel analiz sonuçlarının hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.1. Çinko ftalosiyeninlerin farklı çözücülerdeki UV-Vis değerleri

Bileşik	Çözücü	Q Bandı $\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$	B Bandı $\lambda_{\max}$ (nm)	$\log e$
9	DMF	719	4,992	384	4,610
		644*	4,296		
9	DMSO	723	5,065	381	4,663
		647*	4,364		
10	DMF	720	5,131	380	4,729
		646*	4,409		
10	DMSO	721	5,200	381	4,748
		644*	4,438		
10	Su	724	5,108	358	4,808
		659*	4,511		
11	DMF	691	4,987	370	4,525
		623*	4,229		
11	DMSO	693	4,888	361	4,498
		643*	4,291		
		624*	4,254		
12	DMF	693	5,128	371	4,617
		625*	4,352		
12	DMSO	696	5,148	371	4,628
		627*	4,387		
12	Su	701	4,627	345	4,735
		648	4,6835		
13	DMF	704	4,966	334	4,635
		638*	4,350		
13	DMSO	710	5,006	338	4,696
		640*	4,386		
13	THF	700	4,860	336	4,538
		636*	4,183		
13	1,4-dioksan	696	4,969	340	4,605
		629*	4,261		
14	DMF	711	5,001	337	4,628
		643*	4,389		
14	DMSO	716	5,057	341	4,727
		645*	4,429		
14	Su	716	4,879	334	4,763
		664*	4,551		
		655*	4,539		

(Derişim $0,8 \times 10^{-5}$ M) *Omuz

Çizelge 5. 2. Bileşiklerin hesaplanan ve bulunan elementel analiz sonuçları

Bileşik	Kapalı Formülü	Hesaplanan			Bulunan		
		% C	% H	% N	% C	% H	% N
4	$C_{24}H_{16}N_2O_4S_2$	62,59	3,50	6,08	62,45	3,40	6,12
6	$C_{16}H_{10}N_2O_2S$	65,29	3,42	9,52	65,35	3,34	9,60
8	$C_{16}H_{10}N_2O_2S$	65,29	3,42	9,52	65,38	3,38	9,46
9	$C_{96}H_{64}N_8O_{16}S_8Zn$	60,45	3,38	5,87	60,35	3,35	5,90
10	$C_{92}H_{56}N_8O_{16}S_8Zn$	59,68	3,05	6,05	59,76	3,10	6,10
11	$C_{64}H_{40}N_8O_8S_4Zn$	61,86	3,24	9,02	61,96	3,34	9,10
12	$C_{64}H_{32}N_8O_8S_4Zn$	60,73	2,72	9,44	60,66	2,80	9,38
13	$C_{64}H_{40}N_8O_8S_4Zn$	61,86	3,24	9,02	61,90	3,20	9,08
14	$C_{64}H_{32}N_8O_8S_4Zn$	60,73	2,72	9,44	60,68	2,80	9,50

7. SONUÇLAR VE YORUM

Bu çalışmanın içeriğinde 9 adet yeni madde sentezlenmiştir. Sentezlenen maddelerin yapıları spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin yaygın organik çözücülerde çözündüğü gözlenmiştir. Yeni ftalosiyanınların yüksek sıcaklıklarda bozulduğu görülmüştür. Yeşil renkli bu bileşiklerin UV-vis spektrumlarının karakteristik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Sadece 12 nolu ftalosiyanın bileşiğinin su içinde agregasyona uğradığı görülürken, Lambert-Beer kanununa uygun hareket ettikleri belirlenmiştir. Tüm bileşikler spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin diğer bilim dalları için çalışmalar yapmaya uygun olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Bonnett, R. (2000). Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, *Gordon and Breach Science Publishing*, Amsterdam.
- Çukul, D. (2013). Teknik İpliklerde Son Yıllardaki Gelişmelere Örnekler, *Tekstil ve Mühendis, Tekstil ve Mühendis*, 50-63.
- Choi, O. K., Park, Y., Lee, J. K., Kim, J. H. and Tan, H. K. (2009). Korean Patent, KR 20090053670, Korean Patent, KR, 2010002715.
- Day, W., Marks, V. and Wachter, J. T. (1974). Large Metal Ion-Centered Template Reactions- Crystal and Molecular-Structure of a Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-iminoisoindoline)- Super Phthalocyanine, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 4519-4527.
- De Saja, J. A. and Rodríguez-Méndez, M. L. (2005). Sensors Based on Double-Decker Rare Earth Phthalocyanines, *Advances in Colloid and Interface Science*, Spain.
- Demir, F. ve Ebeoğlu, M. A. (2019). Sudaki Ksilen Seviyesinin Ftalosiyanın Kaplı QCM Sensör ile Tespit Edilmesi, *DPÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, 37-45.
- Dodsworth, E. S., Lewer, A. B. P., Seymour, P. and Leznoff, C. C. (1985). Intramolecular Coupling In Metal-Free Binuclear Phthalocyanines, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 89, 5698-5705.
- Fox, M. A., Grant, J. V., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C. Y. and Bard, A. (1996). *Effect of Structural Variation on Photocurrent Efficiency in Alkyl-Substituted Porphyrin Solid-State Thin Layer Photocells*, *Chemistry of Materials*, 1771-1776.
- García, J., Gonzalez, A., Gouloumis, A., Maya, E. M., Perez, M. D. and Rey, B. (1998). Phthalocyanines and Related Compounds: Subunits for the Preparation of Molecular Materials, *Turkish Journal of Chemistry*, 22(1), 23-31.
- George R. D. and Snow A. W. (1995). Synthesis of 3-Nitrophthalonitrile and Tetra- α -Substituted Phthalocyanines, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, (35), 495-498.
- Gregory, P. G. (1991). High Technology Applications of Organic Colorants Plenum Chapter 7, New York.
- Gregory, P. (2000). Industrial Applications of Phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 432-437.
- Hanack, M. and Dini, D. (2003). Phthalocyanines, *The Porphyrin Handbook Volume 18*, California: Academic Press, 1-36.
- Heinfling-Weidtmann, A., Reemtsma, H., Storm, T. and Szewzyk, U. (2001). Sulfophthalimide as Major Metabolite Formed from Sulfonated Phthalocyanine Dyes by the White-Rot Fungus Bjerkandera Adusta, *Fems Microbiology Letters*, 179-183.

- Kadish, K., Smith, K.M. and Guillard, R. (2003). Phthalocyanines-Synthesis, *The Porphyrin Handbook Volume 15 First Edition*, Cambridge: Academic Press.
- Kantar C. (2004). *Fenol ve Türevlerini İçeren Ftalosiyanın Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Koçak, M. B., Cihan, A., Gürsoy, S., Okur, A. İ., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö. (2003). A New Double-Decker Lu (III) Diphthalocyanine with Eight 72 Peripheral, 1523-1537.
- Liu, C. J., Peng, C. H., Ju, Y. H. and Hsieh, J. C. (1998). Titanyl Phthalocyanine Gas Sensor for NO₂, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 264-269.
- Magdesieva, T. V., Zhukov, I. V., Tomilova, L. G., Korenchenko, O. V., Kalashnikova, I. P. and Butin, K. P. (2006). Electrochemical and Electrochromic Properties of Rare-Earth Metal Diphthalocyanine Complexes, *Russian Chemical Bulletin*, 396-403.
- Matsuzawa, Y. and Seki, T. (1987). Spontaneous Aggregation of Octaalkoxyphthalocyanine Metal Complexes At An Air-Water Interface, *Thin Solid Films*, 301, 162-168.
- McKeown N. B. (1998). *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge: Cambridge University Press.
- McKneown, N. B. (2000). Phthalocyanine-Containing Polymers, *Journal of Materials Chemistry*, 1979-1995.
- Moan, J. and Peng, Q. (2003). An Outline of the Hundered-year History of PDT, *Anticancer Research*, 3954-3600.
- Mortimer, R. J., Dyer, A. L. and Reynolds, J. R. (2006). Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications, 27(1), 2-18.
- Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. and Weiss, R. (1988). Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, 1287-1291.
- Özdemir, P. ve Özgüney, A. (2017). Ftalosiyanın Esaslı Boyarmaddelerin Kimyasal Yapıları ve Fonksiyonel Tekstillerin Üretilmesinde Kullanımı, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 809-817.
- Plaetzer, K., Krammer, B., Berlanda, J., Berr, F. and Kiesslich, T. (2009). Photophysics and Photochemistry of Photodynamic Therapy: Fundamental Aspects, *Lasers in Medical Science*, 24(2), 259-263.
- Schmidt-Mende, L., Fechtenkotter, A., Mullen, K., Moons, E., Friend, R. H. and MacKenzie, J. D. (2001). Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics, *Science*, 293(5532), 1119-1122.
- Serrano, J. L (eds). (1996). *Metallomesogens*, Weinheim, VCH, 160.

- Sielcken, O., Van Tilborg, E. M., Roks, M. M., Hendriks, F. M. R. and Drenth, W. (1987). Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, *Journal of the American Chemical Society*, 109, 4261-4265.
- Smyth, W. F., Ramachandran, V. N., Hack, C. J., Joyce, C. and O’Kane, E. (2006). A Study of The Analytical Behaviour of Selected Synthetic and Naturally Occurring Coumarins Using Liquid Chromatography, Ion Trap Mass Spectrometry, Gas Chromatography and Polarography and the Construction of an Appropriate Database for Coumarin Characterisation, *Analytica Chimica Acta* 572(1), 201-216.
- Summimoto, M., Kawashima, Y., Hori, K. and Fujimoto, H. (2007). Theoretical Investigation of The Molecular, Electronic Structures and Vibrational Spectra of a series of first transition metal phthalocyanines by Z. Liu et al, *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1232-1246.
- Sun, A. H., Xiong, Z. G. and Xu, Y. M. (2006). Adsorption and Photosensitized Oxidation of Sulfide Ions on Aluminum Tetrasulfophthalocyanine-Loaded Anionic Resin, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 206.
- Thomas, A. L. (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*, Boca Raton Florida: CRC Press.
- Weiss, D. S. and Abkowitz, M. (2010). Advances in Organic Photoconductor Technology, *Chemical Reviews*, 100(1), 429-526.
- Wilson, A. and Wright, J. D. (1992). Understanding and Optimizing NO₂-Sensing Using Semiconducting Phthalocyanine Films, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 321-326.
- 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*, 154-159.
- Yalçınkaya, H. (2010). *Tiyofen Grupları İçeren Ftalosiyanınların Sentezi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Young, J. G. and Onyebuagu, W. (1990). Synthesis and characterization of Di-Disubstituted phthalocyanines, *The Journal of Organic Chemistry*, (55), 2155-2159.
- Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. and Bekaroğlu, Ö. (1996). Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Applied Organometallic Chemistry*, 557-577.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Hatice UYSAL

Bilimsel Faaliyetler (Yayınlar, Bildiriler, Katıldığı Projeler)

1. UYSAL, H; Akdemir,N"Periferal Pozisyonda Metil 2-Merkaptobenzoat Grupları İçeren Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu" 7. Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi (EGE), 24-25 Aralık 2022, İzmir, Türkiye.