

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

**PERİFERAL KONUMLARINDAN SUBSTITUE EDİLMİŞ YENİ
FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Wiem MARZOUK

Kimya Anabilim Dalı

Organik Bilim Dalı

TEMMUZ 2025

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

**PERİFERAL KONUMLARINDAN SUBSTITUE EDİLMİŞ YENİ
FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Wiem MARZOUK

Kimya Anabilim Dalı

Organik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hayriye GENÇ BİLGİÇLİ

TEMMUZ 2025

Wiem Marzouk tarafından hazırlanan “PERİFERAL KONUMLARINDAN SÜBSTİTÜE EDİLMİŞ YENİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması 17.07.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

(17/07/2025).

Wiem MARZOUK





Babama ve Anneme....



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım; her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazımına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik edici yaklaşımıyla beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Hayriye GENÇ BİLGİÇLİ'ye saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, bilgi birikimi ve yol göstericiliğiyle tez sürecimin her aşamasına katkı sağlayan; kıymetli görüşleriyle çalışmama değer katan, destek ve ilgisini her zaman hissettiren ikinci danışman hocam Prof. Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ'ye de en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca bana gösterdikleri her türlü özveriden ve verdikleri maddi-manevi destekten dolayı sevgili ailem ; annem Fatma ALOUANE, babam Kemal MARZOUK ve kardeşim Abdennaceur MARZOUK' a teşekkür ederim.

Wiem MARZOUK



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Kapsamı	1
1.2. Tezin Amacı	1
1.3. Tezin Yöntemi	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Ftalosiyanın Tanımı ve Tarihler	3
2.2. Ftalosiyanın Yapısı	4
2.3. Ftalosiyanın Türleri	6
2.3.1. Metalli ftalosiyanınlar (MPc)	6
2.3.2. Metalsiz ftalosiyanınlar (H2Pc)	7
2.3.3. Polimer ftalosiyanınlar	9
2.3.4. Subftalosiyanınlar	10
2.3.5. Naftaftalosiyanınlar	11
2.3.6. Süper ftalosiyanınlar	12
2.3.7. Sandviç ftalosiyanın (MPc2)	12
2.3.8. Asimetrik ftalosiyanınlar	13
2.3.9. Ftalosiyanınların adlandırılması	14
2.4. Ftalosiyanın Özellikleri	15
2.4.1. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri	15
2.4.2. Ftalosiyanınların fiziksel özellikleri	17
2.5. Ftalosiyanınların Sentez Yöntemleri	19
2.6. Ftalosiyanınların Yeni Sentez Yöntemleri	20
2.7. Ftalosiyanınların Uygulama Alanları	22
2.7.1. Boya ve pigmentler	22
2.7.2. Optik veri depolama	23
2.7.3. Kimyasal sensör yapımı	23
2.7.4. Katalizör	23
2.7.5. Sıvı kristal	24
2.7.6. Kanserin fotodinamik tedavisinde (FDT)	25
2.7.7. Diğer alanlar	25
2.8. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri	26
2.8.1. IR spektroskopisi	26

2.8.2. UV spektroskopisi	27
2.8.3. NMR spektrumu	27
2.9. Ftalosiyanın Saflaştırılması	28
3. DENEYSEL KISIM	33
3.1. Kullanılan Cihazlar	33
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
3.3. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	33
3.3.1. 4-Nitroftalimid sentezi	33
3.3.2. 4-Nitroftalamid sentezi	34
3.3.3. 4-Nitroftalonitril sentezi	34
3.3.4. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) Ftalonitril Sentezi (1)	35
3.3.5. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) Çinko (II) Ftalosiyanın (1a)'nın Sentezi	36
3.3.6. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) Bakır (II) Ftalosiyanın (1b)'nin Sentezi	37
3.3.7. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il) sikloheks-1-enil)metoksi) Kobalt (II) Ftalosiyanın (1c)'nin Sentezi :	38
3.3.8. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) Metalsiz (2H) Ftalosiyanın (1d)'nin Sentezi :	39
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
4.1. Spektroskopik Karakterizasyon	41
4.2. Yeni Sentezlenen Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanınların Elektronik Spektrumları	43
4.3. Agregasyon Çalışmaları	44
4.4. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin Değerlendirilmesi	45
4.4.1. Floresans kuantum verimi (Φ_F)	45
4.4.2. Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ)	45
4.5. Genel Sonuç	46
KAYNAKLAR	49
EKLER	55
ÖZGEÇMİŞ	63

KISALTMALAR

2HPc	: Metallsiz ftalosiyanin
B bandı	: Porfirin ve ftalosiyanin türü bileşiklerde gözlenen yoğun absorpsiyon bandı
CoPc	: Kobalt ftalosiyanin
CuPc	: Bakır ftalosiyanin
D_{4h}, D_{2h}	: Moleküler simetri grupları
DBN	: 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1.8-Diazabisiklo[5.4.0]-7-en
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopi
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital)
LMCT	: Ligand-to-Metal Charge Transfer (Ligandan Metale Yük Transferi)
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Boş Moleküler Orbital)
MLCT	: Metal-to-Ligand Charge Transfer (Metalden Liganda Yük Transferi)
MPc	: Metal Ftalosiyanin
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
Pc	: Ftalosiyanin
PDT	: Fotodinamik Tedavi
Q bandı	: π - π^* geçişine bağlı olarak oluşan absorpsiyon bandı
SubPc	: Subftalosiyanin
SuperPc	: Superftalosiyanin
THF	: Tetrahidrofur
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ZnPc	: Çinko ftalosiyanin



SİMGELER

(ΦF)	: Floresans Kuantum Verimi
$(\Phi \Delta)$	: Singlet Oksijen Kuantum Verimi
π	: Pi bağlayıcı orbital
π^*	: Pi anti-bağlayıcı (yıldız) orbital



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. Yeni sentezlenen metalsiz ve metalofthalosiyaniinlere ait spektral veriler	46
--	----





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Ftalosiyanin ilk sentez yöntemi	3
Şekil 2.2. Ftalosiyanin ve porfirin analoglarının yapısı	5
Şekil 2.3. Ftalosiyaninlerin ikamesi için potansiyel yerler	6
Şekil 2.4. Metalli ftalosiyanin (MPc).....	7
Şekil 2.5. Metalsiz ftalosiyanin.....	8
Şekil 2.6. Polimer ftalosiyanin.....	10
Şekil 2.7. Subftalosiyanin (SubPc)	11
Şekil 2.8. Naftalofталosиyanin	11
Şekil 2.9. Superftalosiyanin (SPc)	12
Şekil 2.10. Lutesyum sandviç kompleksi	13
Şekil 2.11. Asimetrik sübstitüe ftalosiyanin	14
Şekil 2.12. Ftalosiyaninlerin adlandırılması	15
Şekil 2.13. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi	18
Şekil 2.14. Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı	18
Şekil 2.15. Ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri	20
Şekil 2.16. Mikrodalga (MW) reaksiyonunun gematik Gösterimi	21
Şekil 2.17. Mikrodalga enerjisi ile ftalosiyanin sentezi.....	21
Şekil 2.18. Saflaştırılmayan bazı ftalosiyaninler	29
Şekil 3.1. 4-Nitroftalimid sentezi.....	34
Şekil 3.2. 4-Nitroftalamid sentezi	34
Şekil 3.3. 4-Nitroftalonitril sentezi	35
Şekil 3.4. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi)ftalonitril Sentezi (1)	36
Şekil 3.5. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) ftalosiyanato çinko (II) sentezi.....	37
Şekil 3.6. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) ftalosiyanato Bakır (II) sentezi.....	38
Şekil 3.7. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) ftalosiyanato Kobalt (II) sentezi	39
Şekil 3.8. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) ftalosiyanin sentezi .	40
Şekil 4.1. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi)ftalonitril (1) bileşiğinin ve bunun metalsiz (2) ile metal ftalosiyanin türevlerinin (3-5) sentez prosedürü:.....	41



PERİFERAL KONUMLARINDAN SUBSTITUE EDİLMİŞ YENİ FTALOSİYANIN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyaninler, Çinko, Bakır, Kobalt, Metalsiz ftalosiyanin, Sentez, Spektroskopik analiz

Bu tez çalışması, periferik konumlardan süstitüe edilmiş yeni ftalosiyanin türevlerinin sentezi, bu bileşiklerin geçiş metali komplekslerinin hazırlanması ve elde edilen bileşiklerin yapısal, termal ve optoelektronik özelliklerinin kapsamlı karakterizasyonunu kapsamaktadır. Ftalosiyaninler, kimya dünyasında yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları, geniş ışık absorpsiyon spektrumları, aromatik π -elektron sistemleri ve fonksiyonel gruplarla kolay modifiye edilebilmeleriyle tanınan önemli organik bileşiklerdir. Bu özellikleri, ftalosiyaninleri organik elektronik, malzeme bilimi, biyomedikal uygulamalar ve fotonik teknolojilerde vazgeçilmez kılar. Özellikle, yarı iletkenlik özellikleri ve yüksek fotostabiliteyi nedeniyle güneş pilleri, fotodinamik terapi ve sensör teknolojilerinde ön plana çıkarlar.

Çalışmada öncelikle ftalosiyanin çekirdeği uygun öncüllerden sentezlenmiş, daha sonra çevresel (periferik) konumlardan çeşitli elektronik etkiler taşıyan süstitüentlerle fonksiyonelleştirilmiştir. Bu modifikasyon, moleküllerin fizikokimyasal özelliklerini ve uygulama alanlarını genişletmek için yapılmıştır. Sentezlenen ligandlar, Zn(II), Cu(II) ve Co(II) gibi önemli geçiş metali iyonlarıyla kompleksleştirilerek hem metalsiz hem de metal içeren ftalosiyanin türevleri elde edilmiştir. Bu metallerin seçimi, elektronik yapı ve fotofiziksel özellikler üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu; UV-Vis spektroskopisi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ile kütle spektrometresi (MS) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. UV-Vis spektroskopisi ile bileşiklerin ışık absorpsiyon özellikleri detaylı olarak analiz edilmiş, molar absorptivite değerleri, absorpsiyon bantlarının konumları ve elektronik geçiş tipleri belirlenmiştir. Bu bilgiler, moleküler orbital yapısının ve metal iyonunun elektronik etkilerinin anlaşılmasında kritik öneme sahiptir.

Bileşiklerin çözelti ortamındaki agregasyon davranışları, farklı çözücülerin polarite, viskozite ve hidrojen bağı yapabilme kapasiteleri dikkate alınarak sistematik biçimde araştırılmıştır. Moleküller arası etkileşim mekanizmaları; π - π yığılmaları, hidrojen bağları ve sterik engellemeler ışığında tartışılmış, süstitüentlerin bu etkileşimlere etkisi ortaya konmuştur. Agregasyon, ftalosiyaninlerin optik özelliklerini ve fotofiziksel davranışlarını doğrudan etkileyen önemli bir parametredir.

Fotofiziksel ve fotokimyasal özellikler, özellikle floresans kuantum verimi (Φ_F) ve singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ) ölçümleriyle değerlendirilmiştir. Bu parametreler, bileşiklerin fotodinamik terapi ve fotokataliz gibi ışığa duyarlı uygulamalarda performansını belirleyen kritik faktörlerdir. Çalışmada elde edilen

veriler, sübstitüent yapısı ve metal iyonunun türüne bağlı olarak bu kuantum verimlerinin önemli ölçüde değiştiğini göstermiştir.

Sonuçlar, periferik sübstitüentlerin sterik ve elektronik etkilerinin merkezi metal iyonunun doğasıyla birlikte çalışarak ftalosiyaninlerin çözünürlük, absorpsiyon spektrumu, enerji seviyeleri ve fotokimyasal verimlilikleri üzerinde belirleyici rol oynadığını ortaya koymuştur. Bu etkileşimler sayesinde moleküllerin ışıkla etkileşim bölgeleri hassas şekilde ayarlanabilmiş, çözünürlükleri optimize edilmiş ve hedeflenen teknolojik uygulamalara uygun özellikler kazandırılmıştır.

Genel olarak, sentezlenen yeni ftalosiyanin türevlerinin; fotodinamik terapi, kimyasal sensörler, heterojen ve homojen katalizörler, güneş pilleri, veri depolama sistemleri, çevresel izleme teknolojileri ve optoelektronik aygıtlar gibi ileri teknoloji alanlarında geniş kapsamlı kullanım potansiyeline sahip olduğu net biçimde ortaya konmuştur. Bu çalışma, ftalosiyaninlerin fonksiyonel malzeme olarak geliştirilmesi ve yeni uygulama alanlarına adapte edilmesi için sağlam bir temel teşkil etmektedir.



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW PHTHALOCYANINE DERIVATIVES SUBSTITUTED AT PERIPHERAL POSITIONS

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanines, Zinc, Cobalt, Copper, Metal-free phthalocyanine, Synthesis, Spectroscopic analysis

This thesis undertakes an extensive exploration into the synthesis, structural modification, and thorough characterization of novel phthalocyanine derivatives, focusing primarily on peripheral substitution and metal complexation with transition metal ions such as zinc(II), copper(II), and cobalt(II). Phthalocyanines, due to their unique planar and highly conjugated macrocyclic frameworks, exhibit exceptional chemical and thermal stability, alongside strong absorption in the visible region of the electromagnetic spectrum. These intrinsic properties have spurred significant interest in their utilization across a broad spectrum of applications, ranging from organic optoelectronics and catalysis to biomedical uses such as photodynamic therapy (PDT). The central objective of this research was to synthesize new phthalocyanine compounds with tailored properties by precisely tuning their peripheral substituents and incorporating various metal centers, thereby modulating their solubility, electronic configuration, aggregation tendencies, and photophysical characteristics.

In the early stages of the project, phthalocyanine macrocycles were synthesized through established cyclotetramerization reactions involving suitably substituted phthalonitrile precursors. These cyclization processes were optimized to yield high-purity macrocyclic ligands, which were then subjected to systematic peripheral substitution with a diverse range of electron-donating and electron-withdrawing functional groups. The rationale behind this substitution strategy was to investigate how changes in the electronic environment at the periphery influence the overall molecular properties, including solubility in different solvents, the extent of π -electron conjugation, and intermolecular interactions that affect aggregation behavior. The choice of substituents was also guided by their potential to either hinder or promote stacking interactions, which are known to strongly affect the optical and electronic performance of phthalocyanines in practical applications.

Following the successful synthesis of substituted phthalocyanine ligands, metal complexation reactions were performed to incorporate zinc(II), copper(II), and cobalt(II) ions into the central cavity of the macrocycle, forming metallophthalocyanines. Parallel synthesis of metal-free analogues was maintained to allow a direct comparison of the impact of metal coordination on structural and photophysical properties. Each metal center imparted distinct electronic effects; for example, zinc(II) typically leads to diamagnetic complexes exhibiting strong fluorescence, whereas copper(II) and cobalt(II) complexes are paramagnetic and tend to quench fluorescence due to enhanced non-radiative decay processes.

A comprehensive suite of analytical techniques was employed to confirm the chemical structures and explore the physical properties of the synthesized compounds. UV-

Visible absorption spectroscopy was fundamental in characterizing the electronic transitions, with particular attention paid to the Q-band and B-band regions characteristic of phthalocyanine systems. Shifts in absorption maxima (λ_{max}) were carefully analyzed, revealing how metallation and peripheral substitutions modulate the energy levels and electron distribution within the macrocycle. Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy complemented these findings by providing detailed vibrational information about functional groups and confirming the coordination of metal ions via shifts in specific vibrational modes. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, including proton (^1H) and carbon (^{13}C) spectra, offered structural verification for diamagnetic species, supporting the integrity of the substituted ligands. Mass spectrometry further validated the molecular masses and composition, eliminating ambiguities regarding substitution patterns and metal incorporation.

Optical and photophysical properties were probed in detail to understand how molecular modifications influence practical performance parameters. Absorption studies in various solvents were critical for examining aggregation behavior, a key factor since aggregation often diminishes the desirable optical properties of phthalocyanines. It was observed that substituents with electron-donating character increased solubility and steric bulk, effectively reducing aggregation by disrupting π – π stacking interactions. In contrast, electron-withdrawing substituents facilitated stronger intermolecular stacking, resulting in higher degrees of aggregation. These solvent- and substituent-dependent effects provide valuable insights for designing phthalocyanine-based materials with controlled assembly and optimal optical responses.

Fluorescence spectroscopy revealed significant differences between metal-free and metallated phthalocyanines. Zinc complexes showed notably stronger fluorescence emission, attributed to their diamagnetic nature and efficient radiative decay pathways. Conversely, cobalt and copper complexes exhibited fluorescence quenching, linked to their paramagnetic centers that facilitate intersystem crossing and non-radiative decay. Quantitative measurements of fluorescence quantum yields (Φ_F) underscored these trends, highlighting the importance of metal choice in tailoring emission properties for optoelectronic applications.

A core aspect of this thesis was the assessment of photochemical activity, specifically the generation of singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), which is critical for photodynamic therapy. Singlet oxygen quantum yields (Φ_Δ) were determined using chemical trapping methods under controlled light irradiation. Results demonstrated that certain peripheral substituents significantly enhanced singlet oxygen production, likely by facilitating efficient intersystem crossing and stabilizing triplet excited states. Zinc metallophthalocyanines stood out with high singlet oxygen yields, suggesting their potential as effective photosensitizers in PDT. The interplay between substituent electronic effects and metal centers was found to be a decisive factor in modulating these photochemical properties.

Thermal stability of the synthesized compounds was also evaluated indirectly through structural considerations and supported by literature data. Metallophthalocyanines generally showed enhanced thermal resistance compared to their metal-free counterparts, attributed to the stabilizing influence of central metal coordination on the macrocyclic framework. This enhanced stability is advantageous for applications requiring prolonged operational lifetimes under harsh conditions, such as in catalysis or electronic devices.

In summary, this study elucidates critical structure–property relationships in phthalocyanines by demonstrating how peripheral substitution and metal coordination profoundly affect molecular configuration, aggregation behavior, optical absorption, emission, and photochemical activity. Zinc complexes were identified as promising candidates for fluorescent materials and photodynamic therapy agents, while cobalt and copper complexes may serve complementary roles in catalysis or electrochemical applications due to their unique redox properties. The ability to control aggregation through substituent selection provides a powerful tool for optimizing phthalocyanine performance in device architectures. Overall, the synthesized derivatives broaden the scope of functional phthalocyanines and provide a solid foundation for future work aimed at developing tailored macrocyclic compounds for advanced technological and biomedical applications. The findings contribute meaningful insights into the design principles governing phthalocyanine chemistry and pave the way for innovative materials with customizable features aligned with specific industrial and therapeutic needs.



1. GİRİŞ

1985 yılında Alfred Werner tarafından temelleri atılan koordinasyon kimyası, giderek genişleyen bir bilim dalı olarak, inorganik ve organik kimya ile yakından ilişkili birçok alanı kapsamaktadır. Koordinasyon komplekslerinde metal iyonları, elektron veren gruplarla bağ yaparak koordinasyon bileşiklerini (kompleksleri) oluşturur.

Çözünür ftalosiyanin türevlerinin sentezi ve analizi, organik kimya açısından büyük önem taşımakta olup, bu bileşikler farklı araştırma disiplinlerinde kullanılan işlevsel malzemeler arasında yer almaktadır. Ftalosiyaninler; renk pigmentleri, fotokatalizörler, organik yarı iletkenler, sensörler ve biyomedikal uygulamalar gibi pek çok alanda kullanım potansiyeline sahiptir.

1.1. Tezin Kapsamı

Bu tezin amacı metal türevlerinin (Zn, Cu, Co) ve periferik konumlarında ikame edilen metal içermeyen ftalosiyaninlerin sentezini ve literatürdeki sunumunu amaçlamaktadır. Sentezlenen bileşiklerin yapısal olarak karakterize edilmesi için FT-IR, mass spectrometry (MS), UV-Vis, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR benzer çeşitli spektroskopik teknikler kullanılmıştır. Ayrıca fonksiyonel grupların ftalosiyanin türevlerinin topaklanma eğilimi, çözünürlük özellikleri ve emisyon spektrumları üzerindeki etkilerini dikkatle analiz ettik.

Metalik ve metalik olmayan ftalosiyaninleri karşılaştırarak periferik sübstitüsyonların bu maddelerin moleküler yapısı, termal stabilitesi ve optoelektronik özellikleri üzerindeki etkisini vurguladık. Bu araştırma, ftalosiyanin kimyası alanında yenilikçi ilerlemeler sağlamayı hedeflerken, bu bileşiklerin çeşitli yüksek teknoloji sektörlerindeki olası kullanımlarını da vurgulamaktadır.

1.2. Tezin Amacı

Bu tez çalışması kapsamında periferik konumlarından substitue edilmiş metalli ve metallsiz ftalosiyanin türevleri hazırlanacaktır.

Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerin kombinasyonu ile karakterize edilerek literatüre kazandırılmış olacaktır.

Bunun yanında fonksiyonel grubun agregasyon, çözünürlük ve emisyon spektrumları üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak değerlendirilecektir.

1.3. Tezin Yöntemi

Ftalosiyanin türevleri çeşitli organik yöntemlerle sentezlenmektedir. Bu bileşikleri karakterize etmek için Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), kütle spektrometrisi (MS), UV-vis spektroskopisi, kızılötesi spektroskopisi (IR), X-ışını kristalografisi ve termal analiz gibi çeşitli analitik teknikler kullanılır.



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

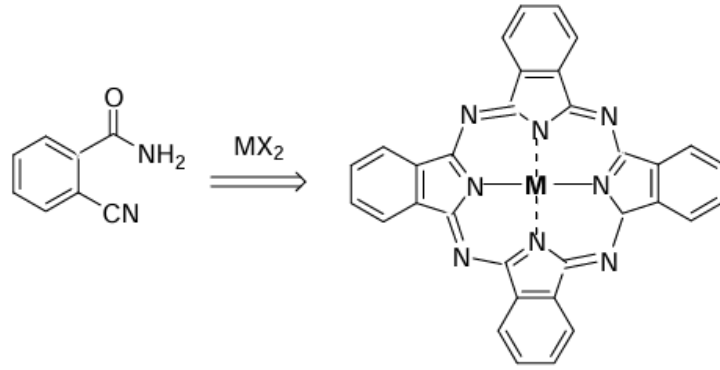
2.1. Ftalosiyanin Tanımı ve Tarihler

Ftalosiyaninler, uzun zamandan beri bilinen konjuge 18- π elektronlara sahip oldukları uzun zamandır bilinen 16 zincirli makrosiklik bileşiklerdir (8 karbon, 8 nitrojen).

Ftalosiyaninler esasen dört izoindolin biriminin yoğunlaşması sonucu oluştuklarından tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılabilirler.

Metal içermeyen ftalosiyaninler PcH_2 formülüyle, metal içerenler ise PcM formülüyle gösterilir. Ftalosiyaninler, hemoglobinin ve klorofil A ve B12 vitamini gibi porfirinlerle yapısal benzerlikler taşımasına rağmen doğada bulunmaz.

Tesadüfi keşfinden bu yana, makrosiklik bileşiklerin ve organik fonksiyonel maddelerin önemli bir sınıfını temsil eden ftalosiyaninlerin fonksiyonel özellikleri, doğal porfirin halkasıyla yakından ilişkili olan 18 π elektron sisteminin sorumluluğundadır [1].



Şekil 2.1. Ftalosiyanin ilk sentez yöntemi

Genel olarak yeşilin üzerinde bulunan lacivert renk tonuna "siyanin", viskoz veya yağlı karaktere ise "nafta" denir. Bu iki terim sonuçta kökeni eski Yunancadan gelen “ftalosiyanin”i ifade etmektedir.

Tarihsel olarak Braun ve Tcheriac, bu sentetik mavi pigmentin keşfini 1907 yılında Londra'da, daha yüksek sıcaklıklarda ftalamid ve asetik anhidritten ortosiyanobenzamid yapma girişiminin bir yan ürünü olarak yaptı. Ancak yorumlanması zor olan bu sonuçlar, ancak otuz yıl sonra yayımlandı : Yapının

kapsamlı bir şekilde tanımlanması ve özelliklerinin anlaşılır bir şekilde belirlenmesi nedeniyle 1934'ten itibaren [2].

Fribourg Üniversitesi öğrencisi Henri de Diesbach ve E. Von der Weid, piridin içindeki o-dibromokenzen ve bakır siyanürden o-dinitrillerin (başarısız) sentezinin ardından 1927'de kompleks metal iyonlarından oluşan yeni bir boya kategorisi keşfettiler.. Ftalosiyanın olarak bilinen bu mavi bakır kompleksi, asitlere, bazlara ve yüksek sıcaklıklara karşı son derece dayanıklıdır.

Dunworth ve Drescher, 1928'de Scottish Dyes Ltd.'nin Grangemouth fabrikasında ftalimit üretiminde ftalik anhidritten oluşan bir safsızlık üzerinde çalıştı. Özellikleri ve yapısı üzerine yapılan kapsamlı bir çalışmanın sonuçlarına göre, bu safsızlık asitlere ve bazlara karşı çok kararlıydı. Bu nedenle FePc (demir ftalosiyanın) formülü önerildi.

Linstead ve çalışma arkadaşları 1929'dan 1934'e kadar ftalosiyanınların yapısını, sentez süreçlerini, metallerle etkileşimlerini ve stabilitelerini incelediler.

Organik bileşiklerin bu yeni kategorisi, yoğun mavi renginden dolayı daha sonra ftalosiyanın olarak adlandırıldı. Elementel analiz, moleküler kütle tayini ve oksidatif bozunmanın birleşimi ftalosiyanınin yapısını doğruladı. Daha sonra Robertson'un çalışması, klasik kimyasal analizler tarafından zaten önerilen bu yapıyı doğrulamak için kullanılan tek kristalli X-ışını çalışmalarının ilk örneğine yol açtı [3].

Daha sonra X-ışını kırınım analizi, ftalosiyanın merkezi boşluğunun kesin olarak belirlenmesini mümkün kıldı ve bu boşluğun birçok farklı metali barındıracak kadar büyük olduğu, dolayısıyla yapısının 1935'ten beri bilindiği tespit edildi. Yaklaşık 70 M merkez atomu tanımlanmıştır. MPc tipi ftalosiyanınlerde şimdiye kadar M merkez atomu olarak kullanıldı.

Ftalosiyanınlar, düşük üretim maliyetleri, yüksek stabiliteleri ve mükemmel boyama ve renklendirme özelliklerinden dolayı birinci sınıf boya ve pigmentler haline gelmiştir. Bu boyaların ticari kullanımı önemli bir ekonomik rol oynayacaktır.

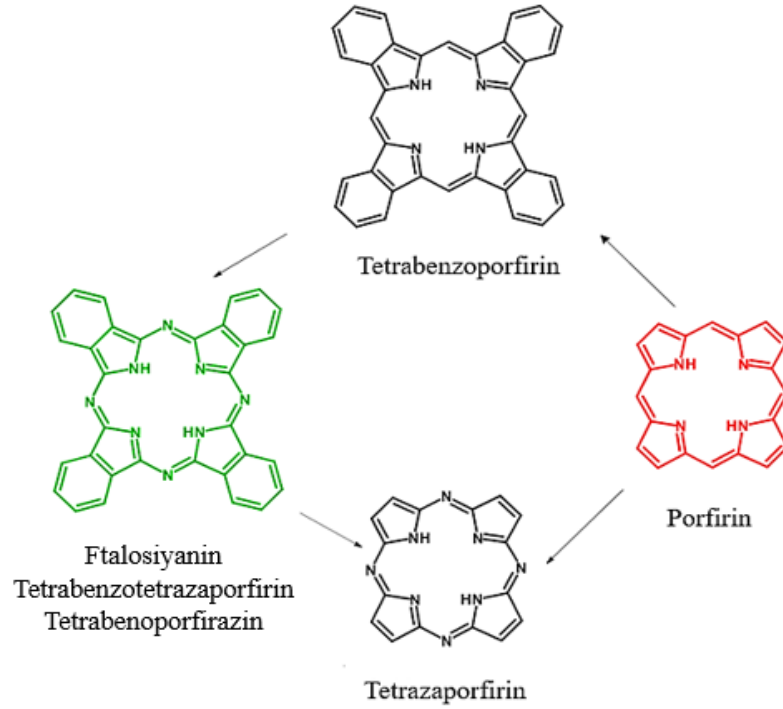
2.2. Ftalosiyanın Yapısı

Ftalosiyanınlar (PCS), bir nitrojen atomu köprüsü ile 1-3 pozisyonlarında birbirine bağlanan dört izoindol grubu 6'dan oluşan düzlemsel aromatik makrosikllerdir.

Ftalosiyanınlar porfirinlere benzer ancak çok daha kararlıdırlar çünkü porfirin sisteminin dört mezo-karbonundan ziyade dört aza-nitrojen içerirler [4].

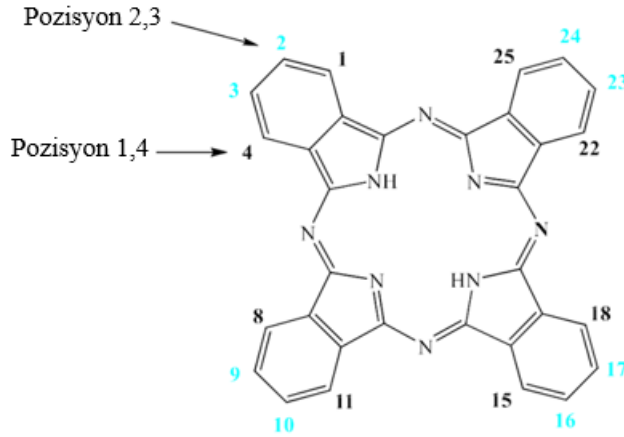
Pcs ayrıca yapılarından dolayı tetrabenzotetraazaporfirinler veya tetrabenzoporfirazinler olarak da bilinir; burada iç halka, bu makrosikllerdeki 18 delokalize elektrondan oluşur ve bu da onlara çeşitli ve benzersiz fotofiziksel ve yarı iletken özellikler kazandırır. Pcs kimyasal ve termal stabiliteleriyle bilinir.

Bazı ftalosiyaninlerin dikkat çekici stabilitesi, teknolojik kullanımları için temel avantajlardan biridir [5].



Şekil 2.2. Ftalosiyanin ve porfirin analoglarının yapısı

Morfolojilerinden dolayı Pc'ler aynı zamanda tetrabenzotetraazaporfirinler veya tetrabenzoporfirazinler olarak da bilinir. İç halka, bu makrosikllerdeki 18 delokalize elektrondan oluşur ve bu da onlara çeşitli ve benzersiz fotofiziksel ve yarı iletken özellikler kazandırır. Pc'ler kimyasal ve termal stabiliteleriyle bilinir.



Şekil 2.3. Ftalosiyanın ikamesi için potansiyel yerler

Bazı ftalosiyanınların dikkat çekici stabilitesi, teknolojik kullanımları için temel avantajlardan biridir. Ftalosiyanınların çevresinde on altı potansiyel işlevselleştirme bölgesi mevcuttur. Yakın pozisyonlar veya b, 2,3 konumlarına karşılık gelirken, yakın konumlar veya a, 1,4 konumlarına karşılık gelir [6].

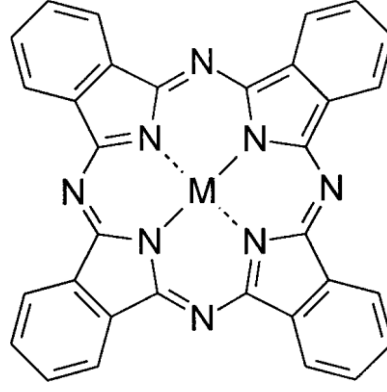
Bu çevresel veya çevresel olmayan konumlardaki ftalosiyanınların alkil zincirleri veya farklı gruplarla değiştirilmesi için bir çözüm kullanılabilir. Bu nedenle ftalosiyanınlar üzerine substitüentlerin periferik veya periferik olmayan konumlarda dahil edilmesi, sadece bu sistemlerin organik çözücüler içindeki çözünürlüğünü arttırmak için değil, aynı zamanda molekülün elektronik ve optik özelliklerini değiştirmek için de uygun görünmektedir [7].

2.3. Ftalosiyanın Türleri

2.3.1. Metalli ftalosiyanınlar (MPc)

Doğrusal olmayan optikler, Langmuir-Blodgett (LB) filmleri ve elektrokimyasal cihazlar metal ftalosiyanınları kullanır. Bu nedenle derinlemesine tartışılıyorlar. Metal ftalosiyanınlar üzerine yapılan bu kapsamlı çalışma ve araştırmaların temel nedeni, onların mükemmel elektriksel kapasiteleri ve çok yüksek kalitede ince filmler oluşturabilme yetenekleridir [8].

Ayrıca moleküler ve kristal yapılarını kolayca değiştirmek ve özelliklerini incelemek mümkündür.



Şekil 2.4. Metalli ftalosiyanin (MPc)

Metalofthalosiyenin (MPc) sınıfı, büyük, düzlemsel, siklik bir ftalosiyanin ligandıyla koordine edilen **bakır, çinko, kobalt, çelik, nikel** veya **manganez** gibi merkezi bir metal iyonundan oluşur. Ftalosiyenin yapısı, porfirinler gibi bir halka halinde düzenlenmiş dört nitrat içeren alt birimden oluşur. Merkezdeki metal iyonu, bileşiğin kimyasal, fiziksel ve elektronik özelliklerini önemli ölçüde etkiler [9].

MPc'ler, ftalosiyanin halkasındaki delokalize π elektronlarından kaynaklanan ve güçlü UV-görünür absorpsiyona katkıda bulunan parlak renkleriyle bilinir. MPc'lerin kararlılıkları ve elektronik özellikleri gibi özellikleri, onları çok çeşitli uygulamalar için son derece çok yönlü kılar. Katalizde (özellikle oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarında), tekstillerde, mürekkeplerde ve kozmetik ürünlerde boya ve pigment olarak, yarı iletkenler ve güneş pilleri gibi organik elektroniklerde, dedektör gazı olarak ve mücadele için fotodinamik fototerapide ışığa duyarlılaştırıcı olarak kullanılırlar. kansere karşı.

Metalofthalosiyeninlerin sentezi genel olarak ftalosiyanin ligandının siklizasyonu sırasında veya sonrasında metal iyonunun entegre edilmesiyle gerçekleştirilir ve böylece stabil, düz, makrosiklik bir yapı elde edilir [10].

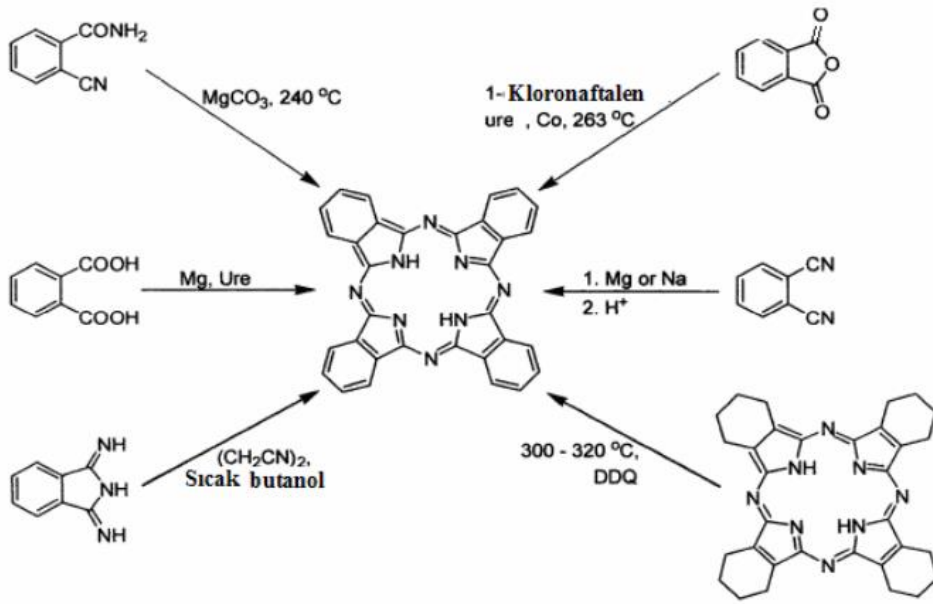
2.3.2. Metalsiz ftalosiyaninler (H2Pc)

Metalik olmayan ftalosiyaninler, H2Pc kimyasal formunda oluşan yüksek derecede konjuge makrosiklik bileşiklerdir. Tipik olarak bu bileşikler alkali ve alkalın toprak metallerinden yapılırlar ve 18 π elektronik sistemleri kapsayan 16 üyeli bir yapıya sahiptirler.

Metal içermeyen ftalosiyaninlerin genellikle sınırlı çözünürlük özellikleri vardır; Bu nedenle metalizasyon için kaynama noktası yüksek olan aromatik solventler tercih edilmektedir.

Ftalosiyaninlerin endüstriyel alanda farklı kullanım alanları vardır; esas olarak tekstil ve plastik yüzeylerin renklendirilmesinde boya ve pigment olarak, kanser tedavisinde fotodinamik terapide ve kimyasal sensör çözümlerinde kullanılırlar.

Metal içermeyen ftalosiyaninlerin sentezlenmesinde en yaygın kullanılan yöntem, ftalonitrilin pentan-1-ol ve 2-(dimetilamino)etanol (DMAE) gibi hidrojen veren solventlerde organik bazların (DBU, DBN) varlığında ısıtılmasını içerir [11].



Şekil 2.5. Metalsiz ftalosiyanin

DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) gibi basit katalizörler, reaksiyonu iyileştirir. Ftalosiyanin yapıları, ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu sonucu diiminoizindolinden sentezlenir. H2Pc diiminoizindolinin formudur [12].

Diğer bir yaklaşım ise ftalonitrilin pentanol içinde çözünmüş lityum metali çözeltisine, daha doğrusu lityum pentanolat çözeltisine dahil edilmesi ve Li2Pc elde etmek için kaynatılmasıdır.

H2Pc, bu Li2Pc'nin asidik sulu bir çözelti içinde metalden arındırılmasıyla elde edilebilir. [13]

Genel olarak metal içermeyen ftalosiyaninlerin sentezi tek adımda yoğunlaştırma ile gerçekleştirilir. Ftalik asit ve türevlerinden metal içermeyen ftalosiyanin elde etme teknikleri Şekil 2.5'te gösterilmektedir.

2.3.3. Polimer ftalosiyaninler

Son yıllarda bu alanda polimer yapılı ftalosiyaninler geliştirilmiş ve çeşitli sentez yöntemleri denenmiştir. İçerdikleri polimer grupları nedeniyle molekül ağırlıkları diğer ftalosiyaninlere göre çok daha yüksektir.

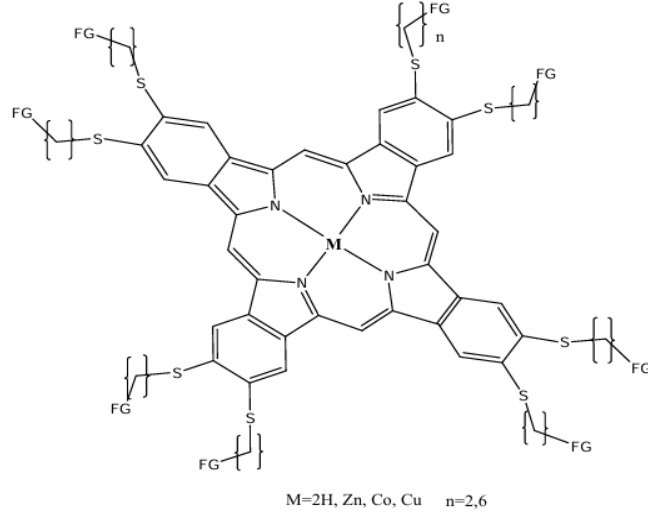
Ftalosiyanin polimerleri, önemli niteliklere sahip olan π -konjuge yarı iletken polimerler sırasına üye olmaları nedeniyle, ftalosiyanin çalışma gruplarının ilgisini çekmiştir. 1950 yılında ilk kez keşfedilen polimerik ftalosiyaninlerin ayırt edici özellikleri henüz tam olarak anlaşılamamış ve henüz tam olarak açıklanamamıştır [14-15].

Aromatik tetrakarbonitriller, oksî-köprülü diftalonitriller, arillendioksi, alkilendioksi ve diğer nitril veya tetrakarboksilik asit türevleri, metallerin veya iki işlevli monomerlerin metal tuzlarının varlığında polisiklotetramerizasyon reaksiyonları ile oluşturulabilir [16,17].

Polimerik ftalosiyaninler elektriksel özellikleri, birleşik yapıları ve ışığa, ısıya, neme ve havaya karşı stabiliteleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Sonuç olarak polimerik ftalosiyaninler elektriğı ileten malzemelere uygun yapılardır [16,17].

Öte yandan klorofil molekülüne olan yapısal benzerlikleri yapay güneş pillerinde kullanılmalarına olanak sağlamaktadır [18]. Ftalosiyaninin polimer yapısı çok sayıda elektron veren atom ve dolayısıyla polimerizasyon reaksiyonundan sonra metal bağlama özelliğı sergiler. Ftalosiyanin polimerleri organik çözücülerde çözünmez.

Ancak konsantre sülfürik asit bazen bunları kısmen ayrıştırabilir. Bu nedenle Sokslet aparatında organik çözücüler veya seyreltilmiş asit çözeltileri ile işlenerek reaksiyona girmemiş monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen istenmeyen yan ürünlerden arındırılırlar.



Şekil 2.6. Polimer ftalosiyenin

Polimerik ftalosiyeninler, reaktanların uygun reaksiyon koşullarında uygun stokiyometrik oranlarda reaksiyona sokarak elde edilir. Ftalosiyenin ünitesi bu redoks reaksiyonunda dianyonik hale gelir [19].

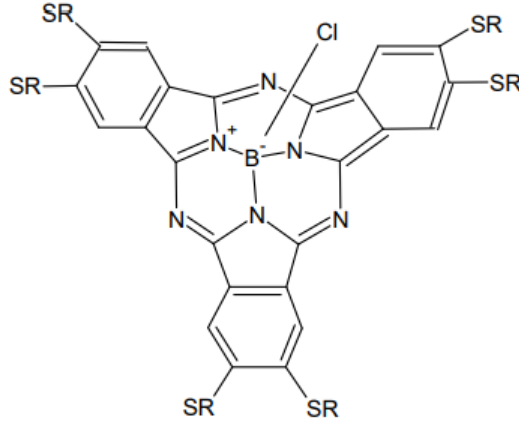
2.3.4. Subftalosiyeninler

1972 yılında Meller ve Ossko, ftalonitril ve bor halojenürlerinin bir reaksiyonunda subftalosiyeninleri elde ettiler [20].

Subftalosiyeninler, 14- π elektronlarını delokalize ettikleri için UV-Vis spektrumunda güçlü zirvelere sahiptirler. 305 ile 565 nm arasında olan bu absorpsiyon pikleri Soret ve Q bandındakilere benzer olup subftalosiyeninlerin bir diğer türüdür. Subnaftalosiyeninler, delokalize 20- π elektronlu konjuge sistemlerdir.

UV-Vis spektrumunda subnaftalosiyeninler ayrıca 276 ve 651 nm'de soret şeklinde tepeler ve Q bantları üretir. Subftalosiyeninler ve subnaftalosiyeninler parlak renklere sahip hem solvent hem de katı maddelerdir. Subftalosiyeninlerin "kase" şeklinde kristal yapılara sahip olduğu bulunmuştur.

Bu konformasyonda eksenel olarak konumlandırılmış ligand, çanağın açık taraftan merkezdeki bor atomuna doğru hareket eder [21].



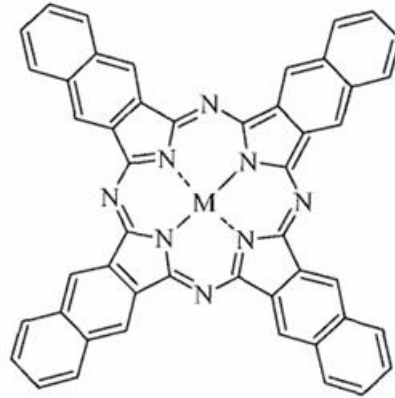
Şekil 2.7. Subftalosiyanin (SubPc)

Diğer ftalosiyaninler, subftalosiyaninler gibi de dikkate değer elektriksel ve optik özelliklere sahiptir. Subftalosiyaninler, doğrusal olmayan optik özellikleri ve yüksek absorpsiyon katsayıları nedeniyle, Diğer ftalosiyaninler gibi, ışıkla çalışan cihazlar yapmak için idealdir.

2.3.5. Naftaftalosiyaninler

Pc'nin çevresinde naftalosiyaninler (Şekil 2.8) ek bir benzen halkasına sahiptir. Fotofiziksel açıdan daha fazla kırmızıyı emerler ($\lambda = 760 \text{ nm}$, $E > 105 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Alüminyum veya çinko naftalosiyaninler, PCS muadillerine benzer hücresel birikime sahip olmalarına rağmen, daha güçlü içsel toksisiteye sahiptirler.



Şekil 2.8. Naftaloftalosiyanin

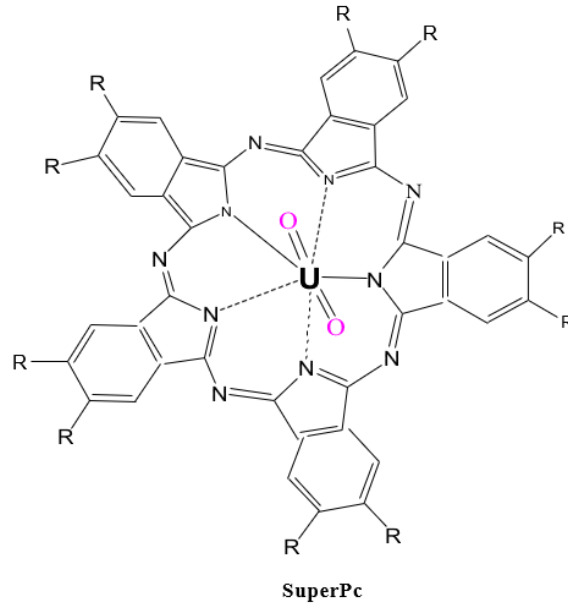
Aktif hale getirilmelerinde agregasyonları ve düşük fotokimyasal stabiliteleri anormaldir. Sübstitüe edilmedikleri takdirde, naftalosiyaninler in vivo olarak inaktif görünürler ve kısmi sülfonasyon üzerine aktiviteleri düşüktür [22].

Bu maddeleri in vivo olarak uygulamak için, bunları sulu ortamda çözünmez hale getirecek lipozomların kullanılması gerekir.

2.3.6. Süper ftalosiyaninler

İlk kez 1964 yılında sentezlenen süperftalosiyanin molekülünün yapısının aydınlatılması amacıyla 1975 yılında X-ışını kristalografisi yöntemi kullanıldı. 30 ila 80 dakika boyunca susuz uranyum klorür ve ftalonitril 170 santigrat derecede. SuperPc olarak da bilinen bir süperftalosiyanin kompleksi ısıtılarak yaklaşık %24 verimle elde edilebilmektedir [23].

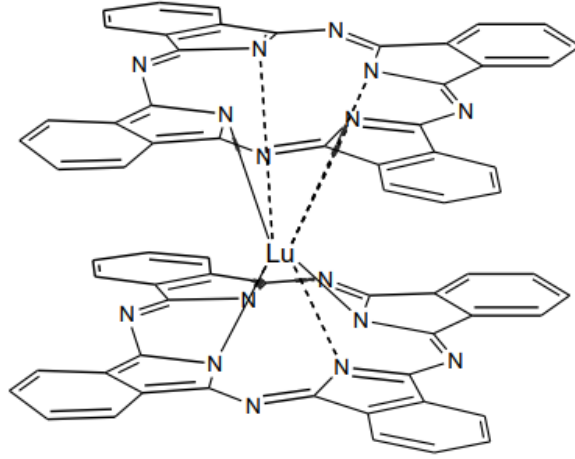
914 nm ve 420 nm'de iki yoğun SuperPc bandı UV-vis spektrumunda görülmektedir.



Şekil 2.9. Superftalosiyanin (SPc)

2.3.7. Sandviç ftalosiyanin (MPc2)

Lantanitler (lutesyum, Lu^{3+} gibi) iki halkalı bir ftalosiyanin kompleksi halinde birleşir. Bu yapılara sandviç kompleksleri adı verilir (Şekil 2.9) ve kesin nötr radikal hareketleri ile güçlü bağlı Pc halkaları arasındaki yoğun elektronik etkileşim nedeniyle heyecan verici elektronik özellikler sergiler.



Şekil 2.10. Lutesyum sandviç kompleksi

Füzyon reaksiyonu, مناسب Lantanit Asetat tuzlarından ve ftalonitril çeşitlerinden bir sandviç komplekslerinin üretilmesine olanak sağlar [24, 25]. Ham madde H2Pc, MPc2 ve spesifik bir M2Pc3 üçlü ftalosiyenin kompleksi içermektedir [26].

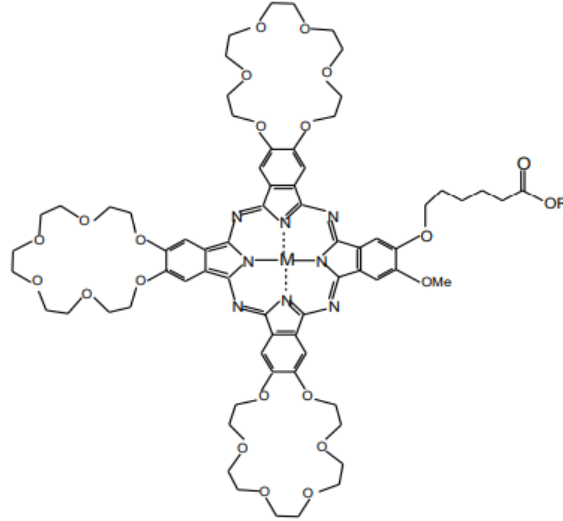
2.3.8. Asimetrik ftalosiyenler

Çeşitli ikame gruplarını içeren PC'ler, oligomerlerin ve polimerlerin imalatında ve ayrıca LB filmlerinin imalatında kullanılır. Asimetrik ftalosiyenlerin çoğu akışkan kristal özelliklere sahiptir. Asimetrik PC'ler, iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevinin karıştırılmasıyla elde edilir ancak bunları birbirlerinden ayırmak zordur.

Bu ftalosiyenler, periferik konumlarındaki süstituentlerin farklı olması nedeniyle asimetrik veya düşük simetri olarak adlandırılmaktadır. Bu asimetrik ftalosiyenlerin ve porfirazinin ilgi çekici yanı, kendi kendine bir araya gelme yeteneklerinde yatmaktadır.

Asimetrik makrohalkalar üretmek için çeşitli teknikler geliştirilmiş olmasına rağmen, ftalosiyenlerin çeşitli karışımlarının varlığı, ayrı izolasyonu ve dolayısıyla istenilen ürünün saflaştırılmasını zorlaştırıyor [27].

Asimetrik PC'leri sentezi için kullanılan önemli üç ana metot vardır. Bunun için istatistiksel karıştırma yöntemi, polimer destekli sentez tekniği ve subftalosiyenin tekniği kullanılmaktadır. Asimetrik ve simetrik olmayan Pc ikamesinin bir örneği Şekil 2.11'te gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Asimetrik sübstitüe ftalosiyenin

2.3.9. Ftalosiyaninlerin adlandırılması

PC halk sisteminin kabul edilen numaralandırılması Şekil 2.12'de gösterilmektedir. Makrosiklik sübstitüsyon için benzer üniteleri üzerinde 16 uygun yer bulunmaktadır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel alanlarda bulunurken, 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel olmayan alanlarda bulunur.

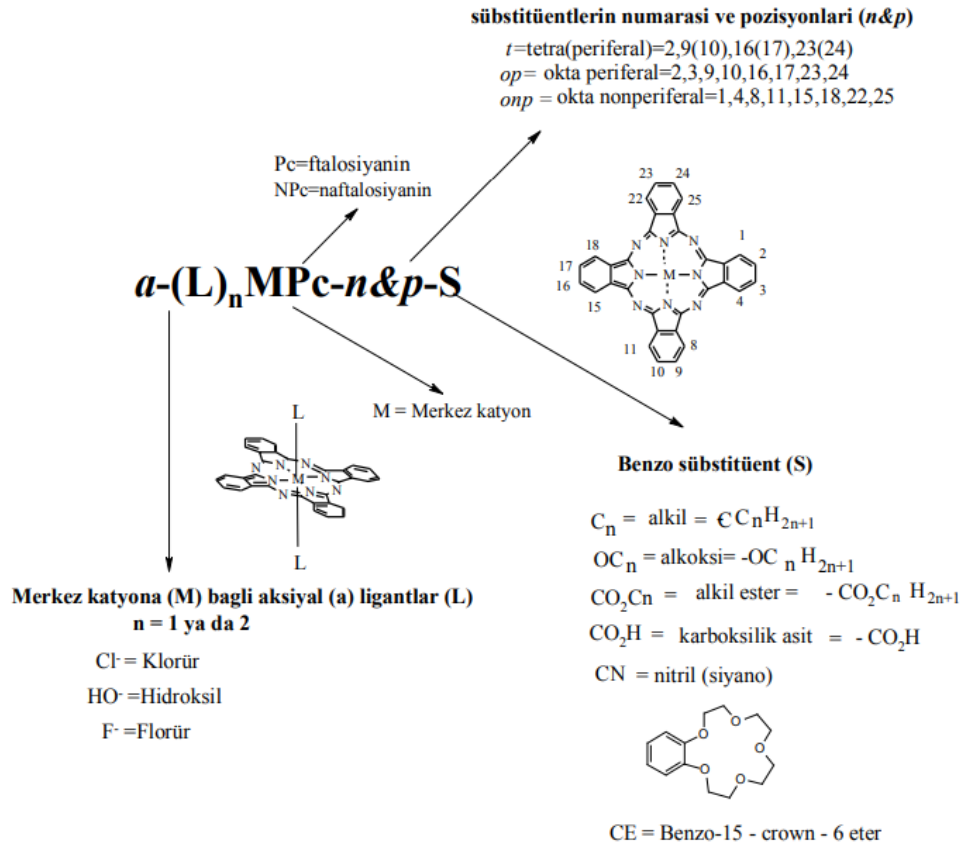
t - kısaltması, periferel olarak tetra-sübstitüe bir Pc'yi ifade eder.

Örneğin, metallsiz tetratersiyer butil PC'nin kısaltması H₂Pc-t-tb'dir. Pc kısaltma formundan sonra makrohalkaya bağlanmış sübstitüentler bulunur.

Periferel olmayan tetra-sübstitüe Pc için bir sentez yöntemi uygulanmasına rağmen, madde özellikleriyle ilgili herhangi bir bilgi yoktur. Bununla birlikte, okta (o)-sübstitüe ftalosiyaninler, hem periferel hem de periferel olmayan sübstitüentleri taşıyan önemli maddelerdir. Bu maddeler Op ve On kısaltmaları ile gösterilir.

Örneğin, 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 -oktahekzilftalosiyaninato nikel (II), NiPc-onp-C₆ olarak kısaltılır. C₆, her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil sübstitüentini gösterir (örneğin hekzil, -C₆H₁₃). Kısaltılmış yapıda, merkez metal atomuna bağlı her eksenel ligand iyondan önce gelir.

Ek olarak, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 oktadesiloksiftalosiyaninosilisyum (IV) dihidroksit, a-(HO)₂S: Pc-op-OC₁₂ olarak bilinir [28].



Şekil 2.12. Ftalosiyenlerin adlandırılması

2.4. Ftalosiyenin Özellikleri

2.4.1. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri

O-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid veya nitril türevlerinden ftalosiyenler üretilebilir. Ancak ftalosiyenin sentezi, karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse mümkün değildir. Ek olarak, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında iki bağ olması gerekir.

Ftalosiyenin molekülü oldukça gergin bir yapıya sahiptir ve dört izoindol ünitesinden oluşur.

Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi ve farklı substituentlerin periferel pozisyonlara yerleştirilmesi sonucunda birçok ftalosiyenin türü sentezlenebilir [29].

Metal içeren ftalosiyenlerde ürün verimi, metalsiz ftalosiyenlere göre daha düşüktür çünkü ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün verimini artırıyor. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri, büyük ölçüde merkez atomundan etkilenir. Kararlılık, metal iyonu çapının ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun

olmasına bağlıdır. Kararlılık, metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun olduğunda gerçekleşir. Metal atomları, 1.35 Å'lık boşluk çapından küçük veya büyük olduğunda kolayca ayrılabilir. Örneğin, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, kurşun 1.75 Å ve magnezyumun 1.18 Å'dur.

Metal içeren ftalosiyaninler genellikle elektrovalent veya kovalent olabilir. Elektrovalent ftalosiyaninler tipik olarak alkali ve toprak alkali metal ftalosiyaninlerden oluşur ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol veya hatta su ile karıştırıldığında metal iyonu molekülden ayrılır. Bu işlem sonucunda metalsiz ftalosiyanin elde edilir. [30-31]

Diğer ftalosiyaninlerden farklı olarak, lityum ftalosiyanin oda sıcaklığında alkol içinde çözünür. Diğer metal tuzları ile karıştırıldığında, lityum tuzun katyonu ile yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur. Elektrovalent ftalosiyanin kompleksleri, kovalent ftalosiyanin komplekslerinden daha az kararlıdır. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle etkileşimde bulundukları zaman yapıları değişmez. Bunun nedeni, metalik ftalosiyanin molekülleri arasındaki güçlü bağdır ve her molekül aromatik bir özellik taşır.

Ftalosiyaninlerin çoğu suda çözünmez. Periferal pozisyondaki substitue gruplar bu ürünleri suda çözünür hale getirir. Bu gruplar karbonik asit veya sulfonik asit gibi gruplardır [32]. Bu sentez yöntemi kullanılarak elde edilen ftalosiyaninlerde izomer karışımları oluşur ve izomer ayırmak oldukça zor veya mümkün değildir.

İzomer karışımından etkilenmemek için ftalosiyaninler, periferal pozisyonda herhangi bir grup içermeyen, ancak metal üzerinde aksiyal koordine olmuş gruplar içeren ve suda çözünürlük sağlar [33]. Elektrovalent ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezken, kovalent ftalosiyaninler 1-klornaftalen gibi bazı organik çözücülerde çözünür.

Kristal halindeki moleüller arası etkileşimler, ftalosiyanin molekülündeki benzen halkalarına hacimli süstitüentlerin bağlanmasıyla zayıflatılır, bu da bunların organik çözücüler (özellikle polar olmayan çözücüler) içindeki çözünürlüğünde önemli bir artışa neden olur.

Metal ftalosiyaninlerin fizikokimyasal özellikleri metal iyonunun türünden büyük ölçüde etkilenir. Oksidoredüktif veya fotokimyasal olarak uyarılmış durumdaki

makrosiklik yapı, kompleks bağlayıcı metalin doğasına bağlı olarak değişen özellikler sunar.

Ftalosiyanimler hem kimyasal hem de termal olarak stabilite gösterir, çok güçlü asit ve bazlara dayanırlar. Sadece güçlü oksitleyici reaktiflere (nitrik asit, potasyum permanganat, dikromat veya seryum tuzları) maruz kaldığında ayrışır ve oksidasyon ürünü olan ftalimide dönüşür.

Bununla birlikte, benzen halkalarına flor içeren süstitüentler (örneğin fenilsülfonil gibi elektronegatif gruplar) ve nitro, siyano, triflorometil, triflorometiltiyo gibi gruplar ekleyerek ftalosiyanimlerin oksitleyici maddelere karşı direncini artırabilirsiniz [34]. Ftalosiyanimler kolayca sülfatlanabilirler ancak nitrik asite dönüşürler. Nitratlanma yetenekleri yoktur.

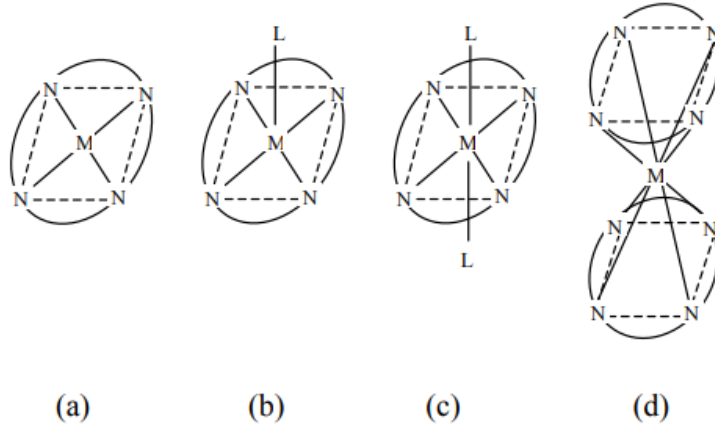
2.4.2. Ftalosiyanimlerin fiziksel özellikleri

Ftalosiyanimler, oldukça kararlı yapıları nedeniyle moleküler fiziğin önemli deneylerinde kullanılmıştır.

Robertson, metalsiz ftalosiyanimlerle yaptığı çalışmalarda ftalosiyanim molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Molekül, metalin eklenmesiyle D_{4h} simetrisindedir [35]. Bazı metal ftalosiyanimlerde kare düzlemler bulunur.

Kare düzlemsel, çeşitli moleküllerin metale eklenmesiyle beş koordinasyonlu pramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür. Moleküller, iki değerlikli geçiş metalleri aynı düzleme yerleştirir. Makro halka düzlemi, Sn²⁺ ve Pb²⁺ gibi daha büyük yarıçaplı metallere izin vermez [36].

Ftalosiyanimin kompleksleri, üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarından oluşur. Ftalosiyanimin, metalin (-2) değerini karşılarken, ortamda bulunan anyonlar geriye kalan bağları doldurur.

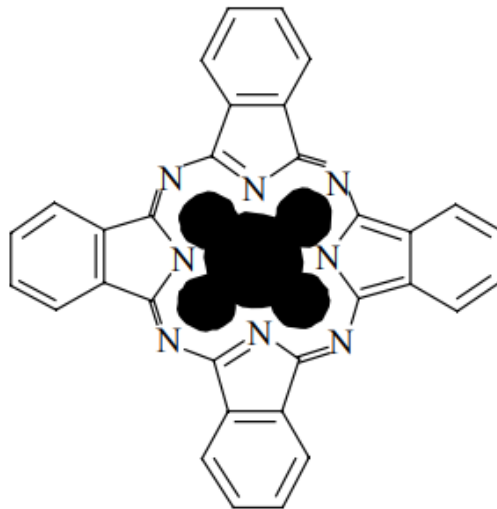


Şekil 2.13. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi

- a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu
- b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- c) Oktahedral, altı koordinasyonlu
- d) Sekiz koordinasyonlu [37]

Porfirin makrohalkası gibi ftalosiyaninler, Hückel kuralına uygun olarak $18\pi(4n+2)$ elektronu ile konjuge bir sisteme sahiptir ve 16 atomu 18π elektronik yapısıyla aromatik davranış göstermektedir[38].

Nötralite, iki proton ya da bir metal iyonu ile makrosiklik halkaya bağlanır. Makrosiklik halkadaki 18π elektron sistemi, 400 ila 700 nm arasında ultraviyole ışınları çok şiddetli bir şekilde absorbe eder [39].



Şekil 2.14. Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğu erime noktasına sahip değildir. Havada 400 ila 500 °C'ye kadar önemli ölçüde bozulmadan kalır. 900oC'den önce çoğu metal kompleksi vakumda parçalanmaz. [40]. Ftalosiyaninlerin kristalleşebilme ve süblimleşebilme özelliğinden dolayı son derece saf ürünler elde etmek mümkündür.

Ftalosiyaninler, kristal modifikasyonları, metal iyonları, çevresel ve eksenel substitüentleri değiştirilmiş ve elektron alıcısı ile katılanmışsa metalik iletkenler ve yarı iletkenler özelliklere sahiptir.

2.5. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

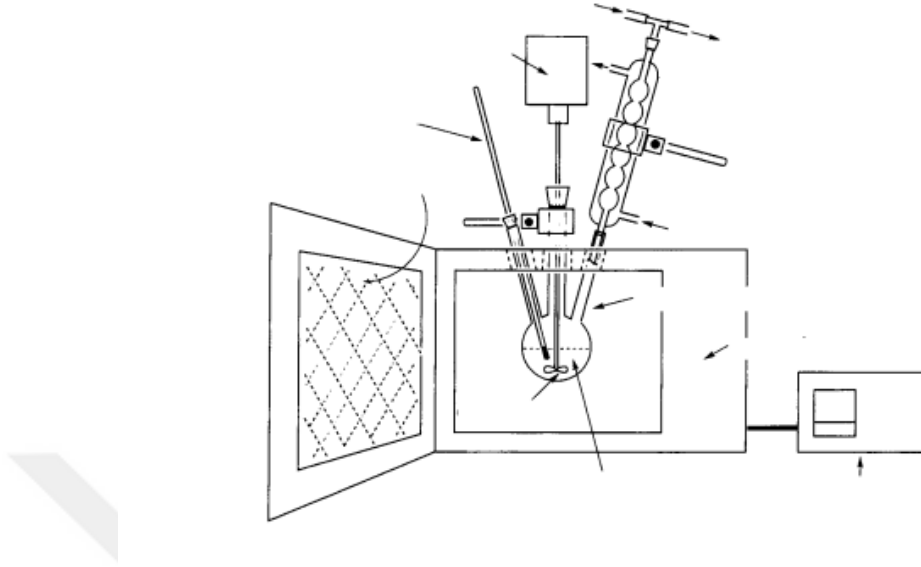
Ftalosiyaninlerin sentezi genellikle tek bir reaksiyon aşamasında gerçekleştirilir. Çoğu ftalosiyanin, ftalikanhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril veya izoindolindiimin'den oluşur [41,42]. Öncelikle kullanılan süstitüe ftalosiyaninlerin çoğunluğu süstitüe ftalonitrilden gelmektedir. Belirli durumlarda, makrosiklik yapının düşük reaksiyon kapasitesine sahip olması durumunda izoindolindiiminlerin kullanılması da mümkündür.

1,8-diazabisiklo-[5,4,0]-undek-7en (DBU) , metal ftalosiyaninlerin oluşumunu destekleyen, çözeltideki (pentanol, oktanol) ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu için güçlü bir katalizördür.

Disodyum ftalosiyanin, ftalonitrile sodyum veya lityum ile n-pentanol veya başka alkoller içerisinde 135-140 derece sıcaklıkta işlenmesiyle elde edilir[43].

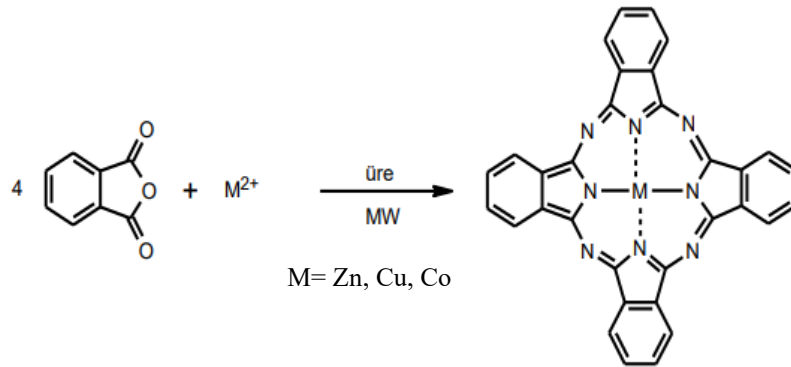
Konsantre H₂SO₄ ile elde edilen metal ftalosiyaninlerin doğrudan işlenmesi, metal içermeyen ftalosiyaninlerin metal içermeyen ftalosiyaninlere dönüştürülmesini mümkün kılmaktadır [44].

bu tür reaksiyonlar çevre dostu kimya olarak bilinen temiz kimya kategorisine girerler [46].



Şekil 2.16. Mikrodalga (MW) reaksiyonunun gematik Gösterimi

1998 yılında A.Shaabani tarafından yapılan bir çalışmada, ftalik anhidrit ve metal tuzları kuru koşullarda mikrodalga enerjisi kullanılarak reaksiyona sokuldu. Bu işlem, çözücü kullanmadan gerçekleştirildi. Bu yöntemle ftalosiyanın sentezi çok daha kısa bir sürede ve yüksek verimle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.17. Mikrodalga enerjisi ile ftalosiyanın sentezi

Bu çalışma, sübstitüe olmamış Zn, Cu ve Co ftalosiyanın türevlerinin sentezlerini geliştirmiştir [47]. 2001 yılında J. Silver ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, SiPcCl₂ 41 bileşiği, diiminoisoindolen kinolin varlığında SiCl₄ ile mikrodalga enerjisi altında etkileştirilmiştir.

Bu reaksiyon, klasik yöntemle %71 olan reaksiyon verimini %91'e çıkarır. Ek olarak, klasik yaklaşımda reaksiyon saatlerce kaynatılırken mikrodalga enerjisi kullanılarak reaksiyon beş dakikada tamamlanır [48]. Son zamanlarda oda sıcaklığında ftalosiyanin sentezini gerçekleştirmek için az sayıda araştırma yapılmıştır. 2000 yılında N. Kobayashi ve ark., sodyum metoksit kullanarak THF içerisinde 20 °C'de metalsiz ftalosiyanin sentezledi. Daha sonra, bu metalsiz ftalosiyanin içerisine Zn ve Cu tuzları eklenerek metalli ftalosiyanin türevleri sentezlendi [49].

2.7. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyaninler, keskin mavi-yeşil renkleri ve yüksek stabiliteleri ile tanınan aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır:

2.7.1. Boya ve pigmentler

1907 yılında A. Braun ve T. Cherniac tarafından mavi renkte ftalosiyaninler hazırlandı, ardından 1927 yılında bakır Pcs, naftaloftalosiyanin ve oktametil bakır ftalosiyanin bileşiği İsviçre'de tesadüfen sentezlendi, ancak PCS'nin gerçek keşfi Scottish Dyes şirketindeki araştırmalara aittir.

1933 yılında bakır ftalosiyanin ilk kez Monastral Blue ismiyle endüstriyel olarak üretilmeye başlandı. Sülfürik asitten çökeltme yoluyla α tipi parçacıklar ürettiriler, ardından ftalosiyanin pigmentlerinin parlaklığı artırıldı.

Bir sonraki adım halojenli ftalosiyaninlerin kullanımıydı, çünkü bu tür PCS'ler stabilite kaynağıydı, bu nedenle PCS'lerin daha büyük ve opak parçacıklara (β tipi) dönüşmesine izin vermedi. Kısa bir süre sonra, yüksek çözünürlüğe sahip sülfü gruplarıyla bakır ftalosiyaninlerin çeşitli türevleri elde edildi [50].

Örnek olarak, Direct Blue 86 sülfonik asit grubuna sahip bakır ftalosiyanin bir sodyum tuzudur, Direct Blue 199 ise bir amonyum tuzudur. Çözücü boyalar, bu Pc'lerin çeşitli çözücülerde yüksek çözünürlüğü nedeniyle sülfonik asit gruplarına sahip bakır ftalosiyaninlerin amin tuzları olarak adlandırılır. Solvent Blue 38 ve 48 örnekleri vardır.

Ftalojen Boya IBN, amin gruplarına sahip kobalt ftalosiyaninin bir türevidir. Ftalosiyaninlerin benzersiz renkleri, bunların birçok başka alanda kullanılmasına olanak tanır. Örneğin, mürekkep püskürtmeli yazıcılar, kalem mürekkepleri, kağıt endüstrisi ve metal ve plastik yüzeylerin renklendirilmesi.

2.7.2. Optik veri depolama

Son on yılda, bilgisayar ve müzik alanlarında yüksek yoğunluklu optik veri depolama, kompakt disklerde (CD'ler) daha fazla gelişti. Uygun fiyatlı yarı iletken diyot lazerlerde kullanıma uygun kızılötesi emici boyaların oluşturulmasına vurgu yapılmıştır [51].

Ftalosiyanimler, olağanüstü kimyasal stabiliteleri ve yarı iletken diyot lazerler için kanıtlanmış uygunlukları nedeniyle yaz çok oku (WORM) disklerinde uzun vadeli optik veri depolama için çok çekici hale geldi.

İnce bir film haline getirilen ftalosiyanimin malzemesine nokta lazer ısıtma uygulandıktan sonra bu malzeme nokta nokta süblimleştirilir. Bu şekilde oluşan delik optikler tarafından tespit edilir ve bir okuma veya yazma işlemi gerçekleştirilir [52].

2.7.3. Kimyasal sensör yapımı

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri, tek ya da çoklu kristal tabakalar içeren sensörlerde organik çözücü buharlarını ve azotoksit (NO_x) gibi gazları algırlarlar [53].

2.7.4. Katalizör

Ftalosiyanimler, özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimler, çok sayıda önemli kimyasal reaksiyon katalizleri olarak hizmet eder. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli olan porfirin içeren metalli enzimlerle sıklıkla karşılaştırılırlar. Çok sayıda reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve çözelti fazında bulunan metalli ftalosiyanim katalizörün olduğu homojen katalik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanimin katı fazda olduğu heterojen süreçler, katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça ilgi çekicidir.

Oksijenin indirgenmesi, ucuz yakıt hücreleri üretmek için kullanılan heterojen katalitik sistemlerden biridir. Lever ve ark., pahalı platin metal elektrodların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılmasını inceledi. Çok sayıda MPc, oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini katalizler, ancak hidrojenin peroksit iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine yürütülen bir çalışmada, periferik olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulundu [54].

Su için faydalı bir yakıt olan hidrojeni azaltmak için metal ftalosiyanimlerin fotohissediciler olarak kullanılması önerilir. Ftalosiyanimler çok sayıda oksidasyon

reaksiyonuna neden olur. Ftalosiyanimlerle yeterli miktarda metalin birleştirilmesi durumunda oksijen reaktivitesi oldukça yüksektir. Ham petrolde bulunan ve kırma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyoller çıkarmak için heterojen oksidatif katalizörler olarak Kristalin Demir PCS veya CoPCS kullanılır. Bu yöntem Merox işlemi olarak bilinir ve silika jelden yapılmış koloidal parçacıklar ve çözünmeyen bir polimere MPc eklenir. Zeolitteki ftalosiyanimler, metal ftalosiyanimlerin kendi kendine parçalanamaması nedeniyle oksidasyon reaksiyonlarında çok önemlidir [54]. CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde karbondioksitin önce karbon monoksit sonra da kükürt dioksit elektrokimyasal indirgenmesi,

SnPc ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak çevre için kritik olan klorlu aromatiklerin yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

2.7.5. Sıvı kristal

Sıvı kristal ftalosiyanimler tek boyutlu iletkenlik potansiyelleri (diskotik mezofaz kolonlarından iletken zincirler oluşturabilirler) nedeniyle ilgi çekmektedir.

Çok çeşitli metal iyonlarından oluşan ftalosiyanimler birleşerek kararlı kompleksler oluşturabilirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zincire sahip, metalik olsun ya da olmasın ftalosiyanim türevleri, çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özelliklerine sahiptir [55].

Düzlemsel kompleksler ftalosiyanim boşluklarına nüfuz etmeyen Pb(II) ve Sn(II) iyonlarından oluşur. Alkoksimetil ftalosiyanimato kurşun(II) komplekslerinin eklenmesi, $\text{CH}_2\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 'dir, $n = 8$ ve 12 olduğunda, oda sıcaklığında stabil kalan altıgen sütunlu bir mezofaz oluşturur.

Böylece kurşun iyonlarının varlığı ftalosiyanimlerin sıvı kristallere doğru faz geçiş sıcaklıklarını önemli ölçüde azaltmaktadır. Bileşik $n = 12$ 'nin sütunları arasındaki mesafe, X-ışını kırınım verilerinin ortaya çıkardığı gibi $31 \text{ \AA}$ 'dur.

Bu bilgi, aynı yan zinciri olan ftalosiyanim komplekslerinde gözlenen sütunlar arasındaki mesafeler oldukça uyumludur. Sn(II) kompleksleri aynı zamanda kararlı değildir. Havanın varlığında bu kompleksler doğrudan dihidroksitine (IV) dönüşür. Saf bir Sn(II) kompleksinin H₂O₂ ile reaksiyona girmesiyle bu oksitlenmiş bileşik elde edildi [56].

Dikdörtgen şeklinde bir ara faz ve sıcaklık artı yüksek bir başka faz kompozitte mevcut olup, H₂O'nun etkisi altındadır. Son olarak, bir polimerizasyon sıvı izotropu ile, kristal sıvılar için bir polimer malzemesi elde edilecektir. Çeşitli ftalosiyanin komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırıldığında, Sn(OH)₂ < Pb < 2H < Mn < Cu=Zn ve Pb < Mn < Cu < Sn(OH)₂ < Zn=2H lignelerini gözlemledik. Hiçbir şey gözlemlenmedi füzyon noktalarını dökün (kristal sıvıdan kristal sıvıya geçiş).

2.7.6. Kanserin fotodinamik tedavisinde (FDT)

Fotodinamik terapi (PDT) veya iki fotonlu PDT (TPD), ilk olarak Hermann von Tappeiner tarafından 1903 yılında topikal eozin ve ışık kullanılarak cilt tümörlerinin tedavi edilmesi yöntemiyle tanımlanmıştır. Bu yöntem için “photodynamische Wirkung” (fotodinamik etki) terimini türetmiştir [56,57]. PDT, bir ışığa duyarlılaştırıcı (fotosensitizer, PS), ışık ve oksijen olmak üzere üç bileşenin birleşik etkisiyle doku ve hücrel hasarın indüklenmesine dayanır.

Klinik bir ortamda PDT tipik olarak iki adımlı bir prosedür içerir. İlk olarak PS intravenöz veya topikal uygulama kullanılarak uygulanır. Daha sonra, hedeflenen doku belirli bir dalga boyundaki ışığa maruz bırakılır [58] , PS'nin sitotoksik türler oluşturmaya izin verilir . Bazı kısıtlamalar, porfirin ve ftalosiyaninlerin görünür dalga boyunda ışığı absorbe etmesi nedeniyle ortaya çıkar. Hastalar fototerapi uygulanırken güneş ışığından uzun süre korunmalıdır. Bu durumu ortadan kaldırmak için, vücudun yayılmasını kısıtlayan izotiyosiyanat grupları içeren yeni fotohassas maddeler geliştirilmiştir.

Bu yeni maddeler, kanser hücrelerini hedef alan uygun antikörlerin amin gruplarına bağlanarak fotohassas bir antikör oluşturur. Fotohassas antikör vücuda verildiğinde, doğrudan tümör hücrelerinde birikir ve tüm vücuda yayılmaz. Singlet oksijen, tümör bölgesine uygun dalga boyunda lazer ışığı uygulandığında kanserli hücreleri öldürür.

Bu nedenle hasta güneş ışığına maruz kalsa bile diğer sağlıklı hücrelere zarar vermez [59].

2.7.7. Diğer alanlar

İyot gibi bir elementle yeterli katkılama yapılması durumunda, metalik ftalosiyaninlerin moleküllerin birbirine paralel dizildiği kristaller oluşturmalarıyla "moleküler metaller" oluşur. Optik filtreler, görünen ışığı yakalayan ve kızılötesi (IR) ışınların geçmesini sağlayan metalik ve metalik olmayan ftalosiyaninlerden oluşur.

Ftalosiyanın moleküllerine farklı özellikler kazandırmak için makrosiklin koordinasyon alanına farklı metaller eklenebilir ve yapıya bağlanabilir: katalitik, elektrokromik, fotovoltaiik, fotoiletkenlik, ışık emilimi ve fotostimülasyon özellikleri.

Bu nedenle, mürekkepler, tekstil boyaları, Langmuir-Blodget filmleri, fotokopi makineleri ve lazer yazıcılar, kimyasal sensörler, gaz sensörleri, elektrokromik görüntüleme cihazları, optik diskler, bilgi depolama ve fotodinamik kanser tedavisi (PDT) gibi günümüzde çok sayıda uygulamada kullanılmaktadırlar. sistemler, renkli likit kristal ekran uygulamaları, yakıt hücrelerinde elektrokatalizör, güneş pilleri, fotovoltaiik hücreler, indeksi arttırmak oktan benzin, petrol ürünleri. İletken ve yarı iletken polimerler, kükürt bileşiklerini uzaklaştırmak için katalizör olarak ve kızılötesi emiciler olarak kullanılır [60,61].

2.8. Ftalosiyanınlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyanınlerin karakterizasyonu organik bileşiklerin karakterizasyonuna benzer; FTIR ve UV-Vis yöntemleri kullanılır. Görünür alandaki Q bandının konumu ikame veya metal atomunun varlığından etkilenir, bu nedenle Ftalosiyanınleri tanımlamak için bu yöntem çok önemlidir.

Çözünebilir ftalosiyanınlerin türevleri için NMR etkili bir yöntemdir, ayrıca ftalosiyanın bileşikleri çözücülerde güçlü bir agregasyon gösterdiğinden, piklerin genişlemesi görülebilir ve iyi bir spektrum elde etmek genellikle zordur. Son gelişmeler, kütle spektrometrisinin ftalosiyanınlerin karakterizasyonunda önemli bir role sahip olduğunu ve bu teknikle karakterizasyonun genellikle daha kolay olduğunu göstermektedir.

Yüksek molekül kütleli ftalosiyanınlerin karakterizasyonunda, hızlı atom bombardımanı (FAB) ve lazer desorpsiyon matris destekli/iyonizasyon (MALDI) yaygınlaşan yeni yöntemlerdir.

2.8.1. IR spektroskopisi

Ftalosiyanınlerin hem yakın hem de uzak infrared spektrumlarında gözlenen çok sayıda bant olması ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, yakın infrared spektrumlarında gözlenen tüm bantların tanımlanması zordur. Metal ve metal içermeyen ftalosiyanınlerin IR spektrumları, ftalosiyanın merkezinde 3280 cm⁻¹ hızda gözlenen NH titreşiminden dolayı farklılık göstermektedir. Metaloftalosiyanınlerin IR

spektrumları, aynı ftalosiyaninlerin α ve β formlarına göre daha düşük bir fark göstermektedir.

Ftalosiyaninlerin sülfonil sübstitüentlerinin oryantasyonu, yakın IR absorpsiyon bantlarının sübstitüe edilmemiş ve o-sübstitüe edilmiş bantlardan daha uzun dalga boylarına doğru oryantasyonu ile sonuçlanır [62].

2.8.2. UV spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin kimyasal ve elektriksel özellikleri $18-\pi$ elektron sisteminden gelir. Genel olarak, ftalosiyaninlerin UV spektrumları 650-720 nm'de keskin bir Q-bandına sahiptir. Başka bir karakteristik bant 300-400 nm'de B (SORET) bandı olarak ayırt edilir [63].

Keskin Q-bandı, $\pi-\pi^*$ 'nin bazik durumdan (HOMO) uyarılmış duruma (LUMO) geçişinin sonucudur. B (SORET) bandı ayrıca A_{2u} veya B_{2u} ile eg orbitalleri ortasındaki geçişin nedenidir. Spektrumda bulunan diğer bantlar, metal-ligand (MLCT) ve ligandmetal (LCMT) yük transferi veya dimerik komplekslerin π -sistemleri arasındaki etkileşimle ilgilidir. [64].

Molekülün simetrisi Q-bandı şeklinde etkilidir. D_{4h} simetrisine sahip metal içeren ftalosiyaninlerde yalnızca bir bant görünürken, D_{2h} simetrisine sahip metal içermeyen ftalosiyaninlerde Q bandı iki tepeye bölünmüştür. [65].

2.8.3. NMR spektrumu

Çözünür ftalosiyaninlerin sentezi, nörolojik rezonans (NMR) ölçümlerinin yapılmasına izin verdi. Metal içermeyen ftalosiyaninlerin 1H -NMR spektrumu, ftalosiyanin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS spektrumuna göre daha yüksek alan değişimi nedeniyle düzlemsel yapıdaki 18π elektronik sisteminin etkisinden kaynaklanmaktadır [66].

Ftalosiyaninlerin, π makrosiklik sistem nedeniyle H-NMR spektrumlarında büyük halka diamanyetizma sergiledikleri bilinmektedir.

Ftalosiyanin aromatik zincirinin zirveleri alçak alanlarda gözlenmektedir. Ek eksenel olarak bağlı ligandların protonları yüksek alanlara doğru kaydırılır. Protonların mesafesi ve göreceli konumu, yüksek alan değişimini etkiler.

Düzlemsel ftalosiyaninlerin H-NMR spektrumu, topaklanma nedeniyle başka konsantrasyon ve belirli sıcaklıklarda aromalı ve merkezi protonlarda kocaman bir

değişiklik göstermektedir. Aglomerasyon, 1,4 pozisyonuna uzunlamasına zincir zincirleri veya eksenel ligandlar eklenerek önlenabilir [67].

2.9. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması

Ftalosiyanin ve metaloftalosiyanin türlerinin saflaştırılması için hazırlanan çökteltilerin su ile konsantre sülfürik asit içerisinde süblimleştirilmesi veya yeniden çökeltilmesi gibi geleneksel teknikler kullanılabilir.

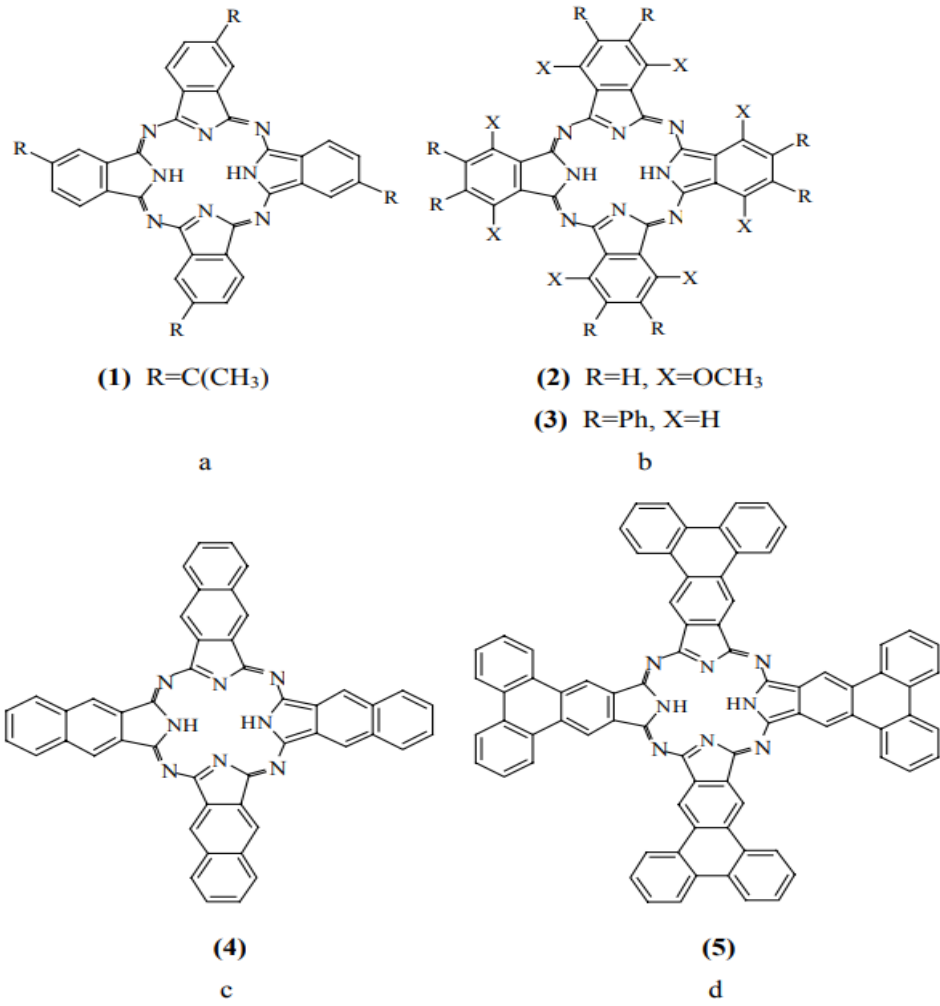
Bununla birlikte, bu teknik yüksek sıcaklıklara ve güçlü asitlere karşı çok dayanıklı olan ve süstitüe grup içeriği olmayan ftalosiyaninler amacıyla kullanıldığından yaygın olarak kullanılmamaktadır.

Ayrıca bu bileşiklerin çözünürlük zorlukları olması nedeniyle genel kristalizasyon ve kromatografi teknikleriyle saflaştırılmazlar. Ancak bazı çözünür metaloftalosiyaninler ekstraksiyon ve kristalleştirme yoluyla saflaştırılabilir [68].

Daha ziyade organik moleküller olan süstitüe ftalosiyaninlerin aşırı koşullara karşı direnci düşüktür. Geleneksel yöntemlerle saflaştırılamasa da, bu ürünler moleküldeki dipol momentini ve maddenin çözünürlüğünü artırabilir. Bu, substitüent grubunun yapısına bağlıdır.

Maddenin bozunmasına, çözünürlüğü artan ftalosiyanin analoglarının konsantre sülfat asitte çözünmesi de neden olur.

Bu nedenle süstitüe ftalosiyaninlerin konsantre sülfat asit ile çözündürülmesi ve tekrar çökeltilmesi tavsiye edilmez. Alümina kolon kromatografisi, polar organik çözücülerde çözünebilir ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında en etkili yöntemdir.



Şekil 2.18. Saflaştırılmayan bazı ftalosiyeninler

Süstitüe ftalosiyeninlerin saflaştırılmasına yönelik başlıca yöntemler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir :

- Konsantre H_2SO_4 ile süzme ve ardından süzülen maddenin soğuk suya veya buza aktarılması.
- Amino-süstitüe ftalosiyeninlerin konsantre HCl 'de çözündürülmesi ve ardından sulu bir bazla çökeltilmesi.
- Alümina üzerinde kolon kromatografisi uygulanması ve elde edilen çözeltinin buharlaştırılması veya yeniden kristalleştirilmesi.
- Silika jel üzerinde kolon kromatografisinin uygulanması; geleneksel teknikler (flaş ve vakum kromatografisi) ile birlikte çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristalleştirme yöntemlerinin kullanılması.
- Jel geçirgenlik kromatografisi.

- f) Farklı çözücülerle yıkama işlemi ile çözünmeyen ftalosiyaninlerdeki çözünebilir yabancı maddelerin uzaklaştırılması.
- g) Çözünmeyen safsızlıkların giderilmesi amacıyla süstitüe ftalosiyaninlerin çözücülerle ekstrakte edilmesi ve ardından çözücünün buharlaştırılması ya da yeniden kristallendirme.
- h) Yüceltme (purifikasyon) yaklaşımları.
- i) Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) gibi yöntemlerin kullanımı.

Saflaştırma yöntemlerinin uygulanması bazı zorlukları beraberinde getirmektedir. Örneğin, yöntem (b)'de istenmeyen amino safsızlıklar çözünme ve yeniden çökelme özelliklerine sahiptir. Yöntem (c) ve (d), çözünmüş süstitüe ftalosiyaninlerin kromatografik olarak etkin şekilde ayrılmasını sağlar. Ancak, ftalosiyaninlerin yüksek agregasyon eğilimleri nedeniyle TLC'de gözlemlenen bantlar ya da tek noktalar saf ftalosiyaninleri, süstitüe edilmemiş türleri ya da benzer yapılar içeren diğer ftalosiyaninleri temsil edebilir. Bu nedenle, yalnızca kolon kromatografisinde tek bir bandın veya TLC'de tek bir noktanın görülmesi safiyetin kesin bir göstergesi değildir. Safiyetin doğrulanmasında kütle spektroskopisi (MS) verilerinin yanı sıra diğer spektroskopik tekniklerin de kullanılması gereklidir. Jel geçirgenlik kromatografisi (yöntem e), moleküllerin boyutlarına göre ayrılmasını mümkün kılar ve bu sayede çift çekirdekli ftalosiyaninler tek çekirdekli olanlardan ayrıştırılabilir. Ancak, bazı binükleer ftalosiyaninler katlanmış konformasyonları nedeniyle ayrıştırılamaz. Bu bağlamda, silika veya alümina kolonları ile birlikte %1 çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jeli içeren kromatografi kolonları kullanılarak safsızlıklar ayıklanabilir.

Yöntem (f), bazı süstitüe ftalosiyaninlerin saflaştırılamadığı durumlarda, çözünür türlerin izole edilmesi için yıkama işlemi içerir. Ancak, bazı durumlarda bu yöntem yetersiz kalabilir. Yöntem (g) ise süstitüe ftalosiyaninlerin ekstraksiyonuna dayalıdır ve bu yöntemle hedef ftalosiyaninlerin izole edilmesi sağlanabilir. Bu durum, yöntemin kromatografik tekniklerle birlikte kullanılmasının gerekliliğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, küçük miktarlardaki ftalosiyaninlerin ayrıştırılması amacıyla preparatif TLC yöntemi de tercih edilebilir.

Genel olarak, ftalosiyaninlerin saflaştırılması, bu bileşiklerin kimyasal özelliklerinin ve uygulama potansiyellerinin artırılması açısından kritik öneme sahiptir. Kullanılan

yöntemler, bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre farklılık göstermekte olup, her yöntemin kendine özgü avantajları ve sınırlamaları bulunmaktadır. Bu nedenle, hedeflenen uygulamalara göre en uygun saflaştırma yönteminin seçilmesi büyük önem arz etmektedir.





3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Cihazlar

Infrared spektroskopisi (IR) : Perkin Elmer Spectrum 2

Ultraviyole-visible spektroskopisi (UV) : Agilent

MASS (Kütle) spektroskopisi : Voyager-DETA PRO Maldi

TOF

^1H -NMR : VARIAN Infinity Plus 300 MHz Spektrometre

^{13}C -NMR : VARIAN Infinity Plus 75 MHz Spektrometre

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

"Dimetilsülfoksit (DMSO), kloroform (CHCl_3), metanol (MeOH), diklorometan (DCM), DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undeka-7-en), n-heksan, aseton, toluen, petrol eteri, etil alkol, DMF (dimetilformamid), THF (tetrahidrofuran), potasyum karbonat, N,N-dimetilaminoetanol (DMAE), çinko(II) asetat, kobalt(II) klorür, bakır(II) klorür, 4-nitroftalonitril, K_2CO_3 , perillil alkol ve hekzan gibi kimyasal maddeler Sigma-Aldrich ve Alfa Aesar gibi kimyasal firmalardan temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır."

3.3. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.3.1. 4-Nitroftalimid sentezi

200 ml sülfirik asit ve 50 ml dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutulurak 40 g (0,272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık $10-15^\circ\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde katıldı ve karıştırıldı. 1/2 saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C 'ye yükseltildi.

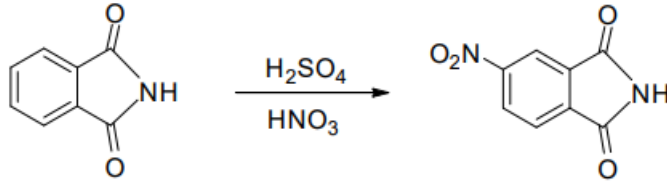
Bu arada sarı tanecikler çözüldü. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0°C 'ye soğutuldu ve yaklaşık 1 kg buzlu suya döküldü. Sarı renkte çöken 4-nitroftalimid süzülüp, asitliği gidip nötralleşene kadar saf su ile yıkandı ve yaklaşık

850-900 ml etanolden kristallendirildi. Parlak sarı renkli kristaller süzülüp, soğuk etil alkol ile yıkandı ve vakum etüvde 80-90°C’de kurutuldu.

Verim: 27,5 g (%53)

Molekülün formülü: C₈H₄N₂O₄

E.N: 195°C.



Şekil 3.1. 4-Nitroftalimid sentezi

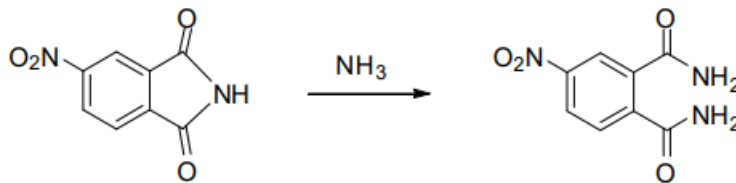
3.3.2. 4-Nitroftalamid sentezi

30 g (0,156 mol) 4-nitro ftalimid 168 ml %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluşukça renk beyazlaşır. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzülür, nötralleşinceye kadar soğuk saf su ve THF ile yıkanır.

Verim: 24 g (%73)

Molekülün formülü: C₈H₇N₃O₄

E.N: 197 C°



Şekil 3.2. 4-Nitroftalamid sentezi

3.3.3. 4-Nitroftalonitril sentezi

Üç boğumlu bir balonda, 70 mL kuru dimetilformamid (DMF) azot akışı altında 0 °C'ye soğutuldu ve iç sıcaklığın 5 °C'yi geçmemesi için 7.3 mL tiyonyl (SOCl₂) klorür eklendi.

Eklenmeden sonra, azot akışı durduruldu ve şişenin üstüne bir kalsiyum klorür (CaCl₂) tüpü eklendi. Bu arada, ortamın rengi sarı olarak gözlemlendi. Daha sonra, iç sıcaklığın 5 °C'yi geçmemesi için 10 g (0.048 mol) 4-nitroftalamid yavaşça eklendi.

Karışım, buz banyosunda 1 saat boyunca karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı ve ardından 500 g buzlu suyun üzerine döküldü.

Çökelti, su, 250 mL %5 sodyum bikarbonat çözeltisi ve tekrar su ile sırasıyla filtrelendi ve 110-120 °C'de bir vakumlu fırında kurutuldu.

Verim: 7.4 g (%90).

Molekülün formülü: C₈H₃N₃O₂

E.N: 141 °C.



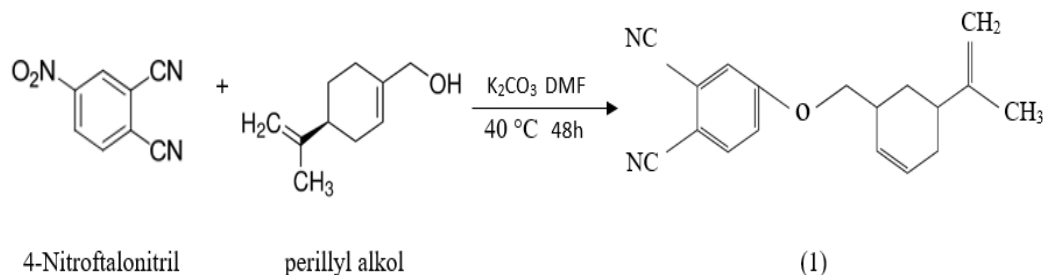
Şekil 3.3. 4-Nitroftalonitril sentezi

3.3.4. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) Ftalonitril Sentezi (1)

İki boyunlu bir balonda ilk olarak (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metanol (0,88 g, 5,78 mmol) 5 mL DMF'de N₂(g) altında çözüldü. Sıcaklık 40 °C'ye çıkarıldı ve kısa bir süre sonra ortama K₂CO₃ eklendi. Elde edilen karışım yaklaşık 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra, 10 mL DMF'de çözülmüş 4-nitroftalonitril (1,0 g, 5,78 mmol) ortama damla damla yaklaşık 30dk da eklendi. Elde edilen reaksiyon karışım yaklaşık 48 saat süreyle ettirildi. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığına karar verildikten sonra, karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Açık kahverengi renkteki reaksiyon su-buz karışımı damla damla dökülerek çöktürüldü. Elde edilen çökelek süzülerek ayrıldı. Elde edilen ürün birkaç kez su ve sıcak toluen ile yıkandı.

(S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) Ftalonitril (1) verimi : 1,04 g (%65) dir. Kimyasal Formül : C₁₈H₁₈N₂O. FT-IR(ATR), ν/cm^{-1} : 3193, 3116, 3079 (Ar-CH), 2972, 2930, 2889, 2832 (Alip-CH), 2226 (-C≡N), 1644, 1598, 1497, 1447,

1409 1317, 1257, 1087, 1029, 982, 899, 874, 840, 527. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,69 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,34 – 7,15 (m, 2H), 5,86 (m, 1H), 4,72 (d, J = 9,5 Hz, 2H), 4,49 (s, 2H), 2,52 – 1,24 (m, 10H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 162.27, 149.37, 135.41, 131.84, 127.41, 120.12, 119.92, 117.54, 116.02, 115.60, 109.29, 107.29, 73.60, 40.87, 30.61, 27.31, 26.26, 21.00. Yeni sentezlenen bileşik için kütle (1): 279.18 [M⁺].



Şekil 3.4. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi)ftalonitril Sentezi (1)

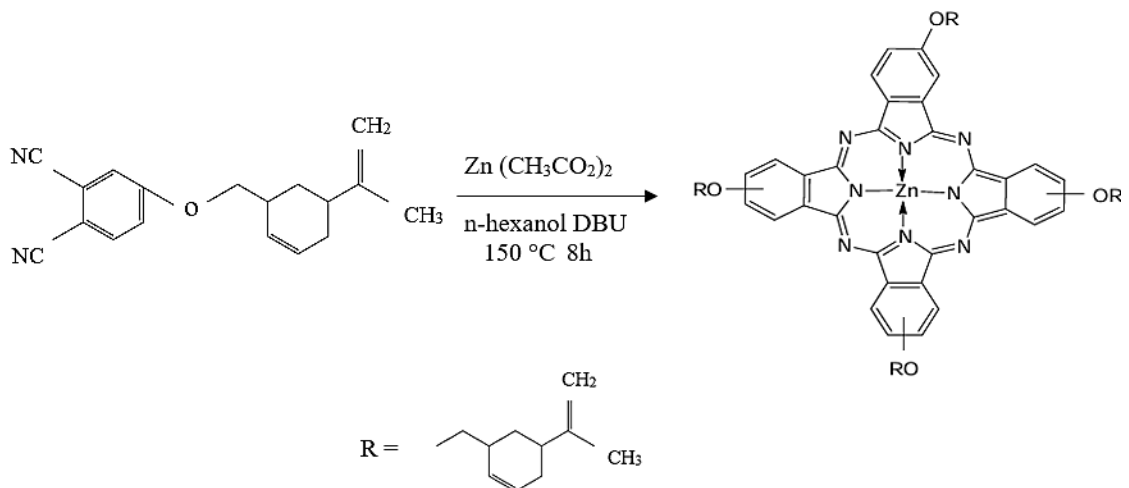
3.3.5. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) Çinko (II) Ftalosiyenin (1a)'nın Sentezi

Ligand (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi)ftalonitril (**1**) (100 mg, 0,32 mmol) [Zn(CH₃COO)₂] (0,025 g, fazla miktarda) ile 150 °C'de 8 saat boyunca cam tüpte n-hekzanol/DBU ortamında ısıtıldı. Reaksiyonun sonunda yeşil renkli ürün elde edildi. Elde edilen ftalosiyenin (ZnPc) (**1a**) önce oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra n-hekzan ile çöktürüldü. Sonrasında, EtOH ve MeOH ile birkaç kez yıkanarak saflaştırıldı. Sentezlenen ftalosiyenin için daha saf ürün silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile sağlandı (mobil faz olarak CHCl₃ kullanıldı). (ZnPc) (**1a**) CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, DMF ve DMSO gibi organik çözücülerinde oldukça iyi çözünmektedir. ZnPc Verimi: 0,028 g (%27).

Kimyasal Formül: C₇₂H₇₂N₈O₄Zn

Moleküler Ağırlık: 1178,80 g/mol.

UV-Vis (DMF) λ_{max}: 680 nm (Q-bant), 612 nm (Vib. Uydu), 341 nm (B, Soret-bant). FT-IR, ν/cm⁻¹: 3072, 3040 (Ar-CH), 2928, 2861 (Alip-CH), 1648, 1602, 1485, 1447, 1397, 1367, 1325, 1229, 1091. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO) δ 7,44 – 6,82 (m, 12H), 5,81 (m, 4H), 5,11 – 4,47 (m, 16H), 2,31 – 0,35 (m, 40H). M.S. (MALDI-TOF, matris olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit): 1179,37 [M]⁺.



Şekil 3.5. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) ftalosiyanoato çinko (II) sentezi

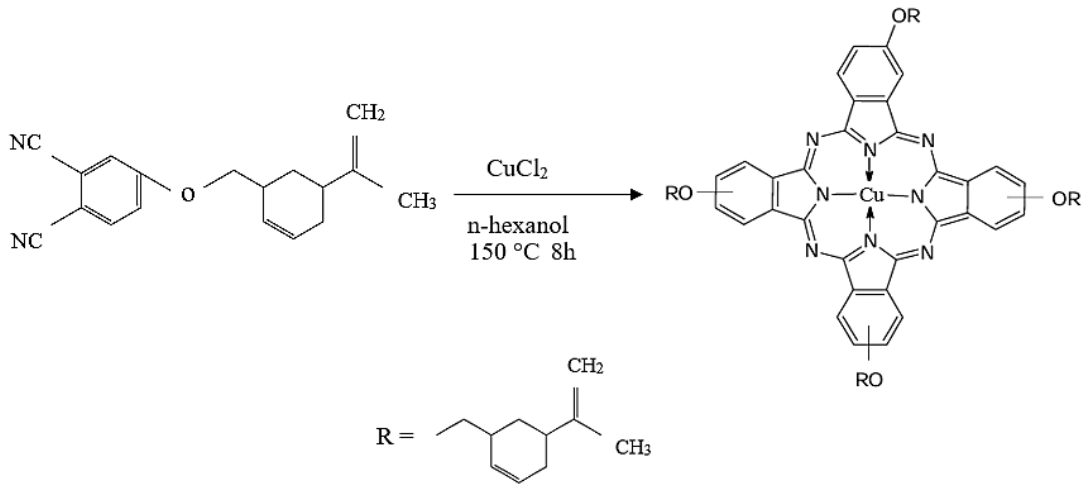
3.3.6. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) Bakır (II) Ftalosiyanın (1b)'nin Sentezi

Ligand (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi)ftalonitril (**1**) (100 mg, 0,32 mmol) [CuCl₂] (0,025 g, fazla miktarda) ile 150 °C'de 8 saat boyunca cam tüpte n-heksanol/DBU ortamında ısıtıldı. Reaksiyonun sonunda yeşil renkli ürün elde edildi. Elde edilen ftalosiyanın (CuPc) (**1b**) önce oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra n-hekzan ile çöktürüldü. Sonrasında, EtOH ve MeOH ile birkaç kez yıkanarak saflaştırıldı. Sentezlenen ftalosiyanın için daha saf ürün silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile sağlandı (mobil faz olarak CHCl₃ kullanıldı). (CuPc) (**1b**) CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, DMF ve DMSO gibi organik çözücülerinde oldukça iyi çözünmektedir. CuPc Verimi: 0,027 g (%26).

Kimyasal Formül: C₇₂H₇₂N₈O₄Cu

Moleküler Ağırlık: 1176,94 g/mol.

UV-Vis (DMF) λ_{max} : 678 nm (Q-bandı), 612 nm (Vib. Uydu), 342 nm (B, Soret-bandı). FT-IR, ν/cm^{-1} : 3198, 3074, 3038 (Ar-CH), 2925, 2859 (Alip-CH), 1648, 1607, 1483, 1442, 1370, 1324, 1231, 1205, 1089, 1051, 1000, 886, 748. M.S. (MALDI-TOF, matris olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit): 1178,89 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Şekil 3.6. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) ftalosiyano Bakır (II) sentezi

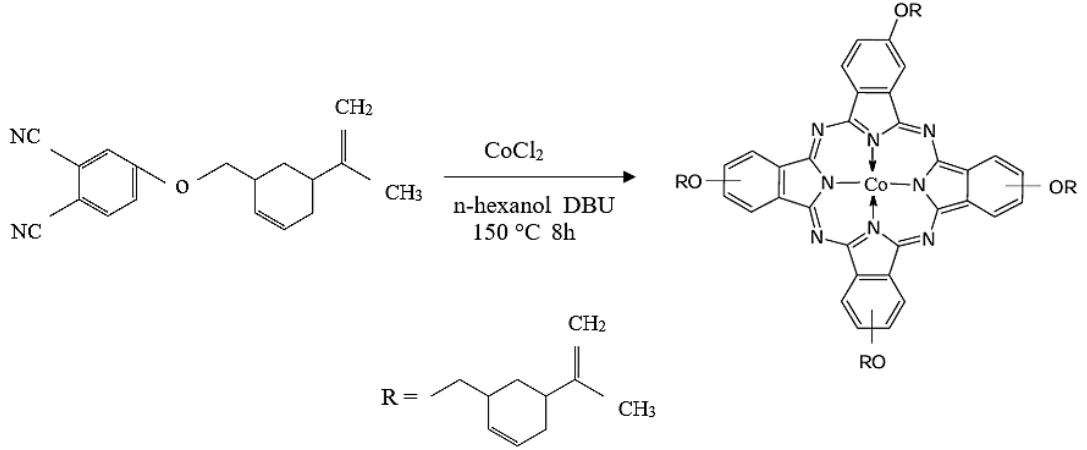
3.3.7. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il) sikloheks-1-enil)metoksi) Kobalt (II) Ftalosiyanın (1c)'nin Sentezi :

Ligand (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi)ftalonitril (**1**) (100 mg, 0,32 mmol) [CoCl₂] (0,025 g, fazla miktarda) ile 150 °C'de 8 saat boyunca cam tüpte n-heksanol/DBU ortamında ısıtıldı. Reaksiyonun sonunda yeşil renkli ürün elde edildi. Elde edilen ftalosiyanın (CoPc) (**1c**) önce oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra n-hekzan ile çöktürüldü. Sonrasında, EtOH ve MeOH ile birkaç kez yıkanarak saflaştırıldı. Sentezlenen ftalosiyanın için daha saf ürün silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile sağlandı (mobil faz olarak CHCl₃ kullanıldı). (CoPc) (**1c**) CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, DMF ve DMSO gibi organik çözücülerinde oldukça iyi çözünmektedir. CoPc Verimi: 0,026 g (%25).

Kimyasal Formül: C₇₂H₇₂N₈O₄Co

Moleküler Ağırlık: 1172,33 g/mol.

UV-Vis (DMF) λ_{max} : 668 nm (Q-band), 607 nm (Vib. Uydu), 326 nm (B, Soret-band). FT-IR, ν/cm⁻¹: 3135, 3070, 3038 (Ar-CH), 2923, 2857 (Alip-CH), 1648, 1610, 1568, 1520, 1480, 1451, 1367, 1325, 1279, 1229, 1096, 1062, 005, 882, 825, 748, 527. M.S. (MALDI-TOF, matris olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit): 1173,51 [M]⁺.



Şekil 3.7. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) ftalosiyanoato Kobalt (II) sentezi

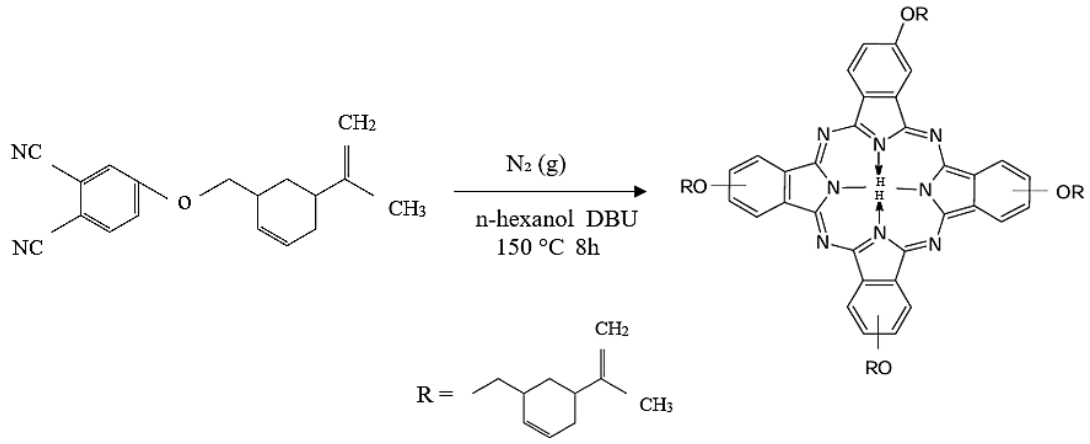
3.3.8. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) Metalsiz (2H) Ftalosiyanın (1d)'nin Sentezi :

Ligand (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi)ftalonitril (**1**) (100 mg, 0,32 mmol) metal tuzları eklenmeden, metal tuzları eklenmeden, metal içermeyen ftalosiyanın (H₂Pc) (**1d**) sentezlemek amacıyla n-heksanol/DBU ortamında, zımba ağızlı cam tüp içerisinde 150 °C'de 8 saat ısıtıldı. Elde edilen ftalosiyanın (H₂Pc) (**1c**) önce oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra n-hekzan ile çöktürüldü. Sonrasında, EtOH ve MeOH ile birkaç kez yıkanarak saflaştırıldı. Sentezlenen ftalosiyanın için daha saf ürün silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile sağlandı (mobil faz olarak CHCl₃ kullanıldı). (H₂Pc) (**1c**) CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, DMF ve DMSO gibi organik çözücülerinde oldukça iyi çözünmektedir. H₂Pc Verimi: 0,019 g (%19).

Kimyasal Formül: C₇₂H₇₄N₈O₄

Moleküler Ağırlık: 1115,41 g/mol.

UV-Vis (DMF) λ_{max} : 704 nm (QX), 668 nm (QY), 608 nm (Vib. Uydu), 317 nm (5.12) (B, Soret-bant). FT-IR, ν/cm⁻¹: 3400, 3254 (NH), 3079, 3072 (Ar-CH), 2928, 2857 (Alip-CH), 1648, 1602, 1572, 1518, 1485, 1439, 1363, 1321, 1283, 1229. 1H-NMR (300 MHz, DMSO) δ 8,22 – 7,11 (m, 12H), 5,84 (m, 4H), 5,07 – 4,42 (m, 16H), 2,47 – 0,66 (m, 40H). M.S. (MALDI-TOF, matris olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit): 1117.01 [M+H]⁺.



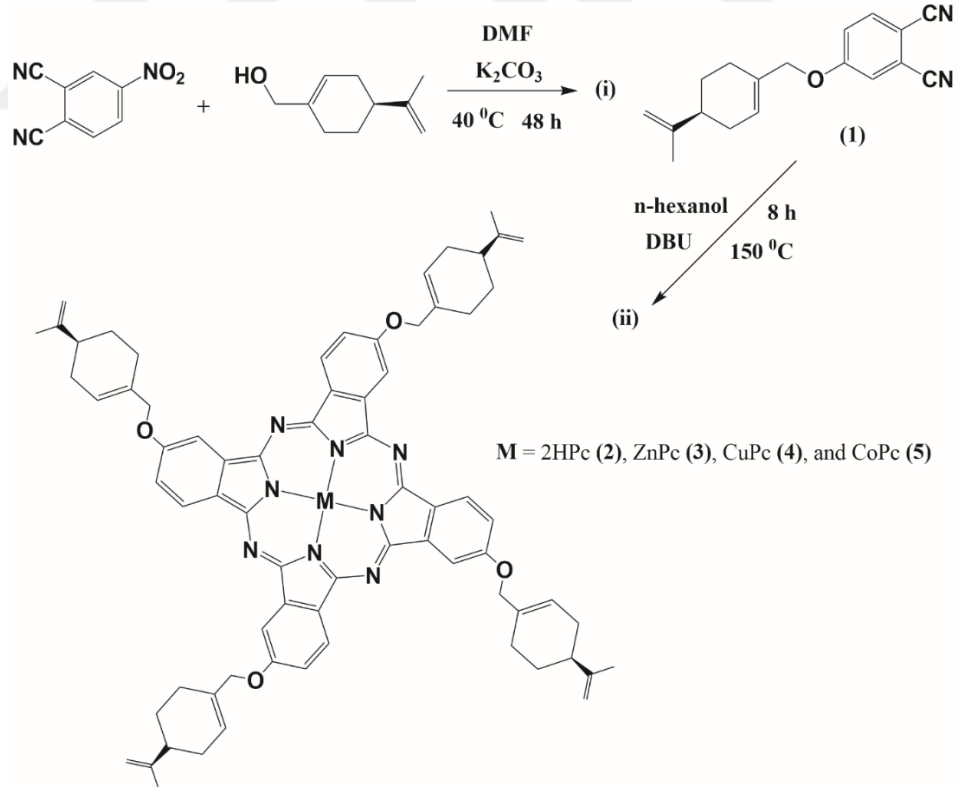
Şekil 3.8. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) ftalosiyenin sentezi

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Spektroskopik Karakterizasyon

Bu çalışmada, ilk olarak başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-nitroftalonitril hazırlanmıştır. Daha sonra, 4-nitroftalonitril ve Perilil alkol arasında DMF ortamında K_2CO_3 varlığında nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonuyla (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) ftalonitril (1) ligand molekülü olarak literatüre ilk kez kazandırılmıştır.

Daha sonra bu ligand yardımıyla onun metalsız ve metalli (Zn, Cu, Co) ftalosiyaninleri başarıyla hazırlanmıştır. Ftalosiyanın sentezinde çözücü olarak 1-hekzanol, baz olarak non-nükleofilik baz DBU ve metalli ftalosiyaninler için uygun metal tuzu $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 8 saat süreyle karıştırılarak hazırlanmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi)ftalonitril (1) bileşiğinin ve bunun metalsız (2) ile metal ftalosiyanın türevlerinin (3-5) sentez prosedürü:

- (i) DMF, K_2CO_3 , $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 48 saat

- (ii) (ii) DBU, n-heksanol, (metalsiz veya $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ya da CuCl_2 ya da CoCl_2),
150 °C, 8 saat

Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları **kütle** spektrometrisi, **FT-IR** spektrofotometrisi, **^1H -NMR** ve **^{13}C -NMR** spektrofotometresi, **UV-Vis** gibi yaygın spektroskopik yöntemler kullanılarak ile aydınlatılmıştır.

FTIR spektroskopisi ftalonitril ve ftalosiyanin bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında önemli ip uçları verdiği için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) ftalonitril (**1**)' in titreşim spektrumunda karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ piki 2226 cm^{-1} ' de Aromatik CH pikleri $3200\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, Alifatik CH pikleri $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir (Şekil 4.2).

Siklotetramerizasyon reaksiyonundan sonra hazırlanan ftalosiyaninlerde metalsiz H_2Pc için N-H gerilmesine ait pik 3254 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir (Şekil 4.3).

Metalli-ftalosiyaninlerde bu pik gözlemlenmemiştir. Bununla birlikte yine benzer şekilde, Aromatik CH pikleri $3200\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, Alifatik CH pikleri $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninler için FTIR spektrumları küçük farklar dışında oldukça benzerdir (Şekil 4.4 ZnPc için, Şekil 4.5 CuPc ve Şekil 4.6 CoPc için).

Elde edilen yeni ftalonitril türeve ve ZnPc ' nin karakterizasyonunda NMR spektroskopisi kullanılmıştır. (S)-4-((4-(prop-1-en-2-il)sikloheks-1-enil)metoksi) ftalonitril (**1**)' in **^1H -NMR** spektrumunda $7,69\text{ ppm}$ ($J = 8,5\text{ Hz}$) ve $7,34\text{--}7,15\text{ ppm}$ aralığındaki pikler aromatik protonlara aittir. $5,86\text{ ppm}$ 'de olefinik proton, $4,72\text{ ppm}$ 'de CH_2 ($J = 9,5\text{ Hz}$) ve $4,49\text{ ppm}$ 'de CH_2 'ye ait pikler kaydedilmiştir. Alifatik CH_2 ve CH_3 protonlarına ait pikler $2,52\text{--}1,24\text{ ppm}$ aralığında multipletler olarak gözlenmiştir (Şekil 4.7).

Dotere kloformda alınan **^{13}C -NMR** spektrumunda kaydedilen $162.27, 149.37, 135.41, 131.84, 127.41, 120.12, 119.92, 117.54, 116.02, 115.60, 109.29, 107.29, 73.60, 40.87, 30.61, 27.31, 26.26, 21.00\text{ ppm}$ deki pikler beklenen yapıyı doğrulamıştır (Şekil 4.8).

CuPc ve CoPc için merkezinde bulunan Cu^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının paramanyetik doğalarından dolayı NMR spektrumları alınamamıştır. H_2Pc ve ZnPc için alınan **^1H -NMR** spektrumlarında aromatik protonlar yüksek derişimdeki $\pi\text{--}\pi$ etkileşimlerinden dolayı yayvan pikler olarak kaydedilebilmiştir.

Bir diğerkarakterizasyon yöntemi **kütle** spektrofotometresidir. Ligand ve onun ftalosiyaninlerinin kütle spektrumlarında moleküler iyon pikleri başarıyla elde edilmiştir.

Ligand için $[M]^+$ piki 279,18 de kaydedilmiştir. (Şekil 4.9). Elde edilen bu pik yapıyı doğrulamaktadır. Ftalosiyaninlerin kütle spektrumları 2,5 dihidroksi benzoik asit matrisi varlığında MALDI-TOF ölçümleri ile elde edilmiştir. H_2Pc için 1117,07 de $[M+H]^+$ (Şekil 4.10), $ZnPc$ için 1179,37 de $[M]^+$ (Şekil 4.11), $CuPc$ için 1178,89 de $[M+H]^+$ (Şekil 4.12) ve $CoPc$ için 1173,51 de $[M]^+$ (Şekil 4.13) de ortaya çıkan moleküler iyon pikleri yeni sentezlenen ftalosiyaninlerin yapılarını doğrulamaktadır.

4.2. Yeni Sentezlenen Metalsiz ve Metalli Ftalosiyaninlerin Elektronik Spektrumları

Ftalosiyaninler için bir diğerkarakterizasyon yöntemi UV-Vis ölçümleridir. Ftalosiyaninlerin elektronik spektrumları, $\pi-\pi^*$ ve derin $\pi-\pi^*$ geçişleriyle ilişkili iki karakteristik pike sahiptir. Bunlar, yaklaşık 300-400 nm'de yakın UV bölgesinde gözlemlenen B (soret) bantları ve 600-700 nm'de Görünür bölgedeki Q bantlarıdır. Q-bandı ftalosiyaninlerin simetrisi hakkında önemli ipuçları sağlaması bakımından ayrı bir öneme sahiptir. Molekül D_{2h} simetrisine sahip olduğunda, Q-bandları iki bant (Q_x ve Q_y) olarak kaydedilirken, D_{4h} simetrisine sahip olduğunda tek bir tepe noktası olarak görülmektedir. Metalsiz ftalosiyaninlerde gözlemlenen Q bandı bölgesindeki çift tepe noktaları, ftalosiyanin yapısının D_{2h} simetrisinin doğal bir sonucudur (Şekil 4.14) , yeni sentezlenen metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin DMF'de oda sıcaklığında kaydedilen elektronik absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Bu ppektrum incelendiğinde hem metalsiz hem de metalli ftalosiyaninlerin beklenen pikleri ortaya çıkmıştır. Metalsiz ftalosiyanin H_2Pc için, 704 ve 668 nm'de kaydedilen ikiye yarılmış Q bandı (D_{2h} simetrisi), yapısının metalsiz olduğunu ve ayrıca monomerik türlerin DMF çözücü ortamında varlığını göstermektedir. Metalli ftalosiyaninler için beklendilidiği gibi tekli Q bandları (D_{4h} simetrisi) elde edilmiştir. DMF ortamında $ZnPc$ için Q bandı 680 nm'de, $CuPc$ için 678 nm'de ve $CoPc$ için 668 nm'de kaydedilmiştir. Bir diğerkarakteristik band olan Soret bantları sırasıyla 341, 342 ve 326 nm'de kaydedilmiş olup beklenen yapı ile uyumludur.

Bu sonuç, D4h simetrisine sahip çevresel-ikameli Pc metal komplekslerinin tipik bir örneğidir. ZnPc (3), CuPc (4) ve CoPc (5) metaloftalosiyeninler, UV/Vis bölgesinde tipik bir spektral desenle kaydedildi.

4.3. Agregasyon Çalışmaları

Ftalosiyeninler sahip oldukları konjuge pi elektron sistemlerinden dolayı self-agregasyon eğilimine sahiptirler. Ftalosiyeninlerde yaygın olarak iki tip agregasyon görülmektedir. Bunla H-tipi (baş-baş) ve J tipi (baş-kuyruk) olarak adlandırılmaktadır. Agregasyon sonucunda Q-bandları mavi ya da kırmızıya kaydığından dolayı UV-Vis spektroskopisi oldukça yararlı bilgiler sağlamaktadır. Uzun zamandır, ftalosiyeninlerin self-agregasyon eğilimleri onların fotofiziksel/fotokimyasal özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu kabul edilmiştir. Ancak son yıllarda kontrollü ve özgül yapıya sahip agrega türlerinin oluşumu, ftalosiyeninlerin fotofiziksel özelliklerini değiştirmenin yeni bir yöntemi olarak kabul edilmeye başlanmıştır. Bu nedenle ftalosiyeninlerin çözelti ortamında self-agregasyon davranışlarının belirlenmesi önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu bağlamda, periferik pozisyonlarında Perilil alkol grupları içeren yeni ftalosiyenin türevlerinin agregasyon davranışları incelenmiştir.

Konsantrasyon, ftalosiyeninlerin self-agregasyon oluşumuna katkıda bulunan önemli bir parametredir. Bu nedenle öncelikle farklı konsantrasyonlarda hazırlanan ftalosiyeninlerin UV-Vis ölçümleri yapılmıştır. (Şekil 4.15) H₂Pc, ZnPc, CuPc ve CoPc' nin 1,0 µM ile 12 µM arasında hazırlanan çözeltilerinin UV-vis spektrumlarını göstermektedir. (Şekil 4.15) incelendiğinde, Q bandının şiddeti konsantrasyonla doğru orantılı olarak artmış ve agregasyon nedeniyle yeni bir bant oluşumu gözlemlenmemiştir. Tüm ftalosiyeninler 1,0 µM ile 12 µM derişim aralığında Lambert-Beer yasasına uymaktadır. Tüm metallsiz ve metalli ftalosiyeninler için R² değerleri 0,99 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.15 inset). Elde edilen sonuçlara göre, perilil alkol grupları ile substitue ftalosiyeninler 1,0 µM ile 12 µM derişim aralığında monomer türler olarak bulunurlar.

4.4. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin Değerlendirilmesi

4.4.1. Floresans kuantum verimi (Φ_F)

Ftalosiyaninler fotosensitizör olma potansiyeline sahip olduklarından, foton emisyonları yaygın olarak incelenmektedir. Bu amaçla, Φ_F değeri genellikle hesaplanır.

$$\Phi_F = \Phi_F (\text{Std}) \frac{F_{\text{AStd}} \cdot n^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot n_{\text{Std}}^2}$$

Ftalosiyaninlerin Φ_F değeri, çözücü, agregasyon, halkada yer alan merkezi atom vb. gibi parametrelerden etkilenir. Bu çalışma kapsamında hazırlanan H2Pc ve ZnPc'nin floresan özellikleri, oda sıcaklığında DMF'de incelenmiştir. ZnPc'nin Φ_F değeri, H2Pc'ninkinden daha yüksekti.

H2Pc ve ZnPc'nin absorbans, eksitasyon ve emisyon spektrumları Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.16 incelendiğinde, emisyon ve uyarılma spektrumları ayna görüntüleridir. Ayrıca, uyarılma ve absorbans spektrumlarındaki Q bantları neredeyse aynı noktada kaydedilmiştir. Bu, uyarılmanın H2Pc ve ZnPc için nükleer konfigürasyonu etkilemediğini göstermektedir. DMF ortamında H2Pc için $\Phi_F=0.11$ ve ZnPc için $\Phi_F=0.18$ hesaplandı.

Stokes kayması ($\Delta\lambda_{\text{Stk}}$), emilim ve emisyon maksimumlarının gözlemlendiği dalga boyları arasındaki fark bulundu. Stokes kayması teknolojik uygulamalar için büyük öneme sahiptir. Örneğin, önemli bir Stokes kayması ($\Delta\lambda>30\text{nm}$) olan kromoforlar, insan kanser hücrelerinde belirteç olarak kullanılacak sensörler ve biyolojik problemler oluşturmak için yararlıdır.

H2Pc'nin $\Delta\lambda_{\text{Stk}}$ değeri 11 nm'dir. Bu değer beklenen değerle tutarlıdır.

Şaşırtıcı bir şekilde, bu çalışmada ilk kez hazırlanan ZnPc için $\Delta\lambda_{\text{Stk}}$ değeri 39 nm'dir. Bu değer nispeten yüksektir. Bu değer, ftalosiyanin molekülleri tarafından yayılan radyasyonun daha yüksek bir öz emilimini gösterir.

4.4.2. Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ)

Singlet oksijen, reaktif oksijen türlerinden biri olarak kabul edilir. Yeterli singlet oksijenin varlığı sitotoksositeye neden olur. Ftalosiyaninler, fotosensitizörler olarak yüksek singlet oksijen üretim potansiyeline sahip moleküllerdir. Singlet oksijen üretim potansiyeli, singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ) hesaplanarak da belirlenebilir.

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{Std} \frac{R \cdot I_{abs}^{Std}}{R^{Std} \cdot I_{abs}}$$

Bu çalışmada, singlet oksijenin kimyasal söndürücüsü olan 1,3-difenilizobenzofuran (DPBF) kullanılarak oda sıcaklığında çözelti ortamında H2Pc ve ZnPc için Φ_{Δ} araştırıldı. Bu amaçla bir Pc+DPBF çözeltisi hazırlandı ve her 5 saniyede bir ışınlamadan sonra, UVIS spektrumunda DPBF'ye ait 416 nm'deki tepe noktasının azaldığı gözlemlendi. Referans olarak ikame edilmemiş ZnPc kullanıldı.

DPBF varlığında H2Pc ve ZnPc'nin fotolizi sırasında kaydedilen UV-Vis spektrumu Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Şekil 4.17, fotoliz sırasında Q bandının yoğunluğunda herhangi bir azalma veya değişiklik olmadığını göstermektedir. Bu, H2Pc ve ZnPc'nin fotoliz sırasında ayrışmadan ortamda kaldığını göstermektedir. DMF ortamında H2Pc ve ZnPc için Φ_{Δ} değerleri sırasıyla 0,45 ve 0,75'tir. ZnPc için bulunan değer H2Pc ile karşılaştırıldığında nispeten yüksektir.

Öte yandan, ZnPc değeri ikame edilmemiş ZnPc ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde artmıştır. Bu sonuçlar, periferik pozisyonu onlarda perilik alkol gruplarının ikame edilmesinin, yeni sentezlenen ftalosiyenin fotosensitizör olarak kullanılabilirliğini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir.

Tablo 4.1. Yeni sentezlenen metallsiz ve metalofthalosiyenlere ait spektral veriler

Bileşik	Q bandı λ_{max} (nm)	Uyarım λ_{ex} , (nm)	Emisyon λ_{em} , (nm)	Stokes kayması Δ_{stokes} (nm)	Kuantum verimi (Φ_{Δ})
H ₂ Pc	668 and 704	668 and 706	717	11	0.45
ZnPc	680	680	719	39	0.75
CuPc	678	-	-	-	-
CoPc	668	-	-	-	-

4.5. Genel Sonuç

Bu tez çalışmasında, periferik konumlarda süstitüe edilmiş metallsiz ve metalli (Zn, Cu, Co) ftalosiyenin türevleri başarıyla sentezlenmiş; yapıları FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektrometrisi gibi ileri spektroskopik tekniklerle detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir.

Elde edilen veriler, sübstitüentlerin ftalosiyanin türevlerinin çözünürlük, agregasyon davranışı ve optik özellikleri üzerinde belirgin etkiler yarattığını göstermektedir. Özellikle Zn(II) ftalosiyanin türevinin yüksek singlet oksijen verimi göstermesi, bu bileşiğin fotodinamik terapi gibi biyomedikal uygulamalarda potansiyel bir aday olduğunu ortaya koymaktadır.

Genel değerlendirme olarak, bu çalışma ftalosiyanin kimyasına önemli katkılar sunmakta; aynı zamanda bu bileşiklerin sensör, katalizör ve optoelektronik gibi ileri teknolojik alanlarda fonksiyonel malzeme olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.





KAYNAKLAR

- [1] Yang Y.C., Ward J.R. Ve Seiders R.P. 1985. Dimerization of cobalt (II) tetrasulfonated phthalocyanine in water and aqueous alcoholic solutions, *Inorganic Chemistry*, 24, 1765-1769
- [2] Linstead, R.P., 1934. Phthalocyanines, *J.Chem.Soc.*, pp. 1016-1031.
- [3] Selçukoğlu, M., 2005. Florlu Gruplar Geçeren Fatalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi Ğ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ğstanbul.
- [4] Robertson, J. M. (1936). An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society*, 1195-29.
- [5] Ceyhan, T., (1997), “Substitüe Yeni Ni (II) Ve Zn(II) Ftalosiyeninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-63.
- [6] Iwatsu, F.; Kobayashi, T.; Uyeda, N. (1980). “Solvent Effect On Crystal Growth and Transformation of Zinc Phthalocyanine.”, *J. Phys. Chem.*, 84, 3223 – 3230.
- [7] Barrett, P. A.; Dent, C. E.; Linstead, R. P. (1936). “A General Investigation of Metallic Derivatives.”, *J. Chem. Soc.* 1719-1736.
- [8] HANACK, M., RENZ, G., STRÖHLE J., SCHMID, S., Synthesis and characterization of substituted (1,2-Naphthalocyaninato) iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, 1991; 56:3501-3509.
- [9] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P. (1989). Phthalocyanines Properties and Application, *VCH*, 3(1): 139 - 289.
- [10] KOBAYASHI, N., LEVER, A.B.P., Cation or solvent induced super molecular phthalocyanine formation: crown ethers substituted phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987; 109:7433-7441.
- [11] McKeown N., 2003. The Synthesis of Symmetrical Phtalocyanines, University of Manchester, 63.
- [12] Leznoff C.C. ve Hall T.W., 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Lett.*, 23: 3023.
- [13] McKeown N.B., Chambrier I. ve Cook M.J., 1990. Synthesis and characterisation of some 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octa-alkyl-and 1, 4, 8, 11, 15, 18-hexa-alkyl-22, 25-bis (carboxypropyl) phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1169.
- [14] Yua Kokshorov, A.I. Sherle, A.N. Tikhonov, 2005. Thermo-induced changes in EPR spectra of metal-free oligo- and polyphthalocyanines, *Synth. Met.* 149, 19.

- [15] D. Wöhrle, 2001. Phthalocyanines in macromolecular phases-methods of synthesis and properties of the materials, *Macromol. Rapid Commun.* 22, 68.7
- [16] D. Wöhrle, U. Marose, R. Knoop, 1985. Polymeric Phthalocyanines and their Precursors. 8. Synthesis and Analytical Characterization of Polymers from 1,2,4,5-Benzenetetracarbonitrile, *Makromol. Chem.*, 186, 2209.
- [17] A. Bilgin, A. Mendi, U. Yıldız, 2006. Novel phthalocyanine polymers with very flexible pentathiatetraethylene units, *Polymer* 47, 8462.
- [18] J. Simon, J.J. Andre, J.M. Lehn, C.W. Rees (Eds.), 1985. *Molecular Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, p. 136.
- [19] Wöhrle, D., Benders, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T.B., 2000. Synthesis of Structually Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 491-497.
- [20] ZYSKOWSKI, C.D., KENNEDY, V.O., Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine. *J. Pprphyrins Phthalocyanines*. 2000; 4:707-712.
- [21] ROSENTHAL 1. Phthalocyanine as photodynamie sensitizers *Photochem. Photobiol.*, 1991, 53, 859-870
- [22] Hanack M., Meng D., Beck A., Sommerauer M. ve Subramanian L.R. 1993. Separation of Structural Isomers of Tetra-tert butylphthalocyaninatonicel (II), *J.Chem. Soc. Chem. Commun.*, 58.
- [23] Jasat, A., Dolphin, D., (1997). ‘Expanded Porphyrins and Their Heterologs’, *Chemical Reviews*, 97(6): 2267–2340.
- [24] Ahsen V., Gürek A.G., Lüneau D. ve Pecaut J. 2001. *Inorganic Chemistry*, 40:18: 4793.
- [25] de Cian A., Moussavi M., Fischer J., Weiss R. 1985. *Inorganic Chemistry*, 24:3162.
- [26] Selçukoğlu, M., 2005. Florlu Gruplar Geçeren Fatalosiyaninler, Yüksek Lisans Tezi G.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [27] Sastre, A., del Rey, B. and Torres, T., 1996. *J. Org. Chem.*, 61, 8591.
- [28] Leznoff C.C ve Hall T.W. 1982. *Tetrahedron Letters*, 23: 3023.
- [29] Bekaroğlu, Ö.: “Phthalocyanines Containing Macrocycles, Rewiev”, *Appl. Organometllic Chem.*, 10, (1996), 605-622.
- [30] Snow, A.W.; Barger, W.R: “Phthalocyanine Films in Chemical Sensör”, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, Vol. 1, ch. 5, (1989), 341-390.
- [31] Rosenthal, J.; Ben-Hur, E.: “Phthalocyanine in Photobiology”, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, Vol. 1, ch. 6, (1989), 397-420
- [32] Darwent, J.R.; Douglas, P.; Harriman, A.; Porter, G.; Richoux, M.C.: “Metal Phthalocyanines and Porphrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrojen”, *Coord. Chem. Rev.*, 44, (1982), 83-126.

- [33] Charlesworth, P.; Trusscott, T.G.; Brooks, R.C.; Wilson, B.C.: "The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanines", J. of Photochem and Photobiol, 3, (1994), 277.
- [34] Wohrle, D.; Meyer, G.; Wahl, B. : "Mocromol. Chem.", 181, (1980), 2177.
- [35] Stillman, M.J.; Nyokong, T., : "Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion", Phthalocyanines Properties and Applications, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, 3, (1989), 139-289.
- [36] Iyechika, Y.; Yaklishi, K.; Ikemeto, I. And Kuroda, H., : "Structure of Lead Phthalocyanine", Acta Cryst., B38, (1982), 766-770.
- [37] Dabak, S. : "Yarı Simetrik Ftalosiyanın ve Komplekslerinin Sentezi", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1996), 5-40.
- [38] McKeown, N.B. : "Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function", Cambridge University Press, Cambridge, (1998).
- [39] Garcia, J.; Gonzales, A.; Torres, T. : "Phthalocyanines and Related Compounds: Subunits for the Preparation of Molecular Materials", J. of Chemistry, 22, (1998), 23- 31 .
- [40] Lawton, E.A.: "Thermal Stability of Copper Phthalocyanine", J.Phys.Chem, 62, (1958), 384.
- [41] Hanack, M, Heckmann, H. Polley, R. 1997. in Methoden der Organischen Chemie (Houben– Weyl), vol. E9d; 4th Ed.; Thieme Verlag Stuttgart.
- [42] Leznoff, C. C., Lever A. B. P. 1989. in Phthalocyanines, Properties and Applications, VCH, New York, 1,1.
- [43] Calvete, M. 2004. Binuclear Phthalocyanines: Synthesis, Characterisation and Optical Limiting Properties, Emmerhard Karls University, Tübingen.
- [44] Dulog, L. ve Gittinger, A. 1993. Macromolekulara Chemie, Macromolecular Chemist An Physics, 194: 394.
- [45] Wöhrle, D., Meyer, G. ve Wahl, B. 1985. Macromolekulare Chemie Macromolecular Chemistan Physics, 181:2127.
- [46] Kingston H.M., Skip, Haswell, S.J., 1997. Microwave-Enhanced Chemistry, American Chemical Society, Washinton, DC.
- [47] Durmuş, M., 2004. Yeni tip non-periferale alkoksi süstitüe ftalosiyanın türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Doktora Tezi, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
- [48] Davies, D.A., Schnick, C., Silver, J., Sosa-Sanchez, J.L. and Riby, P.G., 2001. A High Yield, Microwave Heated, Method For the Preparation of [(Phthalocyaninato)Bis(Chloro)Silicon(IV)], J. Porph. Phthaloc., 5, 376-380. 110.
- [49] Nemykin V.N., Kobayashi, N., Mystsyk V.M. ve Volkov S.V., 2000. Chem. Lett., 546.
- [50] Moser, F.H., and Thomas, A.L., 1983. The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol II, Boca Raton: Florida.

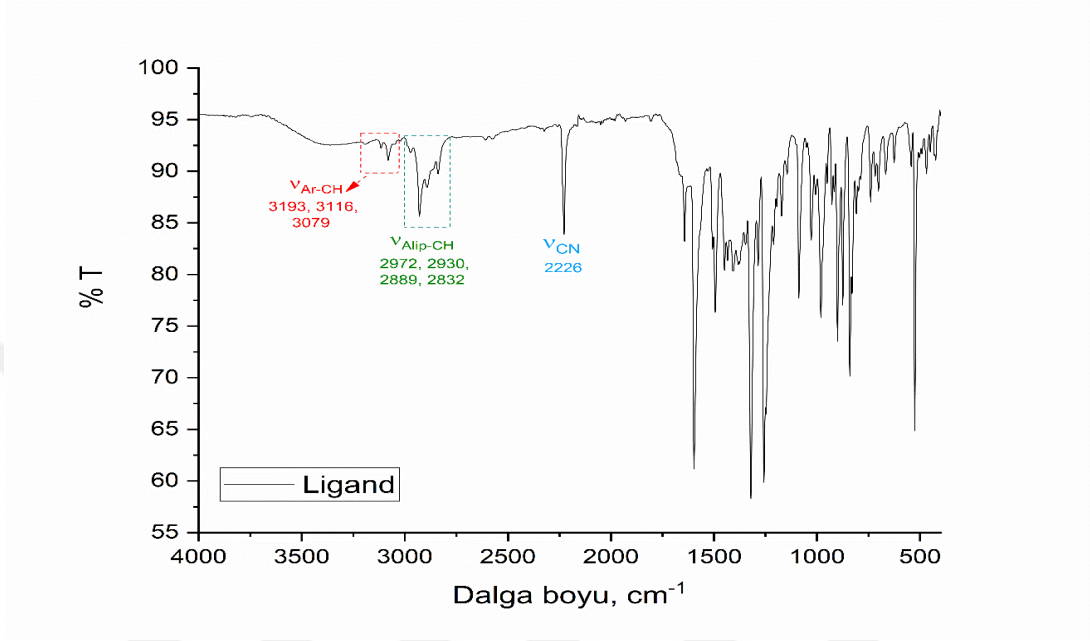
- [51] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, 27, 1287-1291.
- [52] Emmelius, M., Pavlowski, G., Vollmann, H.W., 1989. Materials for Optical-Data Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 28, 1445-1471.
- [53] Zhou, Z., Jasse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. and Bekaroğlu, Ö., 1996. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.*, 10, 557.
- [54] Thomas, A.L., 1990., *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida.
- [55] Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D. and Weber, P., 1982. Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, 104(19), 5245-5247.
- [56] Durmuş, M., 2004. Yeni tip non-periferal alkoksi süstitüe ftalosiyanin türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Doktora Tezi, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
- [57] Bonnett, R. *Chem. Soc. Rev.* 1995, 24, 19.
- [58] Dolmans, D. E. J. G. J; Fukumura, D; Jain, R. K. *Nat. Rev. Cancer.* 2003, 3, 380.
- [59] Philips, D., 1997. In *Progress in Reaction Kinetics*, 22, 175.
- [60] Kadish KM, Smith KM, Guillard R. *The Porphyrin Handbook: Applications of Phthalocyanines*. Volume 19, California, USA, Academic Press, Elsevier, 2003.
- [61] Jiang J. *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*. Series Editor: Mingos DMP. *Structure and Bonding (Book 135)*, Heidelberg, Berlin, Germany, Springer Verlag, 2010.
- [62] Merey, S.; Bekaroglu, Ö. 1999. Synthesis and Characterization of novel phthalocyanines with for tridentate NNS substituents and four chloro groups, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1 – 8.
- [63] Stillman, M.J., Nyokong, T. (1989) in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, eds. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, VCH Publishers, New York, Vol.1.
- [64] Huang, T. H., Rieckhoff, K. E., Voigt, E. M. (1982). Shpolskii effect and vibronic spectra of the phthalocyanines, *Journal of Chemical Physics*, 77, 7, 3424-3441.
- [65] Orti, E., Bredas, J. L., Clarisse, C. (1990). Electronic-structure of phthalocyanines - theoretical investigation of the optical-properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, *Journal of Chemical Physics*, 92, 2, 1228-1235.
- [66] Gürek, A.G.: “Tetratiya-Makrohalkaları içeren yeni tip Ftalosiyaninler”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1996), 33-37.

- [67] Herrmann, G.F.; Shortt, F.; Sturdy, L.A.; Thornton, S.R.; Willams, A.L: "Methods of Organic Chemistry", Vol. E 9 d, New York, (1998), 717-833.
- [68] Barret, P.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P., 1936. Phthalocyanines Part VII., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of The Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., 1719-1736.

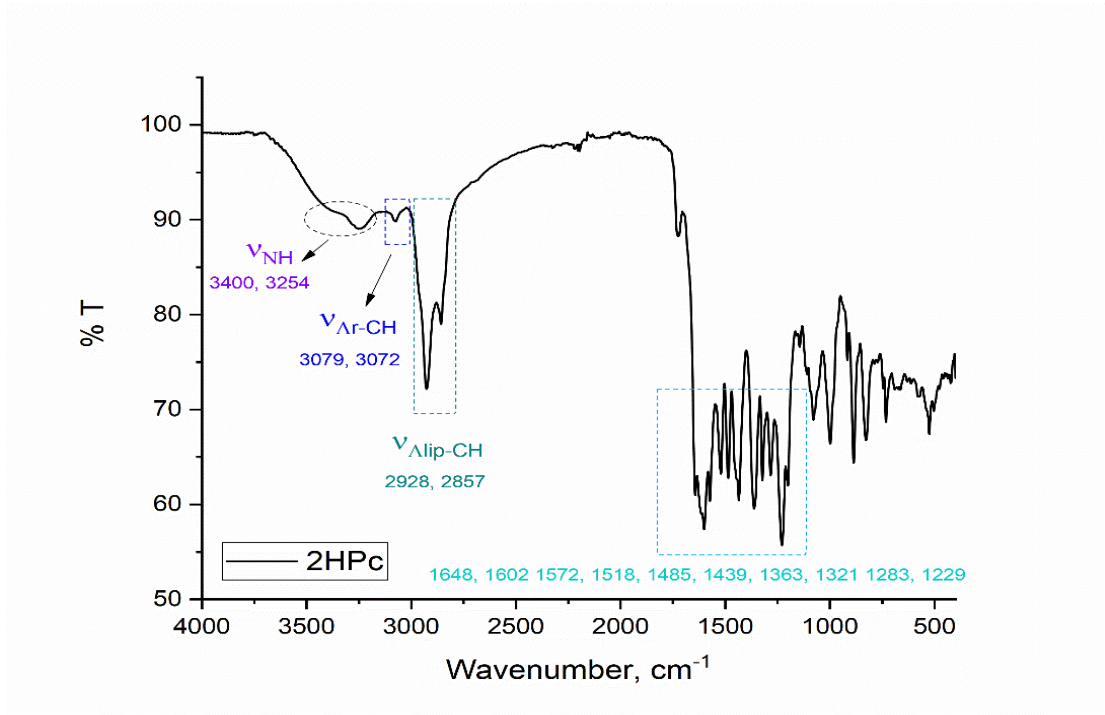




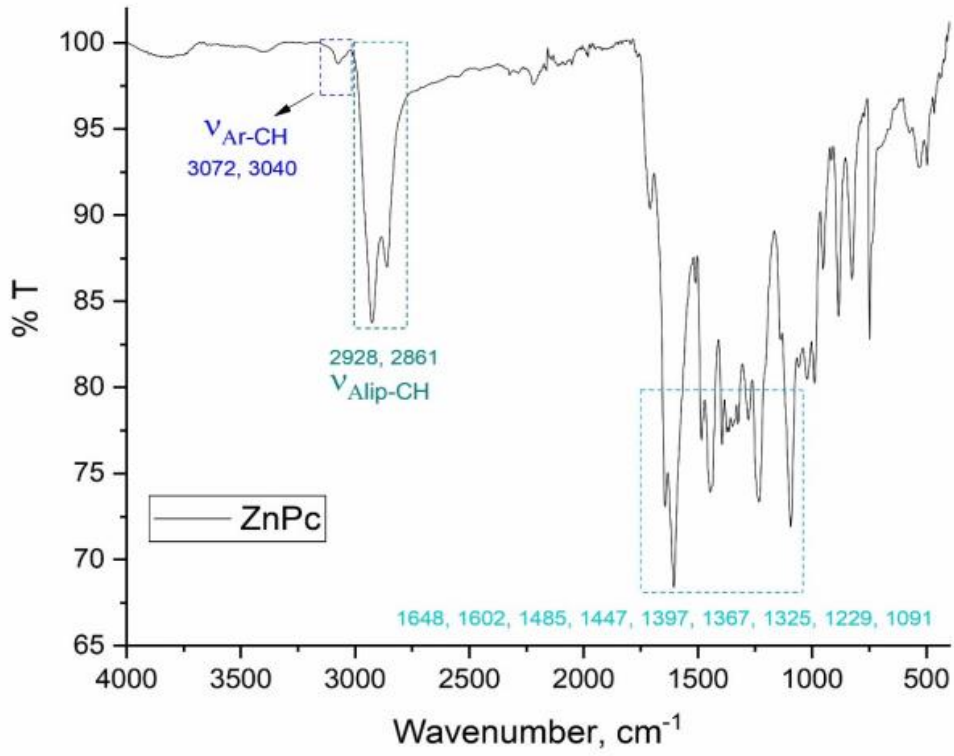
EKLER



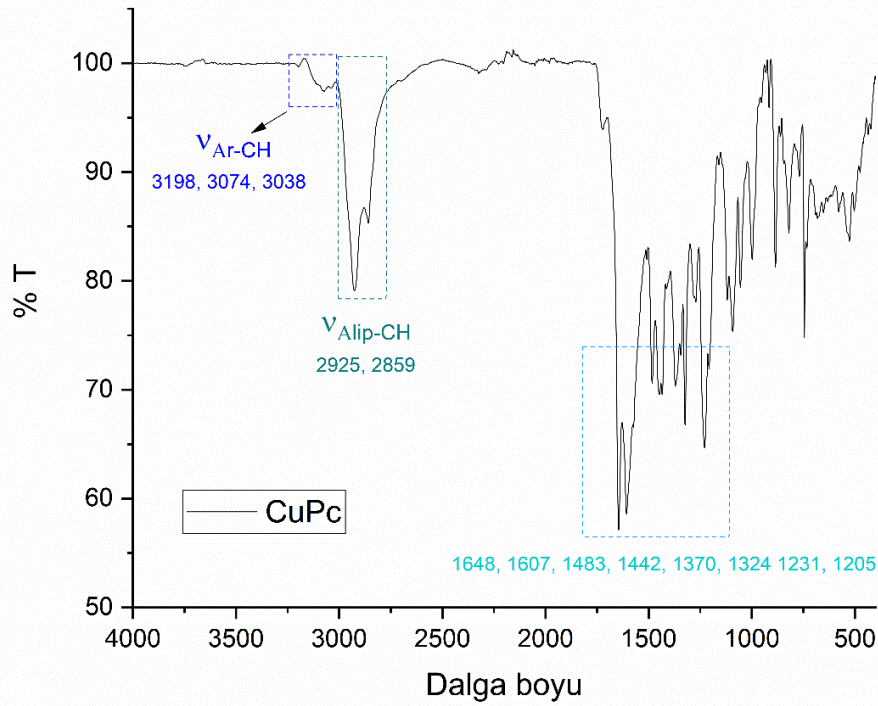
Şekil A.1. Bileşiğinin FT-IR spektrumu



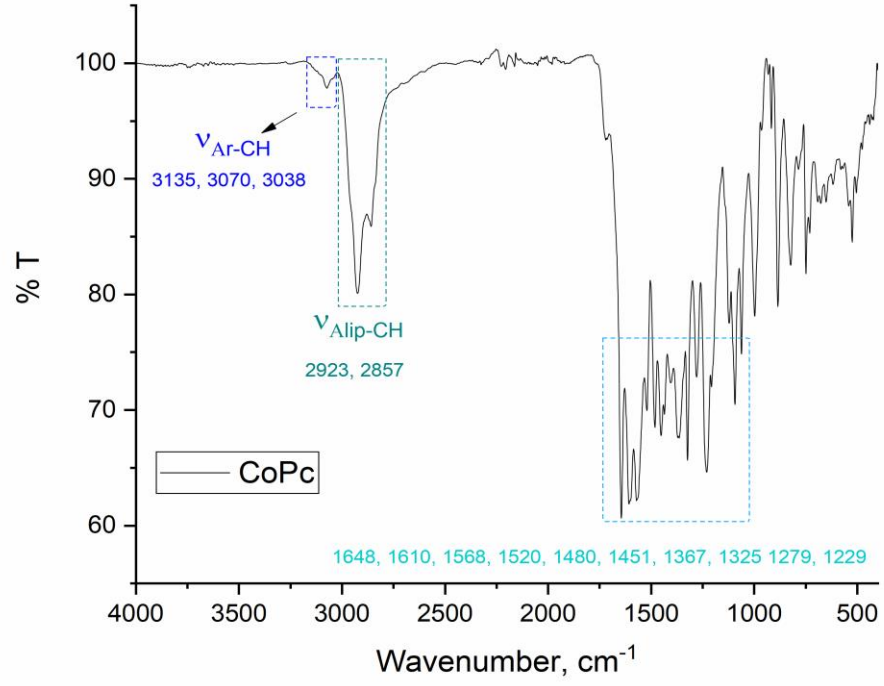
Şekil A.2. H₂Pc'nin FT-IR spektrumu



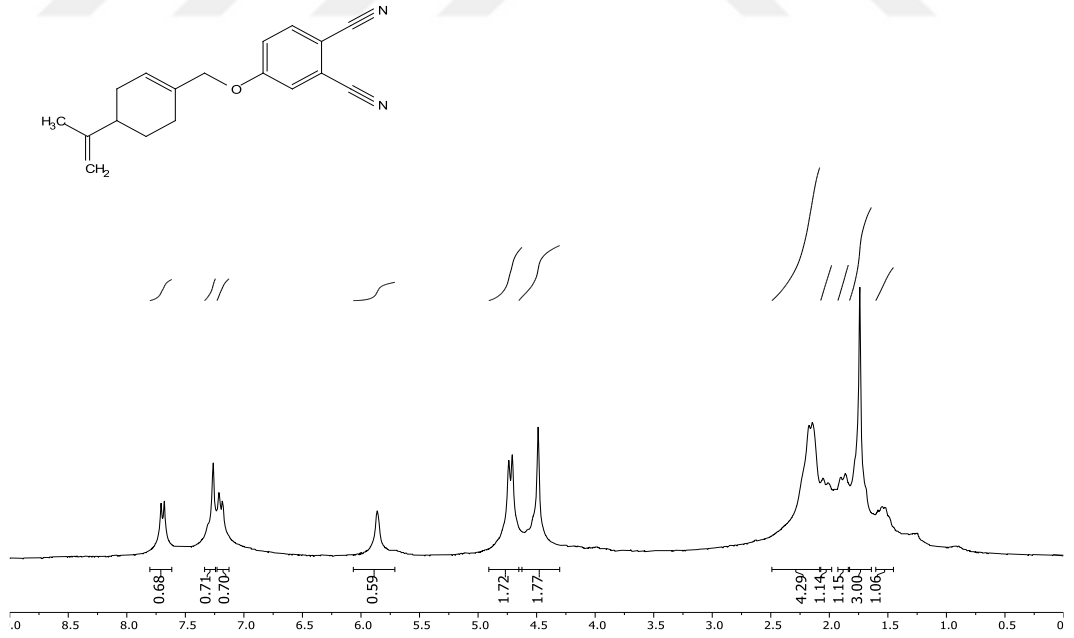
Şekil A.3. ZnPc'nin FT-IR spektrumu



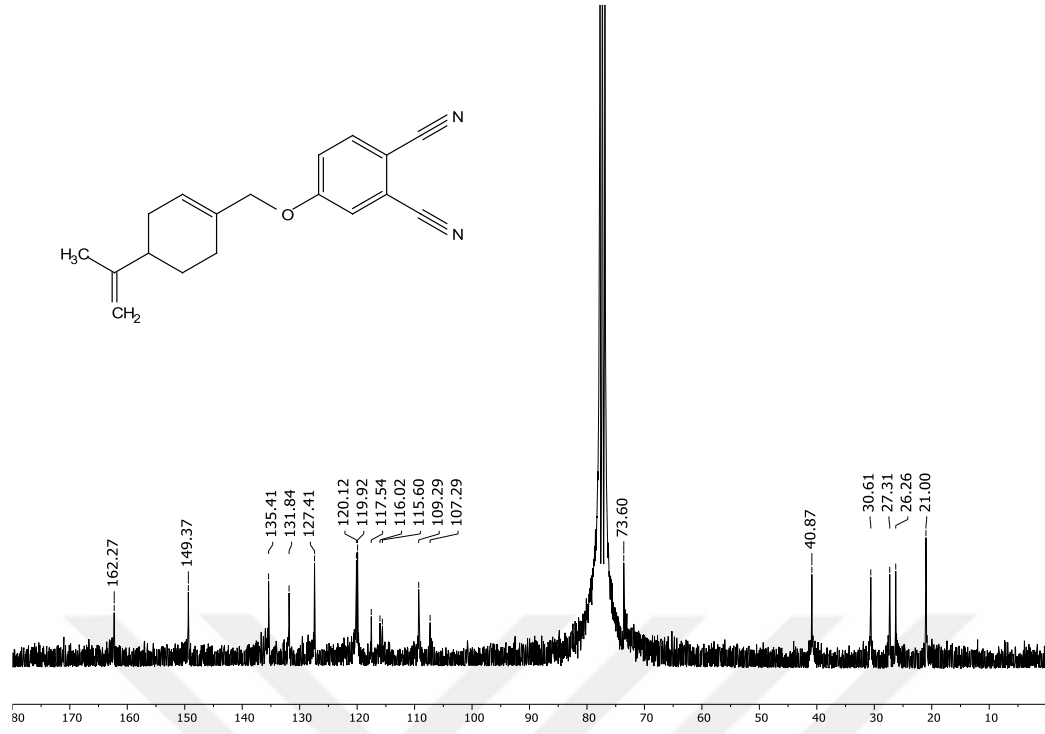
Şekil A.4. CuPc'nin FT-IR spektrumu



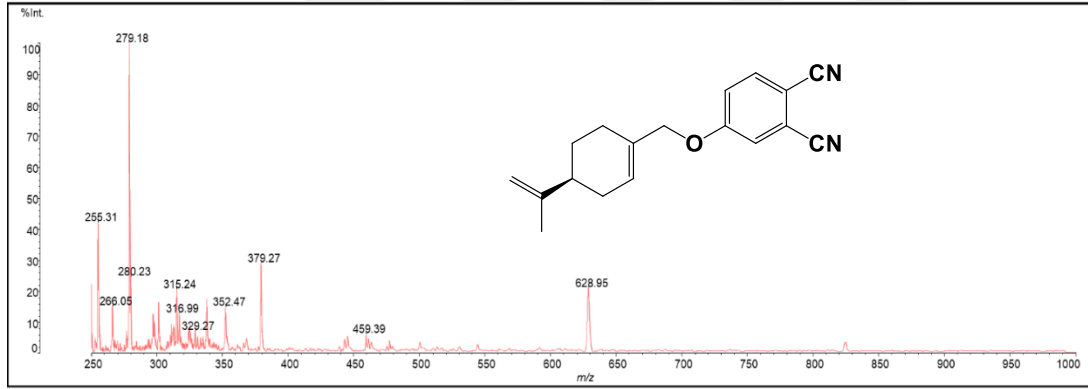
Şekil A.5. CoPc'nin FT-IR spektrumu



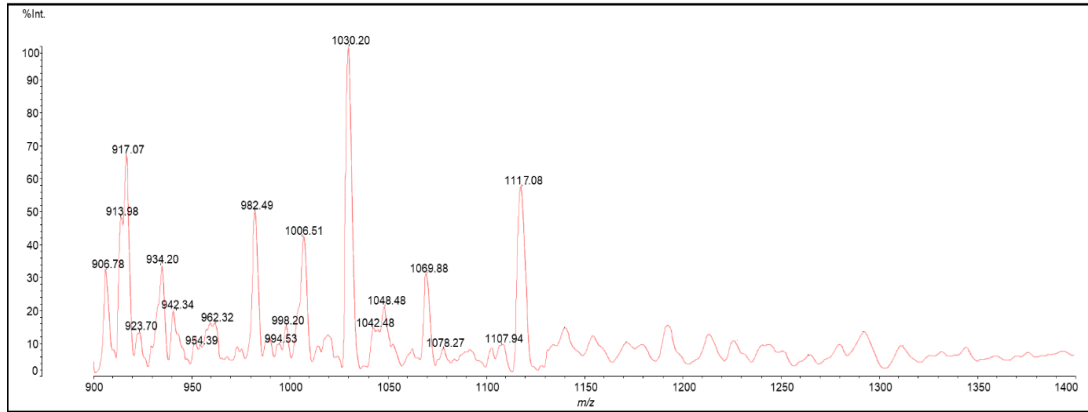
Şekil A.6. Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



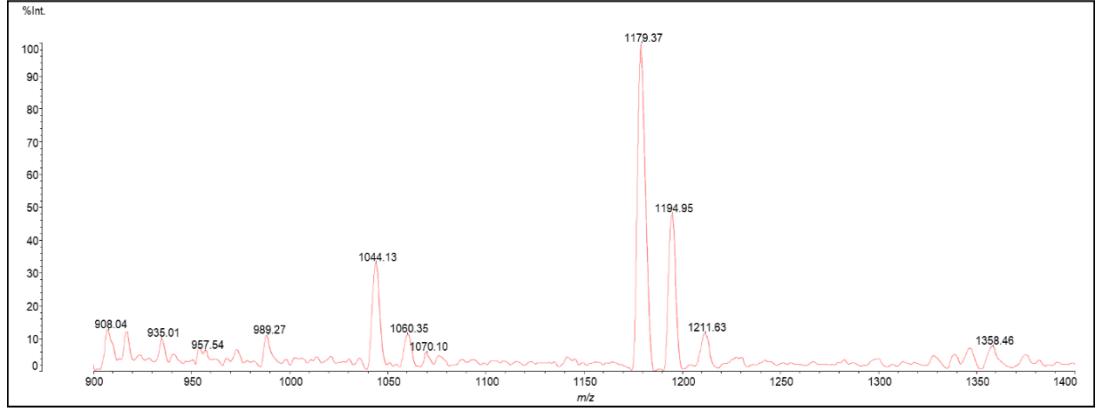
Şekil A.7. Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



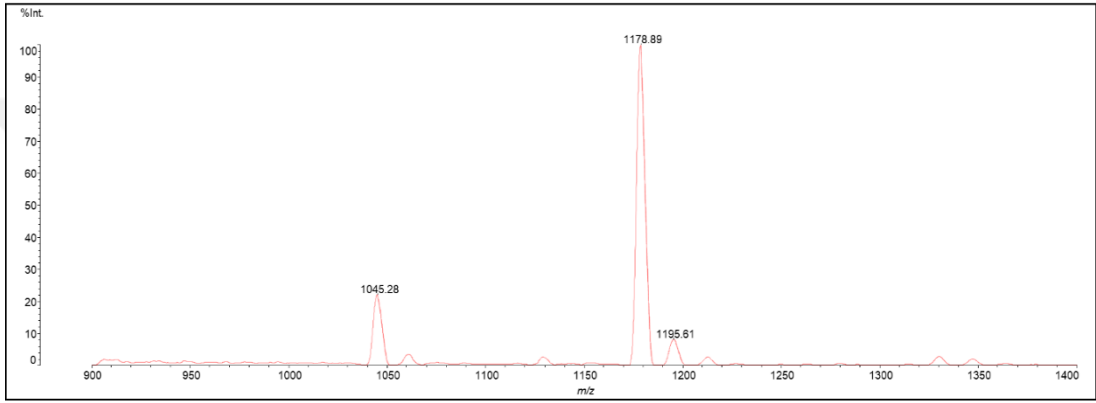
Şekil A.8. Bileşiğinin kütle spektrumu



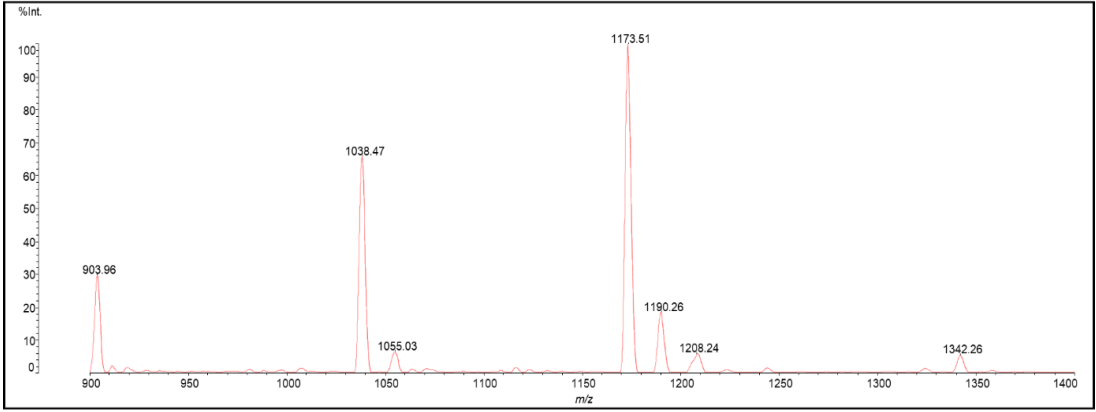
Şekil A.9. H₂Pc'nin MALDI-TOF kütle spektrumu



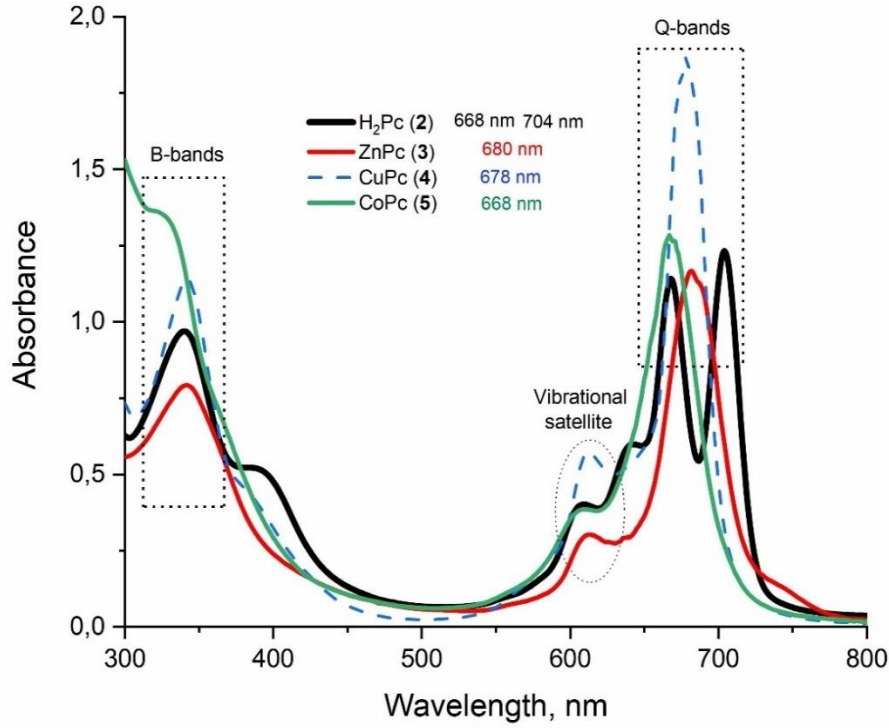
Şekil A.10. ZnPc'nin MALDI-TOF kütle spektrumu



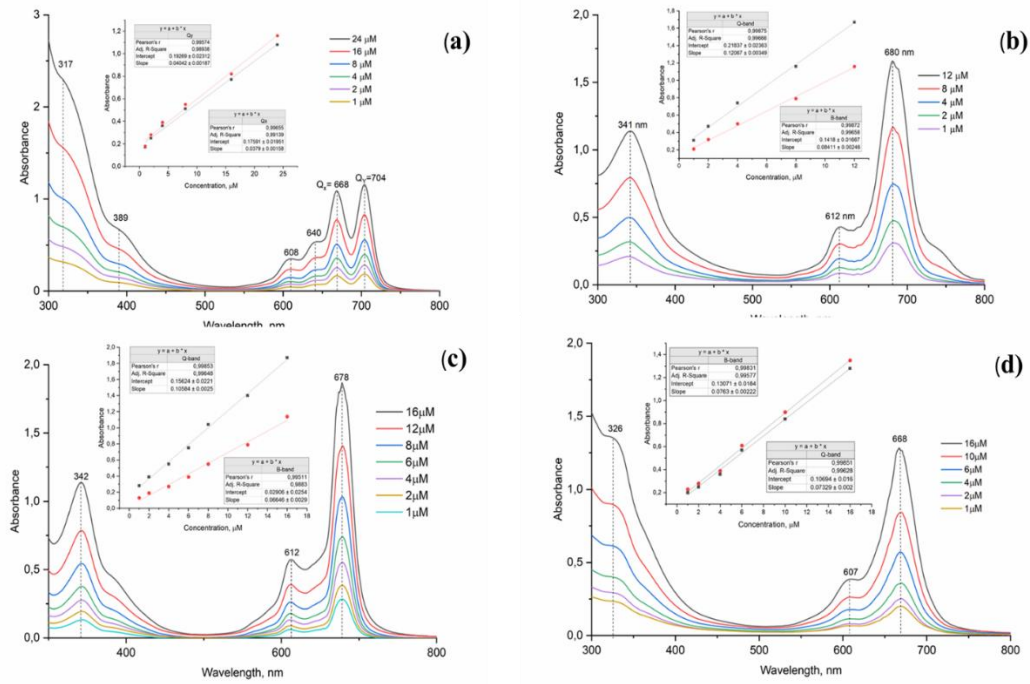
Şekil A.11. CuPc'nin MALDI-TOF kütle spektrumu



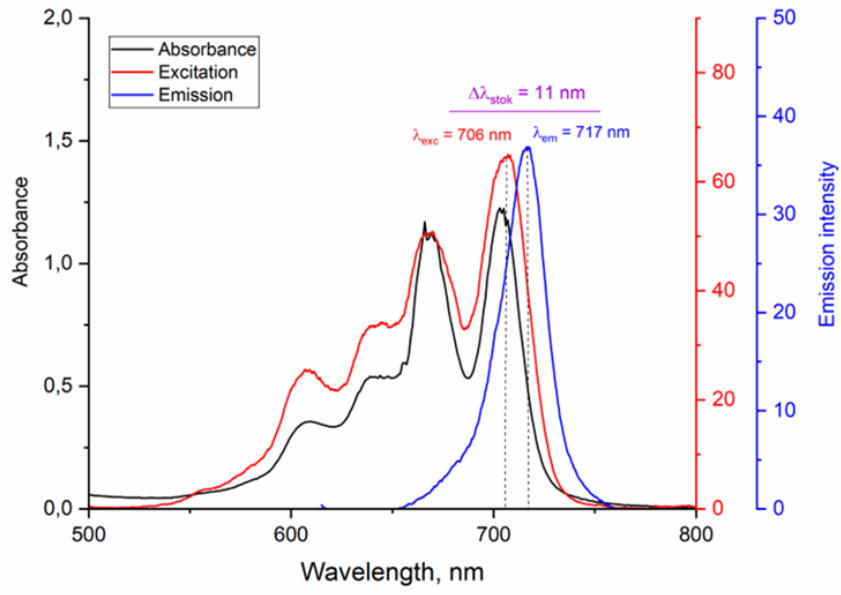
Şekil A.12. CoPc'nin MALDI-TOF kütle spektrumu



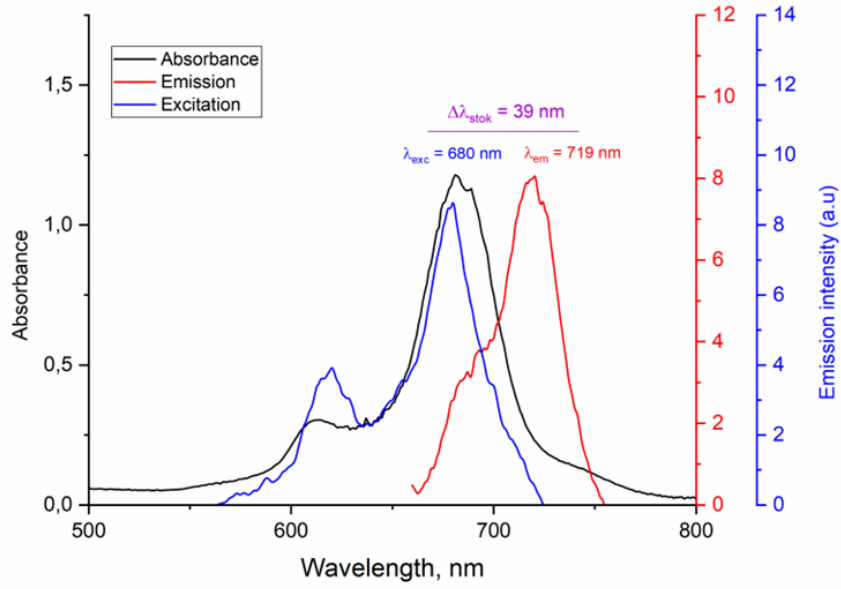
Şekil A.13 Yeni sentezlenen metallsiz (2) ve metalli ftalosiyanın türevlerinin (3-5) UV-Vis spektrumları



Şekil A.14. Metallsiz ve metalli ftalosiyanın türevlerinin konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumları [a) H₂Pc (2), b) ZnPc (3), c) CuPc (4) ve d) CoPc (5)] (ekler: Q-bantlarının konsantrasyonlara göre değişimleri).

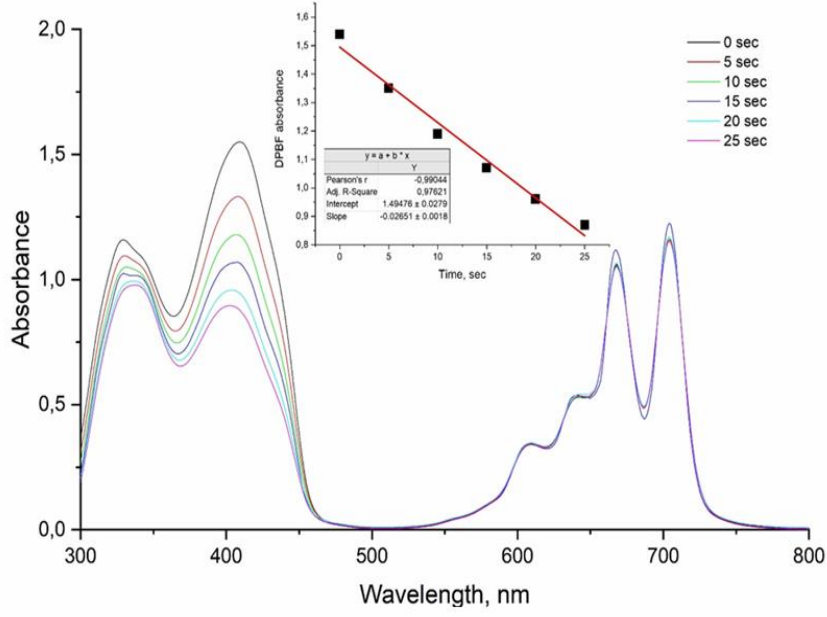


H_2Pc (2)

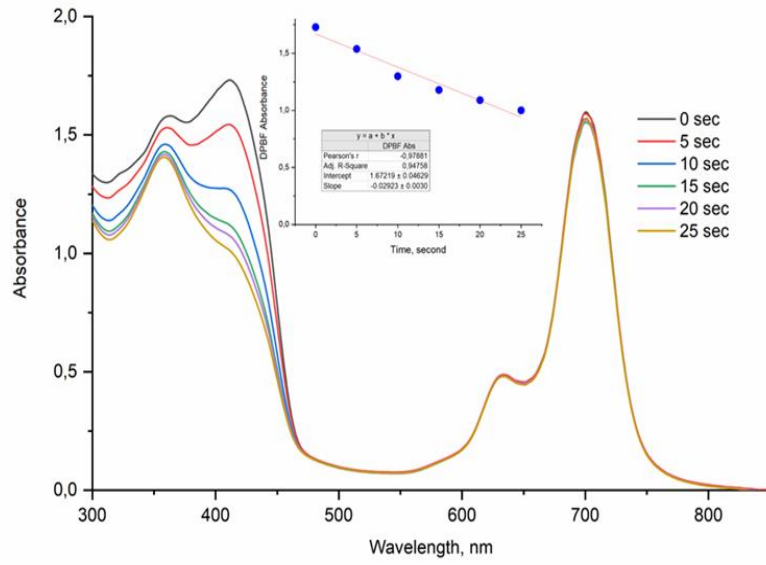


$ZnPc$ (3)

Şekil A. 15. H_2Pc (2) ($\lambda_{exc} = 610$ nm) ve $ZnPc$ 'nin (3) ($\lambda_{exc}=650$ nm) absorbans, eksitasyon ve emisyon spektrumu.



H₂Pc (2)



ZnPc (3)

Şekil A.16. Tekli oksijen kuantum veriminin belirlenmesi için H₂Pc (2) ve ZnPc'nin (3) tipik spektrumu (ekler: DPBF absorbansının zamana göre değişimi).

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Wiem MARZOUK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Fen Bilimleri Fakültesi Monastır Tunus, Kimya
- **Yükseklisans** : Devam ediyor, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Turgut Bilgiçli A, Genç Bilgiçli H, Marzouk W, (2025, 8-9 March). Periferal Konumlarından Substitue Edilmiş Çinko Ftalosiyanın Türevinin Sentezi, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi (Sözlü sunum), *22th International Scientific Research Congress (UBAK)*.