

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PIRİDİN SÜBSTİTÜYE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İsmail GÜREL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
Temmuz 2011

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PIRİDİN SÜBSTİTÜYE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İsmail GÜREL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
Temmuz 2011

Tezin Başlığı: Piridin Sübstitüye Ftalosiyanınların Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan: İsmail GÜREL

Sınav Tarihi: 04.07.2011

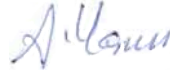
Yukarıda adı geçen tez, jürimizce değerlendirilerek KİMYA Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ



Doç. Dr. Ayşegül YAZICI



Doç. Dr. Nevin GÜRBÜZ



İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “Piridin Sübstitüye Ftalosiyanınların Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlâk ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

İsmail GÜREL



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PİRİDİN SÜBSTİTÜYE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İsmail GÜREL

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

x + 74

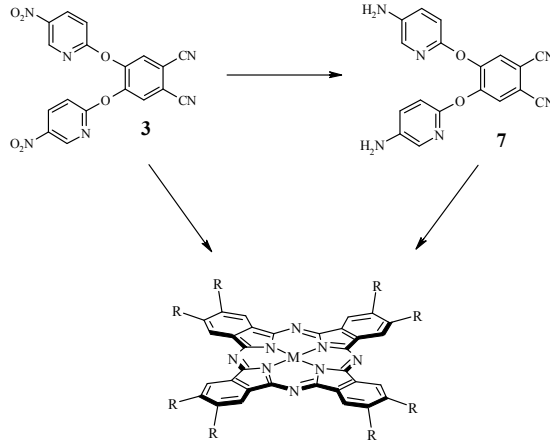
2011

Danışman: Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ

Ftalosiyanınların elektriksel, optik, katalitik özelliklerinden dolayı gaz sensör, yarıiletken ve güneş pilleri gibi malzemelerin hazırlanması, katalitik tepkimeler ve fotodinamik kanser tedavisi gibi birçok farklı alanda kullanıldıkları görülmektedir. Piridin ve türevleri de farmakolojik, optik ve katalitik özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Bu nedenle periferik konumda piridin türevleri içeren ftalosiyanınların hazırlanması ve karakterizasyonu ilginç olacaktır.

Bu çalışmada, 4,5-dihidroksifthalonitril ve 2-kloro-5-nitropiridin K_2CO_3 varlığında tepkimesi ile 5-nitropiridin disübstitüye ftalonitril **3** hazırlandı. **3** bileşiğinin hidrokinonda tetramerizasyonu sonucu 5-nitropiridin oktasübstitüye metallsiz ftalosiyanın **4** elde edildi. **3** bileşiğinin kinolinde $Zn(OAc)_2$ ya da $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ ile tepkimesi sonunda 5-nitropiridin oktasübstitüye metalli ftalosiyanınlar **5** ve **6** elde edildi. 5-nitropiridin disübstitüye ftalonitril **3** bileşiğinin %10 Pd/C katalizör varlığında indirgenmesi sonucu 5-aminopiridin disübstitüye ftalonitril **7** hazırlandı. **7** bileşiğinin

lityum metali varlığında tetramerizasyonu ve asidik hidrolizi ile 5-aminopiridin oktasüstitüye metallsiz ftalosiyenin **8** elde edildi. **7** bileşğinin 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU) varlığında $Zn(OAc)_2$ ya da $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ ile tepkimesi sonunda 5-aminopiridin oktasüstitüye metalli ftalosiyeninler **9** ve **10** elde edildi.



Bileşik	M	R
4	2H	
5	Zn	
6	Co	
8	2H	
9	Zn	
10	Co	

Hazırlanan bileşikler 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-VIS, IR spektroskopisi ve Elementel Analiz ile karakterize edildi. Piridin süstitüye ftalosiyeninlerin agregasyon davranışları çözücüye ve derişime bağılı olarak incelendi.

ANAHTAR KELİMELELER: Ftalosiyenin, Piridin, Çinko, Kobalt, Agregasyon.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF PYRIDINE SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

İsmail GÜREL

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

x + 74

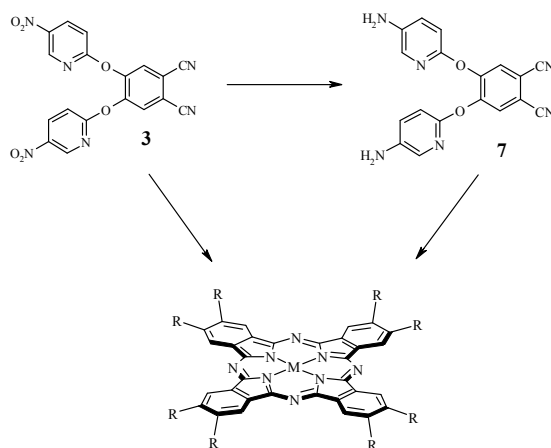
2011

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ

Due to their electrical, optical, catalytic properties, phthalocyanines have been used in many different areas such as in gas sensors, preparation of materials such as semiconductor and solar cells, in catalytic reactions and photodynamic cancer therapy. Pyridine and its derivatives have been used in many applications due to their pharmacological, optical and catalytic properties. Therefore, the preparation and characterization of phthalocyanines containing pyridine derivatives on periferal position would be interesting.

In the present work, 5-nitropyridine disubstituted phthalonitrile **3** was prepared by the reaction of 4-dihydroxyphthalonitrile and 2-chloro-5-nitropyridine in the presence of K_2CO_3 . 5-nitropyridine octasubstituted metal-free phthalocyanine **4** was obtained by the tetramerization of compound **3** in hydroquinone. 5-nitropyridine octasubstituted metallo phthalocyanines **5** and **6** were obtained by the reaction of compound **3** with $Zn(OAc)_2$ or $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ in quinoline. 5-aminopyridine disubstituted phthalonitrile **7** was prepared by the reduction of compound **3** in the presence of 10% Pd/C catalyst. 5-aminopyridine octasubstituted metal-free phthalocyanine **8** was obtained by the

tetramerization of compound **7** with metallic lithium and then its acidic hydrolysis. 5-aminopyridine octasubstituted metallo phthalocyanines **9** and **10** were obtained by the reaction of compound **7** with $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ or $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in the presence of DBU.



Bileşik	M	R
4	2H	
5	Zn	
6	Co	
8	2H	
9	Zn	
10	Co	

Prepared compounds were characterized by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-VIS, IR spectroscopy and elemental analysis. The aggregation behaviors of pyridine substituted phthalocyanines were studied depend on solvents and concentrations.

KEY WORDS: Phthalocyanine, Pyridine, Zinc, Cobalt, Aggregation.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans sürecimin tüm aşamalarında bana her türlü desteği sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ'ye,

Çalışmalarında engin bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım sayın Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU'na,

Yüksek Lisansım esnasında yardımlarını bir an olsun esirgemeyen çalışma grup arkadaşlarım doktora öğrencisi Araş. Gör. Ebru YABAŞ'a, yüksek lisans öğrencisi Alper KARTAL'a,

Bu çalışmalarım sırasında dostluk ve manevi desteğini bir an olsun esirgemeyen Engin ŞİMŞEK'e ve Yard. Doç. Dr. Tuncay KAN hocama,

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu çalışmanın da meydana gelmesinde büyük bir emek harcayan, maddi ve manevi açıdan sürekli yanı başımda olan değerli AİLEM'e,

en içten dileklerle sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenen 108T140 nolu projenin bir kısmını oluşturmaktadır. Bu nedenle TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	Viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ftalosiyantinler.....	1
1.1.1. Ftalosiyantinlerin sentez yöntemleri.....	3
1.1.2. Ftalosiyantinlerin saflaştırılması.....	5
1.1.3. Ftalosiyantinlerin karakterizasyonu.....	6
1.1.4. Mononükleer ftalosiyantinler.....	7
1.1.5. Binükleer ftalosiyantinler.....	10
1.1.6. Top (ball) tipi ftalosiyantinler.....	13
1.1.7. Polinükleer ftalosiyantinler.....	14
1.1.8. Piridin sübstitüye ftalosiyantinler.....	16
1.2. Çalışmanın Amacı.....	23
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	24
2.2. Bileşiklerin Sentezi.....	24
2.3. 5-Nitropiridin Oktasübstitüye Ftalosiyantinlerin Sentezi.....	24
2.3.1. 4,5-Di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitril sentezi, 3 ,.....	24
2.3.2. 5-Nitropiridin oktasübstitüye metalsiz 4 , çinko 5 ve kobalt 6 , ftalosiyantinlerin sentezi.....	30
2.4. 5-Aminopiridin Oktasübstitüye Ftalosiyantinlerin Sentezi.....	32
2.4.1. 4,5-Di[(5-aminopiridin)-2-iloksi]ftalonitril sentezi, 7 ,.....	32
2.4.2. 5-Aminopiridin oktasübstitüye metalsiz 8 , çinko 9 ve kobalt 10 , ftalosiyantinlerin sentezi.....	33
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	36
3.1. 5-Nitropiridin Oktasübstitüye Ftalosiyantinlerin Sentezi.....	36

3.1.1.	4,5-Di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitril sentezi.....	36
3.1.2.	5-Nitropiridin oktasüstitüye metalsiz 4 çinko 5 ve kobalt 6 ftalosiyeninlerin sentezi.....	44
3.1.3.	5-Nitropiridin oktasüstitüye sandviç ftalosiyeninlerin sentezi.....	49
3.2.	5-Aminopiridin Oktasüstitüye Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	49
3.2.1.	4,5-Di[(5-aminopiridin)-2-iloksi]ftalonitril sentezi, 7 ,.....	49
3.2.2.	5-Aminopiridin oktasüstitüye metalsiz 8 çinko 9 ve kobalt 10 ftalosiyeninlerin sentezi.....	52
3.3.	Sentezlenen Ftalosiyeninlerin Agregasyon Davranışlarının İncelenmesi.....	59
3.4.	Sonuç ve Öneriler.....	66
4.	KAYNAKLAR	67
	ÖZGEÇMİŞ	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Ftalosiyanınların genel sentez yöntemleri.....	3
Şekil 1.2.	1,4-(C ₆ H ₁₃) ₈ PcH ₂ ve 1,4-(C ₆ H ₁₃) ₈ PcNi e ait karakteristik UV-VIS spektrumları.....	7
Şekil 3.1.	1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	36
Şekil 3.2.	1 bileşiğinin IR spektrumu.....	37
Şekil 3.3.	2 ve 3 bileşikler karışımının IR spektrumu.....	38
Şekil 3.4.	2 ve 3 bileşikler karışımının ¹ H-NMR spektrumu (Aseton-d ₆)..	38
Şekil 3.5.	1,2-dibenziloksi-4,5-dibromobenzenin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	40
Şekil 3.6.	1,2-dibenziloksi-4,5-disiyanobenzenin IR spektrumu.....	40
Şekil 3.7.	1,2-dibenziloksi-4,5-disiyanobenzenin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	41
Şekil 3.8.	4,5-dihidroksiftalonitrilin IR spektrumu.....	41
Şekil 3.9.	4,5-dihidroksiftalonitrilin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆) ...	42
Şekil 3.10.	3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆)	43
Şekil 3.11.	3 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	43
Şekil 3.12.	3 bileşiğinin IR spektrumu.....	44
Şekil 3.13.	4 bileşiğinin THF de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	45
Şekil 3.14.	4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	46
Şekil 3.15.	4 bileşiğinin IR spektrumu.....	46
Şekil 3.16.	24 ve 25 bileşiklerinin THF de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	47
Şekil 3.17.	5 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	48
Şekil 3.18.	5 bileşiğinin IR spektrumu.....	48
Şekil 3.19.	6 bileşiğinin IR spektrumu.....	49
Şekil 3.20.	7 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆)	50
Şekil 3.21.	7 bileşiğinin ¹ H-NMR (D ₂ O Değişimi) spektrumu (DMSO-d ₆)..	51
Şekil 3.22.	7 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	51
Şekil 3.23.	7 bileşiğinin IR spektrumu.....	52
Şekil 3.24.	8 bileşiğinin DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	53
Şekil 3.25.	8 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	54

Şekil 3.26	8 bileşiğinin ¹H-NMR (D₂O Değişimi) spektrumu (DMSO-d₆)..	54
Şekil 3.27	8 bileşiğinin IR spektrumu.....	55
Şekil 3.28	9 ve 10 bileşiklerinin DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	56
Şekil 3.29	9 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆).....	57
Şekil 3.30	9 bileşiğinin ¹H-NMR (D₂O Değişimi) spektrumu (DMSO-d₆)..	57
Şekil 3.31	9 bileşiğinin IR spektrumu	58
Şekil 3.32	10 bileşiğinin IR spektrumu.....	58
Şekil 3.33	4 bileşiğinin THF, DMF ve DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumu.....	59
Şekil 3.34	5 bileşiğinin THF, DMF ve DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumu.....	60
Şekil 3.35	6 bileşiğinin THF, DMF ve DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumu.....	61
Şekil 3.36	8 bileşiğinin DMF ve DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumu.....	61
Şekil 3.37	9 bileşiğinin DMF ve DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumu.....	62
Şekil 3.38	10 bileşiğinin DMF ve DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumu.....	62
Şekil 3.39	4 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu (10x10⁻⁶, 8x10⁻⁶, 6x10⁻⁶, 4x10⁻⁶, 2x10⁻⁶ M).....	63
Şekil 3.40	5 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu (10x10⁻⁶, 8x10⁻⁶, 6x10⁻⁶, 4x10⁻⁶, 2x10⁻⁶ M).....	63
Şekil 3.41	6 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu (10x10⁻⁶, 8x10⁻⁶, 6x10⁻⁶, 4x10⁻⁶, 2x10⁻⁶ M).....	64
Şekil 3.42.	8 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu (10x10⁻⁶, 8x10⁻⁶, 6x10⁻⁶, 4x10⁻⁶, 2x10⁻⁶ M).....	64
Şekil 3.43	9 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu (10x10⁻⁶, 8x10⁻⁶, 6x10⁻⁶, 4x10⁻⁶, 2x10⁻⁶ M).....	65
Şekil 3.44	10 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu (10x10⁻⁶, 8x10⁻⁶, 6x10⁻⁶, 4x10⁻⁶, 2x10⁻⁶ M).....	65

SİMGELER VE KISALTMALAR

ATR	Attenuated total reflectance (zayıflatılmış toplam yansıma)
DBN	1,5-Diazabisiklo[4.3.0]nan-5-en
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
Et ₂ O	Dietil eter
EtOAc	Etil asetat
EtOH	Etanol
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
IR	İnfrared spektroskopisi
LB	Langmuir-blodgett
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
MeOH	Metanol
MLCT	Metalden liganda yük transferi
MPc	Metalli ftalosiyanin
NLO	Non-lineer optik
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
Pc	Ftalosiyanin
Pcs	Ftalosiyaninler
PDT	Fotodinamik kanser tedavisi
TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV-VIS	Ultraviyole görünür bölge
λ_{max}	Maksimum dalga boyu
br	Broad (geniş, yayvan)
m	Multiplet
s	Singlet

1.GİRİŞ

Kararlı π -konjuge sisteme sahip ftalosiyeninler gaz sensörler, katalizör, yarıiletken ve bazı optik malzemelerin hazırlanması gibi çok farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır [1-4]. Son yıllarda ise ilginç fotofiziksel özelliklerinden dolayı fotodinamik kanser tedavisinde ve diğer tıbbi uygulamalarda kullanımı yaygınlaşmaktadır. Bu örnekler ftalosiyeninlerin ileri teknolojinin birçok alanında kullanımlarının etkili bir şekilde artacağını göstermektedir [5].

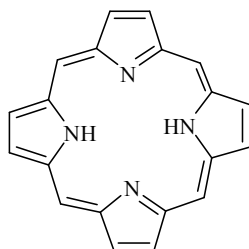
Biyolojik ve farmakolojik öneme sahip piridin ve türevleri optik ve katalitik özelliklerinden dolayı ilgi görmektedir [6-8]. Son yıllarda piridin süstitüye ftalosiyenin türevlerinin hazırlandığı ve farklı uygulamalarda kullanıldığı görülmektedir [9-15].

Dikkat çekici özellikleri ve farklı uygulama alanlarındaki kullanımlarından dolayı periferel konumlarında piridin türevleri içeren yeni ftalosiyeninlerin sentezlenmesi ve özelliklerinin incelenmesi ilginç olacaktır.

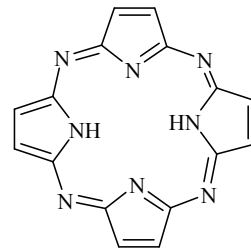
Bu nedenle periferel pozisyonda 5-nitro- ve 5-aminopiridin türevleri içeren metallsiz, çinko ve kobalt ftalosiyeninler hazırlandı ve karakterize edildi. Ayrıca sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin çözücüye ve derişime bağıli agregasyon davranışları incelendi.

1.1. Ftalosiyeninler

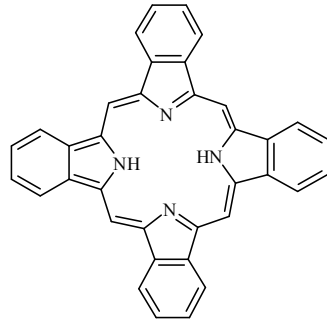
Doğal olarak bulunmayan tamamen sentetik yolla elde edilen ftalosiyeninler (Pcs) porfirin içeren klorofil ve hemoglobin gibi yapılara benzeyen makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyeninler dört benzo grubu ve mezo konumunda bulunan dört azot atomu ile yapısal olarak porfirinlerden farklılık göstermektedir [1].



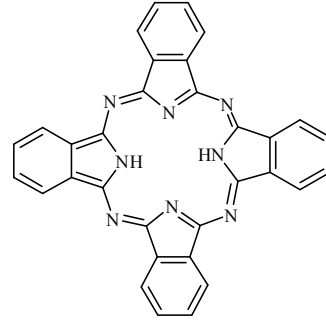
Porfirin



Porfirazin
Tetrazaporfirazin

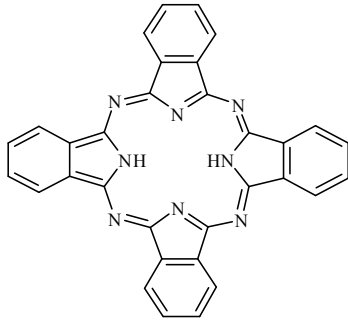


Tetrabenzoporfirin

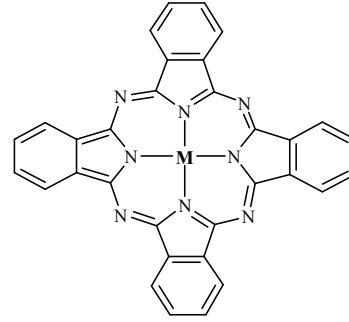


Tetrabenzoporfirazin
Tetrabenzotetrazaporfirin
Ftalosiyanin

Ftalosiyaninin ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin yapıları Robertsonun X-ışını kırınım analizleri sonucunda aydınlatılmıştır. Robertson 1933-1940 yılları arasında metallsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarla ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu ve metal eklenmesiyle molekülün D_{4h} simetrisinde olduğunu göstermiştir [1].

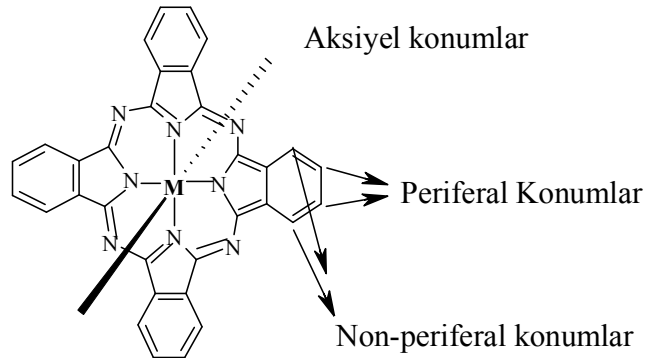


Metallsiz Pc
($C_{32}H_{18}N_8$)



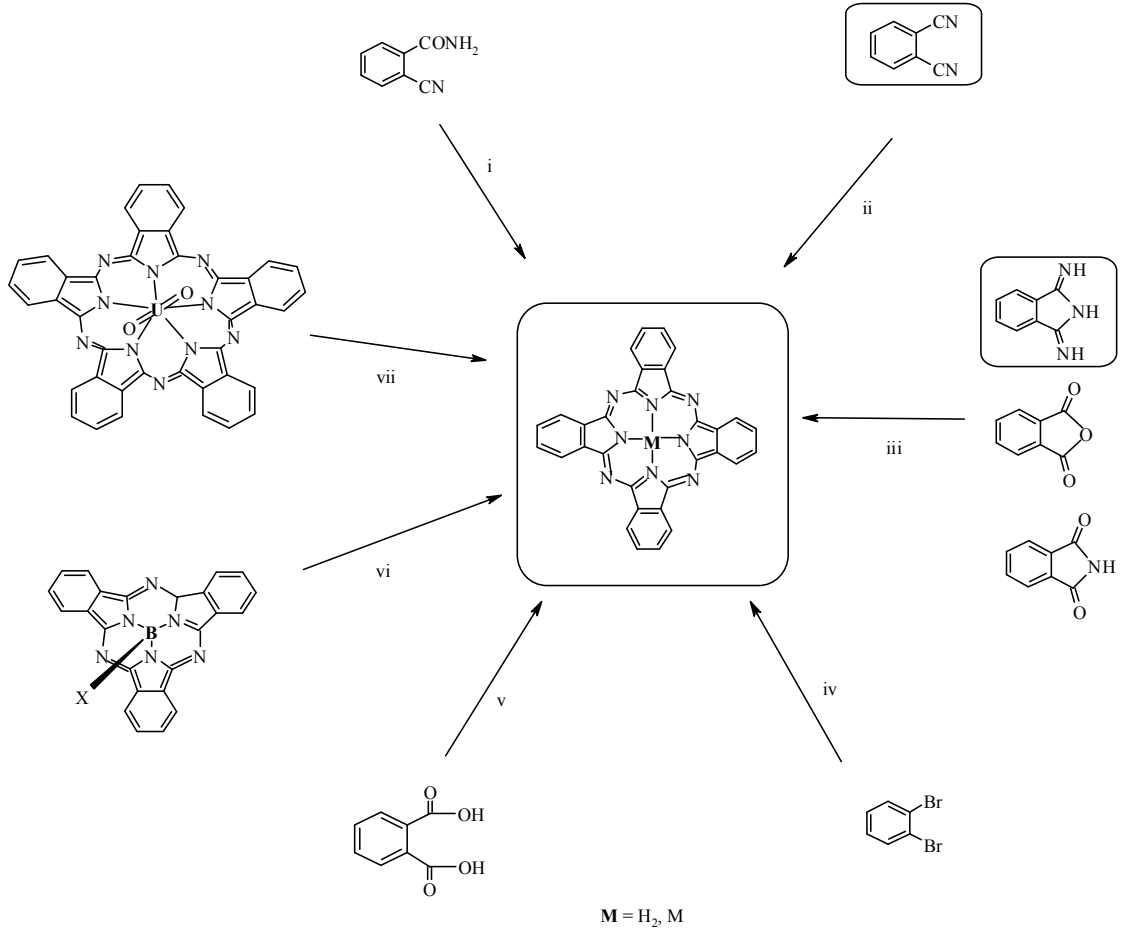
Metalli Pc
($C_{32}H_{16}N_8M$)

Ftalosiyanin halkasına süstitüentler non-periferel, periferel ve aksiyel konumlardan bağlanabilirler [1-4].



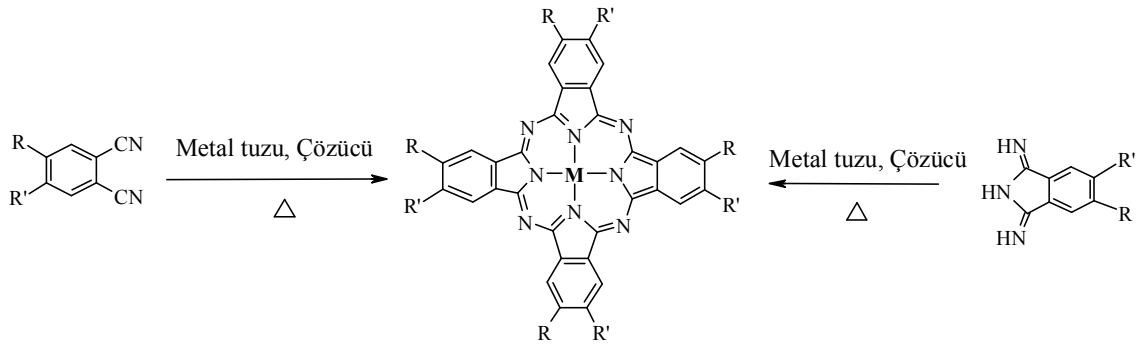
1.1.1. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

Şekil 1.1 de görüldüğü gibi, o-siyanobenzamit, ftalik anhidrit, ftalimit, 1,2-dibromobenzen ve ftalik asit gibi bileşiklerden çıkılarak ftalosiyanın elde edilmektedir, ancak en yaygın kullanılan başlangıç maddeleri ftalonitril ve 1,3-diiminoizindoldür [1,15,16].

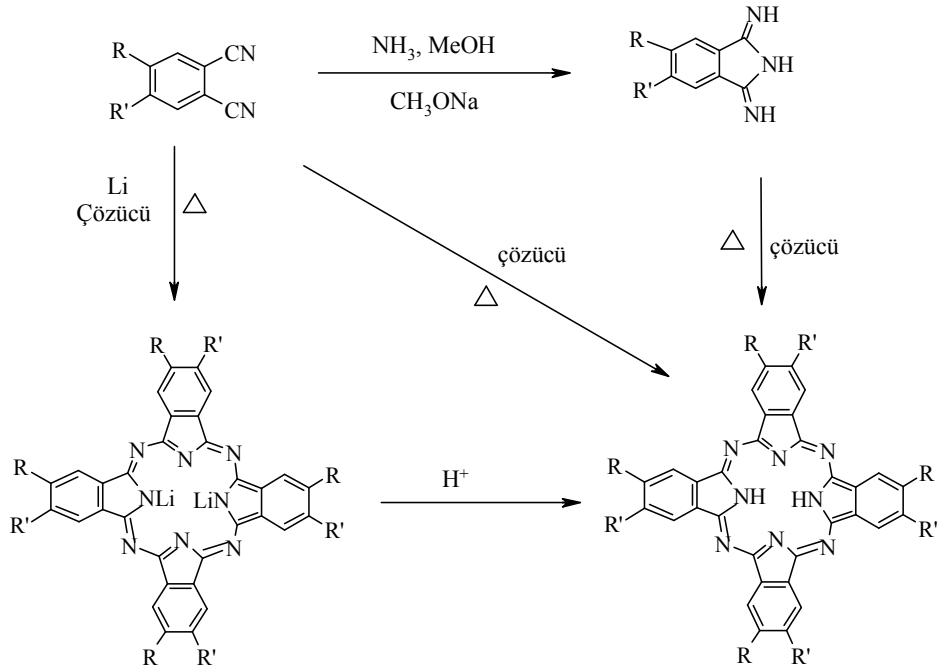


Şekil 1.1. Ftalosiyanın genel sentez yöntemleri (i: Metot A, EtOH/ Δ , Metot B, 1. Mg, Sb, MgO veya MgCO_3 , 240 $^\circ\text{C}$ 2. H_2SO_4 , ii: metal tuzu, çözücü, reflaks, iii: üre, metal tuzu, çözücü, reflaks, iv: CuCN , DMF, Δ , NH_4OH , v: NH_4Cl , üre, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Δ , vi: Diiminoizindol, 1-kloronaftalen, DMSO, Ar, Δ vii: Metal tuzu, çözücü, Δ)

Unsüstitüye, mono- veya disüstitüye ftalonitrilin azot veya argon atmosferi altında ortalama 180-200 $^\circ\text{C}$ de kinolin, N,N-dimetilformamit (DMF), etilen glikol, pentanol veya diğer alkollerde çeşitli metal tuzları ile etkileştirilmesi sonucu metalli ftalosiyanın elde edilmektedir [1,16].

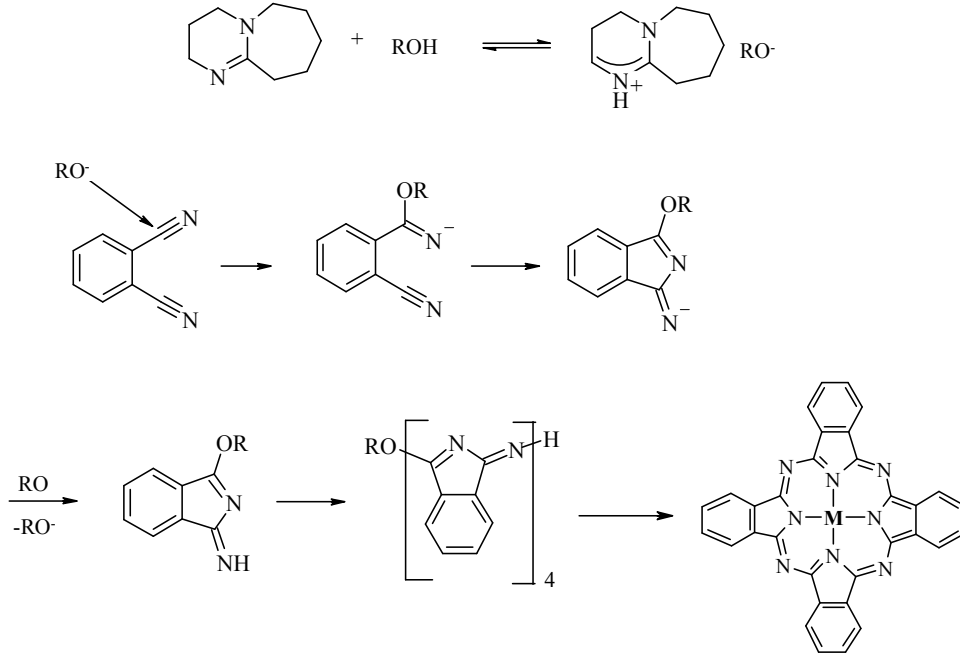


Ftalonitril veya izoindol türevinin hidrokinon veya N,N-dimetiletanolamin (DMEA) gibi çözücülerle tetramerizasyonu sonucu metalsiz ftalosiyanınlar elde edilmektedir. Metalsiz ftalosiyanın sentezinde diğeri bir yöntem ise ftalonitril türevinin, Li metali ya da Na veya Mg metal tuzları ile pentanol, hekzanol ya da oktanol gibi çözücülerde tepkimesi sonucu oluşan sodyum, magnezyum veya lityum ftalosiyanınların asidik hidrolizidir [1,15,16,17].



Ftalosiyanınların sentezinde genellikle azot içeren heterosiklik bileşikler sınıfından olan 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN), 1,5,7-triazabisiklo[4.4.0]dek-5-ene (TBD) ve piridin gibi bazlar kullanılmaktadır [18,19].

Bu bazlar aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi alkollerle alkoksit oluşturarak ftalonitrilin -CN grubunun karbon atomuna saldırıp tetramerizasyonun gerçekleşmesine yardımcı olurlar.



1.1.2. Ftalosiyeninlerin saflaştırılması

Süstitüye olmayan ftalosiyeninler ve bunların metalli türevlerinin saflaştırılması,

- 1) Yüksek sıcaklıklara dayanıklı olan ftalosiyeninlerin çözünürlükleri çok az olduğundan süblimasyon yöntemiyle saflaştırılabilirler.
- 2) Güçlü asitlere karşı son derece dayanıklı olduklarından dolayı der. H_2SO_4 içinde çözme ve daha sonra buzlu suda çöktürme yapılarak kolayca saflaştırılmaktadır.

Süstitüye ftalosiyeninlerin saflaştırılması,

Süstitüye ftalosiyeninlerde, süstitüye gruplar arasındaki oluşabilecek etkileşimler ve mol kütesindeki artış nedeniyle saflaştırma için süblimasyon yöntemi pek uygulanmaz. Süstitüye grupların bağlanması ile artan çözünürlüklere bağlı olarak çözünürlük farkından saflaştırma yapılması mümkündür [1].

- 1) Çözünürlüğü az olan ftalosiyaninleri çeşitli çözücülerle yıkayarak çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak,
- 2) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için, çözünen süstitüye ftalosiyaninlerin ekstraksiyonu ve daha sonra çözücünün uzaklaştırılması,
- 3) Özellikle asimetrik ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında Alümina ve Silikajel gibi dolgu maddeleri üzerinde normal, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografisi uygulamak,
- 4) İnce tabaka kromatografisi (TLC), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC),
- 5) der. H_2SO_4 içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme, işlemleri uygulanır [1].

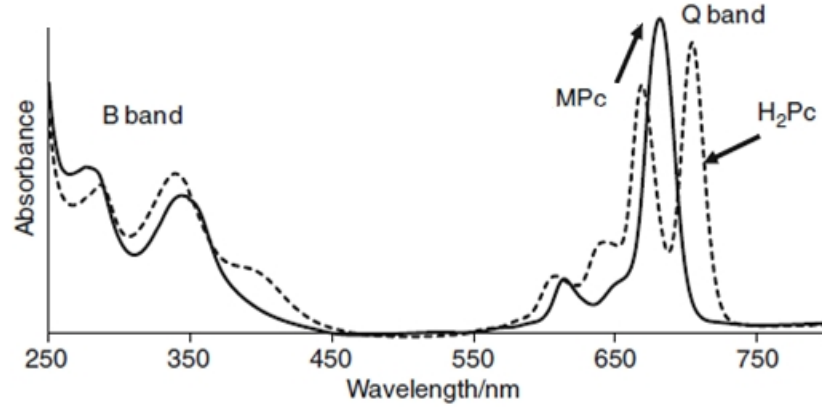
1.1.3. Ftalosiyaninlerin karakterizasyonu

Ftalosiyaninler genel olarak aşağıdaki yöntemlerle karakterize edilmektedir.

- 1- UV-VIS Spektroskopisi,
- 2- NMR Spektroskopisi,
- 3- IR Spektroskopisi,
- 4- Elementel Analiz,
- 5- Kütle Spektrometrisi,
- 6- X-ışını Difraktometrisi,

Bu yöntemlerden özellikle UV-VIS spektroskopisi ile ftalosiyaninlerin oluşumunu tayin etmek mümkündür.

Ftalosiyaninler π -elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle UV-VIS spektrumunda $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar, 720-670 nm aralığında gözlenen Q-bandı ve 420-320 nm aralığında gözlenen B veya Soret bandlarına karşılık gelmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler Q-bandı bölgesindeki ikiye bölünme ile birbirinden ayırt edilebilirler (Şekil 1.2) [20,21,22].

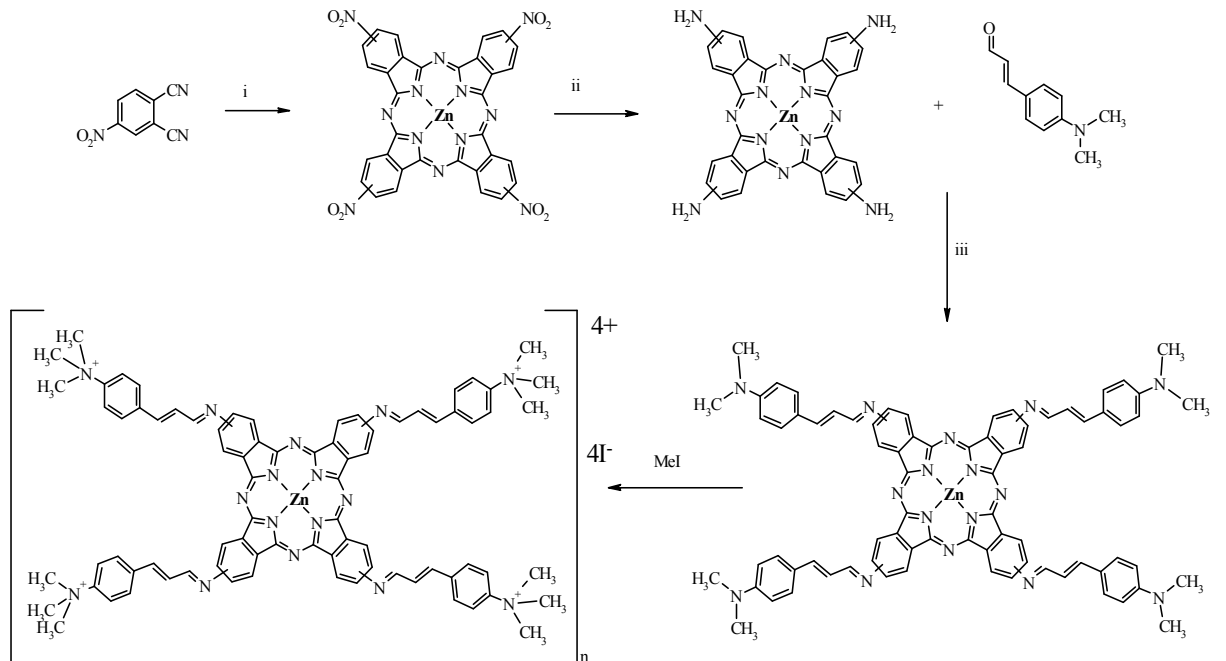


Şekil 1.2. 1,4-(C₆H₁₃)₈PcH₂ ve 1,4-(C₆H₁₃)₈PcNi e ait karakteristik UV-VIS spektrumları

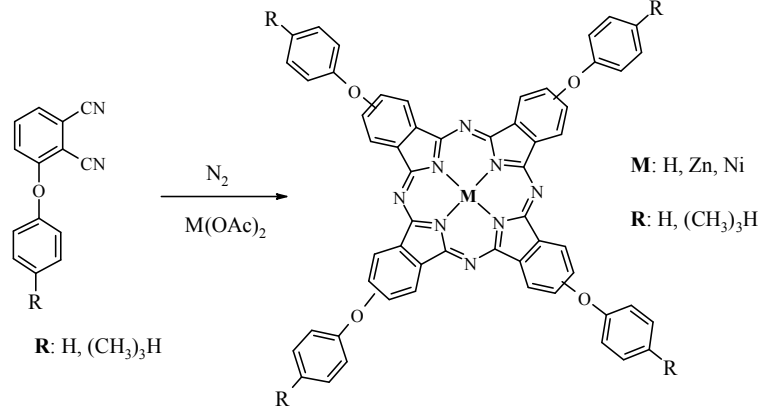
1.1.4. Mononükleer ftalosiyanınlar

Periyodik tablodaki özellikle geçiş metallerinin çoğuyla monoftalosiyanınlar sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir [1-4].

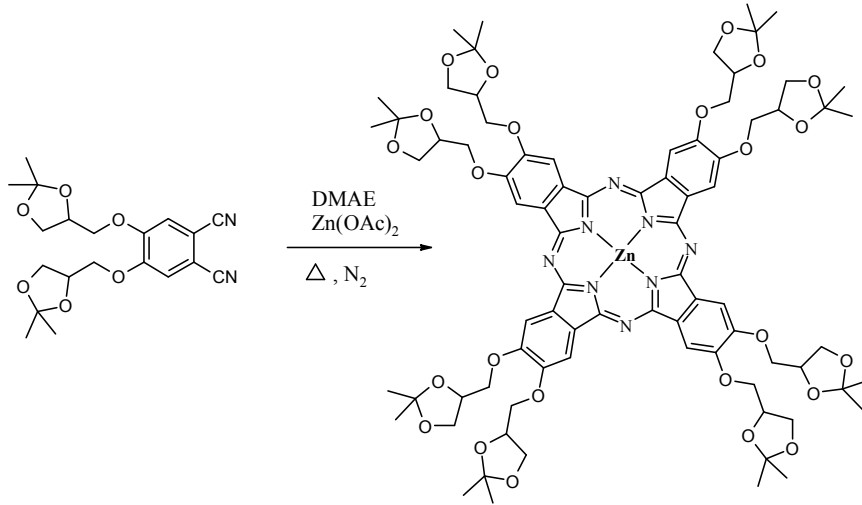
Periferal konumda nitro, amino, 4-(dimetilamino)sinnamaldehit grubu bulunan çinko ftalosiyanın türevleri ve bu ftalosiyanınların kuaternize tuzları sentezlenmiş ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir [23].



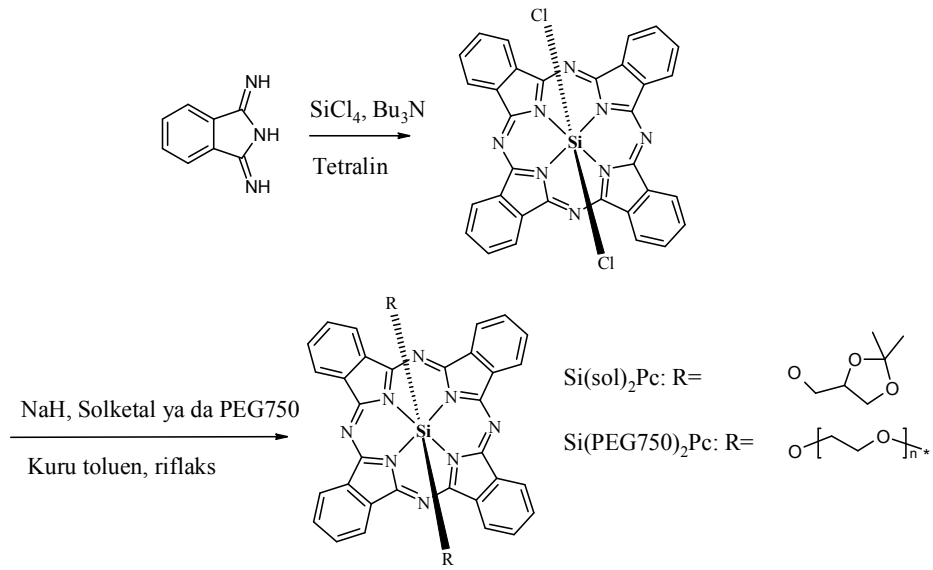
Tetrasübstitüe ariloksi metalsiz, çinko ve nikel ftalosiyeninler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Çinko ftalosiyenin türevlerinin agregasyon özelliği çalışılmıştır [24].



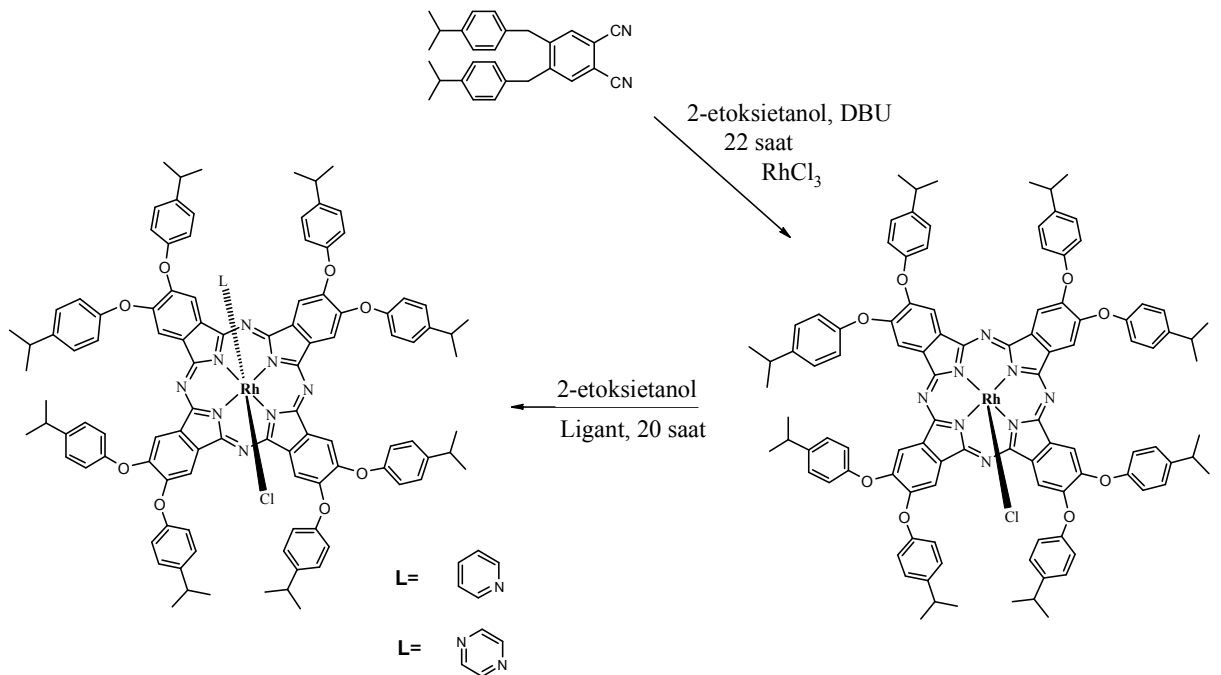
Ftalonitril türevinin Zn(AcO)₂ ile tetramerizasyonu sonucu oktasübstitüe çinko ftalosiyenin bileşiği sentezlenmiştir [25].



1,3-Diiminoizoidolün SiCl₄ ile tepkimesi sonucu aksiyel konumda silisyum grupları olan silisyum ftalosiyenin sentezlenmiştir. Bu bileşiğin NaH varlığında solketal ya da PEG750 ile tepkimesi sonucunda aksiyel konumda solketal ve PEG750 grupları içeren ftalosiyeninler sentezlenmiştir [25].



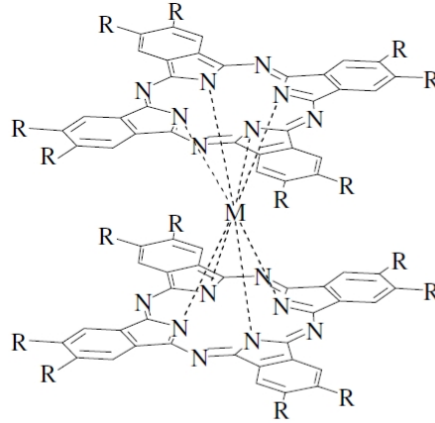
4-izopropilfenoksi oktasüstitüye rodyum ftalosiyanın sentezlenmiş ve bu bileşiğin aksiyel konumuna farklı süstitüentler takılmıştır [11].



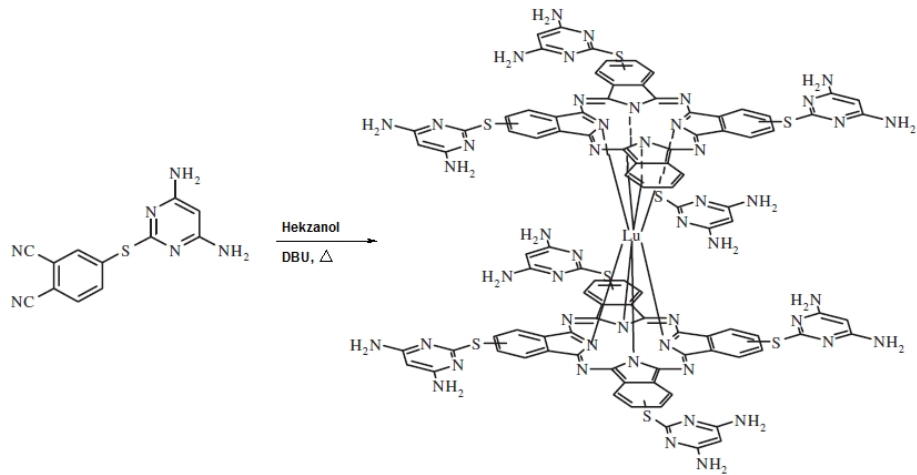
1.1.5. Binükleer ftalosiyaninler

Sandviç ftalosiyaninler;

Genel yapıları aşağıda gösterilen sandviç ftalosiyaninler, lantanit ve aktinit metalleri içeren binükleer ftalosiyanin türevleridir [26,27].



4-(4,6-diaminopirimidin-2-iltiyo) sübstitüye sandviç Lu(III) ftalosiyanin sentezlenmiş ve nonlinear absorpsiyon ve optik sınırlayıcı (optical limiting, OL) özelliği incelenmiştir [28].



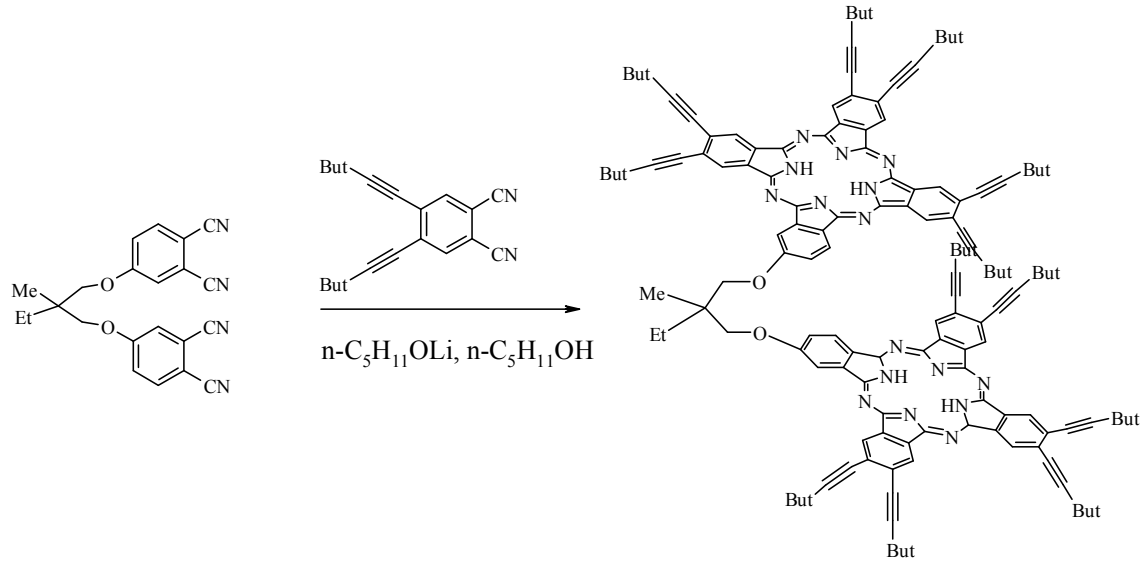
Clamshell tipi ftalosiyeninler;

Tek kovalent bağı köprü gruplarla birbirine bağlanmış ftalosiyeninler aşağıdaki resimde görüldüğü gibi bir deniz canlısının iki bölümden oluşan kabuğuna benzediğinden dolayı “clamshell” olarak adlandırılmaktadır.

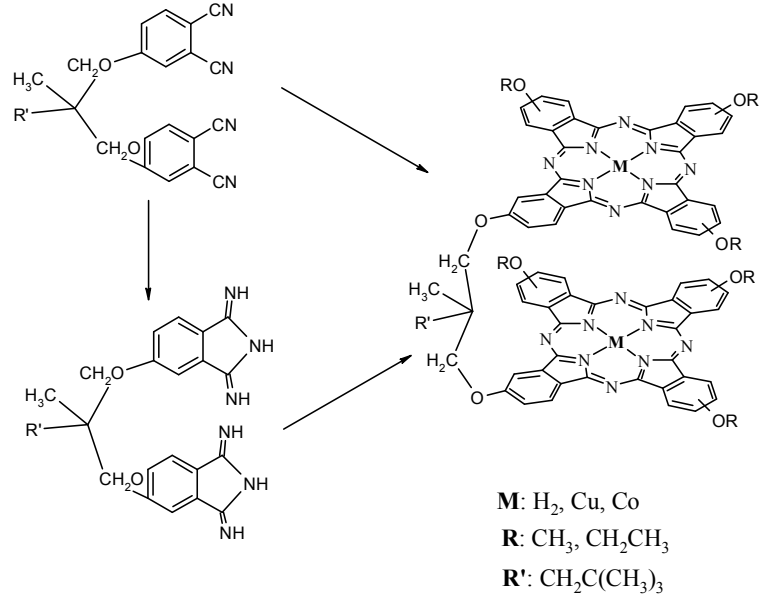


Genel olarak binükleer clamshell ftalosiyeninler, 1,3-diiminoizindolinin N,N-dimetiletanolamin gibi bazık bir çözücünde tetramerizasyonu sonucu elde edilmektedir. Zn, Cu, Ni, Co gibi metalli clamshell binükleer ftalosiyeninler sentezlenmiştir [18].

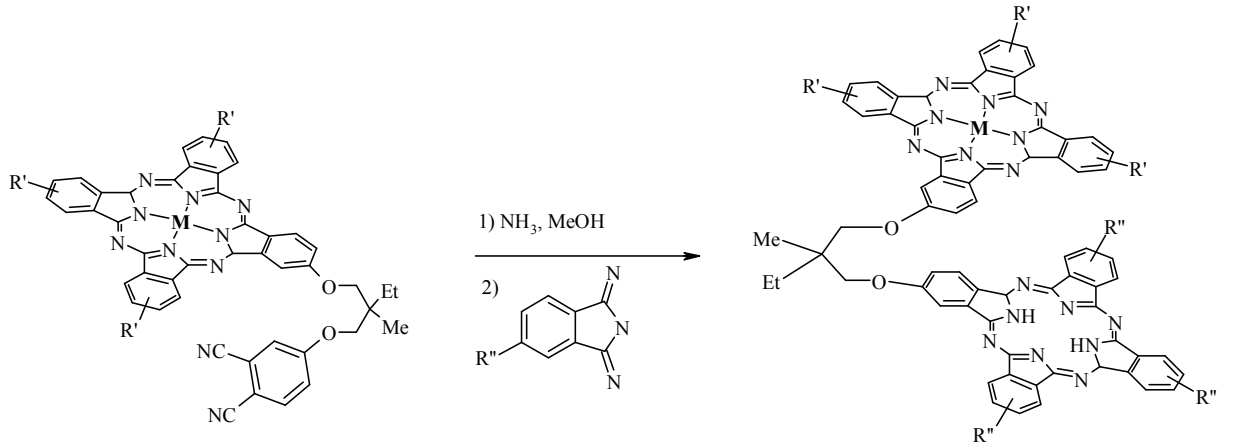
Isagot ve arkadaşları ter-bütıl süstıtüye binükleer clamshell tipı metalsız ftalosiyanını sentezlemiştir [18].



Farklı kovalent bağı bis(ftalonitril)in çapraz tetramerizasyonu ile binükleer clamshell bakır ftalosiyenin sentezlenmiştir [29].

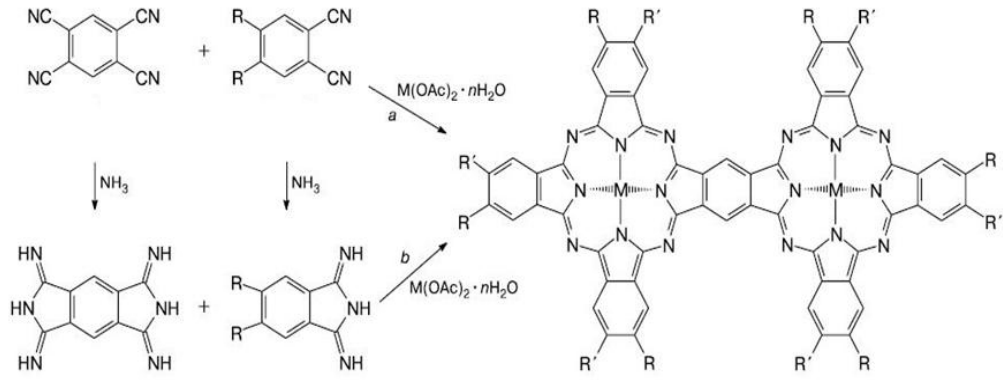


Leznoff, yapısında bir ftalonitril grubu bulunan asimetrik süstitüye monoftalosiyanınin farklı süstitüyent içeren izoindol ile tepkimesi sonucu clamshell ftalosiyanini sentezlemiştir [38].

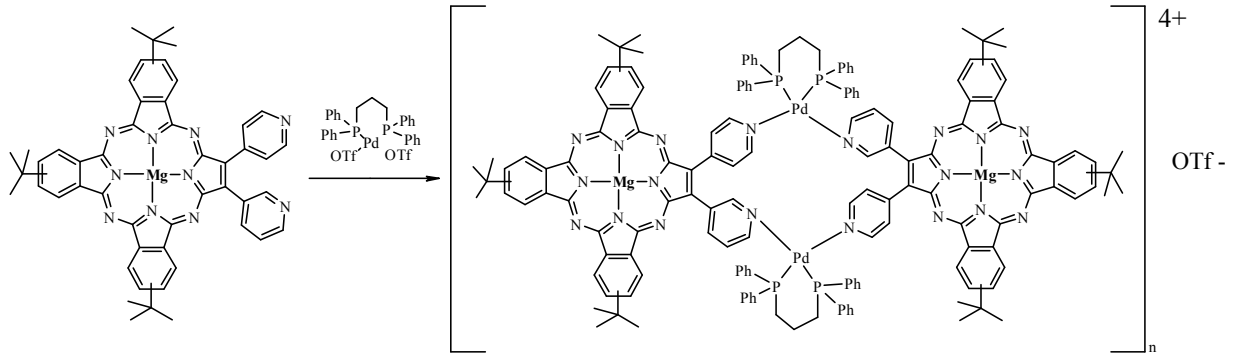


Düzlemsel Ftalosiyanınlar;

Düzlemsel ftalosiyanınlar birçok farklı yöntemle sentezlenmektedir. Genel olarak düzlemsel ftalosiyanınların sentezi clamshell ftalosiyanın sentezine benzer şekilde mono- ve bis(ftalonitril)lerin veya bis(diiminoizoindolin)lerin tetramerizasyonu sonucu yapılmaktadır [30].

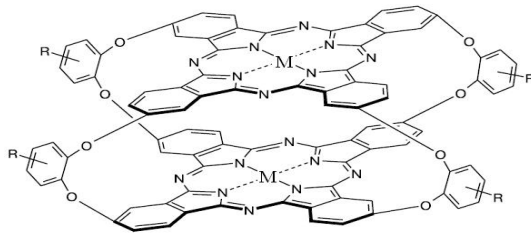


Piridin-Pd-piridin köprüsü ile iki ftalosiyanın halkası bir birine bağlanarak ilginç binükleer düzlemsel ftalosiyanın elde edilmiştir [31].

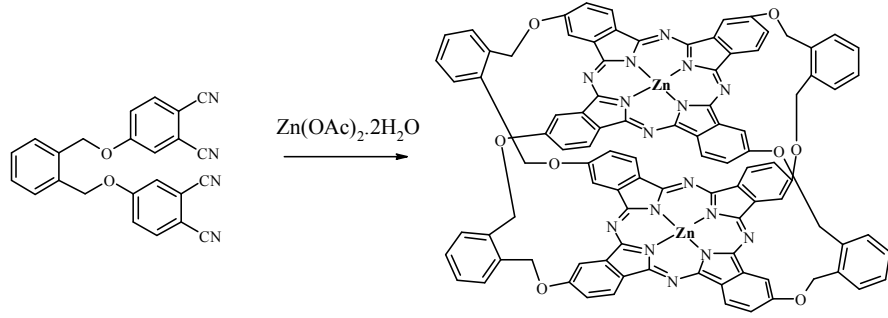


1.1.6 Top (ball) tipi ftalosiyanınlar

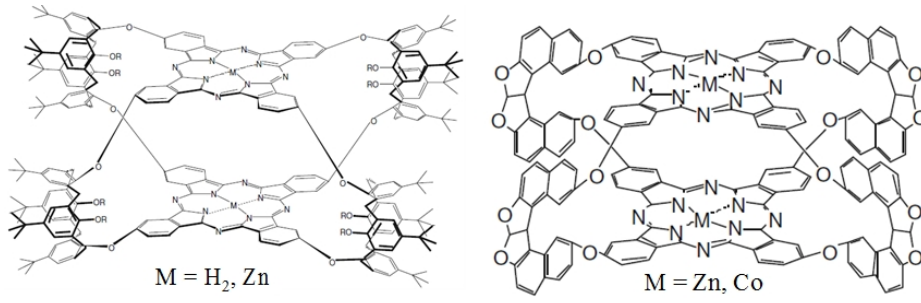
Çok yakın zamanlarda, yeni binükleer ftalosiyanın türü olan top tipi ftalosiyanınların çalışıldığı görülmektedir. Genel olarak, top tipi binükleer ftalosiyanınlar ftalonitrillerin çapraz tetramerizasyonu ile sentezlenmektedir [18,21].



İlk olarak Tomilovanın grubu tarafından sentezlenen top tipi binükleer ftalosiyanın aşağıda görülmektedir [32].



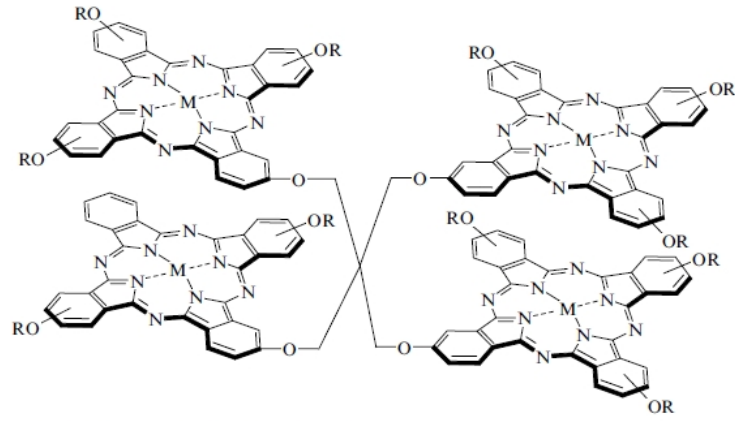
Son yıllarda, Türk bilim adamları tarafından kaliksaren ve bis(naftofuran) köprüleri içeren top tipi ftalosiyanimler sentezlenmiştir [33,34].



1.1.7. Polinükleer ftalosiyanimler

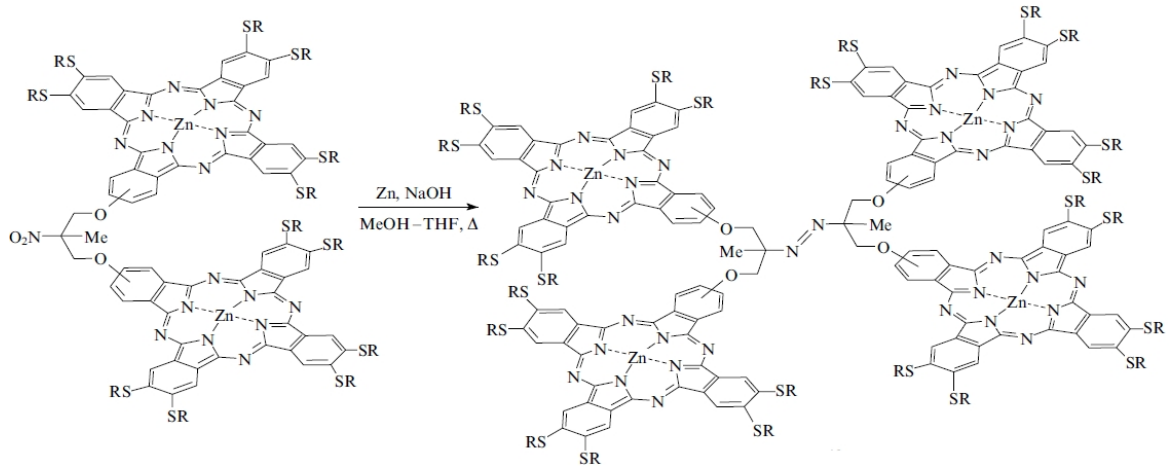
Trinükleer ftalosiyanimler ilk olarak binükleer clamshell ftalosiyanimlerin sentezinde yan ürün olarak bulunup, yapısı kütle spektrometresiyle aydınlatılmıştır. Fakat bunları izole etmek için yapılan denemelerin başarısız olmasından dolayı daha sonra yapılan çalışmalarda çapraz siklizasyon yöntemiyle büyük miktarlarda elde edilmiştir, örneğin; ftalonitril ile bis(diiminoizoindolin)lerin etkileşmesiyle oluşur [18,35].

4-neopentiloksiftalonitril ile pentaeritrülün türevi olan tetrakis(1,3-diiminoizoindolin)in rastgele tetramerizasyonu ile metallsiz ftalosiyanim elde edilmektedir. Elde edilen bu bileşiğin susuz CoCl_2 ile etkileştirilmesi sonucu kobalt türevi hazırlanmıştır [36].

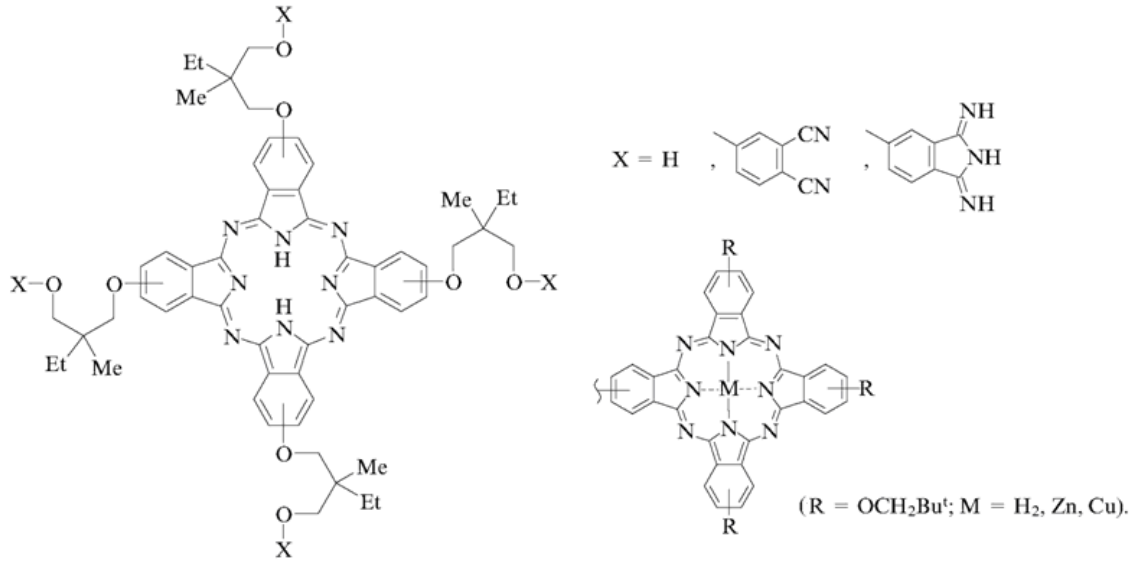


R = Bu^tCH₂; M = H₂ (a), Co (b).

Ceyhan, köprü konumunda nitro grubu içeren binükleer ftalosiyanınin çinko metali ve NaOH varlığında MeOH-THF karışımında ısıtılmasıyla azo köprülü tetranükleer ftalosiyanini sentezlemiştir [37].



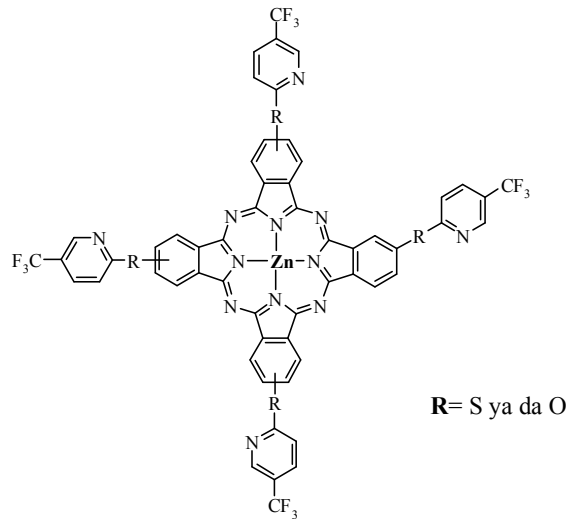
Leznoff, OCH₂C(Et)(Me)CH₂OH süstitüye metalsız ftalosiyanine, ftalonitril, izoindol grupları bağlanması ve ftalonitril grubunun izoindole dönüştürülmesi sonucu oluşan bileşiğin 5-neopentiloksi-1,3-diüminoizoindol türevi ile tepkimesi sonucunda pentanükleer ftalosiyanini elde etmiştir [38].



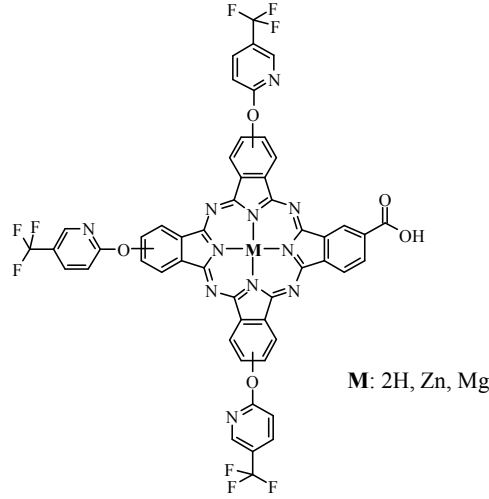
1.1.8. Piridin sübstitüye ftalosiyaninler

Aksiyel ve periferik konumlarda farklı piridin türevleri içeren bazı ftalosiyaninler sentezlenmiş ve bunlardan bazılarının kuaternize edilmesiyle suda çözünme özellikleri kazandırılmıştır. Hazırlanan ftalosiyaninlerin özellikle fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir [15,16].

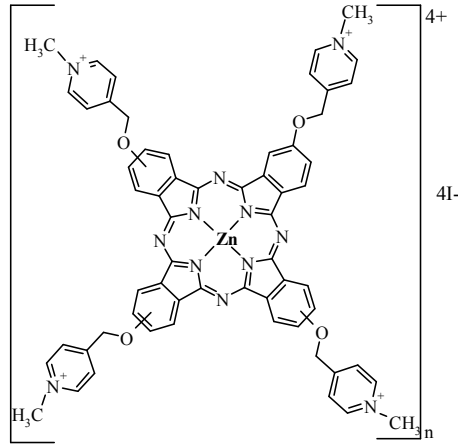
Elektron çekici özelliğe sahip 5-triflorometilpiridin sübstitüye çinko ftalosiyaninler sentezlenmiş ve fiziksel özellikleri çalışılmıştır [39].



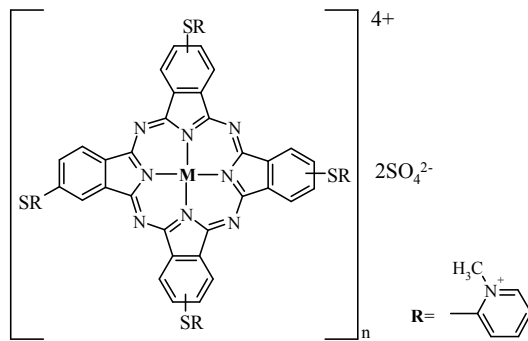
Piridin sübstitüye asimetrik metalsız, çinko ve magnezyum ftalosiyaninler sentezlenerek floresans kuantum verimleri incelenmiştir [40].



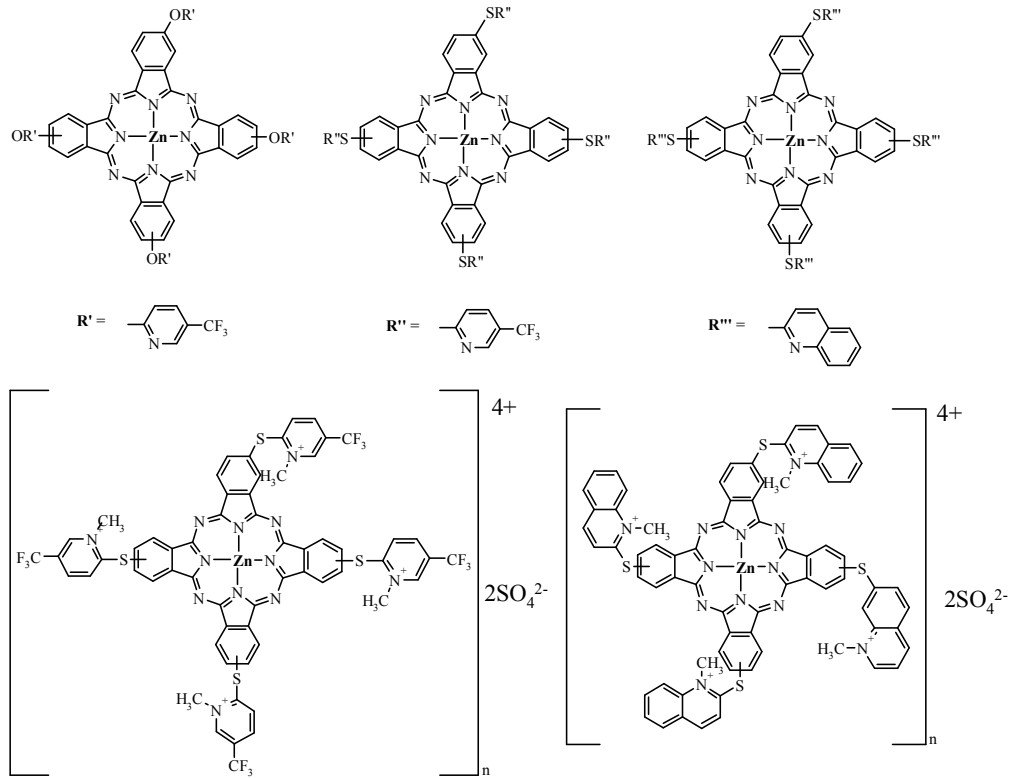
Oksijen köprüsü ile kuaternize piridin türevleri bağlı olan çinko ftalosiyanınlar sentezlenmiş ve bazı spektroskopik tekniklerle karakterizasyonu çalışılmıştır [41].



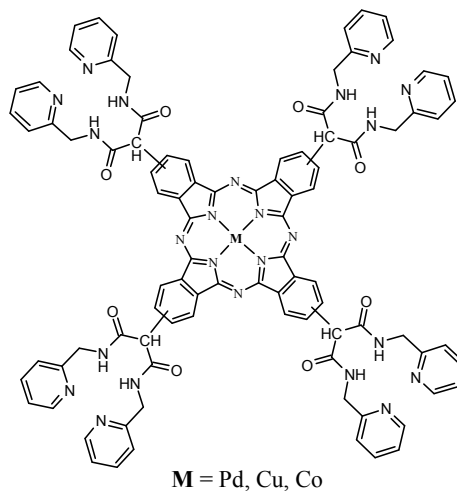
Tetramerkapto piridin süstitüye galyum ve indiyum ftalosiyanınlar sentezlenmiş ve bu ftalosiyanınlar kuaternize edilerek PDT de kullanılabılme özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir [42].



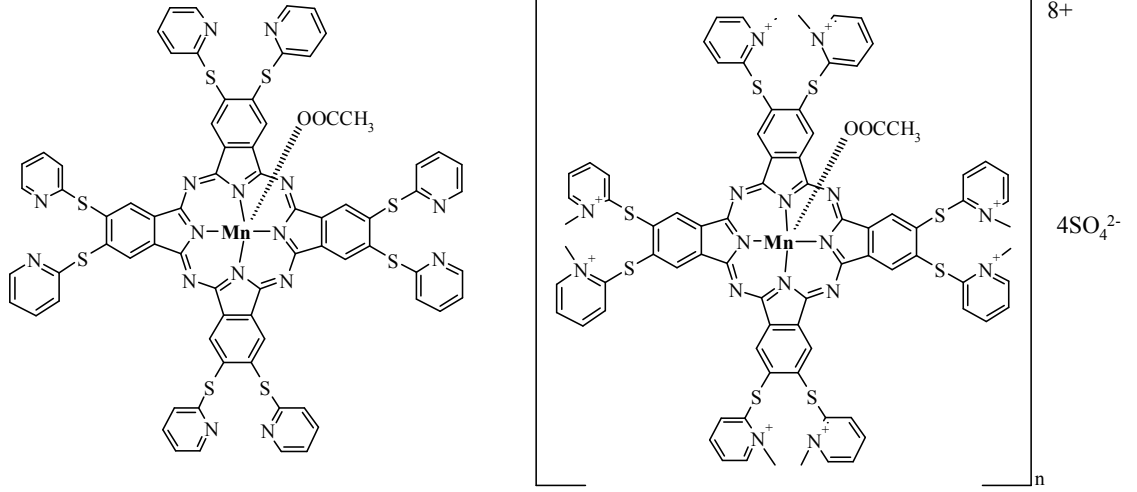
Suda çözünebilir elektron çekici piridin grupları içeren kuaternize ftalosiyanınların PDT de kullanılabilir potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir [43].



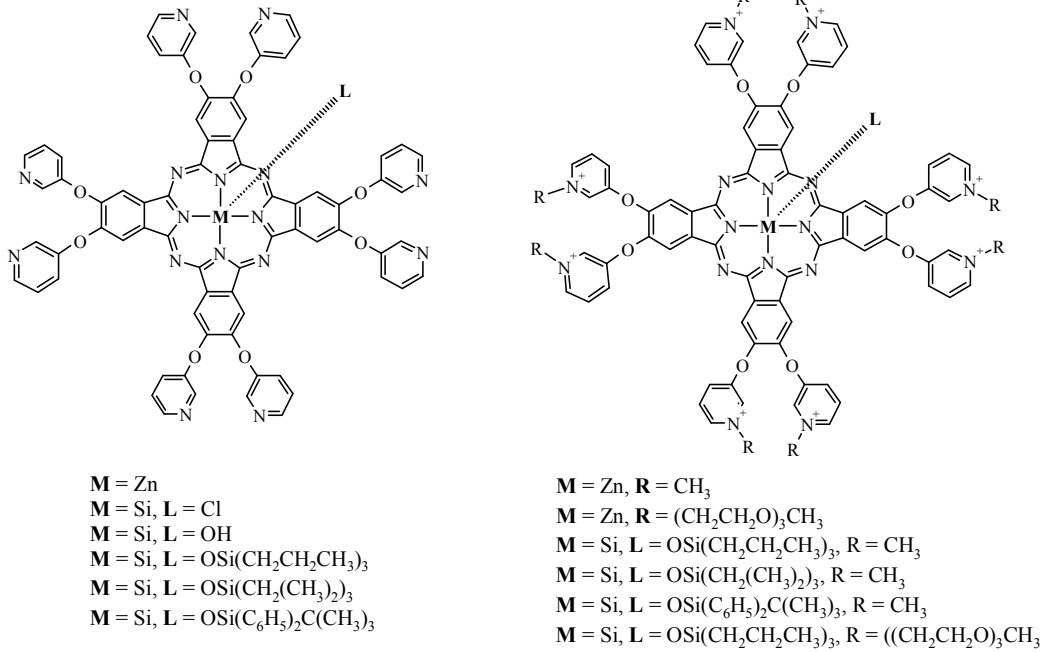
Alkol ve suda çözünebilir metal sensör özellik gösteren bis(piridin-2-ilmetil) malonamit süstitüye palladyum, bakır ve kobalt ftalosiyanınlar sentezlenmiş ve bazı spektroskopik özellikleri çalışılmıştır [9].



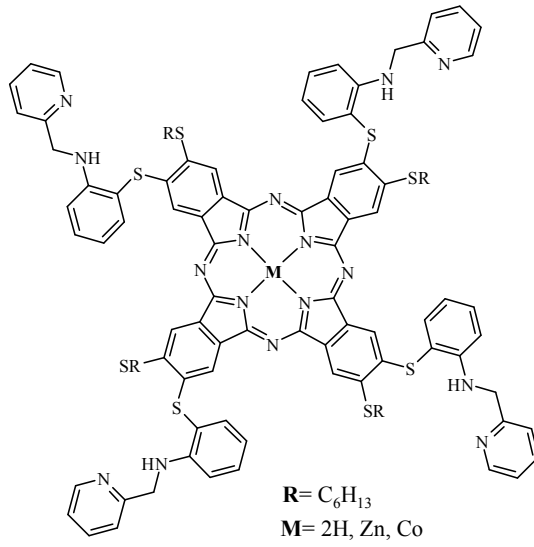
Tiyo köprülü mangan(III) ftalosiyanın sentezlenmiş kuaternize edilerek suda çözünbilme özelliği sağlandıktan sonra elektrokimyasal sensör özelliği çalışılmıştır [44].



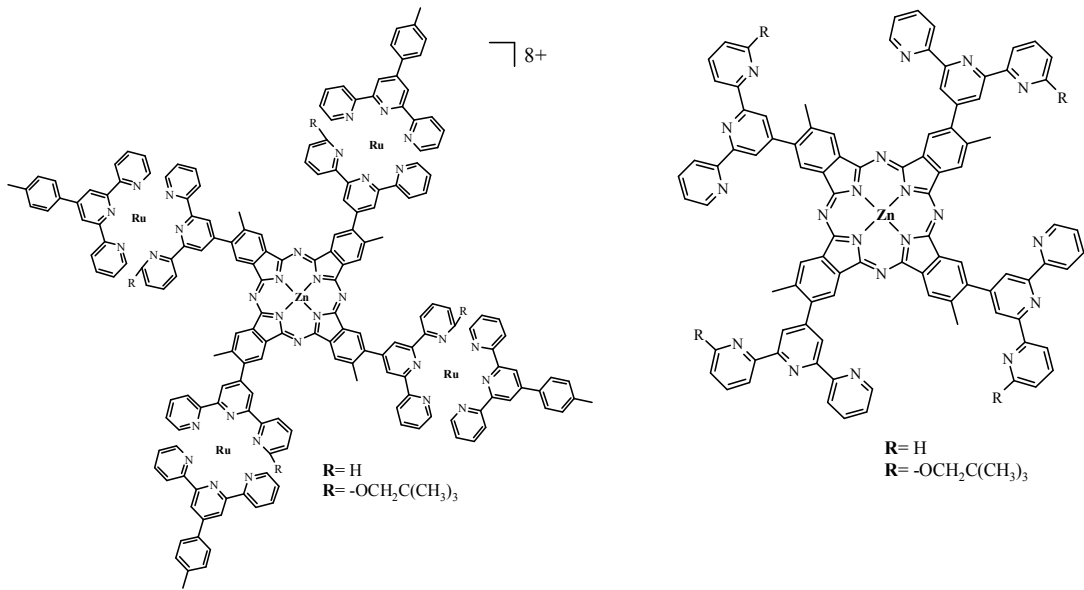
Aksiyel konuma Cl^- , OH^- , alkil ve silan grupları bağlı olan kuaternize silisyum ftalosiyanınların, çinko türevlerinden daha iyi floresans özellik gösterdiği belirtilmektedir [45].



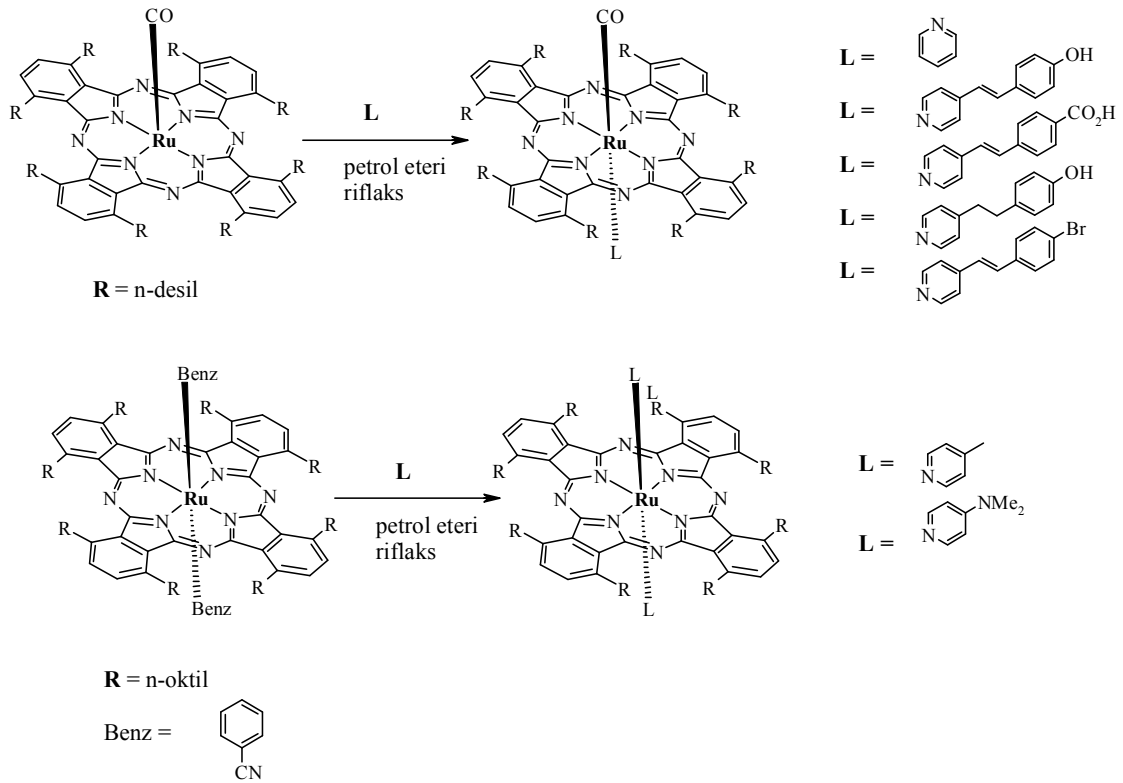
Periferal konumda alkiltiyo grupları ve piridin türevleri bulunan metallsiz ve metalli (Zn, Co) ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş ve bazı spektrokopik özellikleri incelenmiştir [46].



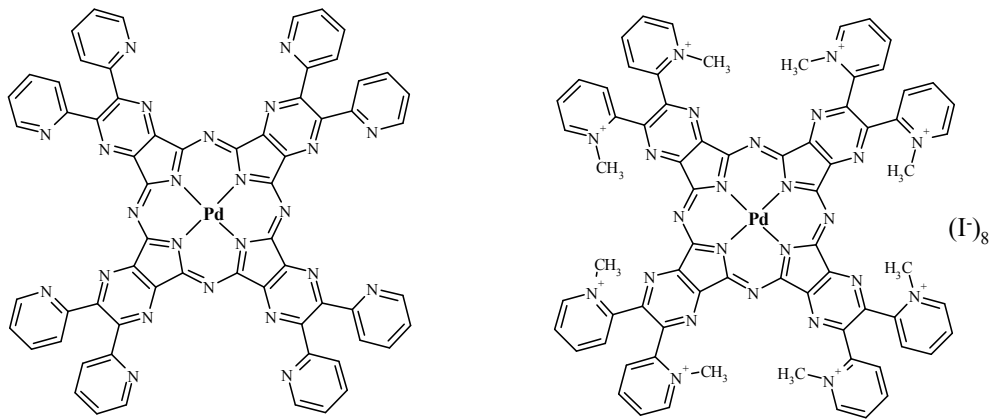
Terpiridin rutenyum kompleksleri içeren çinko ftalosiyeninler sentezlenmiş ve spektroskopik tekniklerle bazı özellikleri incelenmiştir [47].



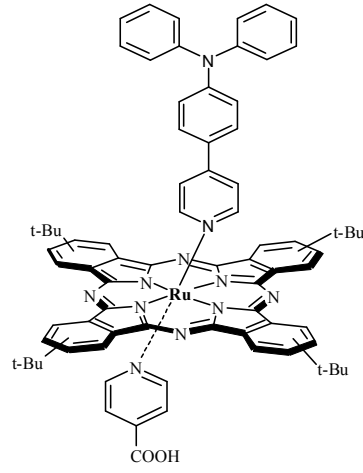
Desil ve oktil gibi gruplar içeren ftalosiyeninler hazırlanarak aksiyel konumlarına benzil, karbonil ve piridin gibi ligantlar takılmış ve bazı özellikleri çalışılmıştır [48].



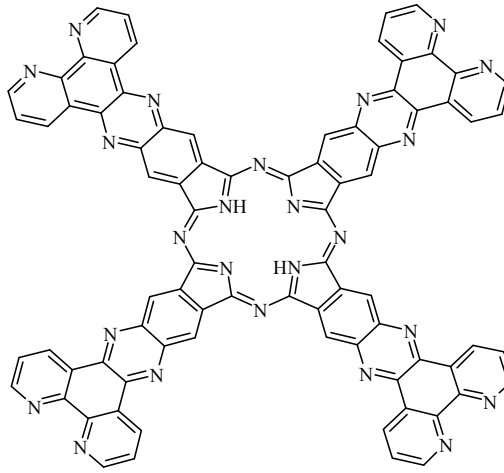
Pirazin köprülü piridin sübstitye palladyum ftalosiyenin sentezlenmiş, PDT de kullanılabılme potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir. Bu komplekslerin kuaternize tuzlarının daha düşük singlet oksijen kuantum verimi gösterdikleri belirtilmektedir [49].



Periferal konumda tersiyer bütıl sübstitye rutenyum ftalosiyenin aksiyel konumuna iki farklı piridin grupu bağlanmış ve fotovoltaiik hücrelerde kullanılabılme özelliğine sahip olduğu belirtilmektedir [50].



Çok az sayıda diimin sübstitüye ftalosiyeninler de çalışılmıştır, bunlardan bir tanesi pirazin köprülü diimin simetrik ftalosiyenin hazırlanmış ve elektron transfer proseslerinde kullanılabilme özelliği incelenmiştir [51].



1.2. Çalışmanın Amacı

Ftalosiyaninler sensör, bilgi depolama, katalizör ve fotodinamik terapi gibi çok farklı uygulama alanlarında kullanılan makrosiklik bileşiklerin en önemlilerinden biridir. Piridin ve türevlerinin, özellikle biyolojik ve katalitik özellikleri onların önemini artırmaktadır [1-4]. Son yıllarda piridin içeren ftalosiyaninlerle ilgili bazı çalışmalar yapılmış ve bunlardan bazılarının özellikle fotodinamik terapide kullanılabilme potansiyeli çalışılmıştır [15,16,42,43,45,49].

Bu nedenlerden dolayı özellikle katalizör ve fotodinamik kanser tedavisinde kullanılabilme potansiyeline sahip olabilecek piridin sübstitüye yeni ftalosiyaninler hazırlandı ve bazı özellikleri incelendi. Hazırlanan yeni ftalosiyaninlerin kuaternize edilmesiyle suda çözünebilme özelliği kazanması özellikle fotodinamik terapi ve diğer biyolojik uygulamalarda önemli olabilecektir. Özellikle 5-aminopiridin oktasübstitüye ftalosiyanin türevlerinden çıkarak dendritik ftalosiyanin türevlerinin hazırlanabilmesi yapılan çalışmanın önemini daha da artıracaktır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar

¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Bruker 300 MHz lik NMR spektrometresinde ölçüldü. IR spektrumları AT1 Unicam-Mattson 1000 spektrometresinde KBr pelet hazırlanarak ve Perkin Elmer Spectrum 100 spektrometresinde ATR tekniği kullanılarak ölçüldü. UV-VIS spektrumları, SHIMADZU 1601 UV-VIS spektrometresinde ölçüldü. Elementel Analiz ölçümleri, LECO CHNS 932 cihazı ile İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde (İBTAM) yaptırıldı.

2.2. Bileşiklerin Sentezi

Tepkimeler argon atmosferi altında yapıldı. Ftalosiyanın bileşikleri kapaklı, basınca dayanıklı cam tüplerde sentezlendi. Kullanılan çözücüler moleküler eleklerle veya literatürdeki uygun yöntemlerle [52] kurutuldu ve saflaştırıldı.

2.3. 5-Nitropiridin oktasüstitüye ftalosiyanınların sentezi

2.3.1. 4,5-Di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitril sentezi, 3,

I. Yöntem:

4,5-Dibromokatekol sentezi

İlgili literatür [53,54] modifiye edilerek 4,5-dibromokatekol sentezlendi. Katekolün (15.0 g, 136.2 mmol) kuru CH₂Cl₂ (160 mL) içerisindeki süspansiyonuna moleküler bromun (43.5 g, 272.4 mmol) CH₂Cl₂ (20 mL) çözeltisi -5°C de iki saat boyunca azar azar eklendi. Tepkime boyunca çıkan HBr gazı NaOH çözeltisi ile tutuldu. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve katı, petrol eteri (3x20 mL) ile yıkanıp kurutuldu. Elde edilen krem renkli katı, Et₂O, EtOH, aseton, CHCl₃, THF ve PhCH₃ de çözünmektedir. Verim: 33.3 g (% 94)

Karakterizasyon



(267.93 g mol⁻¹)

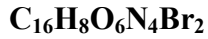
¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C)

7.16 s (2H, Ar-H), 5.27 s (2H, Ar-OH)

1,2-dibromo-4,5-di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]benzen sentezi, 1,

4,5-Dibromokatekol (0.8 g, 3.0 mmol) ile 2-kloro-5-nitropiridinin (1.0 g, 6.6 mmol) DMSO daki (35 mL) çözeltisine susuz K₂CO₃ (3.3 g, 23.9 mmol) eklendi ve karışım 50 °C de 3 gün karıştırıldı. Tepkime sonunda koyu kırmızı karışım buzlu suya (250 mL) azar azar döküldü, çöken katı süzüldü, sırasıyla su (6x100 mL), MeOH (4x20 mL), Et₂O (2x15 mL) ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Elde edilen beyaz katı, CHCl₃, aseton ve THF de çözünmektedir. Verim: 1.4 g (% 93)

Karakterizasyon



(512.09 g mol⁻¹)

Elementel Analiz:

C₁₆H₈O₆N₄Br₂ için hesaplanan: C:37.53; H:1.58; N:10.94 %, bulunan: C:36.99; H:1.60; N:10.79 %.

¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C)

8.99 d (2H, Py-H), 8.47 dxd (2H, Py-H), 7.65 s (1H, Ph-H), 6.93 d (2H, Py-H).

IR: (KBr pelet)

3441, 3095, 1608, 1532, 1464, 1396, 1352, 1277, 1153, 1113, 894, 719 cm⁻¹

4,5-Di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitril sentezi, 3,

1 in (300 mg, 0.6 mmol) piridin (0.8 mL) içerisindeki çözeltisine CuCN (157 mg, 1.8 mmol) eklendi ve 300 °C de 30 dakika ısıtıldı. Isıtma sonrası bu karışım üzerine, FeCl₃.6H₂O nun (11.0 g) su (8.2 mL) ve HCl (2.0 mL) içerisindeki çözeltisi 30 dakika boyunca azar azar eklendi ve 80 °C de 20 dakika karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım CH₂Cl₂ (10x5 mL) ile ekstrakte edildi. CH₂Cl₂ çözeltisi sırasıyla %10 luk tuzlu su (4x30 mL) ve su (4x30 mL) ile yıkandı, MgSO₄ ile kurutuldu. CH₂Cl₂ çözeltisi döner buharlaştırıcıda yaklaşık 3 mL kalana kadar uzaklaştırıldı, kalıntı p-eteri içerisinde damla damla eklendi ve oluşan katı süzüldü. Ham ürün kolon kromatografisi ile (MeOH/CH₂Cl₂ 1:50) silikajel dolgu maddesi kullanılarak saflaştırılmaya çalışıldı. Ancak, 4,5-di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitril ve 1-bromo-2-siyano-4,5-di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]benzen karışımı ayıramadı. Ulaşılan saflıktaki katının IR ve ¹H-NMR ile karakterizasyonuna bakıldı.

Karakterizasyon

4,5-di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitril

C₁₈H₈O₆N₆

(404.32 g.mol⁻¹)

1-bromo-2-siyano-4,5-di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]benzen

C₁₇H₈O₆N₅Br

(458.21 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C)

9.00 d (2H, Py-H), 8.70 dxd (2H, Py-H), 8.00 s (1H, Ar-H), 7.65 s (1H, Ar-H), 7.41 d (2H, Py-H).

IR: (ATR)

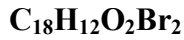
3288, 3064, 2230, 1604, 1570, 1507, 1468, 1391, 1347, 1323, 1258, 1111, 1081, 1013, 948, 899, 881, 844, 761, 716, 698 cm⁻¹.

II. Yöntem:

1,2-Dibenziloksi-4,5-dibromobenzen sentezi;

İlgili literatüre göre sentezlendi [55]. 4,5-dibromokatekolün (10 g, 37.3 mmol) etanoldeki (150 mL) çözeltisine benzil klorür (14.2 g, 112 mmol) ve susuz K₂CO₃ (31 g, 224.3 mmol) eklendi ve 8 saat riflaks yapıldı. Tepkime sonunda karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalıntı CH₂Cl₂/H₂O karışımında ekstrakte edildi ve elde edilen karışımın organik fazı ayrılarak susuz MgSO₄ ile kurutuldu. Organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kalıntı MeOH ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Beyaz katı, CHCl₃, THF ve aseton da çözünmektedir. Verim: 15.5 g (% 93).

Karakterizasyon



(448.00 g.mol⁻¹)

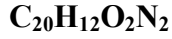
¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C)

7.46-7.30 m (10H, Ar-H), 7.19 s (2H, Ar-H), 5.13 s (4H, CH₂-Bz)

1,2-Dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen sentezi;

İlgili literatüre göre sentezlendi [55]. 1,2-Dibenziloksi-4,5-dibromobenzen (10 g, 22.3 mmol) ve CuCN ün (14 g, 156.3 mmol) DMF deki (200 mL) karışımı 24 saat riflaks yapıldı. Tepkime sonunda kahverengi karışım üzerine % 25 lik NH₄OH (300 mL) çözeltisi azar azar eklendi ve oda sıcaklığında oluşan karışımdan 24 saat hava geçirildi. Bu işlem sonunda katı, süzüldü ve mavi renkli süzüntünün rengi kaybolana kadar su ile yıkanıp vakum etüvünde 60 °C de kurutuldu. Elde edilen katı, sıcak toluen ile (7x40 mL) ekstrakte edildi ve toluen çözeltisinin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Açık yeşil katı CH₃CN ile çözüldü, süzüldü ve çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Katı, vakumda kurutulduktan sonra metanolde kristallendirildi. Elde edilen beyaz katı, CHCl₃, aseton, MeOH, PhCH₃, CH₃CN, THF, EtOAc da çözünmektedir. Verim: 3.0 g (% 49)

Karakterizasyon



(337.00 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C)

7.50-7.38 m (10H, Ar-H), 7.22 s (2H, Ar-H), 5.25 s (4H, CH₂ Bz).

IR: (KBr pelet)

3122, 3066, 2940, 2880, 2228, 1690, 1623, 1362, 1289, 1231, 1094, 963, 887, 693, 637 cm⁻¹.

4,5-Dihidroksiftalonitril sentezi;

İlgili literatüre göre sentezlendi [55]. 1,2-Dibenziloksi-4,5-disiyanobenzenin (2.9 g, 8.5 mmol) THF (60 mL) çözeltisine %10 Pd/C katalizörü (136 mg, kütlece %5) eklendi. Oluşan süspansiyon hidrojen gazı atmosferinde 30-35°C de 18 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım Celite üzerinden süzüldü. Sarı renkli THF çözeltisinin çözücüsü yaklaşık 4 mL kalana kadar döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalıntı n-hekzan ile çöktürüldü, oluşan katı süzüldü, vakumda kurutuldu. Elde edilen krem renkli katı, aseton, alkol, CH₃CN, THF ve EtOAc da çözünmektedir. Verim: 1.3 g (% 93)

Karakterizasyon



(160.13 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

7.26 s (2H, Ft-H), 6.03 br s (2H, Ft-OH)

IR: (KBr pelet)

3500-2600, 2240, 1590, 1522, 1451, 1327, 1199, 1090, 896, 536 cm⁻¹.

4,5-Di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitril sentezi, 3,

4,5-Dihidroksiftalonitril (1.2 g, 7.7 mmol) ve 2-kloro-5-nitropiridin (4.9 g, 30.8 mmol) CH₃CN (60 mL) çözeltisine susuz K₂CO₃ (2.1 g, 15.4 mmol) eklendi ve karışım 80-85 °C de 5 gün ısıtıldı. Tepkime sonunda sarı renkli karışım % 1 lik tuzlu suya (600 mL) döküldü ve oluşan katı süzüldü. Elde edilen katı sırasıyla, su (6x100 mL), MeOH (4x20 mL) ve Et₂O (2x15 mL) ile yıkandı, vakumda kurutuldu ve asetonda kristallendirildi. Elde edilen beyaz katı, CHCl₃, aseton, CH₃CN, PhCH₃ ve THF de çözünmektedir. Verim: 2.8 g (% 90)

Karakterizasyon



(404.32 g.mol⁻¹)

Elementel Analiz:

C₁₈H₈O₆N₆ için hesaplanan: C:53.47; H:1.99; N:20.79 %, bulunan: C:52.95; H:2.15; N:20.35 %.

¹H-NMR: (300.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

9.01 d (2H, Py-H), 8.63 dxd (2H, Py-H), 8.50 s (2H, Ft-H), 7.25 d (2H, Py-H).

¹³C-NMR: (75.03 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

164.41, 148.75, 144.84, 142.11, 137.01, 130.44, 115.41, 113.74, 112.27

IR: (KBr pelet)

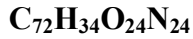
3102, 3088, 3059, 2239, 1608, 1575, 1518, 1464, 1351, 1293, 1250, 1187, 1110, 1015, 917, 849, 761, 534 cm⁻¹

2.3.2 5-Nitropiridin oktasüstitüye metalsiz 4, çinko 5 ve kobalt 6, ftalosiyeninlerin sentezi

5-Nitropiridin oktasüstitüye metalsiz ftalosiyenin sentezi, 4,

3 (300 mg, 0.742 mmol) ve hidrokinon (82 mg, 0.7 mmol) katı karışımı 185 °C de 6 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda oluşan siyah-yeşil renkli katı sırasıyla sıcak MeOH (4x10 mL), Et₂O (2x10 mL) ile yıkandı ve kurutuldu. Katı, sıcak DMF ile ekstrakte edildi ve DMF çözeltisinin çözücüsü yaklaşık 2 mL kalana kadar döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalıntı MeOH ile çöktürüldü, santrifüjlenerek ayrıldı ve sırasıyla MeOH (4x10 mL), MeOH:aseton(1:10) karışımı (4x10 mL) ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Siyah-yeşil katı, THF (8x10mL) ile ekstrakte edildi ve THF çözeltisinin çözücüsü döner buharlaştırıcıda yaklaşık 3 mL kalana kadar uzaklaştırıldı. Kalıntı MeOH:Et₂O karışımı (1:1) ile çöktürüldü ve süzüldü. Yeşil katı, THF:MeOH karışımı (1:10) (4x10 mL) ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Elde edilen yeşil katı, aseton ve THF de az, DMF ve DMSO da iyi çözünmektedir. Verim: 7 mg (% 2)

Karakterizasyon



(1619.23 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

9.02-7.24 br m (32H, Ar-H)

IR: (KBr pelet)

3076, 1603, 1580, 1463, 1390, 1346, 1259, 1113, 1014, 893, 841, 741 cm⁻¹

UV-VIS: (THF, λ_{Max}, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

693 (5.84), 672 (5.90), 644 (5.81), 339 (6.15)

5-Nitropiridin oktasüstitüye çinko ftalosiyanın sentezi, 5,

3 (200 mg, 0.5 mmol) ve Zn(OAc)₂ (23 mg, 0.1 mmol) karışımı kinolinde (400 mg, 0.4 mL) 185 °C de 4 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda oluşan karışıma MeOH eklendi ve çöken katı süzüldü. Ürün, **4** bileşiği için uygulanan saflaştırma yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen yeşil-mavi katı, aseton ve THF de az, DMF ve DMSO da iyi çözünmektedir. Verim: 40.0 mg (% 19)

Karakterizasyon

C₇₂H₃₂O₂₄N₂₄Zn

(1682.60 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

9.11 s (8H, Pc-H), 9.0 d (8H, Py-H), 8.57 dxd (8H, Py-H), 7.18 d (8H, Py-H)

IR: (ATR)

3072, 1603, 1576, 1446, 1389, 1335, 1245, 1109, 1026, 838, 760, 525 cm⁻¹.

UV-VIS: (DMF, λ_{Max}, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

672 (6.19), 634 (5.77), 609 (5.56), 347 (6.05)

5-Nitropiridin oktasüstitüye kobalt ftalosiyanın sentezi, 6,

3 (200 mg, 0.5 mmol) ve Co(OAc)₂.4H₂O (31 mg, 0.1 mmol) karışımı kinolinde (400 mg, 0.4 mL) 185 °C de 4 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda oluşan karışıma MeOH eklendi ve çöken katı süzüldü. Ürün, **4** bileşiği için uygulanan saflaştırma yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı, aseton ve THF de az, DMF ve DMSO da iyi çözünmektedir. Verim: 20 mg (% 10)

Karakterizasyon

C₇₂H₃₂O₂₄N₂₄Co

(1676.15 g.mol⁻¹)

IR: (ATR)

3077, 1579, 1517, 1456, 1389, 1343, 1266, 1096, 840, 761 cm⁻¹

UV-VIS: (DMF, λ_{Max} , nm (log ϵ , M⁻¹cm⁻¹))

666 (5.43), 599 (5.23), 302 (6.07)

2.4. 5-Aminopiridin Oktasüstitüye Ftalosiyeninlerin Sentezi

2.4.1 4,5-Di[(5-aminopiridin)-2-iloksi]ftalonitril sentezi, 7,

3 (1.6 g, 3.9 mmol) ve %10 Pd/C katalizör (160 mg, kütlece %10) karışımının MeOH'deki (100 mL) süspansiyonu hidrojen gazı atmosferinde 60 °C'de 3 gün ısıtıldı. Tepkime sonunda karışım süzüldü, elde edilen katı, sıcak DMSO ile ekstrakte edildi ve kırmızı renkli DMSO çözeltisi Celite üzerinden süzülerek katalizör kalıntılarından ayrıldı. DMSO çözeltisinin çözücüsü yaklaşık 10 mL kalana kadar döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve %5'lik NaHCO₃ (300 mL) çözeltisi üzerine azar azar eklendi ve oluşan katı süzülerek ayrıldı. Katı, sırasıyla su (4x10 mL), MeOH (4x5 mL), THF (3x5 mL) ve Et₂O (2x5 mL) ile yıkandı, vakumda kurutuldu. Elde edilen krem renkli katı, piridin, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 1.1 g (% 73)

Karakterizasyon

C₁₈H₁₂O₂N₆

(344.75 g.mol⁻¹)

Elementel Analiz:

C₁₈H₁₂O₂N₆ için hesaplanan: C:62.78; H:3.51; N:24.41%, bulunan: C:61.05; H:3.82; N:23.04 %.

¹H-NMR: (300.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

7.88 s (2H, Ft-H), 7.50 d (2H, Py-H), 7.08 dxd (2H, Py-H), 6.75 d (2H, Py-H), 5.21 s (4H, NH₂-H, D₂O değişimi ile kayboldu.)

¹³C-NMR: (75.03 MHz, DMSO-d₆, 25°C)

152.47, 150.92, 143.20, 132.23, 136.91, 125.93, 115.97, 112.67, 110.52.

IR: (ATR)

3410, 3309, 3213, 3017, 2238, 1586, 1479, 1423, 1286, 1225, 895, 835, 639, 481 cm⁻¹

2.4.2. 5-Aminopiridin oktasüstitüye metalsiz, 8, çinko, 9, ve kobalt, 10, ftalosiyeninlerin sentezi

5-Aminopiridin oktasüstitüye metalsiz ftalosiyenin sentezi, 8,

7 (90 mg, 0.3 mmol) THF/oktanol (1/1) karışımında lityum metali (1.8 mg, 0.261 mmol) varlığında 185 °C de 8 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda oluşan karışım p-eteri ile çöktürüldü ve süzüldü. Ham ürün asetik asit ile çözüldü, %25 lik NH₄OH ile bazık yapıldı ve oluşan katı santrifüjlenerek ayrıldı. Elde edilen katı sırasıyla su (5 mL), MeOH (4x5 mL), THF (2x5 mL), aseton (5 mL), Et₂O (2x2 mL) ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Yeşil katı, DMF de (2 mL) çözüldü ve THF/Et₂O (1/10) karışımı ile çöktürüldü, oluşan katı süzüldü, THF, Et₂O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Elde edilen yeşil katı, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Verim: 7.0 mg (% 5)

Karakterizasyon

C₇₂H₅₀O₈N₂₄

(1379.37 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

9.00-6.60 br m (32H, Ar-H), 5.17 (16 H, NH₂-H, D₂O değişimi ile kayboldu)

IR: (ATR)

2927, 1727, 1658, 1527, 1471, 1373, 1279, 1226, 1186, 1017, 893, 832, 724, 516 cm⁻¹

UV-VIS: (DMF, λ_{Max}, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

702 (4.31), 678 (4.42), 648 (4.17), 337 (5.09)

5-Aminopiridin oktasüstitüye çinko ftalosiyanın sentezi, 9,

6 (100 mg, 0.3 mmol) ve Zn(OAc)₂ (14.0 mg, 0.07 mmol) karışımı DMF de (2 mL) DBU (45 mg, 44 µL, 0.3 mmol) varlığında 185 °C de 1.5 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda oluşan karışım su (4 mL) ile çöktürüldü ve katı santrifüj ile ayrıldı. Ham ürün sırasıyla sıcak su (2x10 mL), sıcak MeOH (3x10 mL), sıcak aseton (2x10 mL), sıcak THF (2x10 mL) ve Et₂O (2x3 mL) ile yıkandı, kurutuldu. Yeşil katı, sıcak DMF (15 mL) ile ekstrakte edildi, DMF çözeltisinin çözücüsü yaklaşık 2 mL kalana kadar döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen kalıntı asetonla çöktürüldü, süzüldü, aseton ve eterle yıkandı vakumda kurutuldu. Yeşil katı DMF de (1 mL) çözüldü ve THF (2 mL) ile çöktürüldü oluşan katı ayrıldı, THF ve Et₂O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Bu işlem 2 defa yapıldı. Elde edilen yeşil katı, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Verim: 25.0 mg (% 24)

Karakterizasyon



(1442.73 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

9.50-6.50 br m (32H, Ar-H), 5.20 br s (16 H, NH₂-H, D₂O değişimi ile kayboldu.)

IR: (ATR)

3329, 1583, 1481, 1447, 1399, 1270, 1228, 1089, 1030, 895, 746 cm⁻¹

UV-VIS: (DMF, λ_{Max}, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

686 (5.12), 619 (4.40), 355 (4.97)

5-Aminopiridin oktasüstitüye kobalt ftalosiyanın sentezi, 10,

6 (100 mg, 0.3 mmol) ve Co(OAc)₂.4H₂O (18 mg, 0.07 mmol) karışımı DMF de (2 mL) DBU (44 µL, 0.3 mmol) varlığında 185°C de 1 saat ısıtıldı. Ürün **8** bileşiği için uygulanan saflaştırma yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen yeşil katı, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Verim: 20.0 mg (% 19)

Karakterizasyon

C₇₂H₄₈O₈N₂₄Co

(1436.27 g.mol⁻¹)

IR: (ATR)

3322, 1583, 1482, 1451, 1410, 1268, 1226, 1141, 1093, 1047, 903, 517 cm⁻¹

UV-VIS: (DMF, λ_{Max}, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

677 (4.94), 606 (4.43), 316 (5.14)

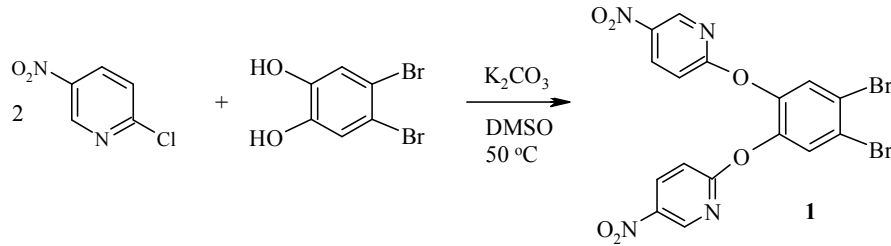
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. 5-Nitropiridin Oktasüstitüye Ftalosiyanınların Sentezi

3.1.1. 4,5-Di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitril sentezi

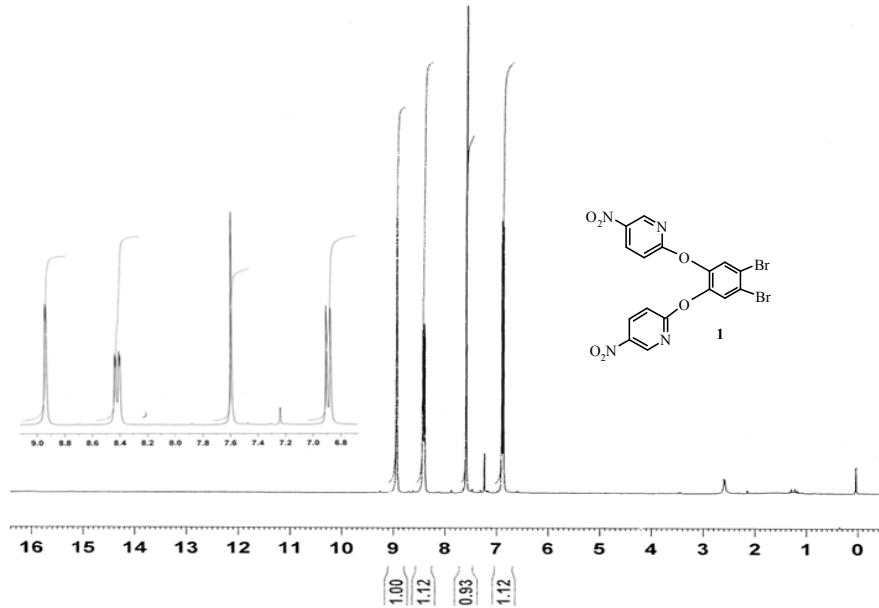
4,5-Di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitril sentezi için iki alternatif yol denendi.

a) İlgili literatürdeki yöntemlerde [53,54] çözücü, sıcaklık, brom çözeltisinin ekleme süresi ve tepkime süresinin optimize edilmesi sonucu yüksek saflık ve verimle dibromokatekol elde edildi. Dibromokatekolün DMSO da K_2CO_3 varlığında 2-kloro-5-nitropiridin ile etkileştirilmesi sonucu dipiridin süstitüye dibromobenzen **1** hazırlandı.



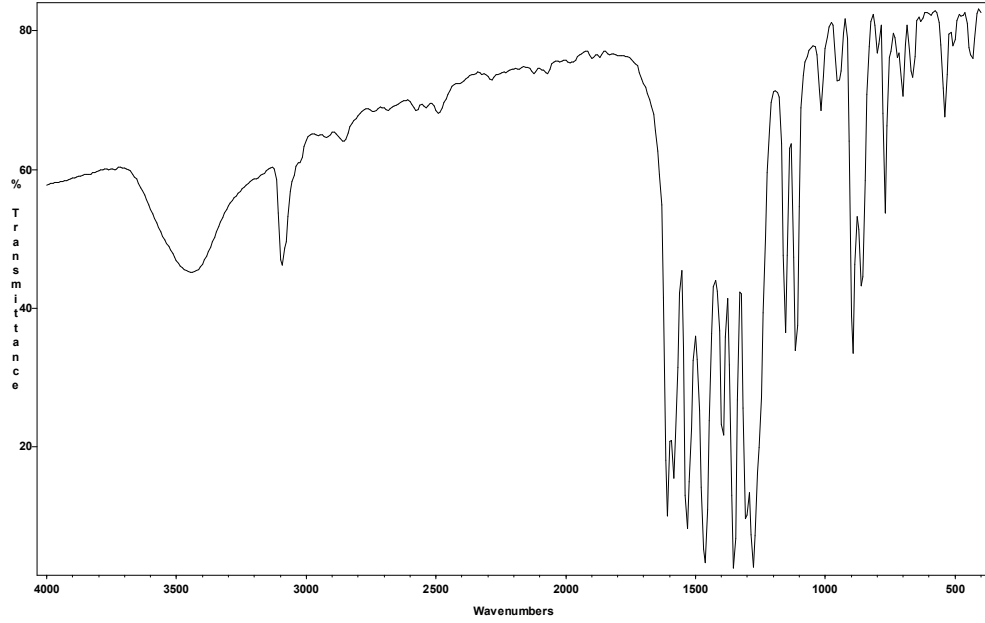
Hazırlanan **1** bileşiği ¹H-NMR ve IR spektroskopisi ile karakterize edildi.

1 bileşiğinin CDCl₃ de ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.1), 8.9-6.9 ppm aralığında aromatik proton pikleri gözlenmektedir.



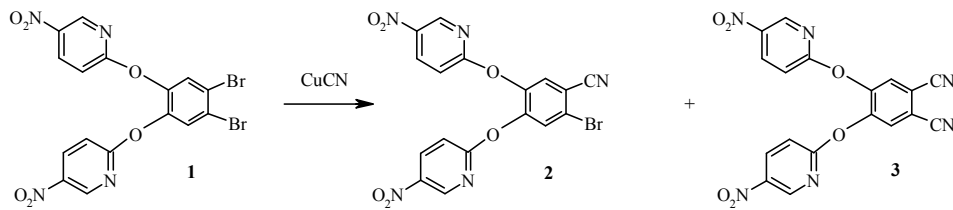
Şekil 3.1. **1** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

1 bileşiğinin KBr pelet hazırlanarak ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.2), 3100 cm^{-1} de piridine ait bir pik gözlenmektedir.

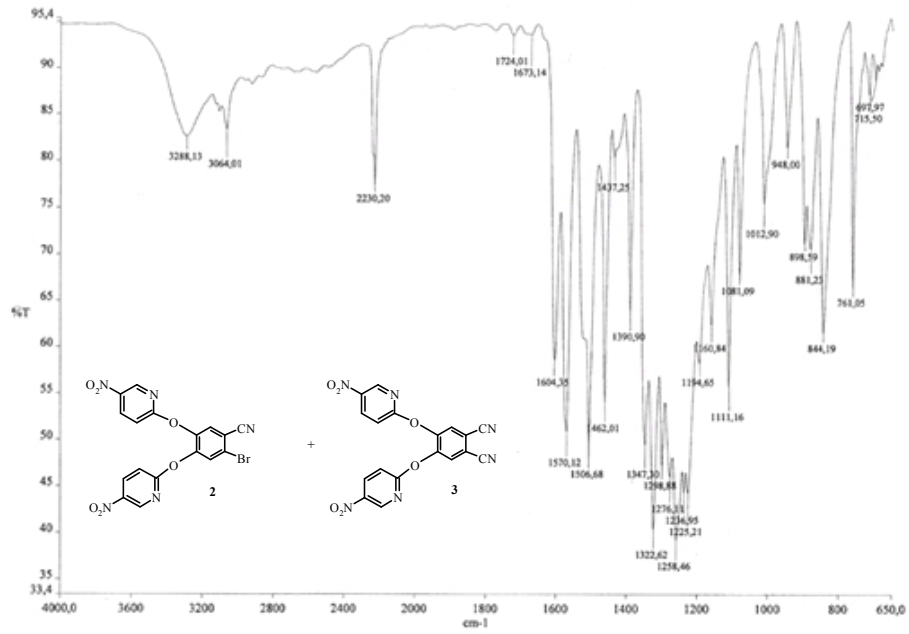


Şekil 3.2. **1** bileşiğinin IR spektrumu

1 bileşiğinin piridin katalizörlüğünde nitrobenzen, piridin gibi farklı çözücülerde ve farklı sıcaklıklarda CuCN ün aşırısı ile tepkimesi sonucu dipiridin süstitüye ftalonitril **3** sentezlendi [55,56,57].

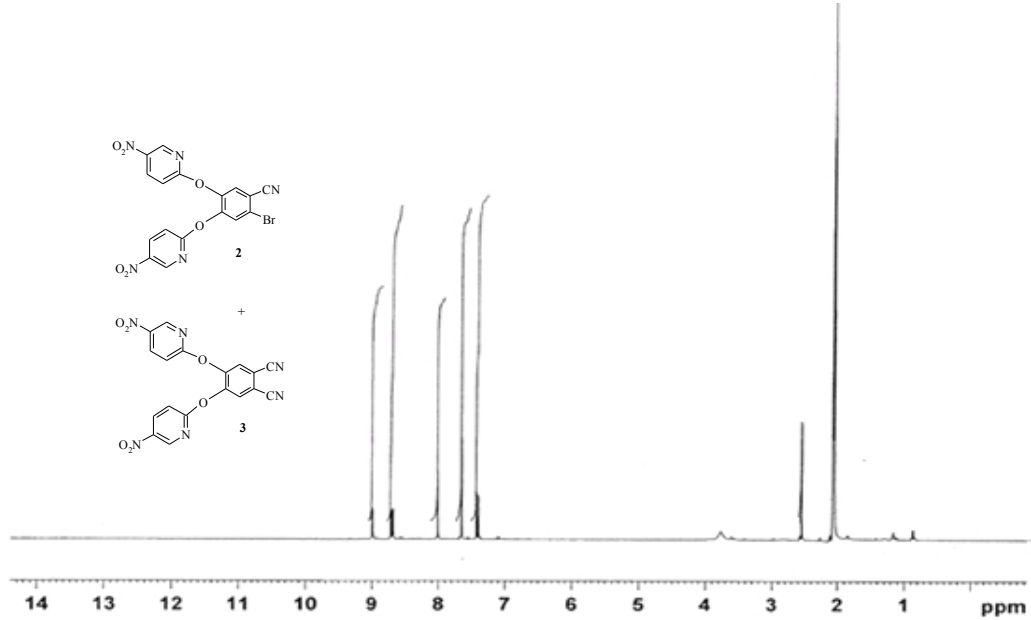


Oluşan ham ürün, farklı çözücülerle yıkama, ekstraksiyon ve çöktürme gibi saflaştırma teknikleri kullanılarak ön temizleme yapıldıktan sonra kolon kromatografisi ile saflaştırılmaya çalışıldı. Fakat ortamdaki türlerin fazla ve verimin düşük olmasından dolayı yeterince saflaştırılamadı. Ulaşılabilen saflıktaki katının ATR ile ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.3), 2230 cm^{-1} de **2** ve **3** bileşiklerine ait çatal CN piki gözlenmektedir.



Şekil 3.3. 2 ve 3 bileşikleri karışımının IR spektrumu

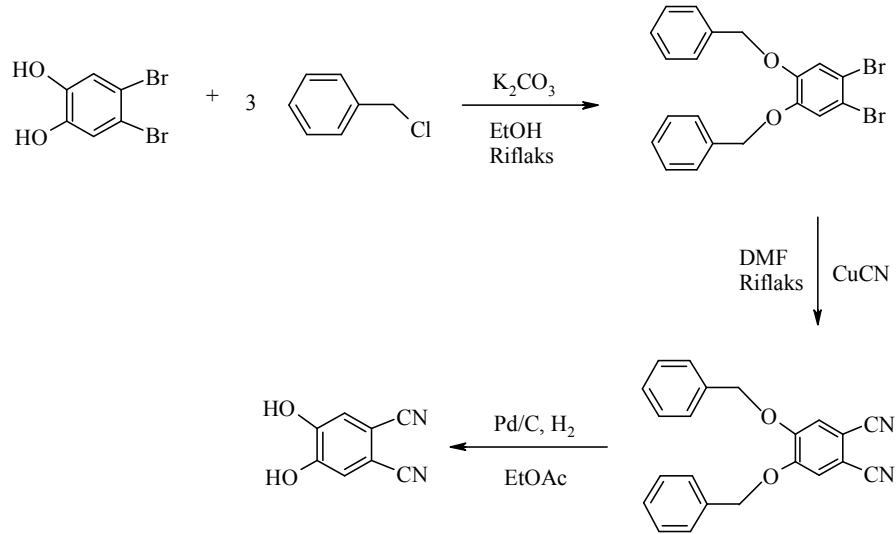
2 ve 3 bileşikleri karışımının Aseton-d₆ da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.4), ftalonitrilin aromatik halkasına ait 8.00 ppm ve 7.65 ppm de iki farklı singlet ve piridin halkasına ait pikler gözlenmektedir [58].

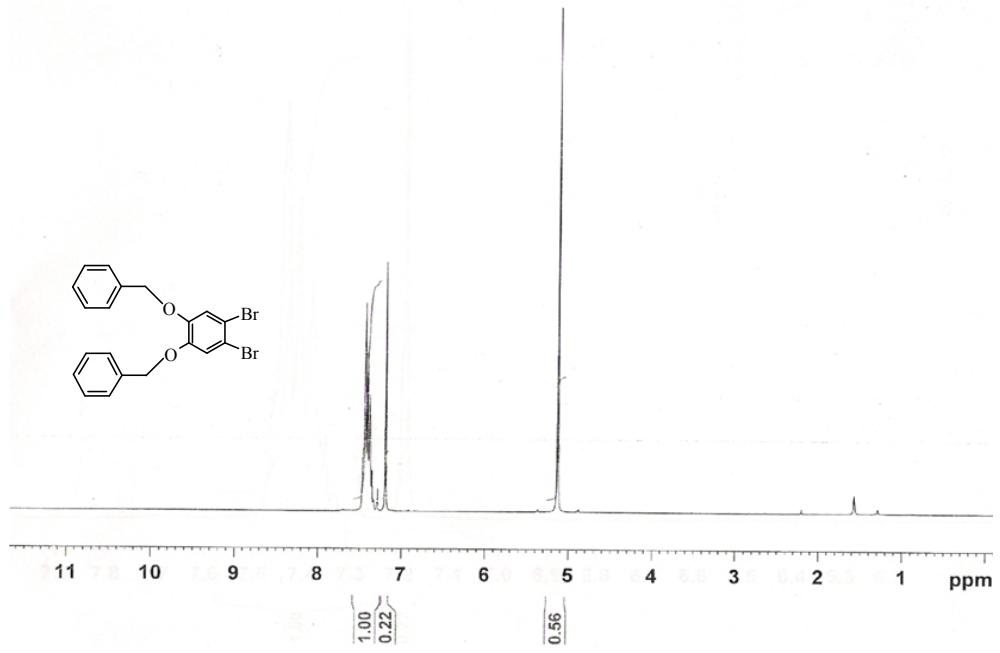


Şekil 3.4. 2 ve 3 bileşikleri karışımının ¹H-NMR spektrumu (Aseton-d₆)

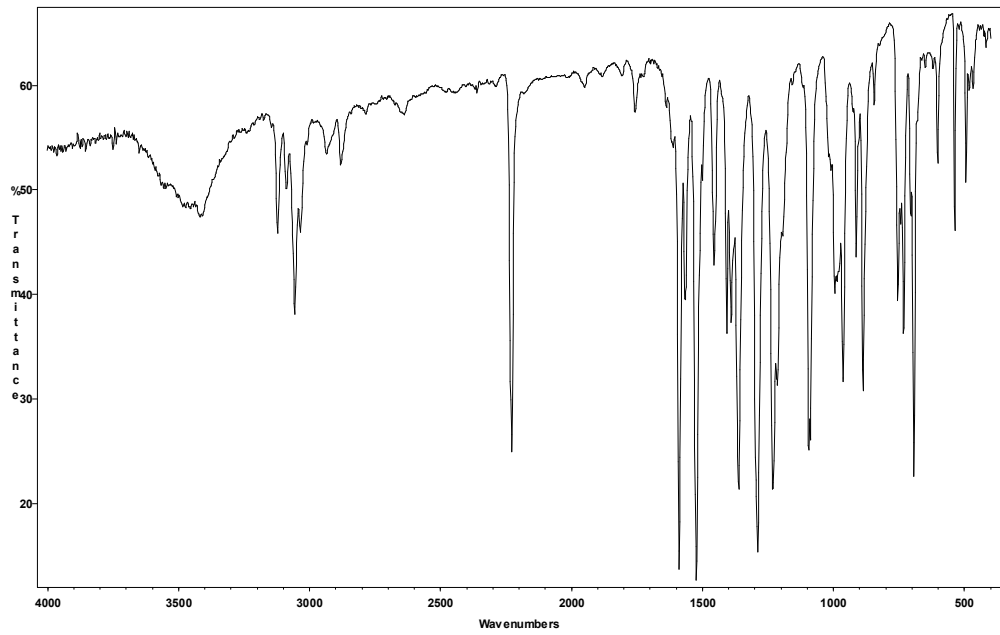
b) İlgili literatüre göre dibromokatekolün K₂CO₃ varlığında benzil klorür ile alkoldeki tepkimesi sonucu 1,2-dibenziloksi-4,5-dibromobenzen elde edildi [55]. Elde edilen bileşiğin CDCl₃ da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.5), 7.46-7.19 ppm

aralığında aromatik proton pikleri ve 5.21 ppm de ise benzil halkasındaki CH₂ grubuna ait pik gözlenmektedir. Elde edilen bileşiğin DMF de CuCN ün aşırısı ile tepkimesi sonucu 1,2-dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen sentezlendi [55-56]. 1,2-dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen bileşiğinin KBr pelet hazırlanarak ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.6), 2228 cm⁻¹ de ftalonitrile ait -CN piki gözlenmektedir. 1,2-dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen bileşiğinin CDCl₃ da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.7), 7.50-7.22 ppm aralığında aromatik protonlara ait pikler ve 5.25 ppm de benzil halkasına bağlı CH₂ gurubuna ait bir pik gözlenmektedir. 1,2-dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen bileşiğinin Pd/C katalizörlüğünde benzil grubunun kırılması ile 4,5-dihidroksiftalonitril sentezlendi [55]. 4,5-dihidroksiftalonitrilin KBr pelet hazırlanarak ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.8), 2241 cm⁻¹ de ftalonitrile ait CN piki gözlenmektedir. 4,5-dihidroksiftalonitrilin DMSO-d₆ da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.9), 7.26 ppm de aromatik protonların piki gözlenirken ve 6.0 ppm de hidroksi grubuna ait pik yayvan gözlenmektedir [55,58].

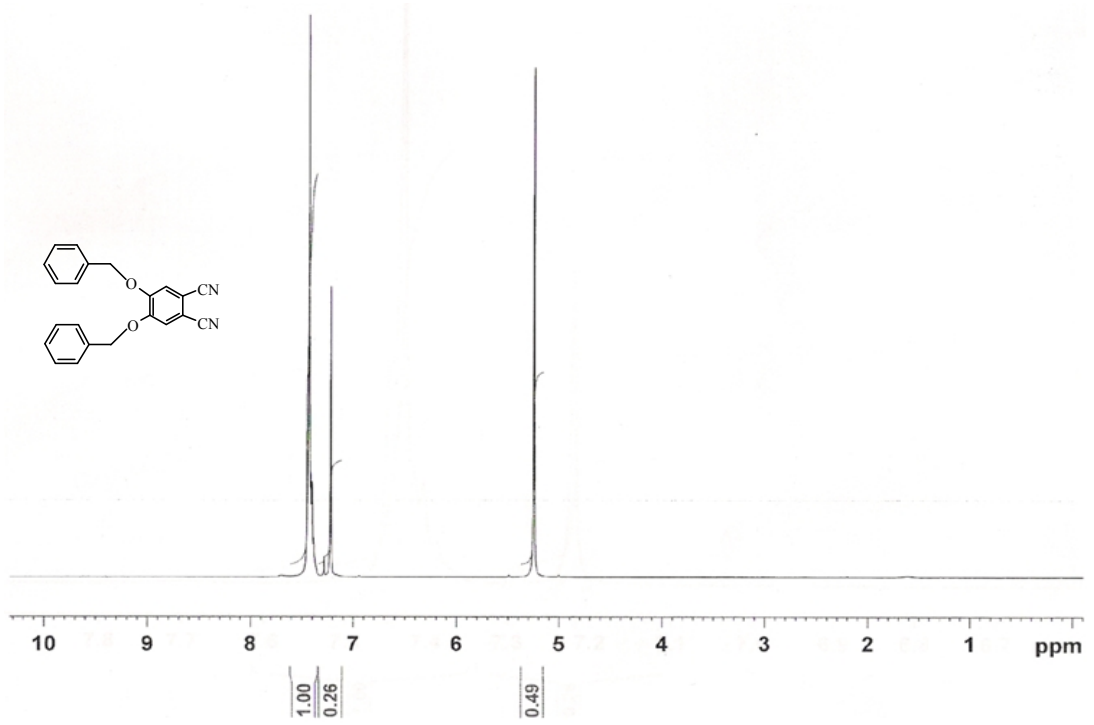




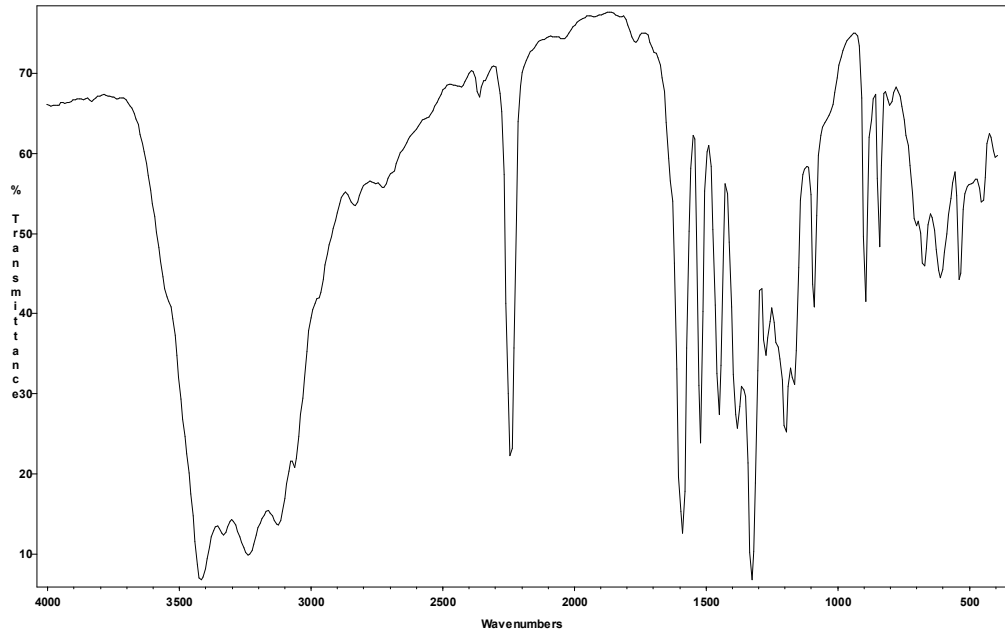
Şekil 3.5. 1,2-dibenziloksi-4,5-dibromobenzenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)



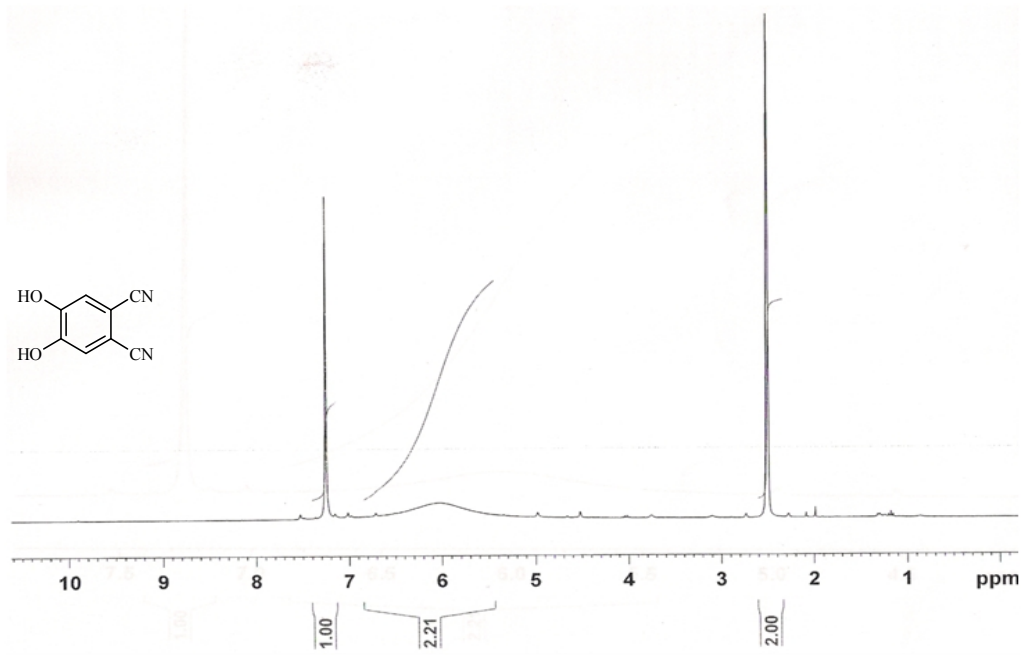
Şekil 3.6. 1,2-dibenziloksi-4,5-disiyanobenzenin IR spektrumu



Şekil 3.7. 1,2-dibenziloksi-4,5-disiyanobenzenin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

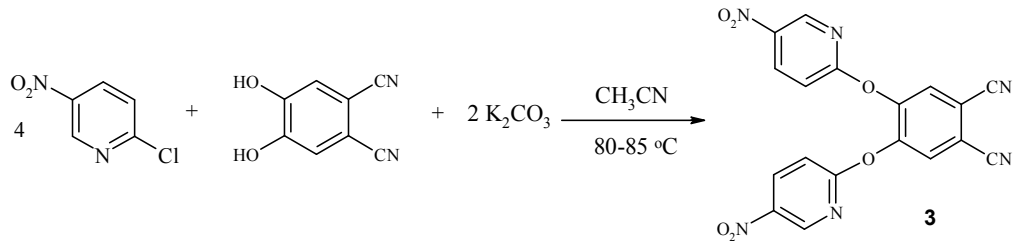


Şekil 3.8. 4,5-dihidroksifitalonitrilin IR spektrumu



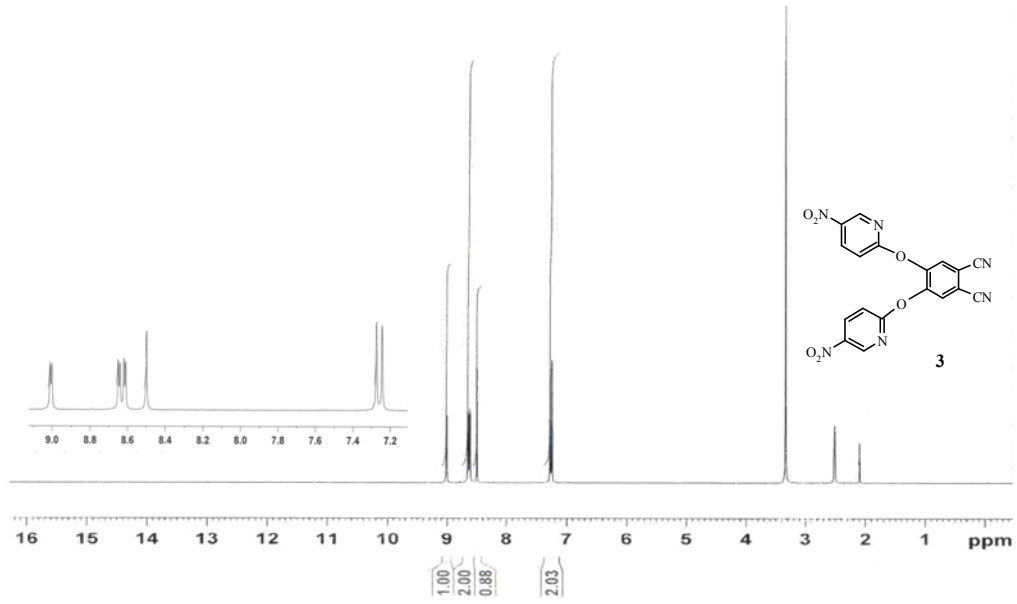
Şekil 3.9. 4,5-dihidroksifalonnitrilin ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Literatürdeki bazı yöntemler modifiye edilerek [35,44,45,53,59] 4,5-dihidroksifalonnitrilin farklı ekivalentteki K_2CO_3 ve Na_2CO_3 gibi bazlarla THF, DMF ve DMSO gibi farklı çözücülerde, farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda 2-kloro-5-nitropiridin ile etkileştirilmesi sonucu **3** bileşiği sentezlenmeye çalışıldı. Diğer bir yöntem olarak da 4,5-dihidroksifalonnitrilin sodyum tuzu ile 2-kloro-5-nitropiridin ile etkileştirildi. Ancak yapılan bu çalışmalarda **3** bileşiği elde edilemedi. 4,5-dihidroksifalonnitrilin susuz K_2CO_3 varlığında susuz CH_3CN de 2-kloro-5-nitropiridin aşırsı ile $80-85^\circ\text{C}$ de 5 gün ısıtılması sonucu 4,5-di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonnitril **3** bileşiği yüksek verimle (% 90) elde edildi.



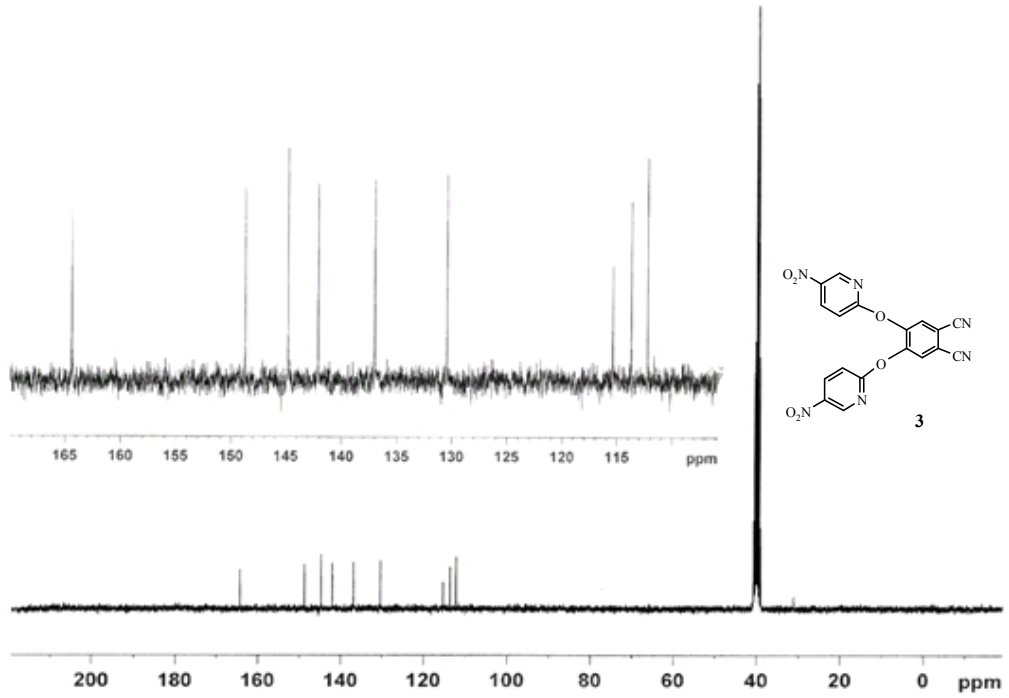
Hazırlanan **3** bileşiği ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR spektroskopisi ve Elementel Analiz ile karakterize edildi.

3 bileşiğinin DMSO-d_6 da ölçülen ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.10), 9.01-7.25 ppm aralığında aromatik proton pikleri gözlenmektedir [10,45,60].



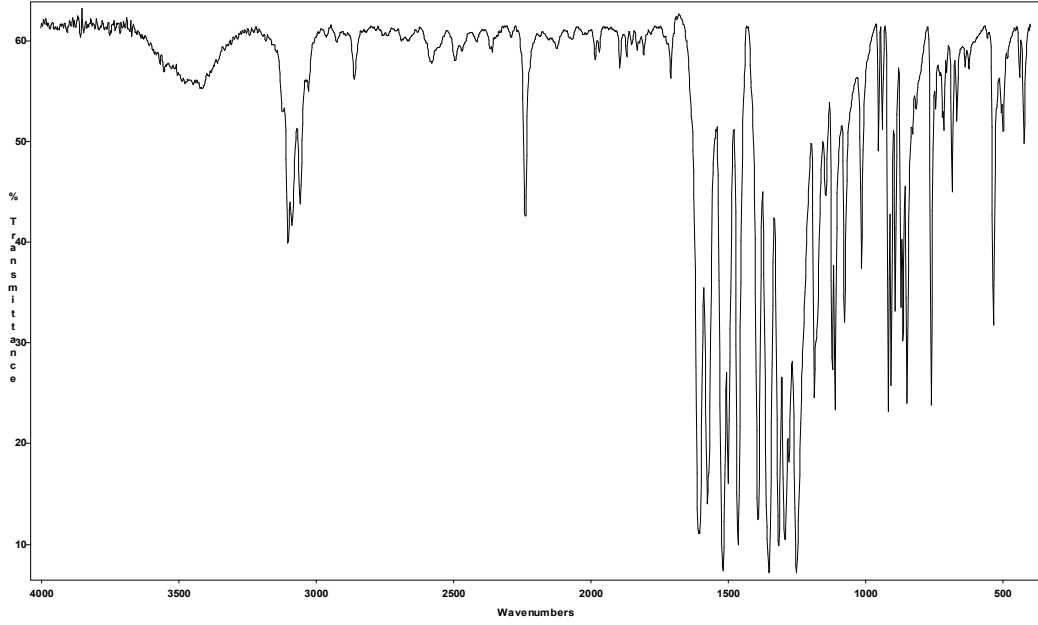
Şekil 3.10. **3** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

3 bileşiğinin DMSO-d_6 da ölçülen ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.11), 115.41 ppm de birbirine simetrik konumda olan $-\text{CN}$ grubundaki karbona ait tek pik gözlenirken, 164.41, 148.75, 144.84, 142.11, 137.01, 130.44, 115.41, 113.74, 112,27 ppm de aromatik halkalara ait karbon pikleri gözlenmektedir [45].



Şekil 3.11. **3** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

3 bileşiğinin KBr pelet hazırlanarak ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.12), 2239 cm^{-1} de ftalonitrile ait CN piki gözlenmektedir [10,45,60].

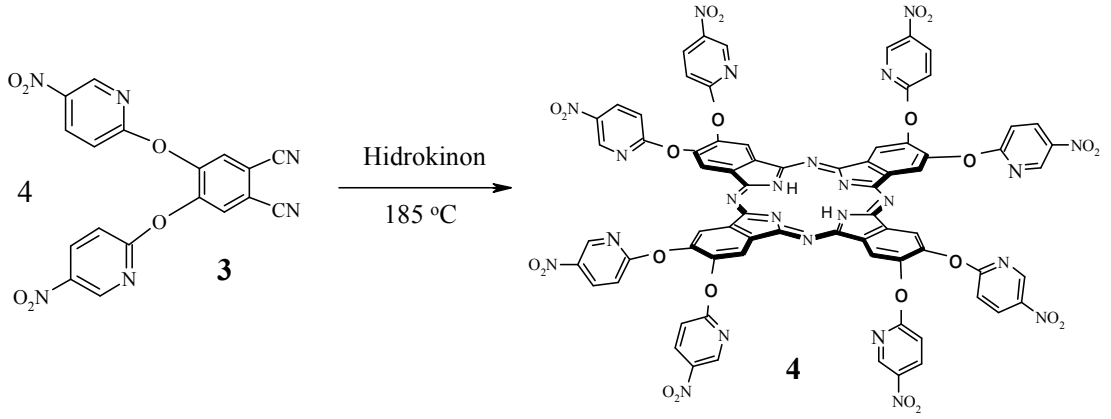


Şekil 3.12. **3** bileşiğinin IR spektrumu

3 bileşiğinin Elementel Analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyum içinde olduğu gözlenmektedir [45].

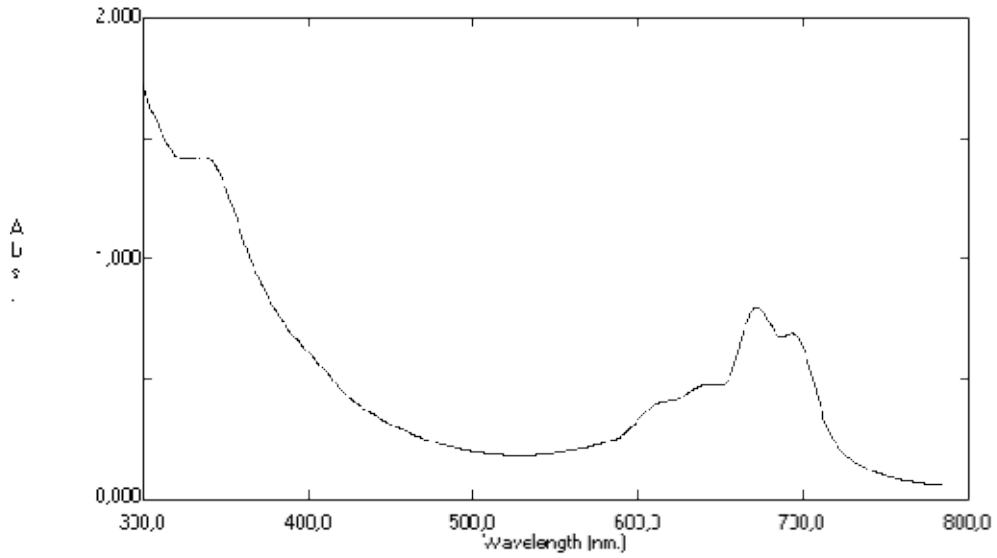
3.1.2. 5-Nitropiridin oktasüstitüye metalsiz 4, çinko 5 ve kobalt 6, ftalosiyanınların sentezi

4,5-Di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitrilin **3** tetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanini **4** elde etmek amacıyla literatürdeki birçok farklı sentez yöntemi denendi [12,15,16,21], fakat sonuç alınamadı. Ancak 4,5-di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitrilin **3** hidrokinonda tetramerizasyonu sonucu 5-nitropiridin oktasüstitüye metalsiz ftalosiyanın **4** sentezlendi. Farklı çözücülerle ve çözücü karışımı ile yıkanarak saflaştırıldı. **4** bileşiği aseton ve THF de az, DMF ve DMSO da iyi çözünmektedir.



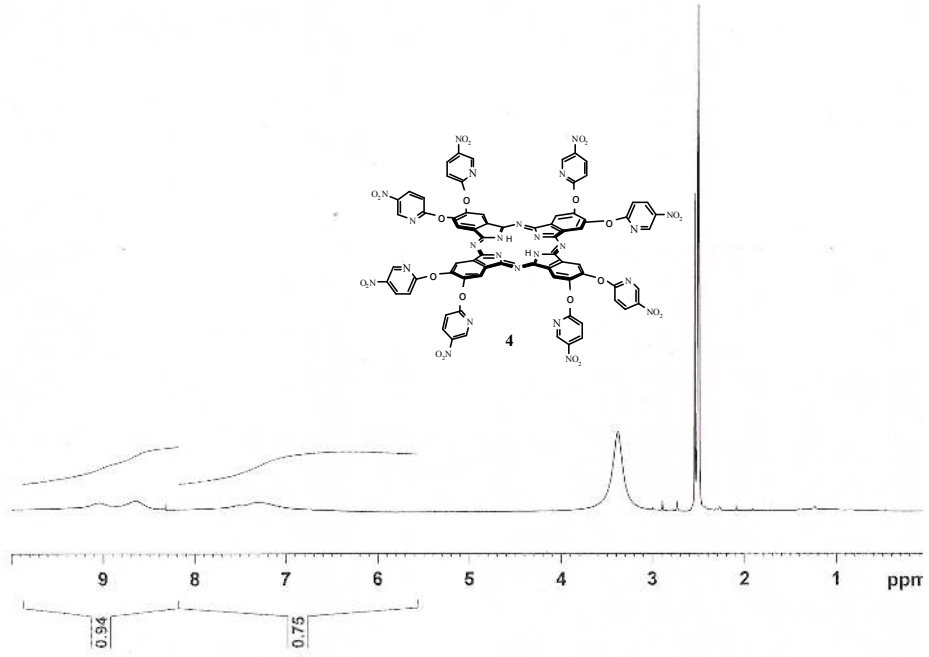
Hazırlanan **4** bileşiği UV-VIS, ^1H -NMR ve IR spektroskopileri ile karakterize edildi.

4 bileşiğinin THF de ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.13), 693, 672 nm de yayvan olarak Q-bandı ve 644 nm de bir omuz gözlenirken, B bandı 339 nm de gözlenmektedir [61].



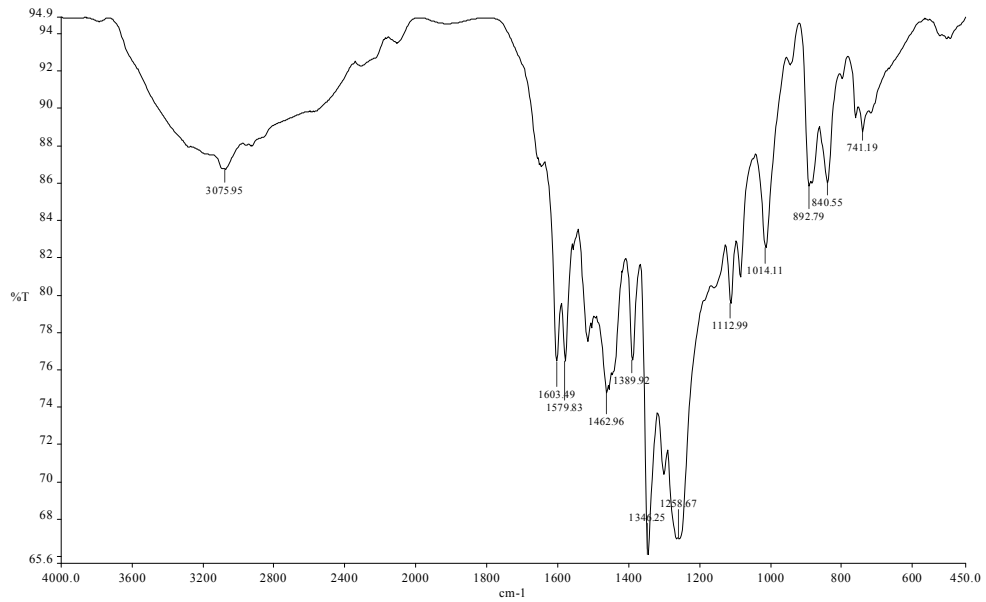
Şekil 3.13. **4** bileşiğinin THF de ölçülen UV-VIS spektrumu

4 bileşiğinin DMSO- d_6 da ölçülen ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.14), aromatik proton pikleri 9.02-7.24 ppm aralığında gözlenmektedir [43,45]. Ftalosiyanın halkasının merkezindeki NH gruplarına ait proton pikleri DMSO varlığında gözlenememiştir [61]. Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda ürün piklerine ilave olarak bazı çözücü pikleri gözlenmektedir.



Şekil 3.14. 4 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

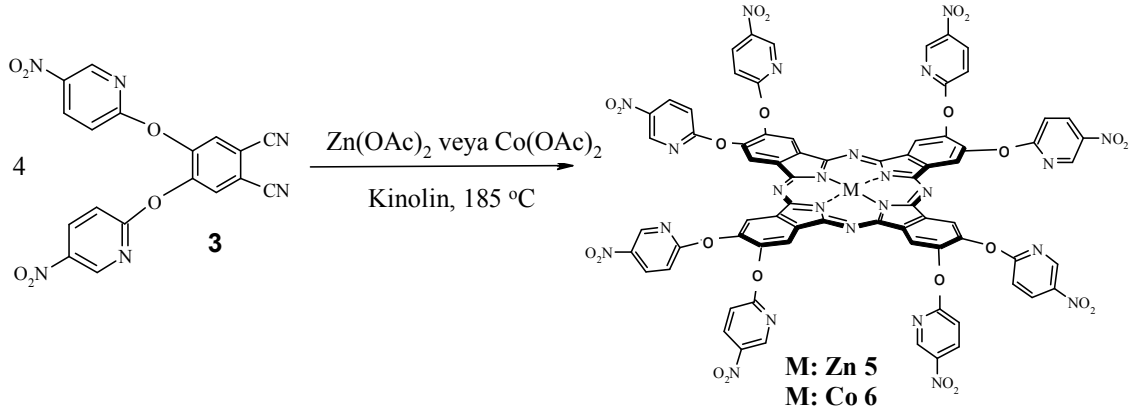
4 bileşiğinin ATR ile ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.15), ftalonitrile ait CN piki gözlenmemektedir [43].



Şekil 3.15. 4 bileşiğinin IR spektrumu

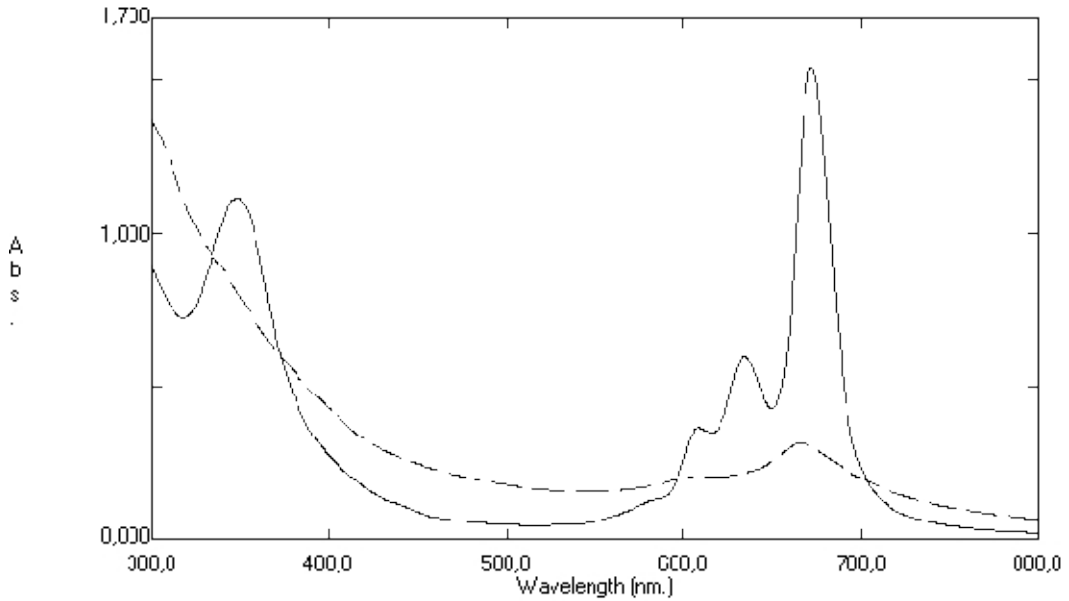
4,5-Di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitrilin 3 tetramerizasyonu ile metalli ftalosiyaninleri 5 ve 6 elde etmek amacıyla literatürdeki birçok farklı sentez yöntemi

denendi [12,15,16,45], fakat sonuç alınamadı. 4,5-Di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitril-in **3**, kinolinde $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ve $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile tetramerizasyonu sonucu çinko **5** ve kobalt **6** ftalosiyeninler sentezlendi. Bu bileşikler farklı çözücülerle ve çözücü karışımları ile yıkanarak veya çöktürülerek saflaştırıldı. **5** ve **6** bileşikleri aseton, THF de az, DMF ve DMSO da ise çözünmektedir.



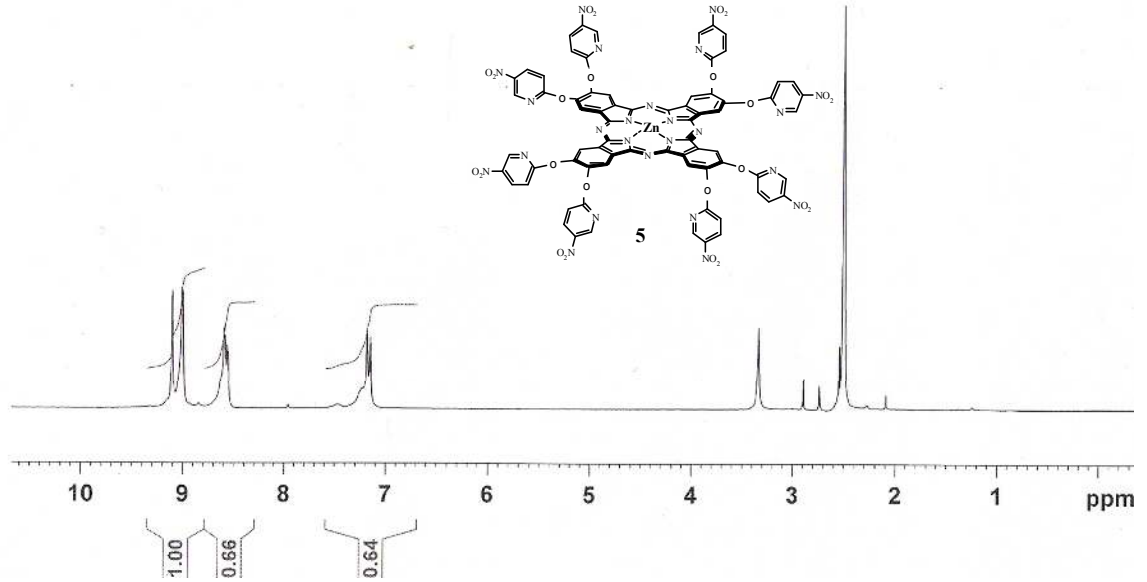
Hazırlanan **5** ve **6** bileşikleri UV-VIS, ^1H -NMR ve IR spektroskopileri ile karakterize edildi.

5 ve **6** bileşiklerinin DMF de ölçülen UV-VIS spektrumlarında (Şekil 3.16), sırasıyla 672 nm, 666 nm de Q-bandı ve 634,608 nm, 599 nm de birer omuz gözlenirken, B bandı 347 nm ve 302 nm de gözlenmektedir [43,45].



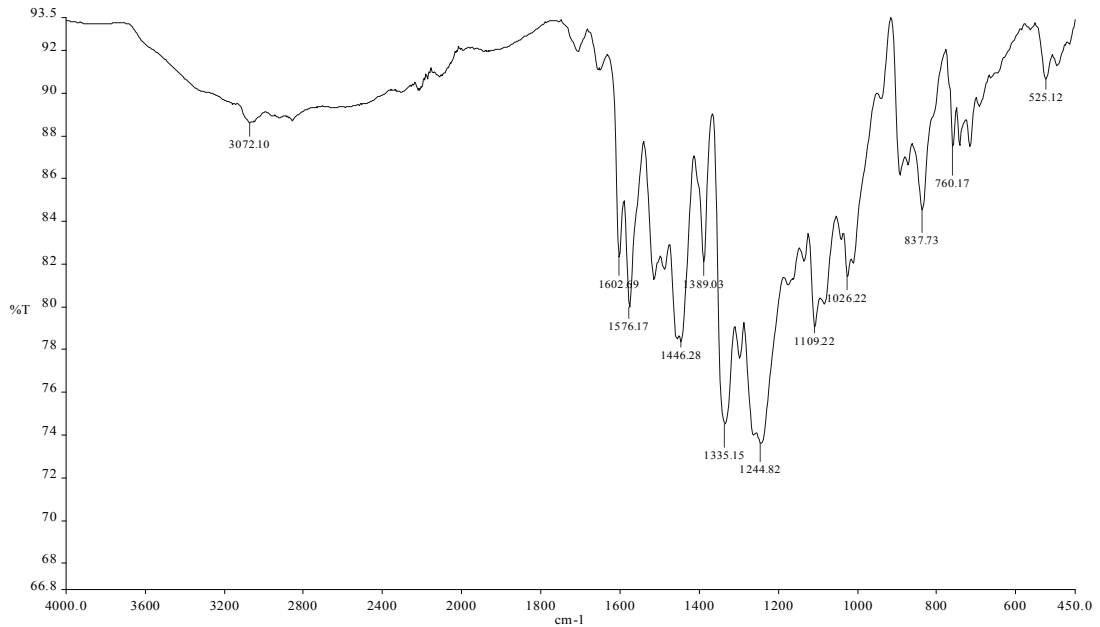
Şekil 3.16. **5** (—) ve **6** (---) bileşiklerinin THF de ölçülen UV-VIS spektrumu

5 bileşiğinin DMSO-d₆ da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.17), aromatik proton pikleri 9.11-7.18 ppm aralığında gözlenmektedir. Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda ürün piklerine ilave olarak bazı çözücü pikleri gözlenmektedir. **6** bileşiği paramanyetik olduğu için ¹H-NMR spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmamıştır [61].

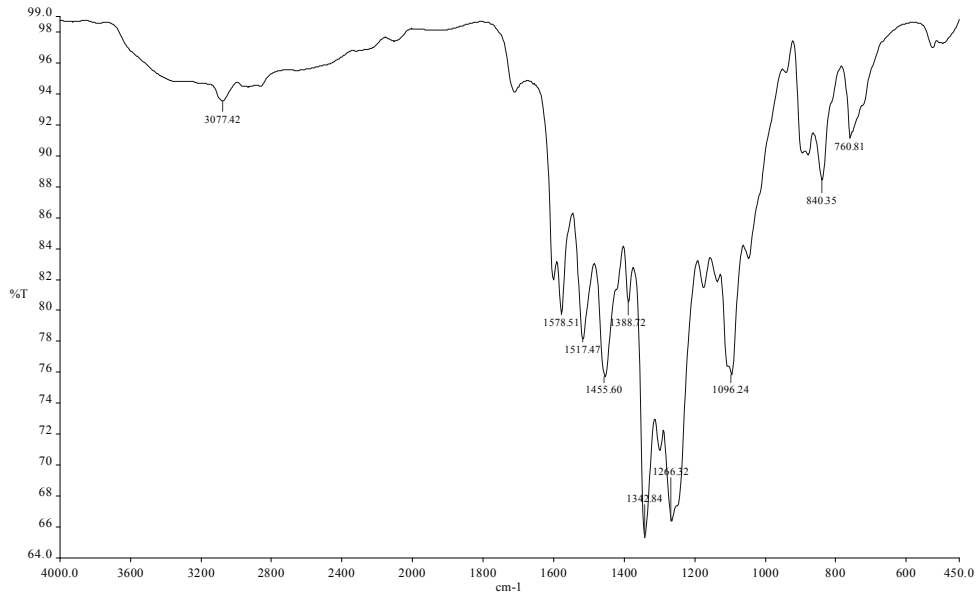


Şekil 3.17. **5** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

5 ve **6** bileşiklerinin ATR ile ölçülen IR spektrumlarında (Şekil 3.18, Şekil 3.19), ftalonitrile ait CN piki gözlenmemektedir [61].



Şekil 3.18. **5** bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 3.19. 6 bileşiğinin IR spektrumu

3.1.3. 5-Nitropiridin oktasüstitüye sandviç ftalosiyeninlerin sentezi

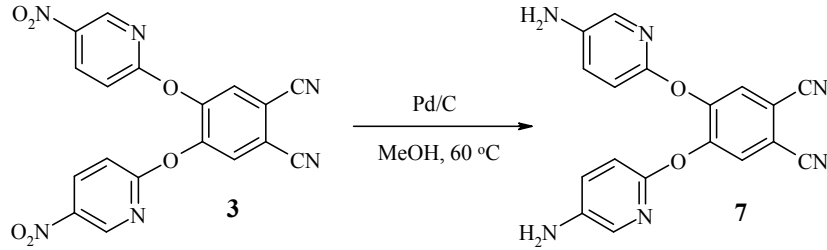
4,5-Di[(5-nitropiridin)-2-iloksi]ftalonitrilin **3** Lu(OAc)₃.nH₂O veya Eu(OAc)₃.nH₂O ile DBU varlığında pentanol, etilen glikol, DMF, hekzanol gibi farklı çözücülerde veya çözücü karışımlarında ve farklı sıcaklıklarda oktasüstitüye Lu(III) ve Eu(III) sandviç ftalosiyenin sentezlenmeye çalışıldı. Ancak sonuç elde edilemedi. **3** bileşiğinin Lu(OAc)₃.nH₂O veya Eu(OAc)₃.nH₂O ile DBU varlığında kinolindeki tepkimesi sonucu Lu(III) ve Eu(III) sandviç ftalosiyeninler çok düşük verimlerle elde edilebildi. Fakat verimin çok düşük olmasından dolayı saflaştırılması ve karakterizasyonu yapılamadı.

3.2. 5-Aminopiridin Oktasüstitüye Ftalosiyeninlerin Sentezi

3.2.1. 4,5-Di[(5-aminopiridin)-2-iloksi]ftalonitril sentezi, 7,

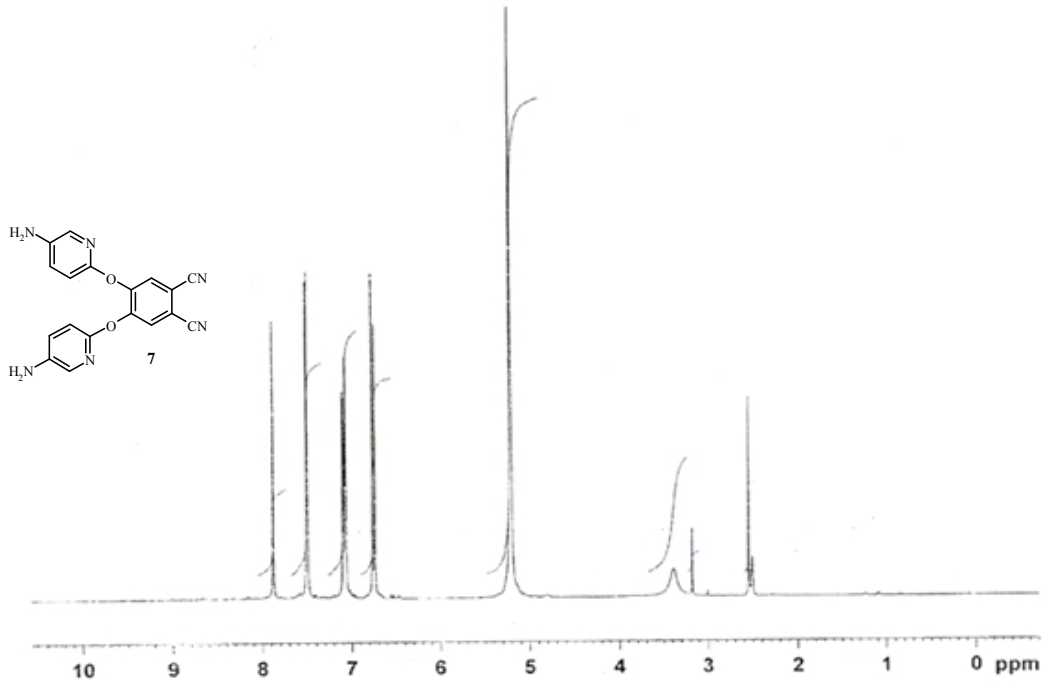
Çalışmanın amacı, 5-nitropiridin oktasüstitüye ftalosiyeninler sentezlendikten sonra nitro grubunu amine indirgemek ve bu grupların kullanılmasıyla dentritik ftalosiyeninler hazırlamak ve bunların da kuaternize edilerek suda çözünebilen dentritik ftalosiyeninler oluşturmaktır. Suda çözünebilme özelliği olan ftalosiyeninler özellikle fotofiziksel uygulamada önemlidir.

5-Nitropiridin oktasüstitüye metalsiz, çinko ve kobalt ftalosiyeninlerin verimlerinin çok düşük ve saflaştırma işlemlerinin çok basamaklı olmasından dolayı, ilgili literatür [62,63,64] modifiye edilerek **3** bileşiği MeOH de 60 °C de Pd/C ile indirgenmesi sonucu 4,5-di[(5-aminopiridin)-2-iloksi]ftalonitril **7** hazırlandı.

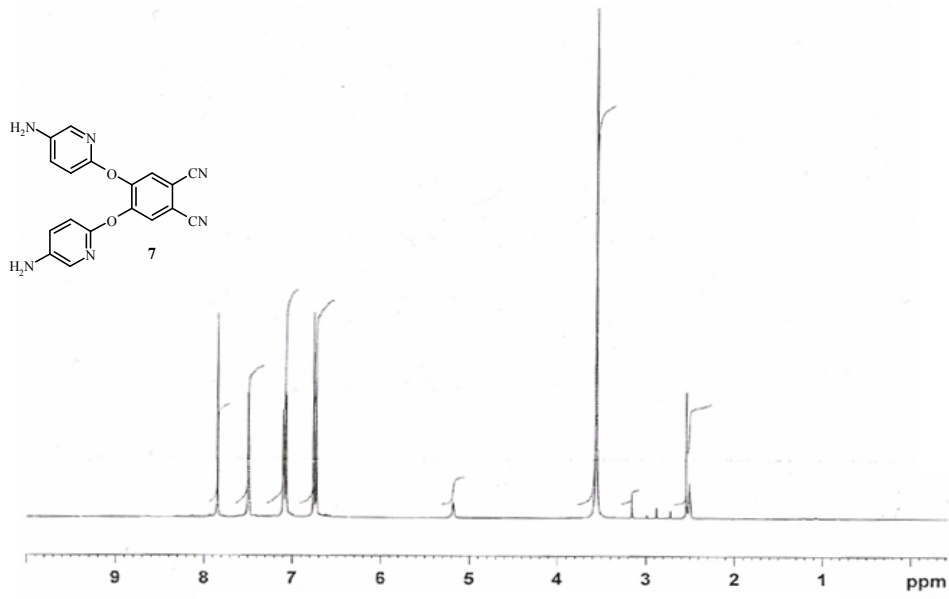


Hazırlanan **7** bileşiği $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR spektroskopileri ve Elementel Analiz ile karakterize edildi.

7 bileşiğinin DMSO- d_6 da ölçülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.20), aromatik proton pikleri 7.88-6.75 ppm aralığında gözlenirken piridin halkasına bağlı NH_2 protonları pikleri 5.21 ppm de gözlenmektedir. NH_2 proton pikleri D_2O ile yer değişimi sonucu yok olmaktadır [62,63] (Şekil 3.21). Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ürün piklerine ilave olarak bazı çözücü pikleri gözlenmektedir.

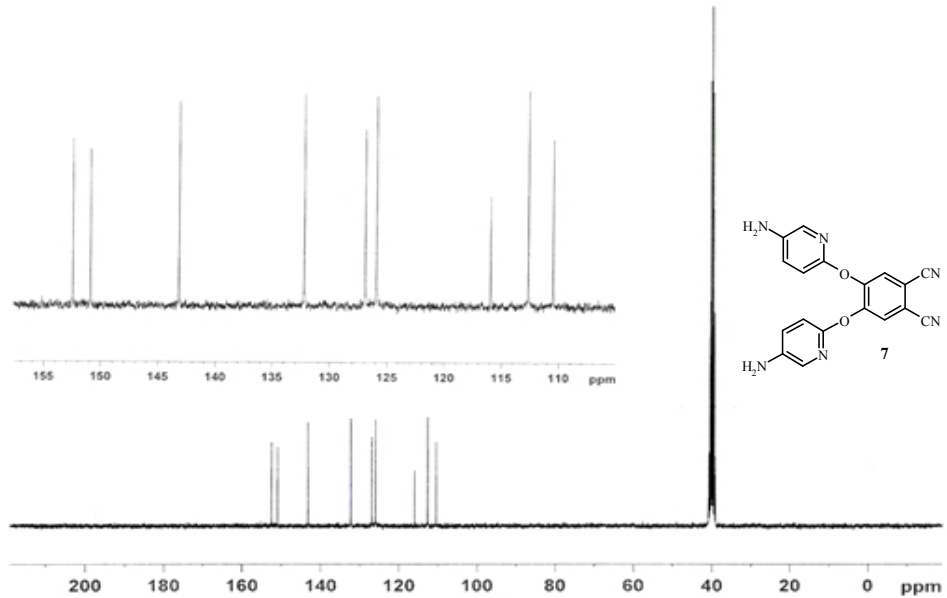


Şekil 3.20. **7** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6)



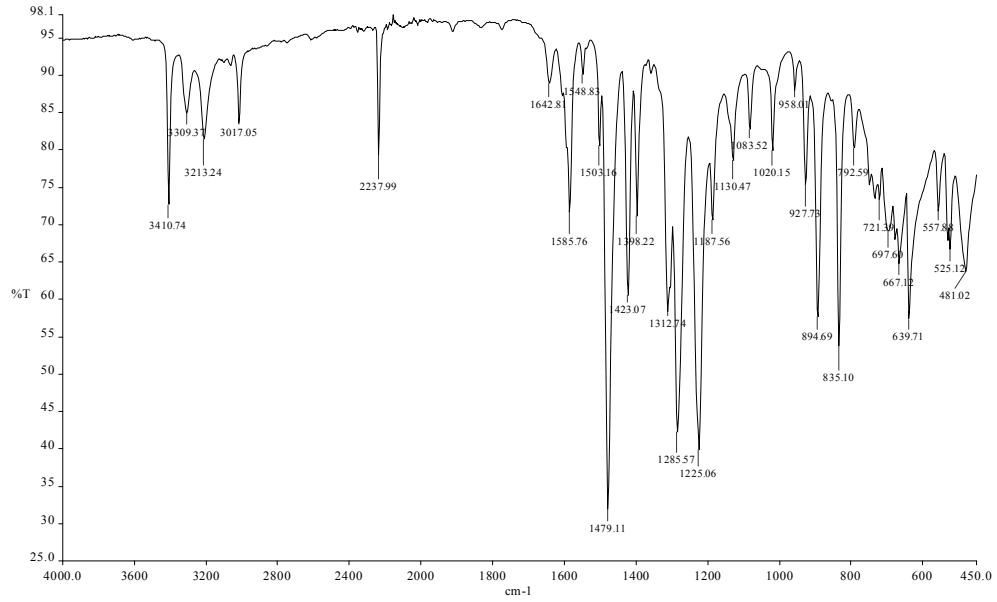
Şekil 3.21. 7 bileşiğinin ¹H-NMR (D₂O Değişimi) spektrumu (DMSO-d₆)

7 bileşiğinin DMSO-d₆ da ölçülen ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 3.22), 115.97 ppm de birbirine simetrik konumda olan -CN grubundaki karbona ait tek pik gözlenirken, 152.47, 150.92, 143.20, 132.23, 126.91, 125.93, 112.67, 110.52 ppm de aromatik halkalara ait karbon pikleri gözlenmektedir [45,61,63].



Şekil 3.22. 7 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

7 bileşiğinin ATR ile ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.23), 3411, 3309, 3213 cm^{-1} de NH_2 ve 2238 cm^{-1} de ftalonitrile ait CN piki gözlenmektedir [61,63].

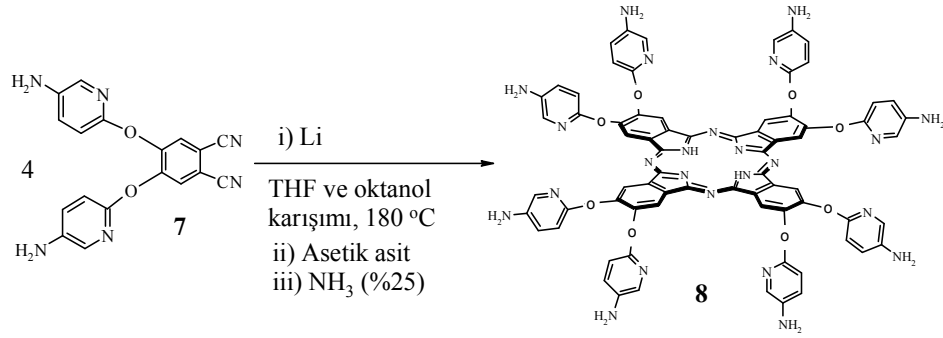


Şekil 3.23. **7** bileşiğinin IR spektrumu

7 bileşiğinin Elementel Analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyum içinde olduğu da görülmektedir.

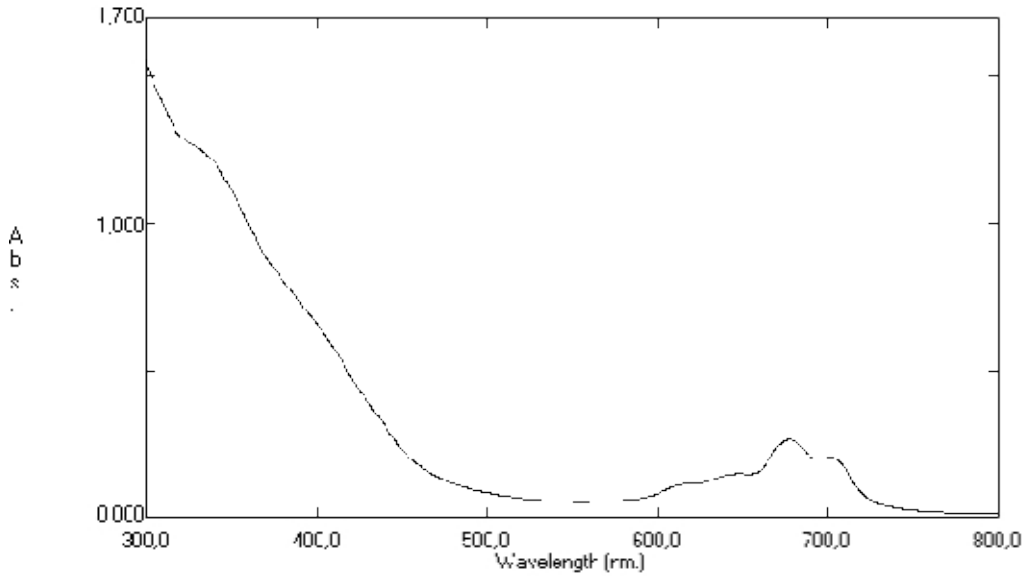
3.2.2. 5-Aminopiridin oktasüstitüye metalsiz, 8, çinko, 9, ve kobalt, 10, ftalosiyanınların sentezi

4,5-Di[(5-aminopiridin)-2-iloksi]ftalonitrilin **7** tetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanini **8** elde etmek amacıyla literatürdeki birçok farklı sentez yöntemi denendi [12,15,16,21], fakat sonuç alınamadı. **7** bileşiğinin THF ve oktanol (1:1) karışımında lityum metali varlığında tetramerizasyonu sonucu 5-aminopiridin oktasüstitüye lityum ftalosiyanın hazırlandı. Hazırlanan lityum ftalosiyanınin asetik asit ile hidrolizi ve % 25 lik NH_4OH ile bazik yapılması sonucu metalsiz ftalosiyanın **8** elde edildi. Bu ürün farklı çözücülerle ve çözücü karışımları ile yıkanarak saflaştırıldı.



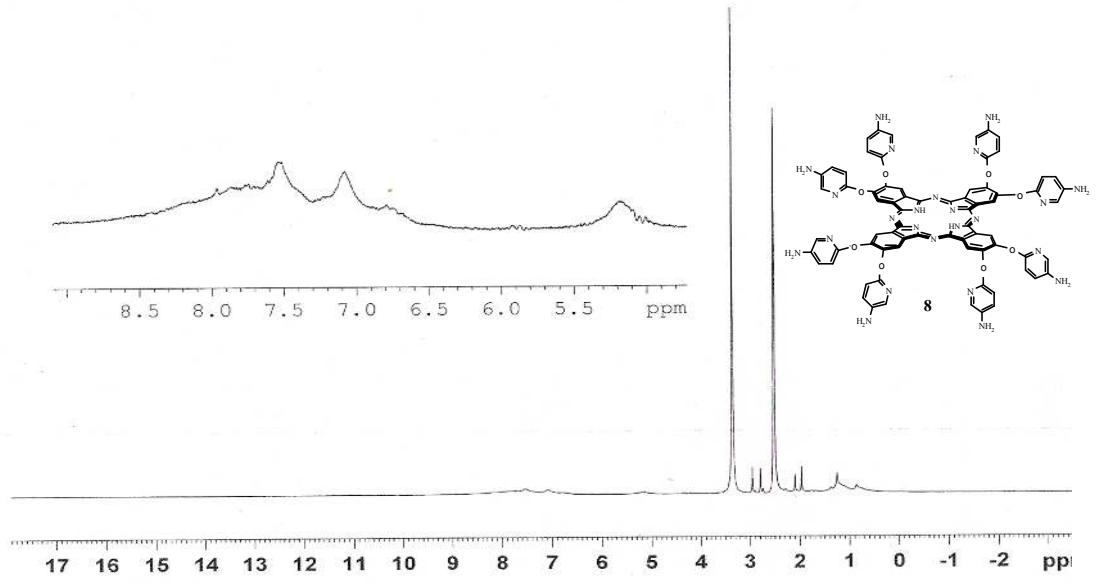
Hazırlanan **8** bileşiği UV-VIS, ¹H-NMR ve IR spektroskopileri ile karakterize edildi.

8 bileşiğinin DMF de ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.24), 702, 678 nm da ikiye bölünmüş Q-bandı ve 648 nm de bir omuz gözlenirken, B bandı 337 nm de gözlenmektedir [61].

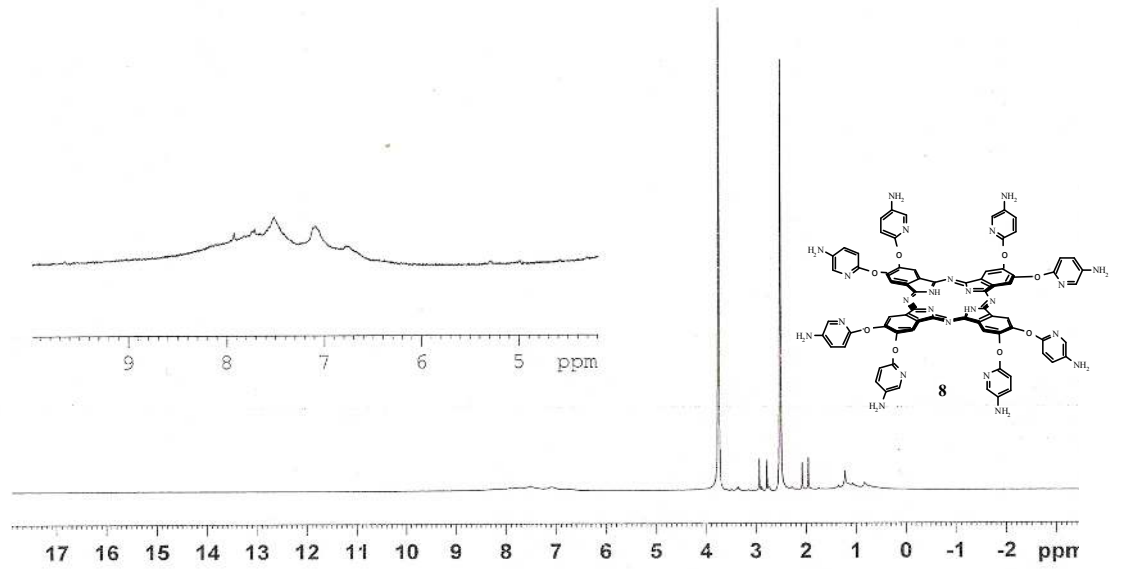


Şekil 3.24. **8** bileşiğinin DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu

8 bileşiğinin DMSO-d₆ da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.25), 9.00-6.60 ppm aralığında aromatik proton pikleri gözlenirken 5.17 ppm de piridin halkasına bağlı NH₂ proton pikleri gözlenmektedir. NH₂ proton pikleri D₂O ile yer değişimi sonucu yok olmaktadır (Şekil 3.26). Ftalosiyanın halkasına ait NH gruplarının proton pikleri DMSO varlığında gözlenememiştir [43,45,61]. Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda ürün piklerine ilave olarak bazı çözücü pikleri de gözlenmektedir.

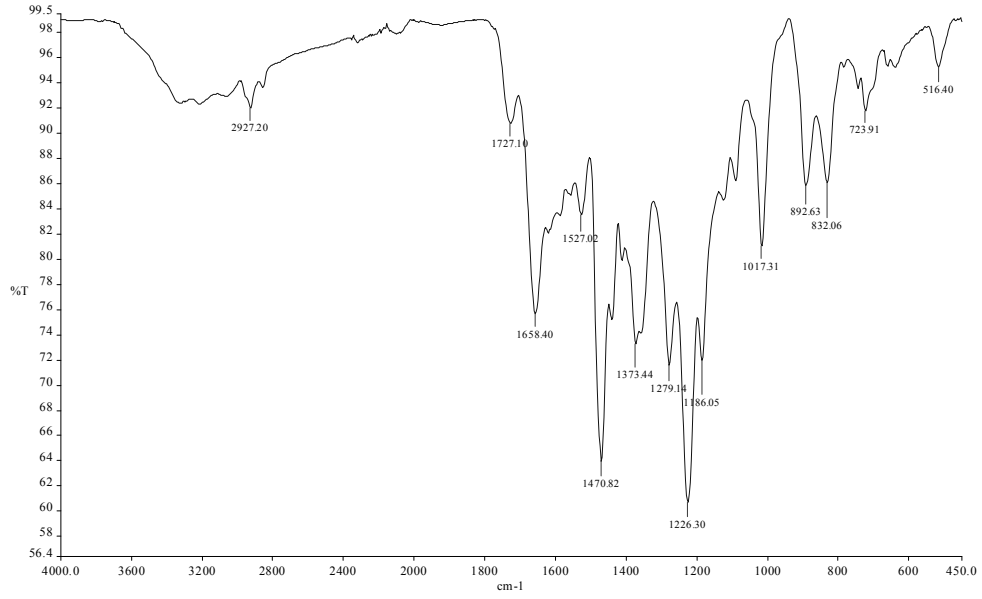


Şekil 3.25. **8** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6)



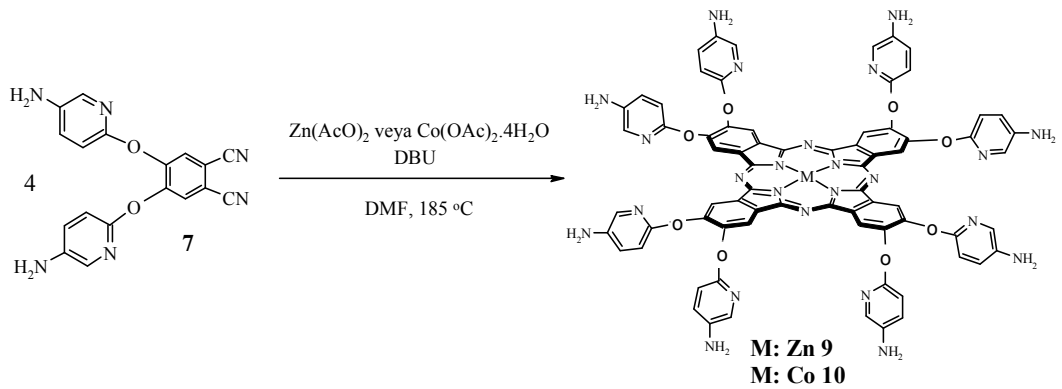
Şekil 3.26. **8** bileşiğinin ^1H -NMR (D_2O Değişimi) spektrumu (DMSO-d_6)

8 bileşiğinin ATR ile ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.27), ftalonitrile ait CN piki gözlenmemektedir [43].



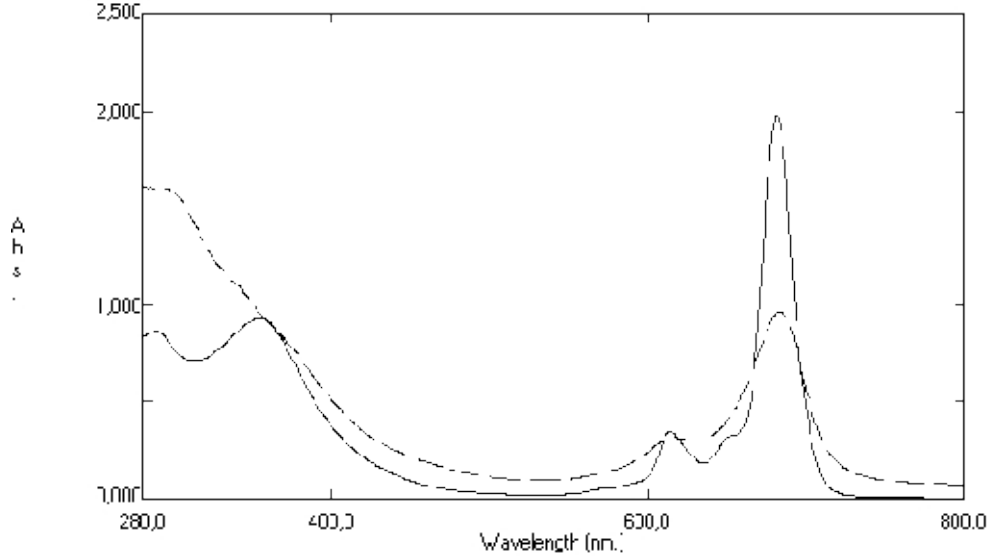
Şekil 3.27. 8 bileşiğinin IR spektrumu

4,5-Di[(5-aminopiridin)-2-iloksi]ftalonitrilin, **7**, tetramerizasyonu ile metalli ftalosiyanimleri **9** ve **10** elde etmek amacıyla literatürdeki birçok farklı sentez yöntemi denendi [12,15,16,45] fakat tatmin edici sonuç alınamadı. **7** bileşiğinin susuz $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ veya $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile DMF de DBU varlığında tetramerizasyonu sonucu 5-aminopiridin oktasüstitüye çinko **9** ve kobalt **10** ftalosiyanimler sentezlendi. **9** ve **10** bileşikleri farklı çözücülerle yıkandı ve DMF (1 mL) de çözöldü, THF (2 mL) ile çöktüröldü. Bu işlem birkaç defa yapılarak saflaştırıldı. **9** ve **10** bileşikleri DMF ve DMSO da çözünmektedir.



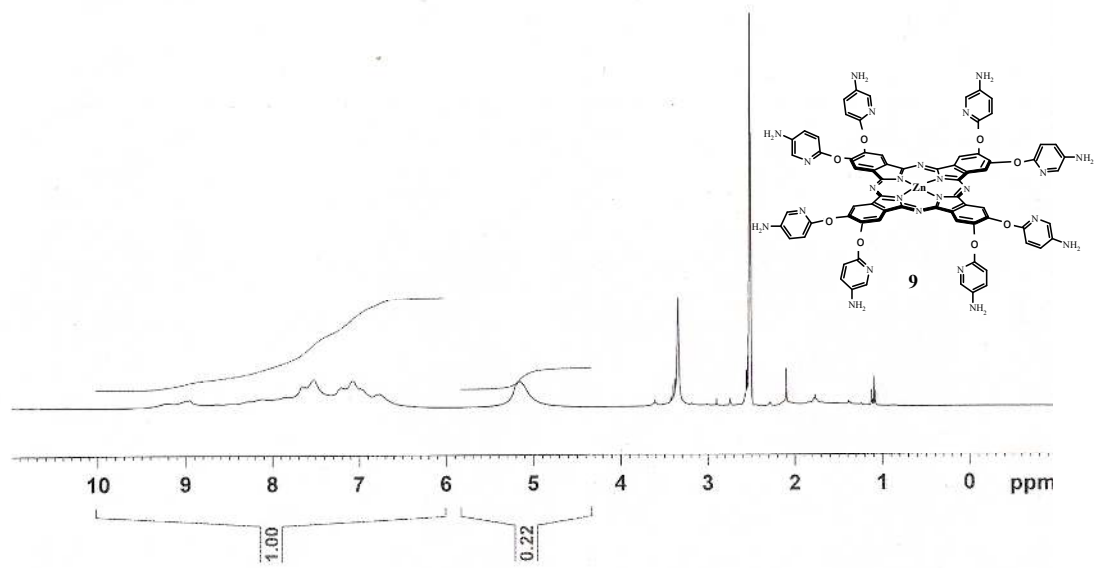
Hazırlanan **9** ve **10** bileşikleri UV-VIS, ^1H -NMR ve IR spektroskopileri ile karakterize edildi.

9 ve **10** bileşiklerinin DMF de ölçülen UV-VIS spektrumlarında (Şekil 3.28), sırasıyla 686 nm, 677 nm de Q-bandı ve 619 nm, 606 nm de birer omuz gözlenirken, B-bandı 355 nm ve 316 nm de gözlenmektedir [43,45].

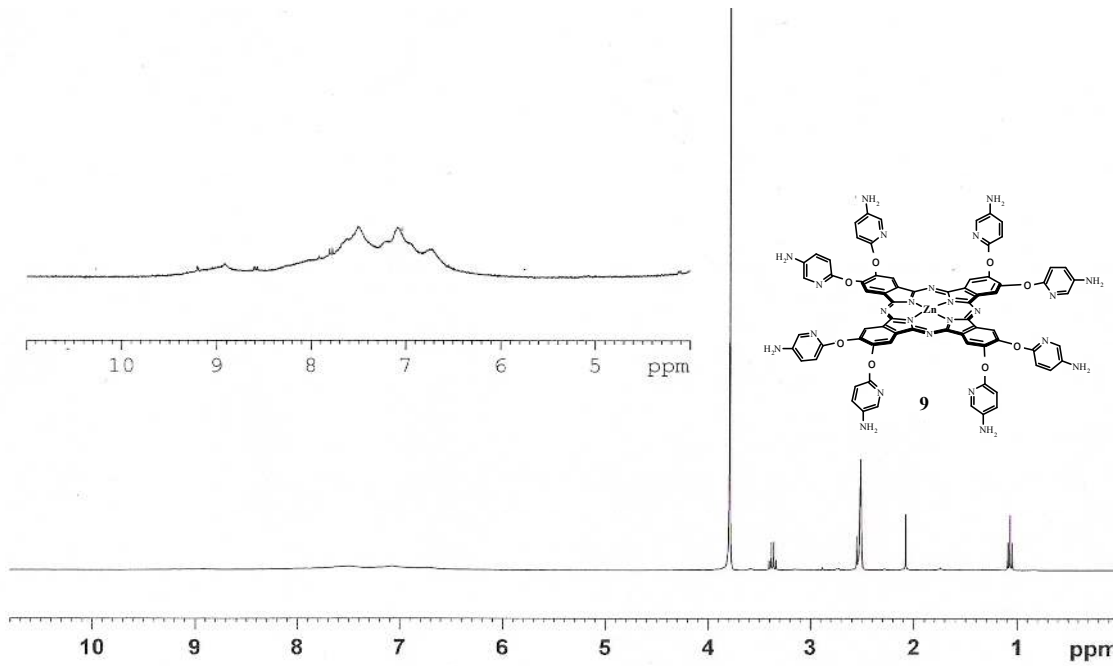


Şekil 3.28. **9** (—) ve **10** (---) bileşiklerinin DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu

9 bileşiğinin DMSO- d_6 da ölçülen 1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.29), aromatik proton pikleri 9.50-6.50 ppm aralığında gözlenmektedir [43,45,65]. Piridin halkasına bağlı NH_2 proton pikleri 5.20 ppm de gözlenmekte ve D_2O ile yer değişimi sonucu yok olmaktadır (Şekil 3.30). **10** bileşiği paramanyetik olduğu için 1H -NMR spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmamıştır [61]. Bu bileşiğin 1H -NMR spektrumunda ürün piklerine ilave olarak bazı çözücü pikleri de gözlenmektedir.

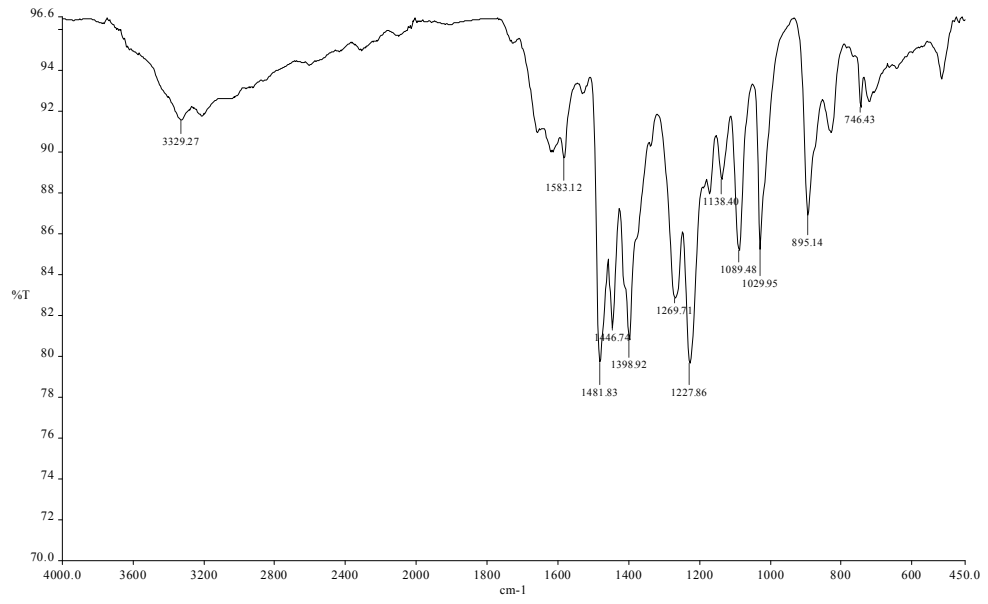


Şekil 3.29. **9** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

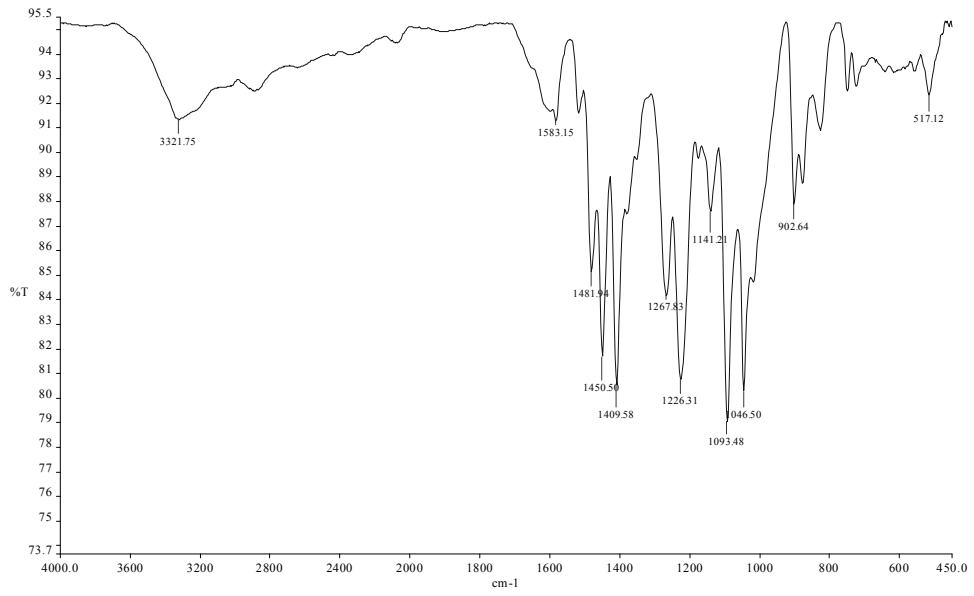


Şekil 3.30. **9** bileşiğinin ^1H -NMR (D_2O Değişimi) spektrumu (DMSO-d_6)

9 ve **10** bileşiklerinin ATR ile ölçülen IR spektrumlarında (Şekil 3.31, Şekil 3.32), ftalonitrile ait CN pikleri gözlenmemektedir [61].



Şekil 3.31. 9 bileşiğinin IR spektrumu

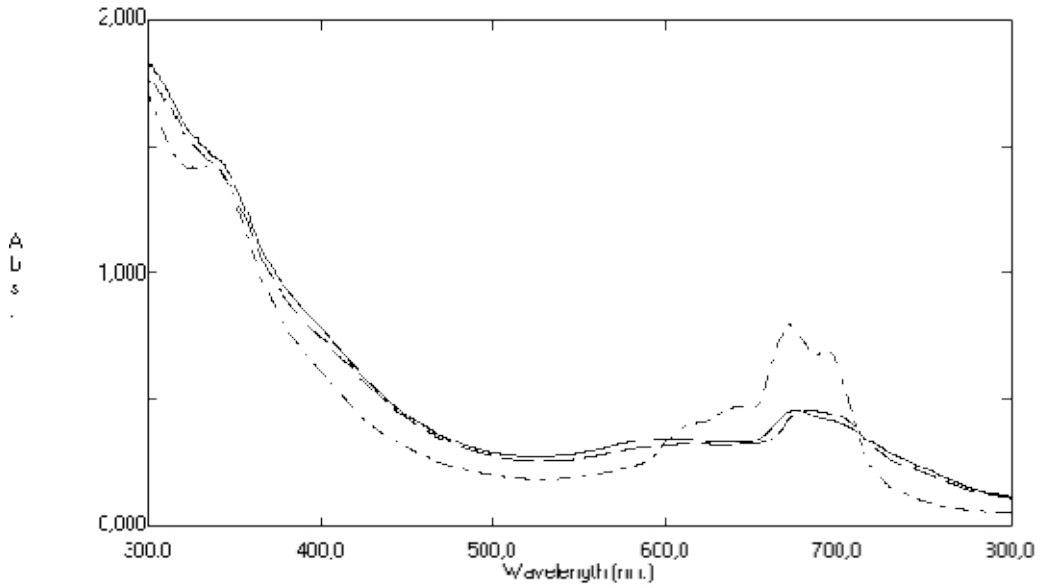


Şekil 3.32. 10 bileşiğinin IR spektrumu

3.3. Sentezlenen Ftalosiyenin Agregasyon Davranışlarının İncelenmesi

Bu çalışmada, 5-nitropiridin oktasüstitüye ftalosiyenin bileşiklerinin (4, 5, 6) DMF, DMSO ve THF deki ve 5-aminopiridin oktasüstitüye ftalosiyenin bileşiklerinin (8, 9, 10) ise DMF ve DMSO daki agregasyon davranışları incelendi.

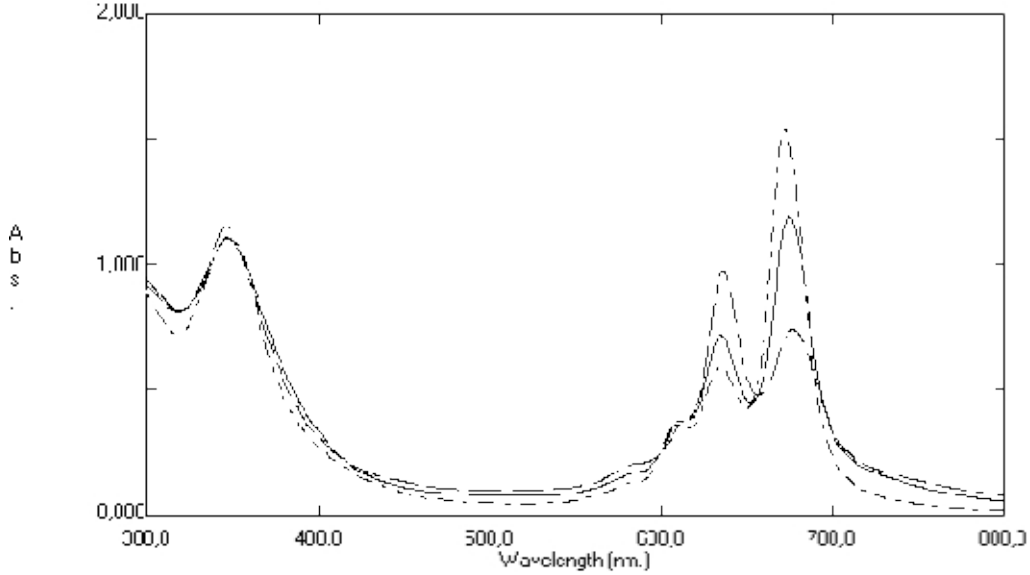
5-Nitropiridin oktasüstitüye metalsiz ftalosiyenin 4 bileşiğinin THF, DMF ve DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.33), sırasıyla 693, 672 nm de karakteristik ikiye bölünmüş Q-bandı gözlenirken, 708, 675 nm ve 703, 683 nm de Q-bandları yayvan olarak gözlenmekte, 644 nm, 604 nm ve 615 nm de ise birer omuz gözlenmektedir. B-bandları ise sırasıyla 339 nm, 349 nm ve 344 nm de gözlenmektedir. 4 bileşiğinin DMF ve DMSO daki UV-VIS spektrumlarında Q-bandı bölgesindeki pikler yayvanlaşması agregasyonun olduğunu göstermektedir. DMF ve DMSO nun güçlü koordine olma özelliğinden dolayı agregasyonu belirtilmektedir [66,67].



Şekil 3.33. 4 bileşiğinin THF (-.-.-), DMF ve (—) DMSO (---) da ölçülen UV-VIS spektrumu

5-Nitropiridin oktasüstitüye çinko ftalosiyenin 5 bileşiğinin THF, DMF ve DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.34), sırasıyla 675 nm, 677 nm ve 672 nm de karakteristik Q-bandları gözlenirken 635 nm, 636 nm ve 609 nm de birer omuz gözlemlendi, B-bandları sırasıyla 346 nm, 347 nm ve 347 nm de gözlemlendi. 5 bileşiğinin DMF ve DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumlarında Q-bandının yanında ortaya çıkan

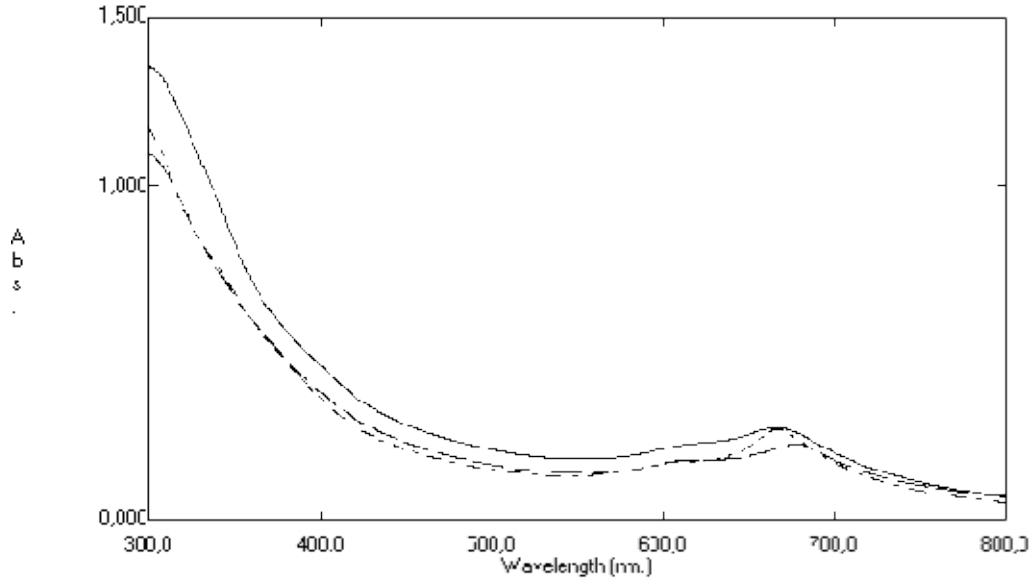
omuzun şiddetinin artması sonucu agregasyon davranışı gösterdiği gözlenmektedir ve literatürde de benzer örnekler vardır [24].



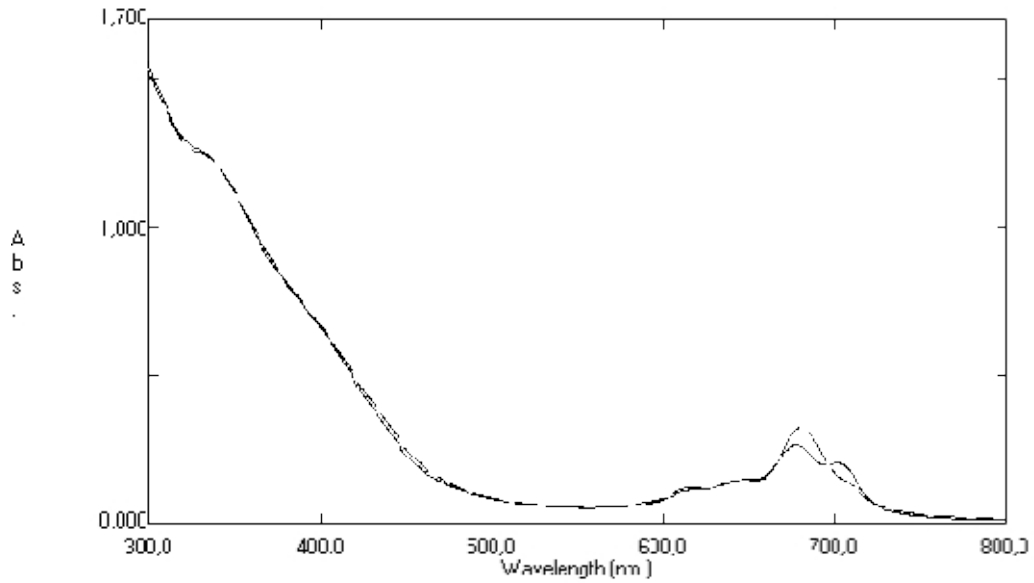
Şekil 3.34. 5 bileşiğinin THF (-.-.-), DMF ve (—) DMSO (---) da ölçülen UV-VIS spektrumu

5-Nitropiridin oktasüstitüye kobalt ftalosiyenin 6 bileşiğinin THF, DMF ve DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.35), sırasıyla 665 nm, 677 nm ve 666 nm de karakteristik Q-bandları gözlenirken 607 nm, 609 nm ve 600 nm de birer omuz gözlemlendi, B-bandları sırasıyla 303 nm, 303 nm ve 302 nm de gözlemlendi. 6 bileşiğinde çözücüye bağlı agregasyon gözlenmedi.

5-Aminopiridin oktasüstitüye metalsiz ftalosiyenin 8 bileşiğinin DMF ve DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.36), sırasıyla 702-678 nm ve 681-618 nm aralıklarında Q-bandları yayvan olarak gözlenirken 648 nm ve 618 nm de birer omuz gözlemlendi, B-bandları her iki çözücüde de 337 nm de gözlemlendi. 8 bileşiğinde çözücüye bağlı agregasyon gözlenmedi.

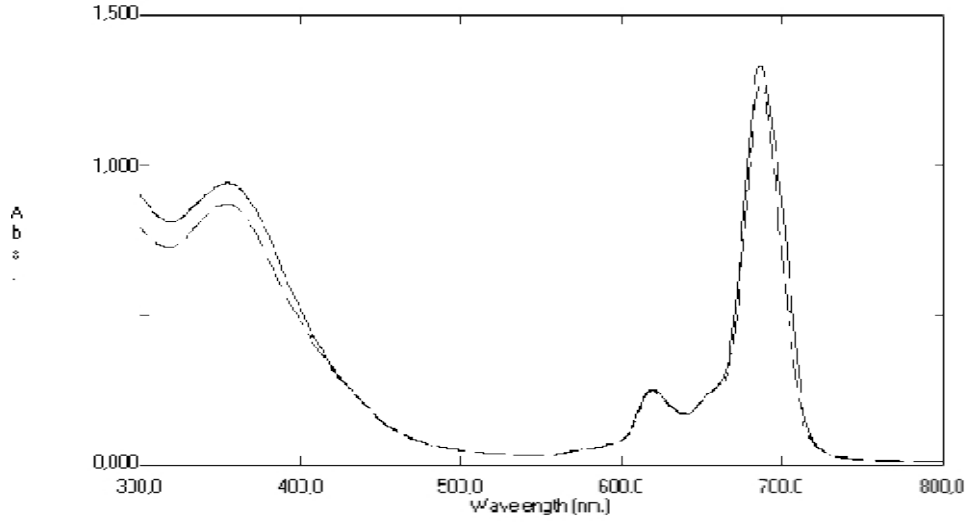


Şekil 3.35. 6 bileşiğinin THF (-.-.-), DMF ve (—) DMSO (---) da ölçülen UV-VIS spektrumu



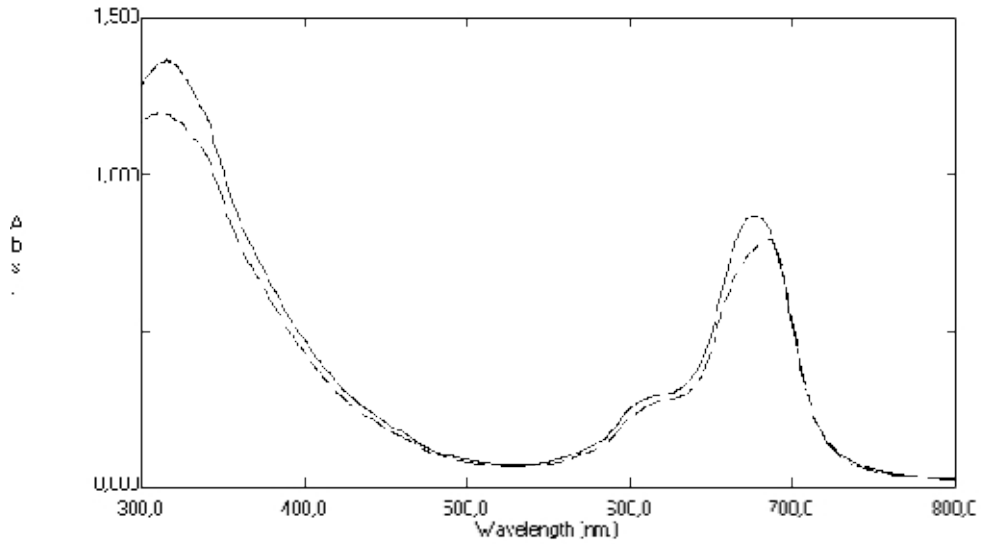
Şekil 3.36. 8 bileşiğinin DMF (—) ve DMSO (---) da ölçülen UV-VIS spektrumu

5-Aminopiridin oktasübstitüye çinko ftalosiyanın **9** bileşiğinin DMF ve DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.37), sırasıyla 686 nm ve 687 nm de karakteristik Q-bandları gözlenirken her iki çözücü için 619 nm de birer omuz gözlemlendi, B-bandları ise her iki çözücü için 355 nm de gözlemlendi.



Şekil 3.37. **9** bileşiğinin DMF (—) ve DMSO (---) da ölçülen UV-VIS spektrumu

5-Aminopiridin oktasüstitüye kobalt ftalosiyanın **10** bileşiğinin DMF ve DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.38), sırasıyla 677 nm ve 684 nm de karakteristik Q-bandları gözlenirken 606 nm ve 609 nm de birer omuz gözlendi, B-bandları sırasıyla 316 nm ve 312 nm de gözlendi. Bu sonuçlara göre **9** ve **10** bileşiklerinde çözücüye bağlı agregasyon gözlenmedi.

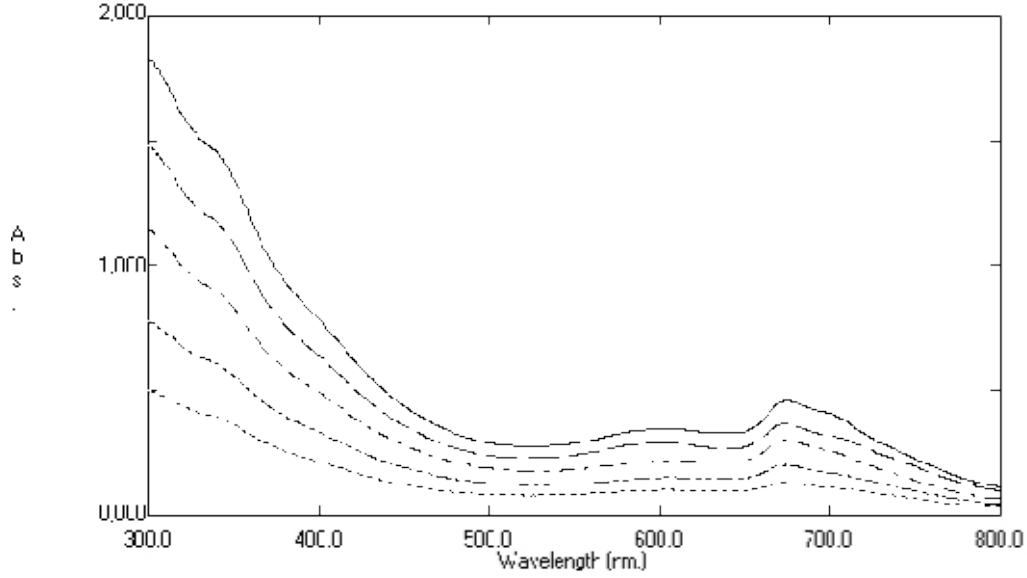


Şekil 3.38. **10** bileşiğinin DMF (—) ve DMSO (---) da ölçülen UV-VIS spektrumu

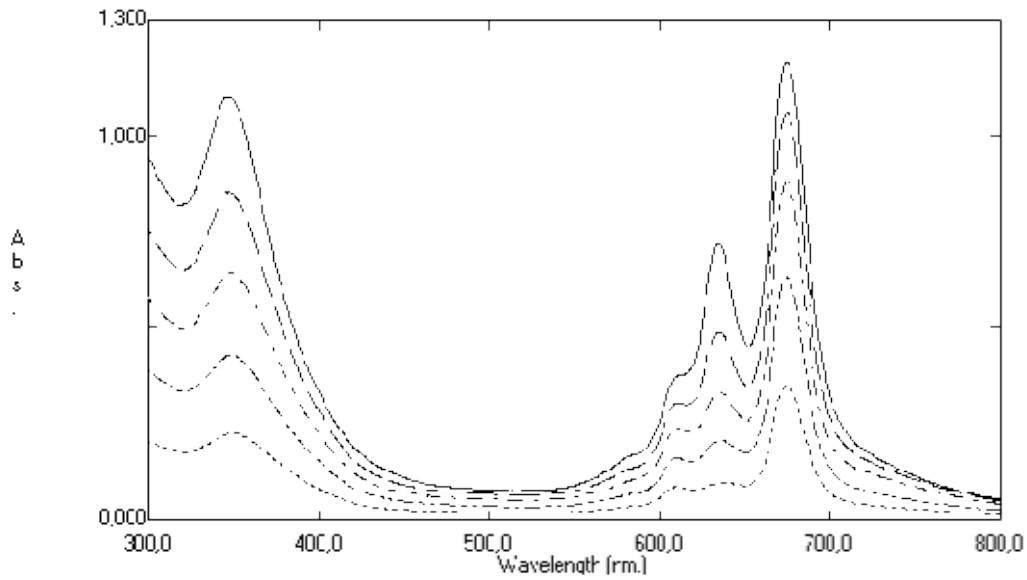
5-Nitropiridin ve 5-aminopiridin oktasüstitüye ftalosiyanınların (**4**, **5**, **6**, **8**, **9**, **10**) agregasyon davranışları DMF de farklı derişimlerde de (2×10^{-6} - 10×10^{-6} M) incelendi.

5-Nitropiridin oktasüstitüye metalsız ftalosiyanın **4**, çinko ftalosiyanın **5** ve kobalt ftalosiyanın **6** bileşiklerinin UV-VIS spektrumlarında (Şekil 3.39), (Şekil 3.40) ve (Şekil

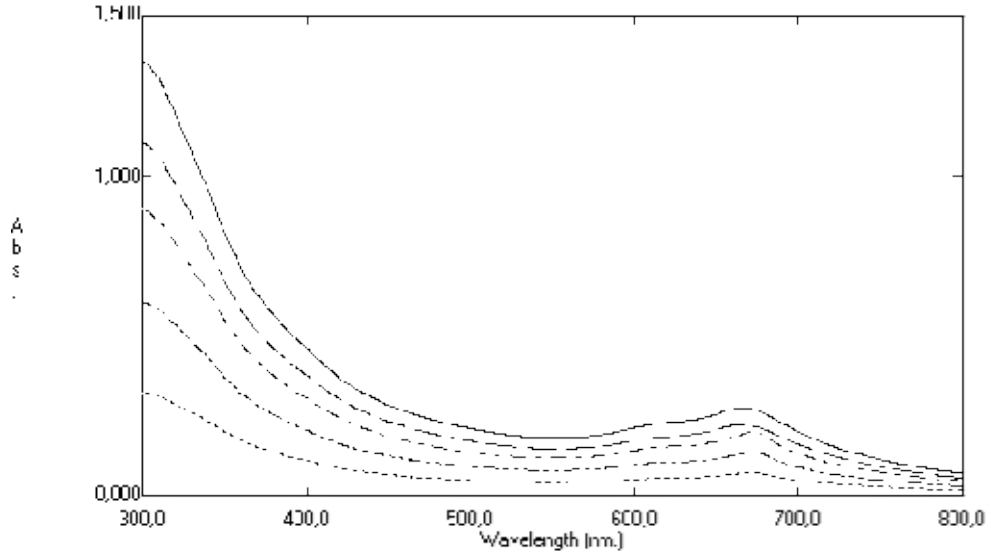
3.41) derişime bağlı olarak dalga boylarında **4** ve **6** için bir kayma gözlenmezken **5** için kayma gözlenmektedir ve bu sonuçlar **5** bileşiminin derişime bağlı agregasyonu olduğunu göstermektedir (Şekil 3.40) [24]. **4** ve **6** bileşikleri için Lambert-Beer yasasına göre derişimin azalması ile absorpsiyonun azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 3.39. **4** bileşiminin farklı derişimlerde DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)

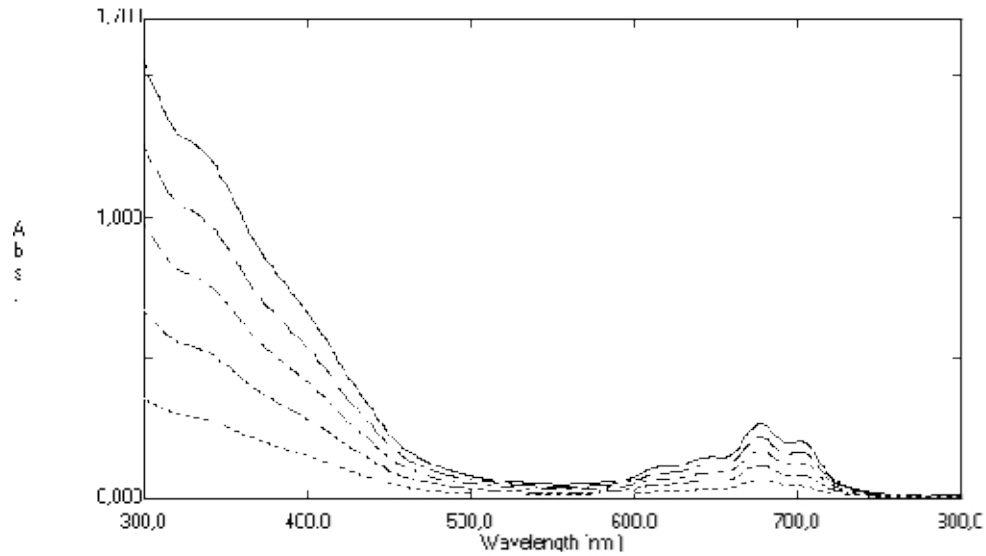


Şekil 3.40. **5** bileşiminin farklı derişimlerde DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)

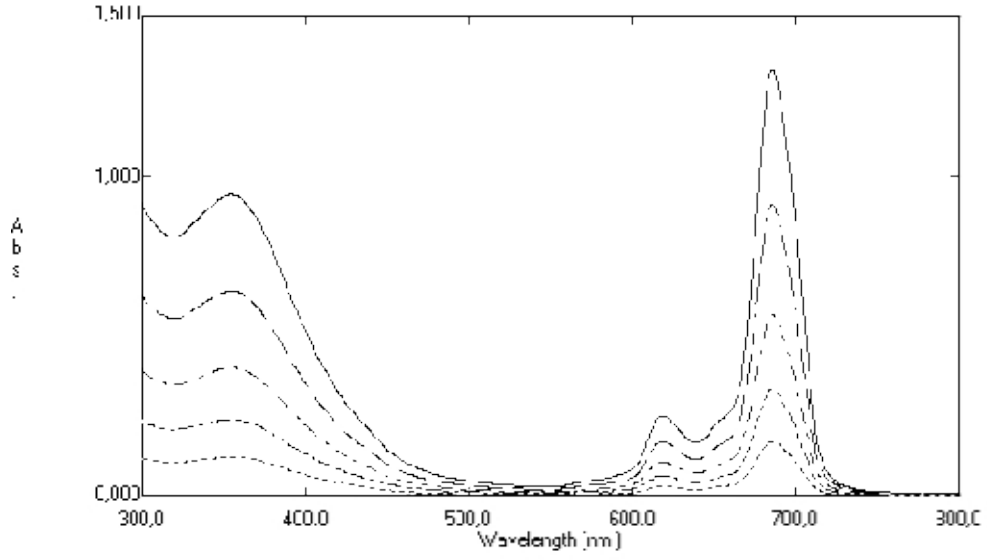


Şekil 3.41. 6 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)

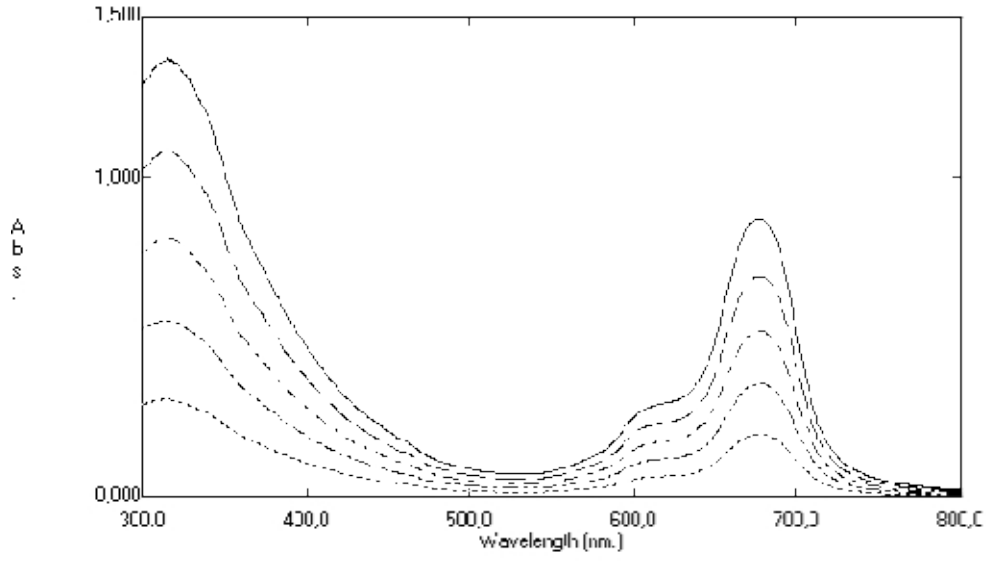
5-Aminopiridin oktasüstitüye metalsiz ftalosiyanın **8**, çinko ftalosiyanın **9** ve kobalt ftalosiyanın **10** bileşiklerinin DMF de derişime bağı ölçülen UV-VIS spektrumunlarında (Şekil 3.42), (Şekil 3.43) ve (Şekil 3.44) derişime bağı olarak dalga boylarında bir kayma gözlenmedi. Bu sonuçlar **8**, **9** ve **10** bileşiklerinde Lambert-Beer yasasına göre derişimin azalması ile absorpsiyonun azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 3.42. 8 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



Şekil 3.43. 9 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



Şekil 3.44. 10 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)

3.4. Sonuç ve Öneriler

Ftalosiyanın ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı farklı uygulama alanlarında kullanımı bu bileşiklere olan ilgiyi giderek artırmaktadır [1,4]. Son yıllarda, özellikle suda çözünebilen bazı piridin sübstitüye ftalosiyanınların hazırlandığı ve bunların fotofiziksel özelliklerinin çalışıldığı görülmektedir [15,16,42-45,49].

Bu nedenlerden dolayı, özellikle fotofiziksel ve katalitik özellikleri ilginç olabilecek piridin türevleri içeren yeni ftalosiyanınlar sentezlendi. Sentezlenen bileşikler ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-VIS, IR spektroskopileri ve Elementel Analiz ile karakterize edildi. Ayrıca hazırlanan ftalosiyanınların çözücüye ve derişime bağıli agregasyon davranışları incelendi.

Çalışmanın devamı olarak, hazırlanan bu yeni ftalosiyanınların özellikle fotofiziksel ve katalitik özelliklerinin incelenmesi planlandı. Bu bileşiklerin kuaternize edilmesiyle suda çözünebilen türevlere dönüştürülebilmesi onların fotofiziksel özelliklerinin önemini daha da arttırabilir.

Özellikle 5-aminopiridin oktasübstitüye ftalosiyanınlardan çıkılarak dendritik ve farklı ftalosiyanın türevleride hazırlanabilir.

4. KAYNAKLAR

- [1] C.C. Lenzoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 1, **VCH publishers**, (1989).
- [2] C.C. Lenzoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 2, **VCH publishers**, (1993).
- [3] C.C. Lenzoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 3, **VCH publishers**, (1993).
- [4] C.C. Lenzoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 4, **VCH publishers**, (1996).
- [5] T. Nyokong, *Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines*, **Coord. Chem. Rev.**, 251 (2007) 1707-1722.
- [6] S. Taktak, W. Ye, A. M. Herrera, and E. V. Rybak-Akimova, *Synthesis and Catalytic Properties in Olefin Epoxidation of Novel Iron(II) Complexes with Pyridine Containing Macrocycles Bearing an Aminopropyl Pendant Arm*, **Inorg. Chem.**, 46 (2007) 2929-2942.
- [7] S. D. Bella, *Second-order nonlinear optical properties of transition metal Complexes*, **Chem. Soc. Rev.**, 30 (2001), 355–366.
- [8] T. Yamamoto, T. Maruyama, Z. Zhou, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, F. Begum, T. Ikeda, S. Sasaki, H. Takezoe, A. Fukuda, and K. Kubota, *π -Conjugated poly(pyridine-2,5-diyl), poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl), and their alkyl derivatives. preparation, linear structure, function as a ligand to form their transition metal complexes, catalytic reactions, n-type electrically conducting properties, optical properties, and alignment on substrates*, **J. Am. Chem. Soc.** 116 (1994) 4832-4845.
- [9] M. N. Yaraşır, M. Kandaz, A. Koca, *Amido functional phthalocyanines as metal ion sensor; synthesis, characterization, spectroscopy, electrochemistry, in-situ spectroelectrochemistry*, **Inorg. Chim. Act.** 365 (2011), 256–263.
- [10] A. Erdoğan, S. Moeno, C. Litwinski, T. Nyokong, *Photophysical properties of newly synthesized fluorinated zinc phthalocyanines in the presence of CdTe quantum dots and the accompanying energy transfer processes*, **J. of Photochem. and Photobio. A:Chem.**, 210 (2010) 200–208.

- [11] T. E. Youssef, H. H. Mohamed, *Synthesis and photophysicochemical properties of novel mononuclear rhodium (III) phthalocyanines*, **Polyhedron**, (2011) Accepted Manuscript.
- [12] N. Nombona, W. Chidawanyika, T. Nyokong, *Photophysical behaviour of asymmetrically substituted metal free, Mg and Zn phthalocyanines in the presence of folic acid*, **Polyhedron**, 30 (2011) 654–659.
- [13] T. Rawling, H. Xiao, S. T. Lee, S. B. Colbran, and A. M. McDonagh, *Optical and Redox Properties of Ruthenium Phthalocyanine Complexes Tuned with Axial Ligand Substituents*, **Inorg. Chem.**, 46 (2007) 2805-2813.
- [14] A. Y. Tolbina, and L. G. Tomilova, *Synthesis and spectroscopic properties of new water_soluble phthalocyanines containing pyridinium hydrochloride fragments*, **Russ.Chem.Bull., Int.Ed.**, 56 (2007) 2433-2437.
- [15] F. Dumoulina, M. Durmuş, V. Ahsen, T. Nyokong, *Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs*, **Coord. Chem. Rev.**, 254 (2010) 2792–2847.
- [16] V. N. Nemykina, E. A. Lukyanets, *Synthesis of substituted phthalocyanines*, **Arkivoc**, (2010) 136-208.
- [17] Q. Luo, Y. Liu, and H. Tian, *Photochromic dithienylethene-phthalocyanines and their analogs*, **Struct. Bond.**, 135 (2010) 89-104.
- [18] A. Y. Tolbin, L. G. Tomilova, N. S. Zefirov, *Bi- and polynuclear phthalocyanines: synthesis and study of physicochemical properties*, **Russ. Chem. Rev.**, 77 (2008) 435-449.
- [19] V. Aranyos, A. M. Castano and H. Greenberg, *An application of the stille coupling for the preparation of arylated phthalonitriles and phthalocyanines*, **Acta Chemia scandinavica**, 53 (1999) 714-720.
- [20] T. Nyokong, *Electronic Spectral and Electrochemical Behavior of Near Infrared Absorbing Metallophthalocyanines*, **Struct. Bond.**, 135 (2010) 45-88.
- [21] Özer Bekaroğlu, *Ball-Type Phthalocyanines: Synthesis and Properties*, **Struct. Bond.**, 135 (2010) 105-136.
- [22] A. Sastre, A. Gouloumis, P. Vazquez, T. Torres, V. Doan, B.J. Schwartz, F. Wudl, L. Echegoyen and J. Rivera, *Phthalocyanine-azacrown-fullerene multicomponent system: synthesis, photoinduced processes, and electrochemistry*, **Org. Lett.**, 1 (1999) 1807-1810.

- [23] G. K. Karaoğlu, G. Gümrükçü, A. Koca, A. Gül, U. Avcıata, *Synthesis and characterization of novel soluble phthalocyanines with fused conjugated unsaturated groups*, **Dyes and Pigments**, 90 (2011) 11-20.
- [24] X. Huang, F. Zhao, Z. Li, Y. Tang, F. Zhang and C. H. Tung, *Self-assembled nanowire networks of aryloxy zinc phthalocyanines based on zn-o coordination*, **Langmuir** 23 (2007) 5167-5172.
- [25] J. W. Hofman, F. V. Zeeland, S. Turker, H. Talsma, S. A. G. Lambrechts, D. V. Sakharov, W. E. Hennink, and C. F. V Nostrum, *Peripheral and axial substitution of phthalocyanines with solketal groups: synthesis and in vitro evaluation for photodynamic therapy*, **J. Med. Chem.** 50 (2007) 1485-1494.
- [26] N. Ishikawa, Y. Kaizu, *Synthetic, spectroscopic and theoretical study of novel supramolecular structures composed of lanthanide phthalocyanine double-decker complexes*, **Coord. Chem. Rev.**, 226 (2002) 93-101.
- [27] N. Kobayashi, *Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related Compounds*, **Coord. Chem. Rev.**, 227 (2002) 129-152.
- [28] H. G. Yağlıoğlu, M. Arslan, Ş. Abdurrahmanoğlu, H. Ünver, A. Elmali, Ö. Bekaroğlu, *The nonlinear refraction and nonlinear absorption in 4-(4,6-diaminopyrimidin-2-ylthio) substituted double-decker Lu(III) phthalocyanine*, **J. of Phys. and Chem. of Solids**, (2007) Article in pres.
- [29] C. C. Leznoff, S. M. Marcuccio, S. Greenberg, A. B. P. Lever and K. B. Tomer, *Metallophthalocyanine dimer incorporatings five-atom covalent bridges*, **Can. J. Chem.**, 63 (1985) 623-631.
- [30] A. Y. Tolbin, V. E. Pushkarev, L. G. Tomilova and N. S. Zefirov, *Synthesis and spectral properties of new planar binuclear phthalocyanines sharing the benzene ring*, **Russ. Chem. Bull., Int. Edit.**, 55 (2006) 1155-1158.
- [31] N. Kobayashi, A. Muranaka and V. N. Nemykin, *The first phthalocyanine-based dimer formed by two pyridine-Pd-pyridine bridges*, **Tetrahedron Lett.**, 42 (2001) 913-915.
- [32] A. Yu. Tolbin, A. V. Ivanov, L. G. Tomilova and N. S. Zefirov, *Preparation of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it*, **Mendeleev Commun.**, 12(3) (2002) 96-97.
- [33] T. Ceyhan, A. Altındal, A. R. Özkaya, M. K. Erbil, B. Salihd and Ö Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and*

- gas sensing properties of a novel ball-type four t-butylcalix[4]arene bridged binuclear zinc(II) phthalocyanine*, **Chem. Commun.**, (2006) 320–322.
- [34] Z. Odabaş, A. Altındal, A.R. Özkaya, M. Bulut, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mononuclear and binuclear ball-type Zn(II) and Co(II) phthalocyanines substituted with 1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro-[3,2-d]furan-7,10-diyl* **Polyhedron**, 26 (2007) 3505-3512.
- [35] S. Makarov, C. Litwinski, E. A. Ermilov, O. Suvorova, B. Rçder and D. Wöhrle, *Synthesis and photophysical properties of annulated dinuclear and trinuclear phthalocyanines*, **Chem. Eur. J.** 12 (2006) 1468-1474.
- [36] A. B. P. Lever, M.R. Hempstead, C. C. Leznoff, W. Llu, M. Melnik, W. A. Nevln and P. Seymour, *Recent studies in phthalocyanine chemistry*, **Pure & App. Chem.**, 58, (1986) 1467-1476.
- [37] T. Ceyhan, A. Altındal, M. K. Erbil, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents*, **Polyhedron**, 25 (2006) 737–746.
- [38] C. C. Leznoff, P. I. Svirskaya, B. Khouw, R. L. Cerny, P. Seymour, A. B. P. Lever, *Syntheses of monometalated and unsymmetrically substituted binuclear phthalocyanines and a pentanuclear phthalocyanine by solution and polymer support methods*, **J. Org. Chem.** 56 (1991) 82-90.
- [39] A. Erdoğmuş, S. Moeno, C. Litwinski, T. Nyokong, *Photophysical Properties of Newly Synthesized Fluorinated Zinc Phthalocyanines in the presence of CdTe Quantum Dots and the Accompanying Energy Transfer Processes*, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 210 (2010) 200-208.
- [40] N. Nombona, W. Chidawanyika, T. Nyokong, *Photophysical behaviour of asymmetrically substituted metal free, Mg and Zn phthalocyanines in the presence of folic acid*, **Polyhedron** 30 (2011) 654-659.
- [41] H. R. P. Karaoğlu, A. Gül, M. B. Koçak, *Synthesis and characterization of a new tetracationic phthalocyanine*, **dyes and pigments**, 76 (2008) 231-235.
- [42] S. Moeno, T. Nyokong, *An investigation of the behavior of quaternized peripherally tetra mercaptopyridine substituted metallophthalocyanines in the*

- presence of quantum dots, **J. of Photochem. and Photobio. A: Chem.**, 215 (2010) 196-204.
- [43] A. Erdoğmuş, T. Nyokong, *Synthesis of zinc phthalocyanine derivatives with improved photophysicochemical properties in aqueous media*, **J. Mol. Struct.**, (2010) 977 26-38.
- [44] I. Booysen, F. Matemadombo, M. Durmus, T. Nyokong, *Syntheses and electrochemical characterization of new water soluble octaarylthiosubstituted manganese phthalocyanines*, **Dyes and Pigments**, 89 (2011) 111-119.
- [45] H. Li, T. J. Jensen, F. R. Fronczek, and M. G. H. Vicente, *Syntheses and Properties of a Series of Cationic Water-Soluble Phthalocyanines*, **J. Med. Chem.** 51 (2008) 502-511.
- [46] E. Hamuryudan, S. Merey, Z. A. Bayir, *Synthesis of phthalocyanines with tridentate branched bulky and alkylthio groups*, **Dyes and Pigments**, 59 (2003) 263-268.
- [47] M. Kimura, T. Hamakawa, K. Hanabusa, H. Shirai and N. Kobayashi, *Synthesis of multicomponent systems composed of one phthalocyanine and four terpyridine ligands*, **Inorg. Chem.**, 40 (2001) 4775-4779.
- [48] A. N. Cammidge, G. Berber, I. Chambrier, P. W. Hough and M. J. Cook, *Octaalkylphthalocyaninato ruthenium(II) complexes with mixed axial ligands and supramolecular porphyrin:phthalocyanine structures derived from them*, **Tetrahedron**, 61 (2005) 4067-4074.
- [49] M. P. Donzello, E. Viola, C. Bergami, D. Dini, C. Ercolani, M. Giustini, K. M. Kadish, M. Meneghetti, F. Monacelli, A. Rosa and G. Ricciardi, *Tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines with externally appended pyridine rings. 6. chemical and redox properties and highly effective photosensitizing activity for singlet oxygen production of penta- and monopalladated complexes in dimethylformamide solution*, **Inorg. Chem.**, 47 (2008) 8757-8766.
- [50] B. C. O'Regan, I. L. Duarte, M. V. M. Diaz, A. Forneli, J. Albero, A. Morandeira, E. Palomares, T. Torres and J. R. Durrant, *Catalysis of recombination and its limitation on open circuit voltage for dye sensitized photovoltaic cells using phthalocyanine dyes*, **J. Am. Chem. Soc.** 130 (2008) 2906-2907.
- [51] M. Haas, S. X. Liu, A. Neels and S. Decurtins, *A synthetic approach to*

- asymmetric phthalocyanines with peripheral metal-binding sites*, **Eur. J. Org. Chem.**, (2006) 5467-5478.
- [52] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth/Heinemann, Tokyo, (2003).
- [53] C. F. V. Nostrum, S. J. Picken, A. J. Schouten, and R. J. M. Nolte, *Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether-substituted phthalocyanines: toward molecular wires and molecular ionoelectronics*, **J. Am. Chem. Soc.**, 117 (1995) 9957-9965.
- [54] X. Ding, H. Xu, *The synthesis and film-forming property of a new amphiphilic phthalocyanine*, **Dyes and Pigments**, 39 (1998) 223-229.
- [55] B. Cabezon, E. Quesada, S. Esperanza, and T. Torres, *Synthesis of Crowned Triazolephthalocyanines*, **Eur. J. Org. Chem.**, (2000) 2767-2775.
- [56] T. Ito, K. I. Watanabe, *Studies of Organic Catalytic Reactions. The Function of Pyridine and Copper in the Rosenmund-von Braun Reaction*, **Bull. Chem. Soc. Japan**, 41 (1968) 419-423.
- [57] K. Mijares, "Novel hybrid materials: functionalized polyoxometalates as potential metalloligands" PhD Thesis, Kansas State University Manhattan, Kansas, 2008.
- [58] A. V. Ivanov, P. A. Svinareva, L. G. Tomilova, N. S. Zefirov, *Synthesis of 4,5- dihydroxyphthalonitrile*, **Russ. Chem. Bull.**, 50 (2001) 919-920.
- [59] Mougang Hu, Nicole Brasseur, S. Zeki Yildiz, Johan E. van Lier, and Clifford C. Leznoff, *Hydroxyphthalocyanines as Potential Photodynamic Agents for Cancer Therapy*, **J. Med. Chem.**, 1998, 41, 1789-1802.
- [60] W. Liu, T. J. Jensen, F. R. Fronczek, R. P. Hammer, K. M. Smith, and M. G. H. Vicente, *Synthesis and cellular studies of nonaggregated water-soluble phthalocyanines*, **J. Med. Chem.** 2005, 48, 1033-1041.
- [61] M. Sülü, A. Altındal, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization and electrical and CO₂ sensing properties of triazine containing three dendritic phthalocyanine*, **Synth. Met.**, 155 (2005) 211-221.
- [62] S. Zhou, H. Hong, K. Zeng, P. Miao, H. Zhou, Y. Wang, T. Liu, C. Zhao, G. Xu, G. Yang, *Synthesis, characterization and self-promoted cure behaviors of a new phthalonitrile derivative 4-(4-(3, 5-diaminobenzoyl) phenoxy) phthalonitrile*. **Polym. Bull.**, 62 (2009) 581-591.

- [63] M. Gruber, S. Chouzier, K. Koehler, L. Djakovitch, *Palladium on activated carbon: a valuable heterogeneous catalyst for one-pot multi-step synthesis*, **Applied Catalysis A: General**, 265 (2004) 161–169.
- [64] H. Sajiki, H. Kuno, K. Hirota, *Suppression effect of the pd/c-catalyzed hydrogenolysis of a phenolic benzyl protective group by the addition of nitrogen-containing bases*, **Tetrahedron Letters**, 39 (1998) 7127-7130.
- [65] N. Kobayashi and A. B. P. Lever, *Cation- or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines*, **J. Am. Chem. Soc.**, 109 (1987) 7433-7441.
- [66] P. Tau, T. Nyokong, *Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium(IV) complexes tetra-substituted at the a and b positions with arylthio groups*, **Dalton Trans.**, (2006) 4482-4490.
- [67] M. Çamur, M. Bulut, *Phthalocyanines prepared from 4-chloro-/4-hexylthio-5-(4-phenyloxyaceticacid)phthalonitriles and functionalization of the related phthalocyanines with hydroxymethylferrocene*, **J. Organomet. Chem.**, 695 (2010) 45-52.

ÖZGEÇMİŞ

İsmail GÜREL, 15.02.1982 tarihinde Çorum’da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimlerini Çorum’da tamamladı. 2003 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2007 yılında bu bölümden mezun oldu. 2005-2007 yıllarında Türk Eğitim Vakfından (TEV) burs aldı. Eylül 2007- Haziran 2008 tarihleri arasında Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Yabancı Diller Yüksekokulu tarafından gerçekleştirilen “Yabancı Dil (İngilizce) Sertifikası Programı” na katıldı. 2008-2009 Öğretim Yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitime başladı. Yüksek lisans eğitimi süresince 108T140 nolu ve “Fenantrolin ve İmidazol Türevleri İçeren Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı TÜBİTAK projesinden burs aldı.