

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

**YENİ TİP FTALOSİYANİN BOYAR MADDELERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Can KÜÇÜK

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

OCAK 2025

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

**YENİ TİP FTALOSİYANİN BOYAR MADDELERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Can KÜÇÜK

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR

OCAK 2025

Mehmet Can KÜÇÜK tarafından hazırlanan “Yeni Tip Ftalosiyanın Boyar Maddelerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 22.01.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. M. Nilüfer YARAŞIR (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Esra ALTINTIĞ**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Armağan GÜNSEL**
Sakarya Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

22/01/2025

Mehmet Can KÜÇÜK





Desteklerini esirgemeyen aileme ve kıymetli hocama...



TEŞEKKÜR

Bu tez sürecinde bana rehberlik eden, çalışmanın her aşamasında bana ışık tutan desteklerini esirgemeyen ve aynı zamanda araştırma yolculuğumda cesaret ve ilham kaynağım olan sevgili öğretmenim Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR'a içtenlikle teşekkür ediyorum.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana değerli yönlendirmelerde bulunan, bilgi ve deneyimlerini cömertçe paylaşan Prof. Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ'ye ve Doç. Dr. Armağan GÜNSEL'e şükranlarımı sunarım.

Her adımında beni cesaretlendirip, sevgiyle yanımda duran babam Saim KÜÇÜK'e, annem Arzu KÜÇÜK'e ve her zaman moral kaynağım olan kardeşim Zümra KÜÇÜK'e ve Ali Rıza SUBAŞI'ya gösterdikleri sabır ve fedakârlıktan dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet Can KÜÇÜK



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyaninler	3
2.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	7
2.3. Ftalosiyaninlerin Özellikleri	8
2.3.1. Kimyasal özellikleri	8
2.3.2. Fiziksel özellikleri	9
2.4. Ftalosiyaninlerin Sentezi	9
2.4.1. Substitüe olmamış fthalosiyanin sentezi	10
2.4.1.1. Metalsiz fthalosiyanin (H ₂ Pc) sentezi	10
2.4.1.2. Metalli fthalosiyanin (MPc) sentezi	11
2.4.2. Substitüe edilmiş fthalosiyanin sentezi	11
2.4.2.1. Sandviç fthalosiyanin (MPc ₂) sentezi	11
2.4.2.2. Eksenel olarak süstitüe fthalosiyaninler	12
2.4.2.3. Benzo-süstitüe fthalosiyaninlerin sentezi	13
2.4.2.4. Tetra süstitüe fthalosiyaninler	13
2.4.2.5. Okta süstitüe fthalosiyaninler	14
2.4.2.6. Genel sentez yöntemleri	15
2.5. Ftalosiyaninlerin Manyetik Özellikleri	16
2.6. Ftalosiyaninlerin Molekül Ağırlığı	16
2.7. Ftalosiyaninlerin Yeni Sentez Yöntemleri	17
2.8. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri	19
2.9. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri ve Elektronik Yapısı	20
2.10. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri	20
2.11. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları	22
2.11.1. Boyama	23
2.11.2. Sensör yapımı	23
2.11.3. Kromatografik ayırma	23
2.11.4. Analiz	23
2.11.5. Nükleer kimya	23
2.11.6. Optik veri depolama	23
2.11.7. Elektronik görüntüleme	24

2.11.8. Optik filtreler.....	24
2.11.9. Güneş pilleri	24
3. DENEYSEL KISIM	25
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	25
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	25
3.3. Başlangıç Maddesinin (1) ve Yeni Maddelerin (2-3-4) Sentezi.....	25
3.3.1. 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (1) sentezi	25
3.3.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) çinko (II) ftalosiyanın sentezi (2)	26
3.3.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) bakır (II) ftalosiyanın sentezi (3)	27
3.3.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) kobalt (II) ftalosiyanın sentezi (4)	28
4. SONUÇLAR	31
4.1. 3-(3-Kloro-4-Florofenoksi) Ftalonitril (1).....	32
4.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (3-Kloro-4-Florofenoksi) Çinko (II) Ftalosiyanın Sentezi (2)	32
4.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (3-Kloro-4-Florofenoksi) Bakır (II) Ftalosiyanın Sentezi (3).....	33
4.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (3-Kloro-4-Florofenoksi) Kobalt (II) Ftalosiyanın Sentezi (4).....	33
4.5. 3-(3-Kloro-4-Florofenoksi) Ftalonitril (1) İçin XRD Veri Toplama Ve Arıtma İşlemi	33
KAYNAKLAR.....	37
EKLER.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	55

KISALTMALAR

¹³C-NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
¹H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undeka-7-ene
DMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
LUMO	: En düşük dolu olmayan moleküler orbital
MALDI-TOFMS	: Kütle spektrometresi maldi-tof Bruker micrOTOF MS
MPc	: Metal içeren ftalosiyanın
Pc	: Ftalosiyanın
Pz	: Porfirazin
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Kağıt Kromatografisi
UV-Vis	: Ultraviyole ve görünür ışık spektrofotometresi
XRD	: X-ışını kırınımı



SİMGELER

CHCl₃	: Kloroform
H₂Pc	: Metal içermeyen ftalosiyanın
H₂SO₄	: Sülfürik asit
HNO₃	: Nitrik asit
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
KMnO₄	: Potasyum permanganat
MeOH	: Metanol



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları.....	17
Tablo 3.1. (1)'e ait elementel analiz sonuçları.	26
Tablo 3.2. (2)'e ait elementel analiz sonuçları.	27
Tablo 3.3. (3)'e ait elementel analiz sonuçları.	28
Tablo 3.4. (4)'e ait elementel analiz sonuçları.	29
Tablo 4.1. Moleküller arası $\pi \cdots \pi$ (Cg $\cdots$ Cg) etkileşimler.	35
Tablo 4.2. Moleküller arası Y—X $\cdots$ Cg etkileşimleri.	35



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin	3
Şekil 2.2. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşikler.....	4
Şekil 2.3. Metal ftalosiyaninlerin geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal c) 6 koordinasyonlu oktahedral d) 8 koordinasyonlu sandviç.....	5
Şekil 2.4. Superftalosiyanin ve Subftalosiyanin.	6
Şekil 2.5. Superftalosiyanin ve Subftalosiyanin	7
Şekil 2.6. Ftalosiyaninlerin adlandırılması	8
Şekil 2.7. Ftalosiyaninin geometrik yapısı.....	8
Şekil 2.8. H ₂ Pc'nin sentez şeması.....	10
Şekil 2.9. Metalli Ftalosiyanin Moleküllerinin Genel Sentez Yöntemleri.....	11
Şekil 2.10. Lutesyum Sandviç Kompleksi.....	12
Şekil 2.11. Eksenel Sübstitüe SiPc Ftalosiyanin.....	13
Şekil 2.12. Pc'nin Sübstitüsyon Yapılabilen Atomlarının Numaralandırılması.	13
Şekil 2.13. Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi.	14
Şekil 2.14. Periferel ve Non-Periferel Okta-Sübstitüe Ftalosiyaninler.....	15
Şekil 2.15. Ftalosiyanin Sentez Yöntemleri.....	16
Şekil 2.16. MW (Mikrodalga) Reaksiyonunun Şematik Gösterimi.....	18
Şekil 2.17. Mikrodalga Enerjisi ile Ftalosiyanin Sentezi.....	18
Şekil 2.18. H ve J tipi agregasyon sonucu Q bandındaki spektral değişim.	21
Şekil 2.19. Kare düzlem ve Oktahedral ftalosiyaninlerde agregasyon eğilimi.....	22
Şekil 3.1. 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril sentezi (1).	26
Şekil 3.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) çinko (II) ftalosiyanin sentezi (2)	27
Şekil 3.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) bakır (II) ftalosiyanin sentezi (3).	28
Şekil 3.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) kobalt (II) ftalosiyanin sentezi (4).	29



YENİ TİP FTALOSİYANİN BOYAR MADDELERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Porfirin analoglarından olan ftalosiyaninler, birden fazla izoindol biriminden oluşan ve 18 π elektronu taşıyan geniş bir halkaya sahip yapılar olarak tanımlanır. Ftalosiyanin terimi, Yunanca “koyu mavi” ve “mineral yağ” kelimelerinden türetilmiştir. Bu makrosiklik bileşiklerdeki elektronların serbest hareketi, onlara benzersiz optik ve elektriksel özellikler kazandırır. Ftalosiyaninler, boya, polimer teknolojisi, tıp, ve ilaç endüstrisi gibi çeşitli uygulama alanına sahiptirler. Özellikle çözünürlük sorunları aşıldığında daha da yaygın bir şekilde kullanılabilirler. Metal içeren ftalosiyaninler, çeşitli metal iyonları ile sentezlenebilir ve halka pozisyonlarına farklı fonksiyonel gruplar eklenerek çözünürlükleri artırılabilir. Metal içermeyen ve periferik pozisyonda süstitüent bulunmayan ftalosiyaninler ise organik çözücülerde düşük çözünürlük göstererek değişik yerlerde uygulama potansiyellerini sınırlamaktadır. Bu nedenle, bu moleküllerin çözünürlüklerinin artırılması ve uygulama alanlarının genişletilmesi önemlidir. Ftalosiyaninler arasındaki güçlü moleküler etkileşimler, agregasyonlara yol açarak çözünürlüklerini düşürebilir. Ftalosiyaninlerin özelliklerini belirlemek için IR, UV-Vis ve NMR gibi standart analiz teknikleri kullanılır. Bu yöntemler, süstitüentlerin ve merkezi metal atomunun Q-bandının görünür bölgedeki konumunun tespit edilmesinde önem taşır.

Bu çalışmada, süstitüsyona uğramamış ftalosiyanin bileşiklerine kıyasla daha uzun absorpsiyon dalga boylarına sahip yeni tip ftalosiyanin molekülü olarak çinko, bakır ve kobalt (**2,3,4**) ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Sentezde başlangıç maddesi olarak 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (**1**) bileşi kullanılmış ve elde edilen bileşiğin yapısal doğruluğunu teyit etmek amacıyla mono kristal X-ışını kırınımı (XRD) analizi uygulanmıştır. Sentez süreci, 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitrilin (**1**) uygun reaksiyon koşulları altında reaksiyona girmesiyle başlamakta olup, ardından elde edilen bileşikler çeşitli analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir. UV-Vis spektroskopisi, ftalosiyanin bileşiklerinin optik özelliklerini belirlemek için önemli bir araç olmuştur. FT-IR spektrumları, bileşiklerin yapısal analizini yapmak amacıyla incelendi. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, moleküler yapıların daha ayrıntılı bir şekilde araştırılmasını sağlamıştır. Ayrıca, MALDI-TOF MS analizi, sentezlenen bileşiklerin doğruluğunu teyit için gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma yeni tip ftalosiyanin moleküllerinin sentezi ve karakterizasyonuna odaklanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, çeşitli analiz teknikleriyle doğrulanmış ve karakterize edilmiştir. Bu çalışma, ftalosiyaninlerin potansiyel uygulama alanlarını daha iyi anlamamıza katkı sağlamıştır. Ele geçen bulgular, ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu konusundaki literatüre yeni bir pencere açmış olup, bu bileşiklerin endüstriyel alandaki potansiyel kullanımını daha kapsamlı bir şekilde keşfetmemize olanak tanıyacaktır.



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TYPES OF PHTHALOCYANINE DYES

SUMMARY

Compounds containing cyclic structures and heteroatoms are defined as macrocyclic compounds in chemical terminology. Organic ligands can form complexes with metal ions by creating such large cyclic structures. Studies have revealed that organic ligand complexes containing macrocyclic groups exhibit significantly different properties compared to compounds that lack such groups.

In 1907, phthalocyanine was accidentally synthesized by Reginald P. Linstead at Imperial College London, where he coined the term to identify a new class of organic compounds. The term “phthalocyanine” comes from the Greek words “cyanine,” which means dark blue, and “naphtha,” referring to mineral oil.

After the discovery of phthalocyanine compounds in the early 20th century, their structures were further detailed through research conducted in 1934. Since then, they have played a significant role in the dye industry due to their superior pigment properties in shades of blue and green.

In recent years, phthalocyanine complexes have gained significant interest because of their exceptional technological properties. Their versatility allows for modifications to optimize performance in various applications. Recent studies have focused on uncovering the fundamental mechanisms behind the unique characteristics of these compounds. Phthalocyanines are widely used in diverse fields, including dye and polymer technology, pharmaceuticals, medicine, biological process analysis, agriculture, etc. As a result, the number of studies on phthalocyanine complexes continues to grow.

As an example of these studies, between 1929 and 1933, Linstead and his team elucidated the structure of phthalocyanine molecules through detailed experiments. Linstead verified the accuracy of these structures using various physicochemical measurements and demonstrated that phthalocyanines possess a planar geometry by employing X-ray and electron microscopy techniques. The first metal-containing phthalocyanine compound was obtained by researchers Van der Weid and Diesbach. They heated copper cyanide with o-dibromobenzene in pyridine at 200°C, yielding insoluble copper phthalocyanine; however, they were unable to elucidate its structure. However, solubility remains one of the critical challenges for their application in high-tech industries. To solve this issue, soluble phthalocyanine complexes with advanced properties must be synthesized.

Phthalocyanines are compounds known for their chemical and thermal stability, as well as their resistance to strong acids and high temperatures. These properties make them highly valuable for industrial applications. However, challenges encountered during purification processes are particularly evident in unsubstituted phthalocyanine types. With traditional purification methods, unsubstituted phthalocyanines can generally be purified by dissolving them using sublimation techniques or concentrated

sulfuric acid, followed by precipitation in ice-cold water. These methods can work effectively based on the physical properties of phthalocyanines, as these compounds generally remain stable in high-temperature and acidic environments. This technique is commonly used to obtain pure phthalocyanines.

However, classical purification methods are generally not applicable to phthalocyanines that contain substituents. These types of phthalocyanines may exhibit different chemical and physical properties due to the presence of substituents. In particular, some phthalocyanines may decompose when interacting with purified sulfuric acid, altering their structure in this environment. Other phthalocyanines may sulfonate the benzene rings or exhibit changes in solubility behavior. The presence of substituents can also affect their solubility properties, leading to challenges related to solubility. Therefore, common purification techniques like chromatography and crystallization are generally not suitable and are not preferred for these compounds. The inadequacy of these purification methods stems from solubility issues associated with phthalocyanines. Specifically, in cases requiring high solubility, these techniques have proven ineffective.

For soluble phthalocyanines, crystallization and extraction methods can be employed. Crystallization is a commonly used technique for purifying dissolved phthalocyanines. In this process, unwanted compounds in the liquid phase are removed, and pure phthalocyanine is obtained in solid form. Extraction, on the other hand, is used to separate compounds with differing solubility. By using solvents, phthalocyanines can be extracted to the desired purity level. These methods are effective for purifying soluble phthalocyanines and generally provide more efficient results.

In conclusion, the purification of phthalocyanines can vary depending on the techniques used and the structure of the compound. The presence of substituents affects the solubility properties of these compounds, making the purification process more complex. Therefore, special methods such as crystallization and extraction are preferred for purifying soluble phthalocyanines.

Metal ions replace two hydrogen atoms, leading to the formation of various metal phthalocyanines. Approximately seventy elements are employed as the central atom in phthalocyanines. Adding substituents to peripheral positions increases the intermolecular distance and improves solubility. Phthalocyanines without metal ions or peripheral substituents typically have limited solubility in organic solvents, which restricts their potential applications. The strong intermolecular π - π interactions between phthalocyanine molecules can lead to aggregation, decreasing their solubility. Phthalocyanine characterization is carried out using analytical methods. The location of the Q-band is influenced by the substituents and the central metal atom, which is important for understanding phthalocyanines.

In this analysis, we have successfully synthesized new zinc (II) (**2**), copper (II) (**3**), and cobalt (II) (**4**) phthalocyanines, incorporating 3-chloro-4-fluorophenoxy groups. These modified compounds show longer absorption wavelengths in the UV-visible spectrum compared to the unsubstituted phthalocyanine compound.

The synthesis of a novel precursor, 3-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile (**1**), began with a carefully controlled reaction. The molecular structure of this compound was validated using single-crystal X-ray diffraction (XRD) analysis. The synthesis process involved a reaction over approximately three days between 3-chloro-4-fluorophenol and 3-nitrophthalonitrile in dry DMF solvent under a nitrogen atmosphere, catalyzed by anhydrous K_2CO_3 . Thin layer chromatography (TLC) was

used to periodically track the reaction's progress, confirming its completion and ensuring the desired product was formed. After the reaction was finished, it was terminated by slowly adding the mixture to about 300 mL of ice water mixture. The formed precipitate was collected through filtration and washed extensively with water until the filtrate reached a neutral pH, ensuring that any residual impurities were removed. The unrefined product was then further purified through column chromatography with a CHCl_3 -MeOH eluent (10:2 ratio by volume) to achieve effective separation based on polarity. Finally, the purified product was crystallized using a CHCl_3 -acetone solvent system (in a 5:1 volume ratio), yielding the desired product (1) as white, transparent crystals.

To synthesize phthalocyanines (2, 3, 4), the precursor, 3-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile (1), was reacted with anhydrous metal salts (zinc (II) chloride, copper (II) chloride, and cobalt (II) chloride) in dry DMAE (N,N-dimethylaminoethanol) solvent (2 mL), with DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) as a catalyst. The reaction was performed under reflux with continuous stirring for a duration of ten hours.

UV-Vis spectroscopy is of critical importance in the comprehensive analysis of phthalocyanine compounds, offering valuable insights into their molecular structures and electronic characteristics. The distinct absorption peaks in the UV-Vis spectra provide important information regarding the nature of chemical bonds and atomic arrangements within these compounds. The Q band, typically found between 600-800 nm, is of particular significance as it reflects electronic transitions involving the molecular orbitals of the phthalocyanine system. Similarly, the Soret band (B), located between 300-400 nm, represents electronic transitions between the central metal ion and the surrounding ligands, shedding light on the compounds complex behavior. The synthesized phthalocyanines (2, 3, 4) were analyzed in THF solvent, showing absorptions in the Q band at 687, 688, and 673 nm, in order, in line with the typical values found in metallophthalocyanines. Additionally, the Soret (B) band absorptions, which are distinctive of the phthalocyanine structure, were detected at 346 nm, 341 nm, and 324 nm for compounds (2), (3), and (4), respectively.

When the FTIR spectrum was examined, it was determined that the characteristic aromatic C-H stretching vibrations of 3-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile (1) appeared at 3069 cm^{-1} , while the sharp $\text{C}\equiv\text{N}$ vibrations were observed at 2227 cm^{-1} . The asymmetric stretching vibrations of the Ar-O-Ar bond were observed around 1280 cm^{-1} , while the symmetric stretching vibrations were detected at approximately 1058 cm^{-1} . The C-F stretching vibrations were identified with remarkable intensity in the $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ range. Additionally, C-Cl stretching vibrations typically occur in the $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ range in chlorinated benzene derivatives. In line with this, the C-F and C-Cl stretching vibrations of 3-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile (1) were prominently observed at 1252 cm^{-1} and 803 cm^{-1} , respectively, in the FTIR spectrum.

The FTIR spectra of compounds (2), (3), and (4) show significant similarity to that of the ligand compound (1), with only minor shifts in the absorption peaks. In particular, as a result of the cyclotetramerization reaction, the vibration corresponding to the sharp --CN groups of 3-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile (1) at 2227 cm^{-1} disappeared, which is an important finding supporting the formation of (2), (3), and (4). In the $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of 3-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile (1) recorded in $[\text{d}_6]\text{-DMSO}$, the aromatic proton signals appeared

between 7.92 and 7.20 ppm. These signals were assigned as follows: 2H multiplet for the ortho and meta positions to –CN, 1H doublet of doublets for the ortho position to –F, 1H doublet of doublets for the ortho position to –Cl, and 2H multiplet for the para position to –CN and the meta position to –F. The carbon signals for 3-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile (**1**) were observed at the following ppm values: 160.173, 151.051, 136.802, 129.262, 123.218, 122.840, 121.653, 121.550, 119.156, 118.850, 116.556, 116.281, 113.978, and 105.972.

The MALDI-TOF MS analysis, conducted with Dithranol as the matrix and using the m/z scale, provided results that confirmed who coined the term to define a novel group of organic compounds. Specifically, for 3-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile (**1**), the protonated ion peak was observed at m/z 273.303 [M+H]⁺ with high density, which corresponds to the expected molecular weight of the compound, thereby confirming its structure (**1**). The prepared phthalocyanines (**2,3** and **4**) had protonated ion peaks of 1156.315 [M]⁺, 1154.256 [M]⁺ and 1150.202 [M+H]⁺ respectively.



1. GİRİŞ

Halkalı yapılar ve heteroatomlar içeren bileşikler, kimyasal terminolojide makrosiklik bileşikler olarak tanımlanır. Organik ligandlar, bu tür büyük halkalı yapılar oluşturarak metal iyonlarıyla kompleksler oluşturabilirler. Yapılan araştırmalar, makrosiklik grupları taşıyan organik ligand komplekslerinin, bu tür grupları içermeyen bileşiklere göre belirgin şekilde farklı özellikler gösterdiğini ortaya koymuştur [1].

Ftalosiyanin bileşikleri, 20. yüzyılın başlarında keşfedildikten sonra, 1934 yılında yapılarına dair yapılan araştırmalarla detaylandırıldı ve o zamandan itibaren mavi ve yeşil tonlarındaki üstün pigment özellikleri nedeniyle boyama endüstrisinde önemli bir rol oynamıştır [2].

Çeşitli özellikleri olan ftalosiyaninler, günümüzde onları bir dizi yeni uygulama alanında faydalı hale getirmiştir. Bu bileşikler, fotokopi makinelerinde fotoiletken malzeme olarak, kimyasal algılayıcılarda sensör bileşeni olarak, kanser tedavisi ve diğer sağlık uygulamalarında fotodinamik ajan olarak, lazer boyalarında, kükürtlü gaz emisyonlarının kontrolünde, doymuş hidrokarbonların oksidasyonunda ve benzinin oktan sayısını artırabilmek için katalizör olarak kullanılmaktadır [3].

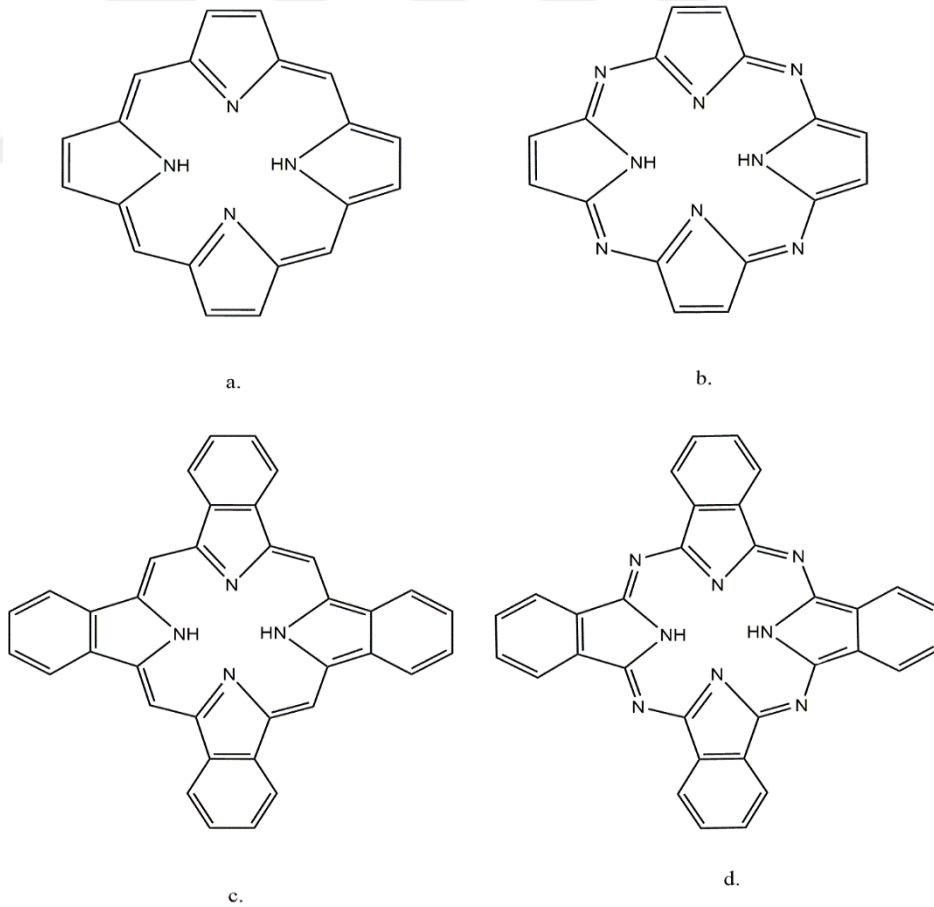
Ftalosiyanin moleküllerine periferel sübstitüentler eklenmesi, çeşitli alanlarda ihtiyaç duyulan fonksiyonel özelliklere sahip yeni malzemelerin sentezini mümkün kılacaktır. Oksijen içeren taç eterler, verici gruplar olarak görev yapar ve alkali ile toprak alkali metallerle katılma bileşikleri meydana gelirken, geçiş metalleriyle de kompleksler oluştururlar. Doğal haliyle sübstitüye edilmemiş ftalosiyanin bileşikleri, çözünürlükleri düşük olduğu için suda ve organik çözücülerde farklı kimyasal davranışlar sergilerler. Bu nedenle, ftalosiyanin kimyasındaki tetkiklerin en önemli hedefi, çözünürlüğü artırılmış bileşiklerin geliştirilmesidir [4-5].



2. GENEL BİLGİLER

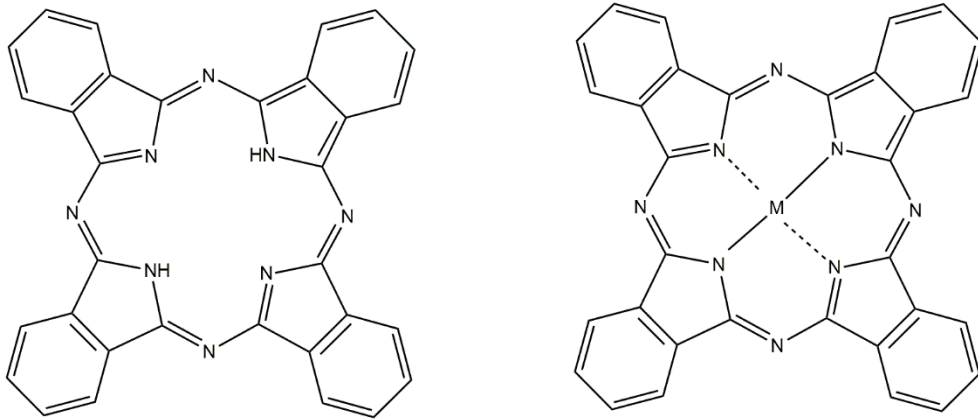
2.1. Ftalosiyaninler

Bu moleküller 18 π -elektron sisteminden oluşup, 16 atomlu (8 azot, 8 karbon) düzelemsel makro halkalara sahiptirler. Dört iminoizindolin biriminin kondenzasyon reaksiyonundan meydana gelir. Ftalosiyaninler Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da bilinirler. Yapısal olarak porfirinlerle benzeyen ftalosiyaninler, klorofil A ve hemoglobin gibi doğal biçimde bulunamazlar (Şekil 2.1). Yunanca'da cyanine kelimesi, mineral yağı ve koyu mavi anlamındadır. Ftalosiyaninler maviden kahverengiye kadar dönüşebilen koyu renklere sahip olabilirler [6-7].



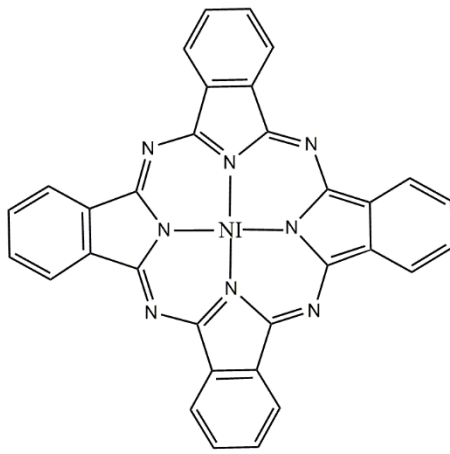
Şekil 2.1. a) Porphirin b) Porphirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin

Ftalimid ile astikanhidrit kullanarak o-siyanobenzamid sentezlemeye çalışan Braun ve araştırmacı Tcherniac, tamamen beklenmedik bir şekilde mavi renkte bir yan ürün keşfettiler [8]. Piridin ortamında o-dibromobenzen ile bakır (I) siyanür kullanarak ftalonitril sentezi yapan De Diesbach H. bir bakır kompleksi oluştuğunu fark etti. Drescher ve araştırmacı Dunsworth'un Scottish Dyes Ltd. Grangemouth tesislerindeki çalışmasında, emaye reaktörde ftalimid ve ftalik anhidrit sentezi sırasında oluşan safsızlığın, reaktörün hasarlı bölgelerinden kaynaklanan demir metaliyle bir kompleks olduğu tespit edilmiştir [9]. 1929 ile 1933 yılları arasında Linstead ve ekibi, ftalosiyanın moleküllerinin yapısını detaylı deneyler yoluyla ortaya koymuştur. Linstead, çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle bu yapıların doğruluğunu kanıtlamış ve X-ışını ile elektron mikroskobu tekniklerini kullanarak ftalosiyanınların düzlemsel bir geometriye sahip olduğunu göstermiştir [10]. Van Der Weid ve Diesbach araştırmacıları tarafından ilk metalli ftalosiyanın bileşiği, 200°C' de bakır siyanürle o-dibromobenzenin, piridin içerisinde ısıtılması ile çözünmeyen, bakır ftalosiyanın ele geçirilmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır (Şekil 2.2) [11-12].

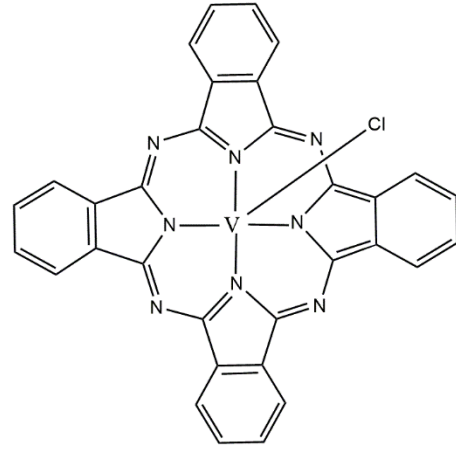


Şekil 2.2. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşikler

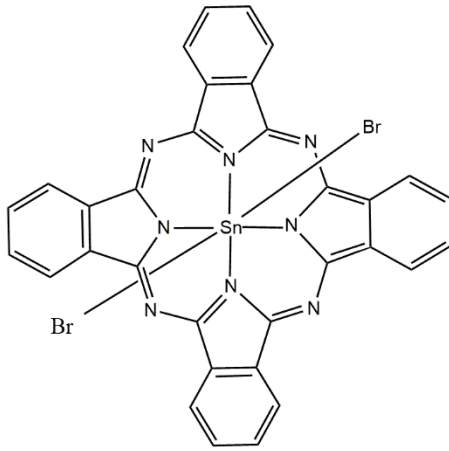
Ftalosiyanınlarda, merkez atom olarak çeşitli elementler tercih edilmiştir. Kare düzlem yapısına sahip ftalosiyanınlarda koordinasyon sayısı dört olarak belirlenmiştir. Koordinasyon sayısının artması durumunda ise metallerle birlikte oktahedral veya tetrahedral gibi farklı geometrik oluşumlar gerçekleşir. Ftalosiyanınlar, aktinitler ve lantanitlerle birleşerek sekiz koordinasyonlu, sandviç şeklindeki yapılar oluşturur (Şekil 2.3) [13-14]



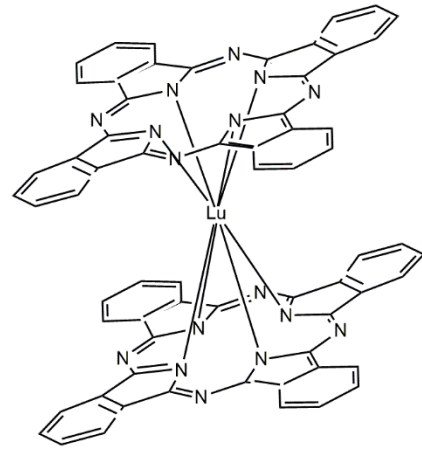
a.



b.



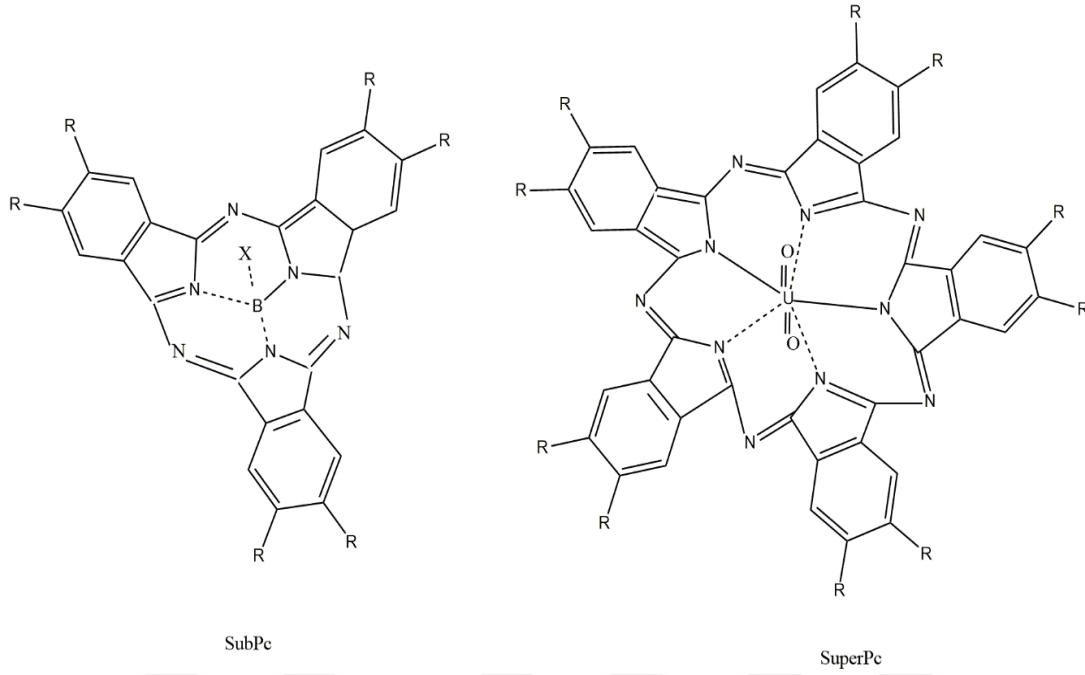
c.



d.

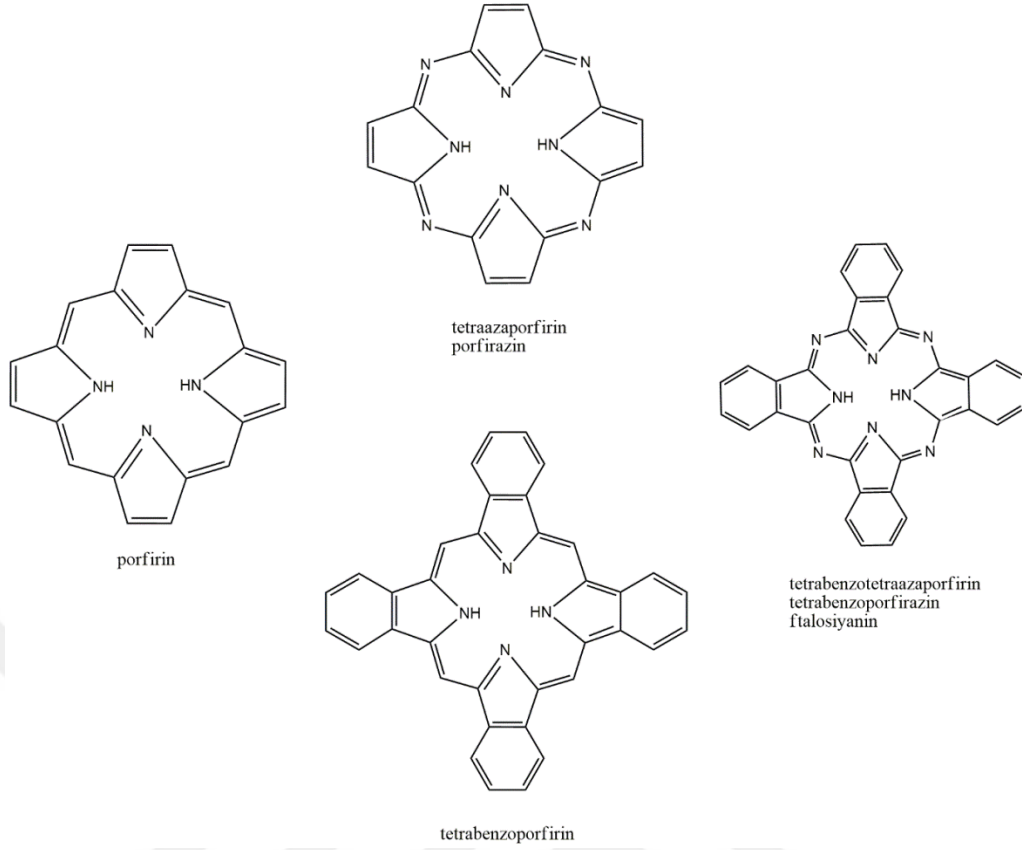
Şekil 2.3. Metal ftalosiyenin geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal c) 6 koordinasyonlu oktahedral d) 8 koordinasyonlu sandviç.

Diğer az görülen ftalosiyenin halkaları beş izoindol ünitesinin uranyum merkezine bağlanması ile oluşan süperftalosiyeninler (SuperPc) ve üç izoindol ünitesinin merkezde bulunan bor atomuna bağlanarak oluşan subftalosiyeninlerdir (SubPc) (Şekil 2.4) [15].



Şekil 2.4. Superftalosiyanin ve Subftalosiyanin.

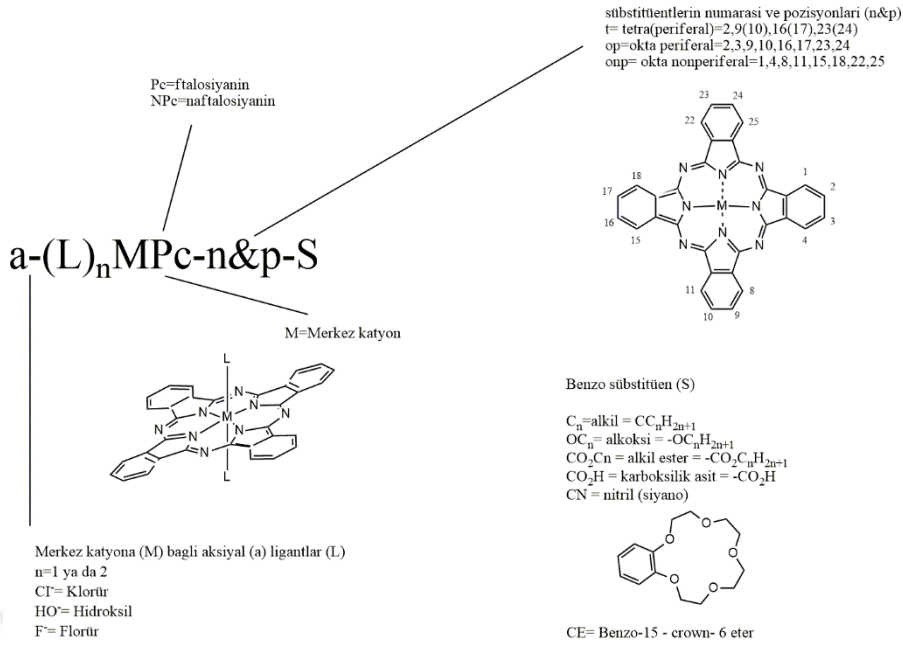
“Tetrapirrol bileşiklerde pirol heteroatomları birbirlerinden karbon ile birlikte ayrılırsa porfirin (P), azot ile birlikte ayrılırsa porfirazin (Pz), azot ile birlikte ayrılan pirol heteroatomu benzen grubu içermesi durumunda ftalosiyanin (Pc) şeklinde adlandırılır. Porfirinler sadece belirli dalga boylarında radyasyon enerjisini absorbe ettiklerinden dolayı ışığa duyarlı maddeler olarak kullanılabilirler. Porfirin ve ftalosiyaninler, birbirinden farklı bileşiklerdir. Porfirinler, porfin molekülünden meydana gelmektedirler. Ftalosiyaninler, Hückel kuralına uygun olarak 18π -elektrona sahip olup aromatik özellik sergiler. İlave, söz konusu moleküllerin yapısındaki halkayı inşa eden bağların, porfirine nazaran daha kısa olduğu tespit edilmiştir. Porfirinlerde, pirol halkalarını birbirine imino köprüsü ile bağlanırsa elde edilecek bileşikler tetraazaporfirinlerdir. Porfirazinler amfoter özellik gösterir ve 18π -elektronuna sahiptirler. Porfirazinler genellikle boya olarak kullanılıp, farklı bir uygulama alanı olarakta elektrooptik teknolojisi gibi ileri teknoloji modülde mevcuttur (Şekil 2.5) [16].



Şekil 2.5. Superftalosiyenin ve Subftalosiyenin

2.2. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyeninler adlandırılırken metal içeren ve içermeyen olarak ayrılır ve şöyle isimlendirilirler. Metal içerenler (MPc) katyon ftalosiyeninden önce yazılarak gösterilmektedir (“NiPc” gibi). Metal içermeyenler, “serbest baz ftalosiyenin” (H_2Pc), dihidrojen ftalosiyenin (Pc) olarak adlandırılmaktadır. Makrosiklik substitüsyon için 4 benzen halkasından oluşan ünite 16 farklı pozisyon bulunmaktadır. Karbon atom numaraları 2,3,9,10,16,17,23,24 ise çevresel periferel (p) konumlar, karbon atom numaraları 1,4,8,11,15,18,22,25 ise çevresel olmayan “non-periferel” (np) konumlar üzerine adlandırılır (Şekil 2.6) [17-18].

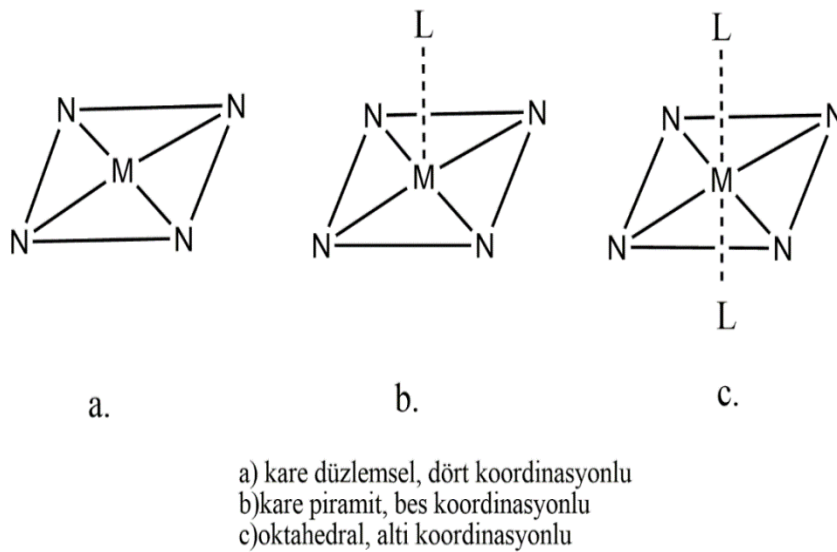


Şekil 2.6. Ftalosiyaninlerin adlandırılması

2.3. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

2.3.1. Kimyasal özellikleri

Ftalosiyaninlerde D_{4h} simetrisinde olan metalli ftalosiyaninlerdir. Kristal geometrisi sayesinde merkezi bir simetriye sahip olan yaklaşık kare düzlem moleküllerini göstermektedir. Merkezi, Pt, Zn, Ni vb. metallerle veya iki hidrojen atomu ile doldurulmaktadır. Moleküllerin metale eksensel bağlanması sonucu, kare düzlemsel yapıdan, altı koordinasyonlu kadar yapılar oluşmaktadır (Şekil 2.7) [19].



Şekil 2.7. Ftalosiyaninin geometrik yapısı.

Bu moleküller elde edilirken, başlangıç maddesi için o-dikarboksilik asit ya da bu asitlerin dinitril ve imid türevleri kullanımı tercih edilir. Doymamış aromatik grubun doğrudan karboksil grupları ile bağlanması beklenirken, dört iminoizoindol ünitesine bağlı olan ftalosiyanin oldukça gerilmiş bir yapıdadır.

Merkez atom, Ftalosiyanin molekülünün kimyasal özellikleri açısından oldukça önemlidir. Merkez boşluğunun çapı, metal iyonunun çapına uygun ise molekül kararlı bir yapıdadır. Metal atomları ftalosiyaninlerin kolaylıkla ayrılabilmesi için metalin iyon çapı 1.35 Å° olarak ölçülen boşluk çapı değerine yakın olması gereklidir.

Metalli ftalosiyaninler iki gruba ayırırsak bunlar kovalent ve elektrovalenttir. Elektrovalent ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünürken toprak alkali ve alkali metallerini bulundururlar. Metalsiz ftalosiyaninleri elde etmek için ilk olarak metal iyonu, su, seyreltilmiş alkol ve seyreltik anorganik asitler ile reaksiyona girerek ayrılır ve bu şekilde metalsiz ftalosiyaninler elde edilir.

Ftalosiyaninler ftalimide dönüşürken KMnO_4 ve HNO_3 gibi kuvvetli oksitleyiciler neticesinde yükseltgenme ürünü olarak meydana gelirler [20].

2.3.2. Fiziksel özellikleri

Yüksek kararlılık ve renk, ftalosiyaninlerin en önemli fiziksel özelliklerindendir. Birçok ftalosiyanin molekülünün, rengi, kristal ve kimyasal yapısından kaynaklı olarak maviden yeşile kadar farklı renkler gösterir. Örnek olarak bakır ftalosiyanini gösterilebilir. Substitüe klor atomlarının sayılarının artışıyla maviden yeşile doğru bir renk geçişi olur.

Genel olarak ftalosiyaninlerin organik çözücülerde ve suda çözünürlüğünün az olduğu bilinmektedir. Bu bileşiklerde makrosiklik halka düzlemseldir. Bu moleküllerde kalınlık 3.4 Å° dur. Düzlemsellikten sapmanın değeri ise 0.3 Å° dur. D_{4h} simetrisine uygunluk gösterir [21].

2.4. Ftalosiyaninlerin Sentezi

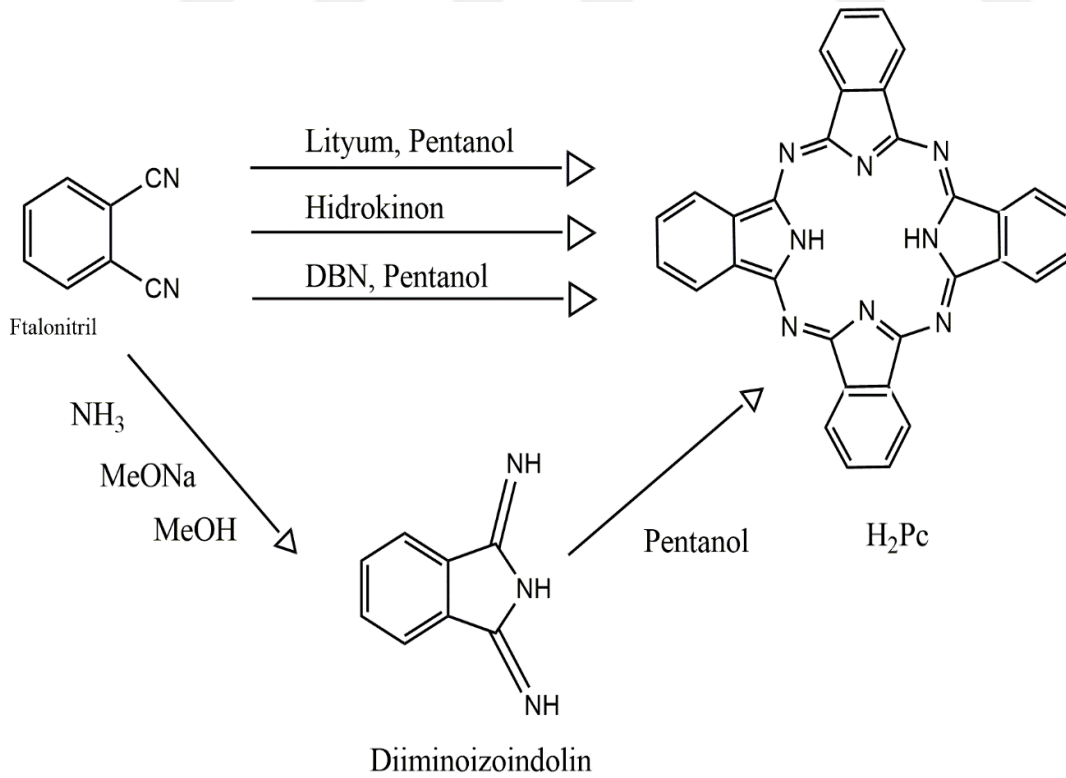
Ftalosiyanin ve türevlerinin sentezlenmesi için birçok uygulama geliştirilmiştir. Periyodik cetvelde bulunan metallerin birçoğu ile ftalosiyaninler meydana gelebilmektedir. Tek basamaklı bir reaksiyonda yüksek kaynama noktası özelliğine sahip olan çözücü ile birlikte, diiminoizoindolin, ftalik asit veya 1,2-dibromobenzen gibi kimyasallardan yapılabilir. Metal değişimi yöntemiyle alkali-metal ftalosiyanin

çözeltilisine, su, metanol ya da hidroklorik asit eklenmesiyle metalsiz ftalosiyeninler (H_2Pc) sentezlenirken, metalli ftalosiyeninlerin (MPc) sentezi alkali-metal ftalosiyenin çözeltisi içerisinde metal tuzu ilavesiyle gerçekleşir.

2.4.1. Substitüe olmamış ftalosiyenin sentezi

2.4.1.1. Metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) sentezi

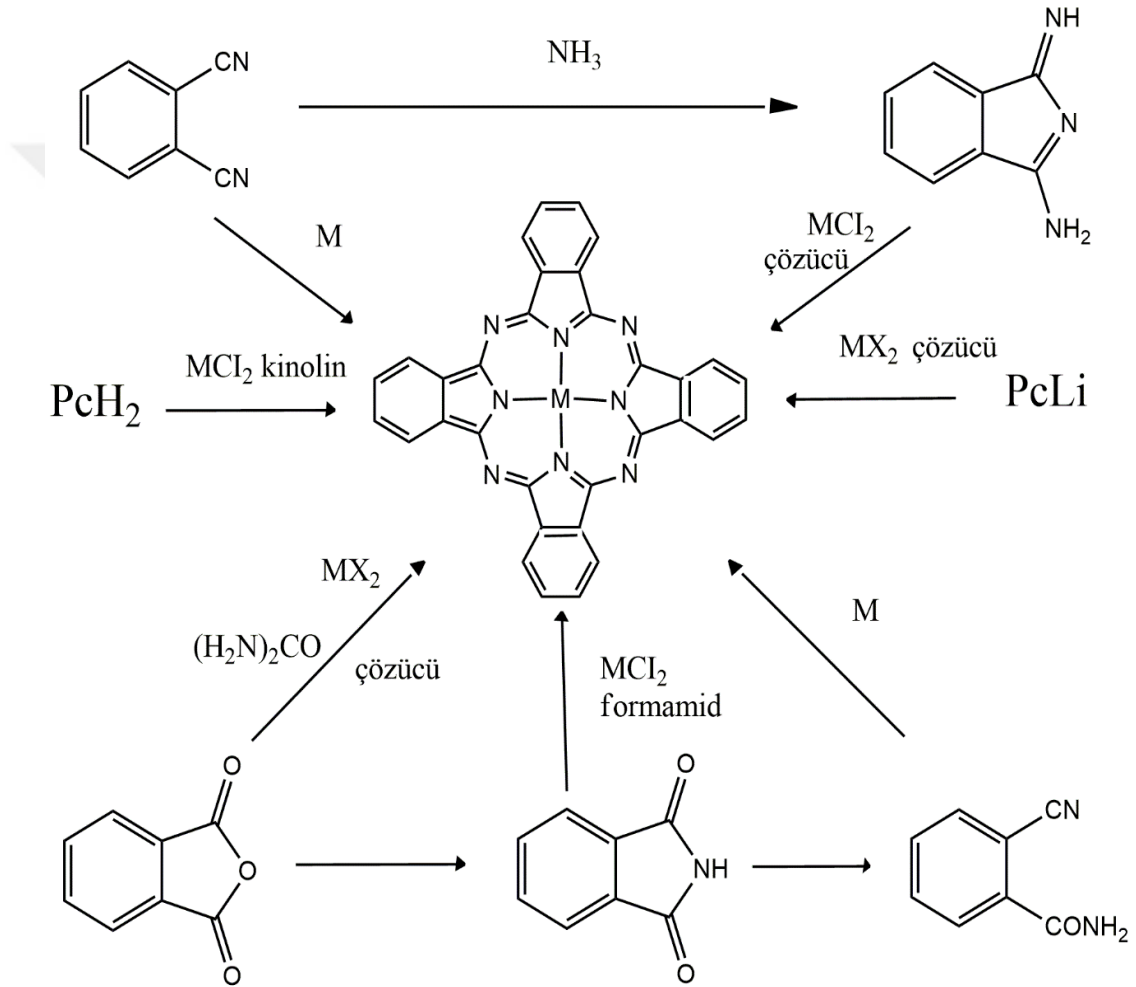
Yaygın olarak kullanılan yöntem ftalonitril üzerinden ftalosiyenin sentezidir. Genelde bu tip reaksiyonlar için çözücü kullanılmadan, ftalonitrilin erime noktasında gerçekleşir [22]. Nadir olarak yüksek kaynama noktası özelliğine sahip olan 1-kloronaftalen ve kinolin kullanılabilir [23]. H_2Pc 'yi ftalonitrilin amonyak ile reaksiyonu neticesinde elde edilen diiminoizindolin oluşturur [24]. H_2Pc hazırlarken, indirgeyici reaktif olarak kullanılmakta olan hidrokinon içerisinde eklenmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu da kullanılabilir [25]. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için 1,5-diazabisiklo [4,3,0] non-5-en (DBN) nükleofilik sınırlandırıcı olmayan tesirli bir kimyasaldır [26]. Alternatif yöntem olarak ise Li_2Pc 'nin su bazlı asit çözeltisi ile birlikte demetalizasyonu neticesinde H_2Pc sentezlenmiştir (Şekil 2.8) [27].



Şekil 2.8. H_2Pc 'nin sentez şeması.

2.4.1.2. Metalli ftalosiyanin (MPc) sentezi

Söz konusu ftalosiyaninler, metal iyonlarının template etkisiyle diiminoizindolinin veya ftalonitril siklotetramerizasyonu yoluyla kolayca sentezlenebilir. Ayrıca, metalli ftalosiyaninler, üre ya da asetat gibi azot kaynakları kullanılarak, ftalimid veya ftalik anhidrit gibi bileşiklerle de oluşturulabilir. Başka yollardan birisi de Li_2Pc ya da H_2Pc ve metal bileşiği arasında olan reaksiyon neticesinde metalli ftalosiyanin sentezlenebilmektedir. H_2Pc 'nin karbon bazlı çözücülerde çözünmemesi nedeniyle, yüksek kaynama noktası olan çözücüler kullanılması gerekmektedir (Şekil 2.9) [28].



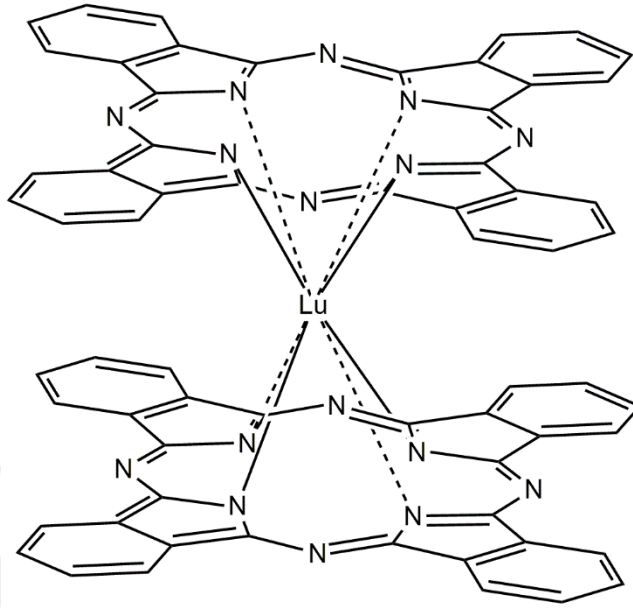
Şekil 2.9. Metalli Ftalosiyanin Moleküllerinin Genel Sentez Yöntemleri.

2.4.2. Substitüe edilmiş ftalosiyanin sentezi

2.4.2.1. Sandviç ftalosiyanin (MPc2) sentezi

İki ftalosiyanin halkalı kompleksi neticesinde oluşan lantanit metal iyonları (Lutesyum) ilginç elektronik özelliklere sahiptirler. Bunun sebeplerinden biri kararlı

nötral radikal halleriyken diğer sebebi ise kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasında olan güçlü elektronik etkileşimdir (Şekil 2.10).

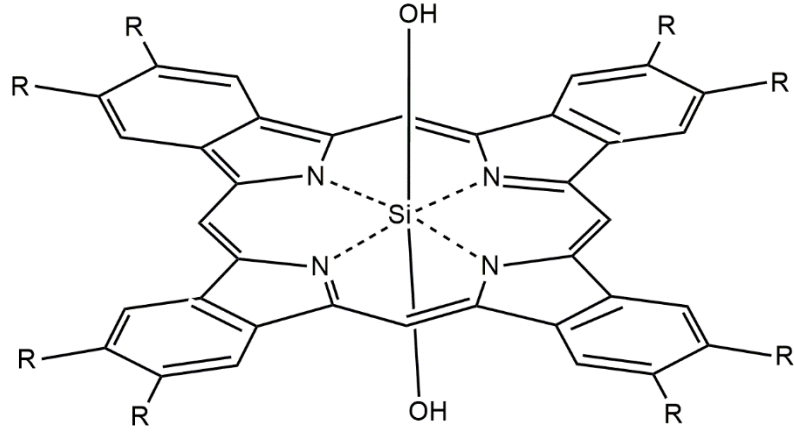


Şekil 2.10. Lutesyum Sandviç Kompleksi.

Söz konusu komplekslerin sentezinde, lantanit asetat bileşenleriyle ftalonitril çeşitlerinin erime reaksiyonları kullanılarak bu bileşikler elde edilir. Ham ürün olarak üçlü ftalosiyanın sistemi (M_2Pc_3), H_2Pc ve MPc_2 bulundurur [28].

2.4.2.2. Eksenel olarak süstitüe ftalosiyanınler

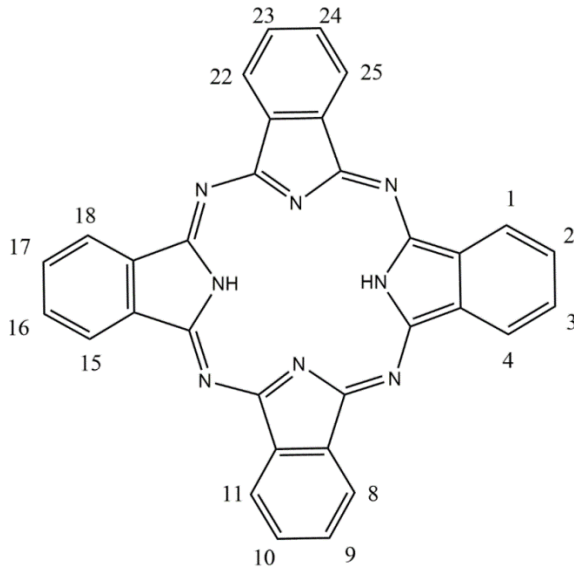
Metalli ftalosiyanınlerin orta noktasındaki metal iyonu, eksenel ligandlarla bağlanabilir. Bu durum, moleküller arasındaki etkileşimi azaltır ve çözünürlüğün artmasına yol açar. Bu moleküllerin optik ve optoelektronik özelliklerinin farklılık gösterdiği gözlemlenmektedir. Aksiyal ligandlar, kovalent bağlarla bağlıdır ve +3 ya da +4 oksidasyon durumundaki metal iyonlarının varlığı gereklidir. Eksenel süstitüe edilmiş örneklere SiPc, SnPc ve GePc verilebilir ve bu yapıya uygun olan molekül Pridindir ve merkezi metal atomlarıyla koordinasyon bağları oluştururlar (Şekil 2.11) [29]. Metalli ftalosiyanınlerin çözünürlüğünün pridin ve kinolin içinde artmasının nedeni, bu bileşiklerin etkileşimiyle ilgilidir.



Şekil 2.11. Eksenel Süstitüe SiPc Ftalosiyanin.

2.4.2.3. Benzo-süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Süstitüe olan ftalosiyanin ($MgPc$, Li_2Pc) hariç, metalsiz ve metalli ftalosiyanin benzen üzerinde süstitüenti olmayan organik çözücünde çözünmez. Bu moleküller sadece yüksek kaynama noktasına sahip 1-klornaftelen aromatik çözücülerde yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak veya saflaştırılmış sülfürik asit içersinde protonlaşmış formda çözümler ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü arttırabilmek için ($np=1.4.8.11.15.18.22.25$) non-periferal ile ($p=2.3.9.10.16.17.23.24$) periferal konumlarındaki benzen halkalarına eklenebilir (Şekil 2.12) [29].

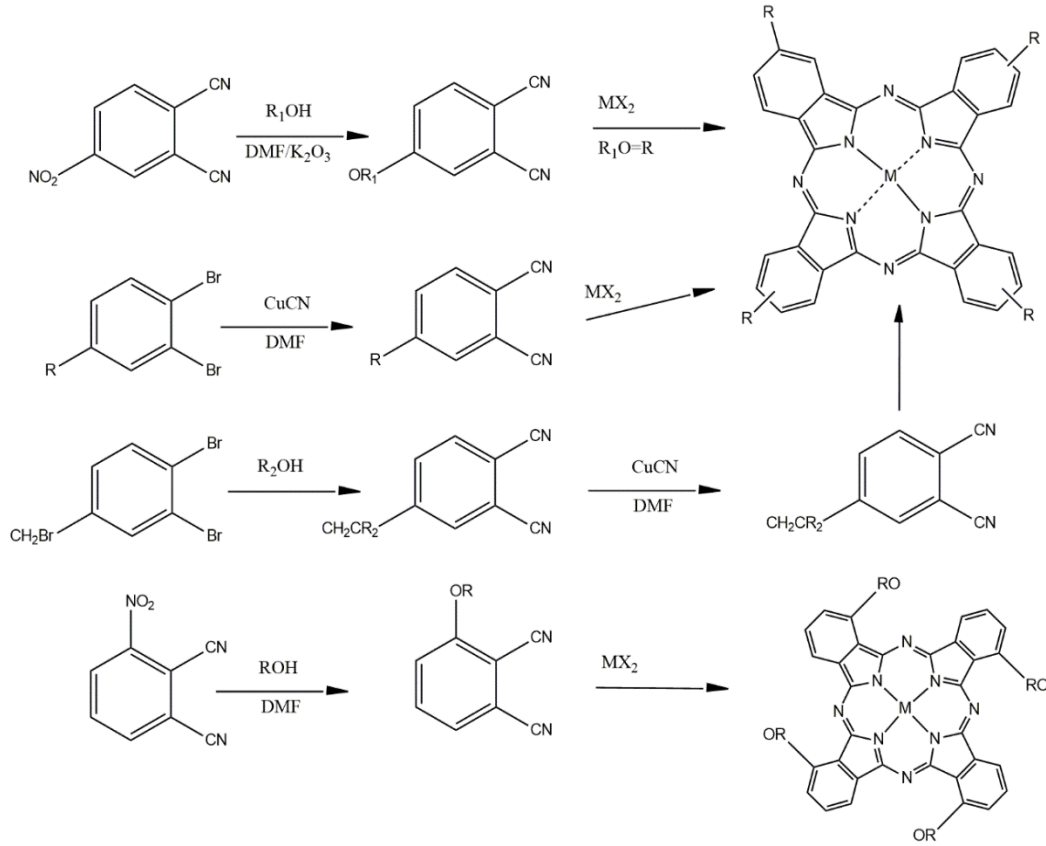


Şekil 2.12. Pc'nin Süstitüsyon Yapılabilen Atomlarının Numaralandırılması.

2.4.2.4. Tetra süstitüe ftalosiyaninler

Bu tip moleküller konumları dikkate alınarak periferal ve non-periferal şekilde ikiye ayrılmaktadır. Non-periferal pozisyonunda olan ftalosiyaninlerin 3-süstitüe

ftalonitrilden başlanırken, periferale pozisyonda olan ftalosiyeninlerde 4-sübstitüe ftalonitril çeşitleri tercih edilir (Şekil 2.13) [29].



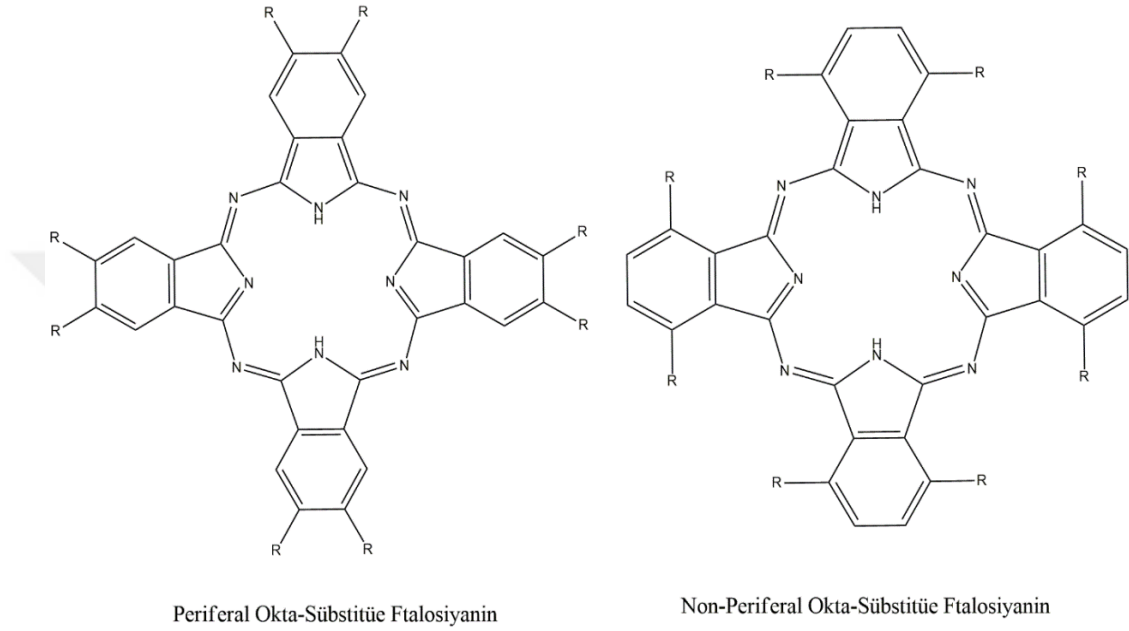
Şekil 2.13. Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi.

Söz konusu ftalosiyeninlerin sentezinde dört izomerik formdan meydana gelen karışım bileşiği ele geçer. Bu moleküler çeşitliliği birbirinden farklılaştırmak için metodlar vardır. Bunlar ise karışımı kromatografik olarak ayırmak [29] veya seçici sentez ile tek izomeri sentezlemektir [30]. İzomerlerin mevcudiyeti kristal düzenin dağılımını iyi doğrultuda etki eder ve bu da çözünürlüğü artırır.

2.4.2.5. Okta sübstitüe ftalosiyeninler

Söz konusu ftalosiyeninlerdeki bağlanma biçimi tetra sübstitüe ftalosiyeninlerde olan bağlanma şekli ile aynıdır. Okta sübstitüe ftalosiyeninleri periferale sübstitüe ve non-periferale şeklinde iki çeşite ayırabiliriz. Periferale okta (op)-sübstitüe ftalosiyenin molekülleri tek tip izomerli yapıya sahiptirler. Bu ftalosiyeninler, beş karbonludan daha uzun zincirlere sahip oldukları için, pek çok karbon bazlı çözücünde çözünmelerini sağlar (Şekil 2.14).

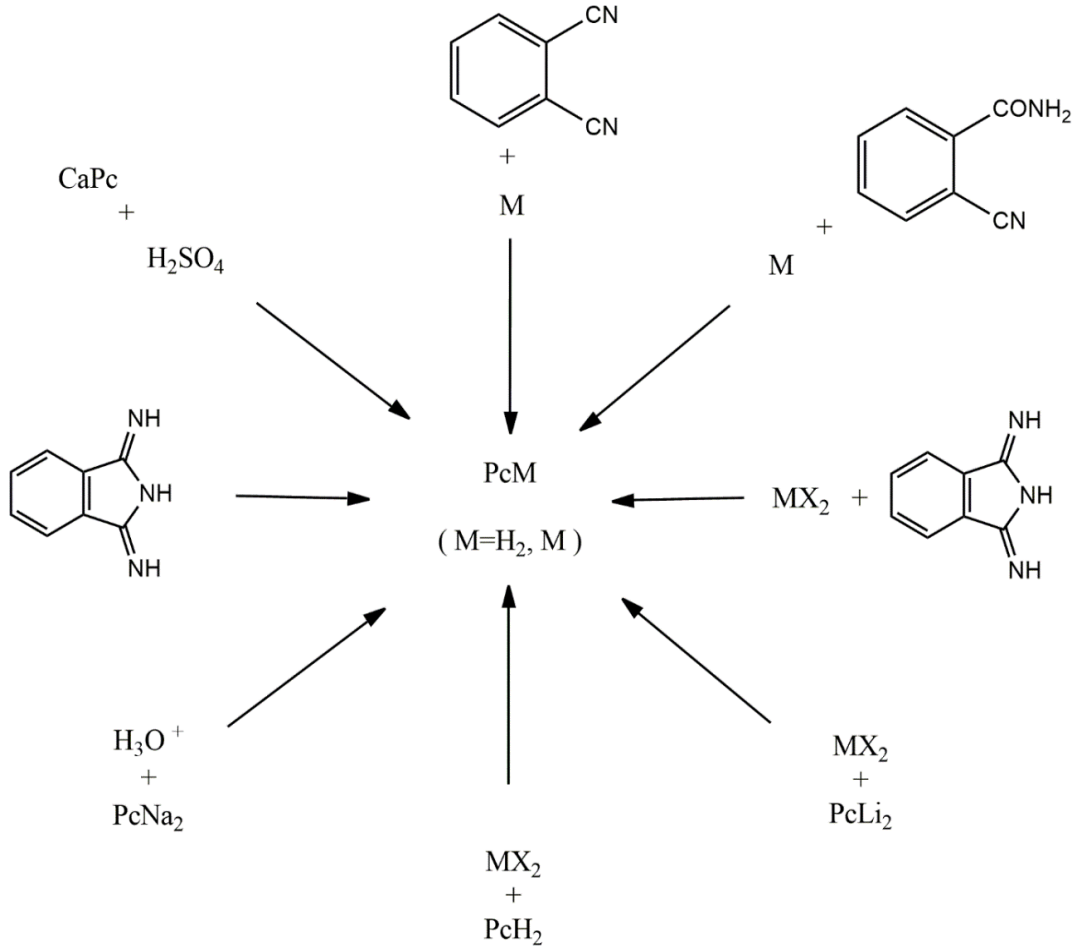
Okta sübstitüe ftalosiyaninlerin çözünürlüğü daha düşüktür. Bunun nedeni, tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin dört izomer karışımının katı fazdaki düzenlerinin daha düşük olmasıdır. Bir diğer neden ise, tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin makrosiklik yapıdaki sübstitüentlerin asimetrik yerleşimi sebebiyle daha yüksek dipol momentlere sahip olmaları ve bu durumun çözünürlük açısından okta sübstitüe ftalosiyaninlere göre fark yaratmasıdır [30].



Şekil 2.14. Periferal ve Non-Periferal Okta-Sübstitüe Ftalosiyaninler.

2.4.2.6. Genel sentez yöntemleri

Metalsiz ftalosiyaninler iki farklı yol ile de meydana gelebilirler. Bu yöntemlerden ilki ftalonitrilin ile alkali metal alkolatların, aminlerin veya fenollerin arasındaki reaksiyon sonucu meydana gelir. Elektrovalent metali olan ftalosiyaninlerin komplekslerinden metal çıkartmak ise ikinci bir uygulamadır. Bu uygulamalar ile metalsiz ftalosiyaninler meydana getirilebilir (Şekil 2.15) [31].



Şekil 2.15. Ftalosiyenin Sentez Yöntemleri.

2.5. Ftalosiyeninlerin Manyetik Özellikleri

Ortaklaşmamış elektrona sahip olan ftalosiyeninler iki farklı türe ayrılırlar. Bu türler ise ferromanyet tek-molekül manyet olarak iki gruba ayrılır.

Birkaç paramanyetik metalli ftalosiyeninlerin katı halde ferromanyetik moleküler etkiler gösterdiği saptanmıştır. Özellikle, B kristali biçimindeki MnPc, yalnızca kritik sıcaklığın üstünde paramanyetik nitelik sergileyen bir ferromanyetik madde olarak tanımlanmıştır [32].

Tek-molekül manyetler manyetizasyon gösterir. İlk ferromanyetik ftalosiyenin, β-yapısında bulunan mangan (II) bileşiğidir. [33].

2.6. Ftalosiyeninlerin Molekül Ağırlığı

Araştırmacılar Dent ve Linstead, ftalosiyenin kristalinin hücre boyutları üzerine yaptıkları çalışmada maksimum molekül ağırlığını belirlemişlerdir.

Molekül ağırlığı = Hücre hacmi x Yoğunluk / Hücre başına düşen molekül sayısı

Molekül ağırlığı, elementel analiz uygulamasıyla ulaşılan metal yüzdesi bilgisi ve kristalin değeri birleştirilerek belirlenebilir. Ancak çözünürlüğün düşük olması, molekül tayini için kullanılan diğer yöntemlerin uygulanmasını zorlaştırmaktadır.

Elementel analiz ile belirlenen metal oranı, bileşiğin minimum molekül ağırlığını ortaya koyar. İki yöntemde de saptanan molekül ağırlıkları tutarlı olup, tablodaki değerler asıl molekül ağırlıklarını yansıtmaktadır (Tablo 2.1).

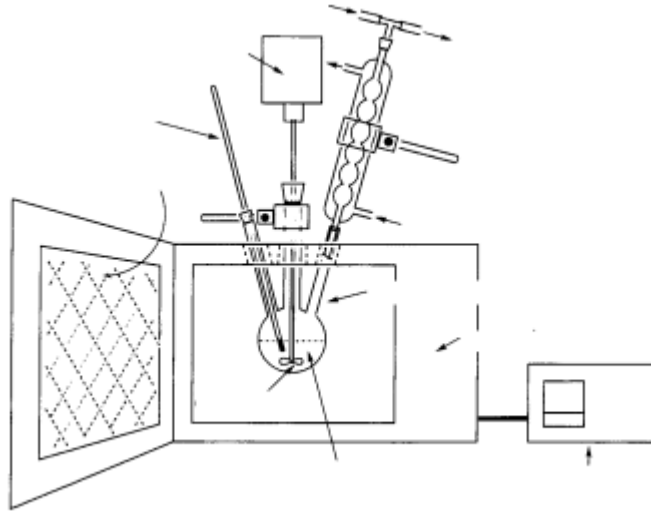
Tablo 2.1. Ftalosiyanınların molekül ağırlıkları.

	Nikel Ftalosiyanın	Bakır Ftalosiyanın	Platin Ftalosiyanın
Minimum Molekül Ağırlığı	559	573	712
Maksimum Molekül Ağırlığı	586	583	720
Hesaplanmış Molekül Ağırlığı	571	576	707

Linstead ve çalışma arkadaşı MgPc'nin molekül ağırlığını belirlerken ebülyoskopik metod ve hassas platin rezistanslı termometre tercih etmişlerdir. Ftalosiyanınların molekül ağırlığını belirlemek için ise günümüzde en etkili yöntem kütle spektroskopisidir [33].

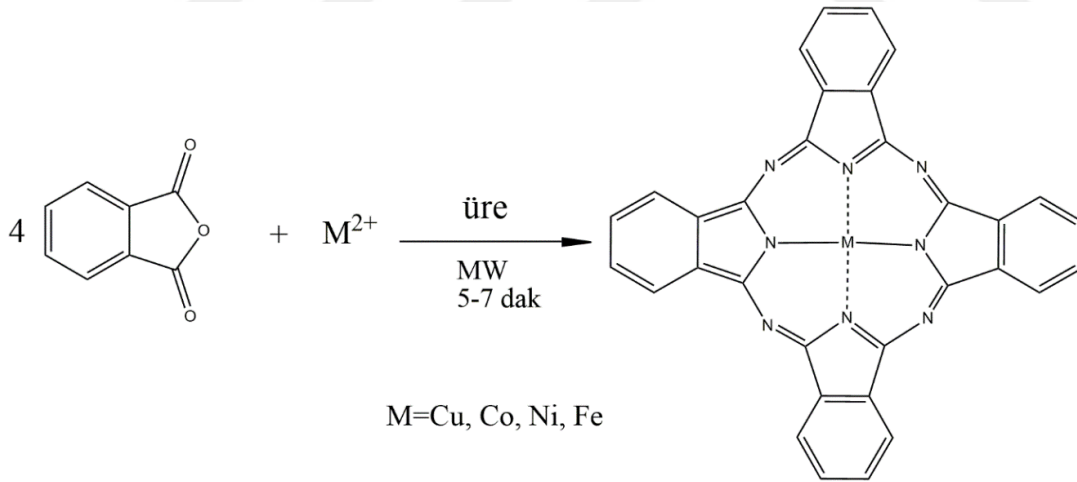
2.7. Ftalosiyanınların Yeni Sentez Yöntemleri

Bu bileşikler geleneksel sentez yöntemleriyle üretilirken, uygulama, ekonomi ve zaman açısından daha verimli reaksiyonlar geliştirmek için yeni yöntemlere yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Bu yeni teknikler arasında, mikrodalga (MW) enerjisinden yararlanılarak yapılan reaksiyonlar ilk sırada bulunmaktadır. Mikrodalga enerjisinin kullanılması, kimyasal reaksiyonların daha hızlı ve etkili bir şekilde gerçekleşmesini sağlar. Bu reaksiyonların en büyük avantajı, çözücü kullanılmadan gerçekleştirilmesi sayesinde elde edilen ürünlerin daha saf ve kolayca ayrıştırılabilmesidir. Bu tür sentezler, Temiz Kimya (Green Chemistry) kategorisinde değerlendirilir (Şekil 2.16) [34].



Şekil 2.16. MW (Mikrodalga) Reaksiyonunun Şematik Gösterimi.

A. Shaabani, 1998 yılında gerçekleştirdiği deneyde, ftalik anhidrit ve metal tuzlarını üre ile birlikte, solvent kullanmadan, kuru ortamda mikrodalga enerjisiyle reaksiyona sokmuştur. Söz konusu yöntemde yüksek verim alınarak ve kısa sürede ftalosiyanin sentezi meydana gelmiştir. Bu deneyde sübsititüe olmamış Cu, Fe, Ni ve Co ftalosiyanin çeşitlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Mikrodalga Enerjisi ile Ftalosiyanin Sentezi.

İkinci MW enerjisi kullanılarak yapılan çalışma 2001 yılında J.Silver ve arkadaşları ile birlikte meydana getirilmiştir. Deneyde diiminoisindolen kinolin eşliğinde SiCl_4 ile mikrodalga enerjisi ile etkileştirilerek SiPcCl_2 bileşiği sentezlenmiştir. Mikrodalga enerjisi ile alışılmış yönteme göre %20 yakın reaksiyon verimi elde edilmiştir. Diğer avantaj ise reaksiyon süresidir. Mikrodalga enerjisi sayesinde reaksiyon 5 dakikada sonuçlanmıştır [35].

Yeni bir yöntem olarak, oda sıcaklığında ftalosiyanin sentezi için çeşitli deneyler yapılmaktadır. 2000 yılında N. Kobayashi ve ekibi, sodyum metilat ile Tetrahidrofuran ortamında 20°C’de metalsiz ftalosiyanin sentezlenmesinin ardından bu metalsiz bileşiğe çinko ve ilave olarak bakır tuzları ekleyerek metalli ftalosiyanin türevlerini elde etmiştir [36].

2.8. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyaninler, kuvvetli asitlere ve yüksek sıcaklıklara karşı dirençli olup, geleneksel yöntemlerle sübstitüentsiz ftalosiyanin türlerinde saflaştırma işlemi, süblimasyon tekniği veya konsantre sülfürik asit kullanılarak çözüldükten sonra, buzlu suda çöktürülerek gerçekleştirilebilir.

Klasik yöntem sübstitüent içeren ftalosiyaninler için kullanılmakta olan yöntemler değildir. Bazı ftalosiyaninler saflaştırılmış sülfürik asitle bozunurken bazı ftalosiyaninler benzen halkaları sülfolamakta veya çözünebilmektedir. Söz konusu bileşiklerin çözünme sorunları sebebiyle kromatografi ve kristallendirme ile saflaştırmak uygun olmadığı için tercih edilmemektedir.

Çözünebilir ftalosiyaninler, kristalleştirme ve ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak saflaştırılabilir.

Çözünürlüğü artırmak amacıyla yan gruplar eklendiğinde, çeşitli saflaştırma yöntemleri devreye sokulabilmektedir [37]. Bu metodları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- a) Saflaştırılmış H_2SO_4 ’de çözündürülüp süzdükten sonra, buzlu suda çöktürme,
- b) Amino grubu olan ftalosiyaninler derişik HCl’de çözülüp, seyreltik baz çözeltisi ile tekrar çöktürmek mümkündür.
- c) Alümina üzerinden kolon kromatografisi,
- d) Jel permitasyon metodu,
- e) Çözünmeyen ftalosiyaninlerin farklı çözücüler yardımıyla yıkanarak safsızlıkların giderilmesi yöntemiyle,
- f) Çözünmeyen kısımdaki safsızlıkları gidermek için, çözünebilir sübstitüe ftalosiyaninlerin ekstraksiyonu yapılır ve ardından çözücü buharlaştırılır veya yeniden kristallendirme işlemi uygulama.
- g) Süblimasyon yöntemiyle,
- h) HPLC ile yapılabilir [38].

2.9. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri ve Elektronik Yapısı

Uv/Vis spektrumunda karakteristik pik veren ftalosiyeninler π elektronlarınca zenginlerdir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlemlenen (Q bandı) ftalosiyeninlerin, hem metallsiz hem de metalli olduklarını ifade eder. H₂Pc çift bant, MPc ise tek ve güçlü frekans aralığı oluşturur [39].

MPc ve H₂Pc ftalosiyenin molekülleri 670-720 nm değer aralığındaki dalga boylarıyla tanımlanırlar. 300 nm değerindeki B-bandları ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri sayesinde görülmektedir. Bahsedilen geçişler, elektronik yapı, sübstitüent türü, metal iyonunun büyüklüğü, oksidasyon durumu, çözücü türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak spektrumda farklılık oluşturur. Periferel sübstitüsyonun ise Q-bandının pozisyonuna etkisi yoktur [40].

Periferel dışı sübstitüsyonda, fenoksi, feniltiyo, amino ve alkoksi gibi elektron verici grupların varlığı, elektronik spektrumda meydana gelen absorbsiyon bantlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına yol açmıştır [41].

FT-IR spektrum sonuçları arasındaki fark iyi bilinmemekte olan metalli ve metallsiz ftalosiyenin molekülleri için bu değer farklılığı, ftalosiyenin iç kısmında konumlanan -NH titreşimlerinden kaynaklanır [40].

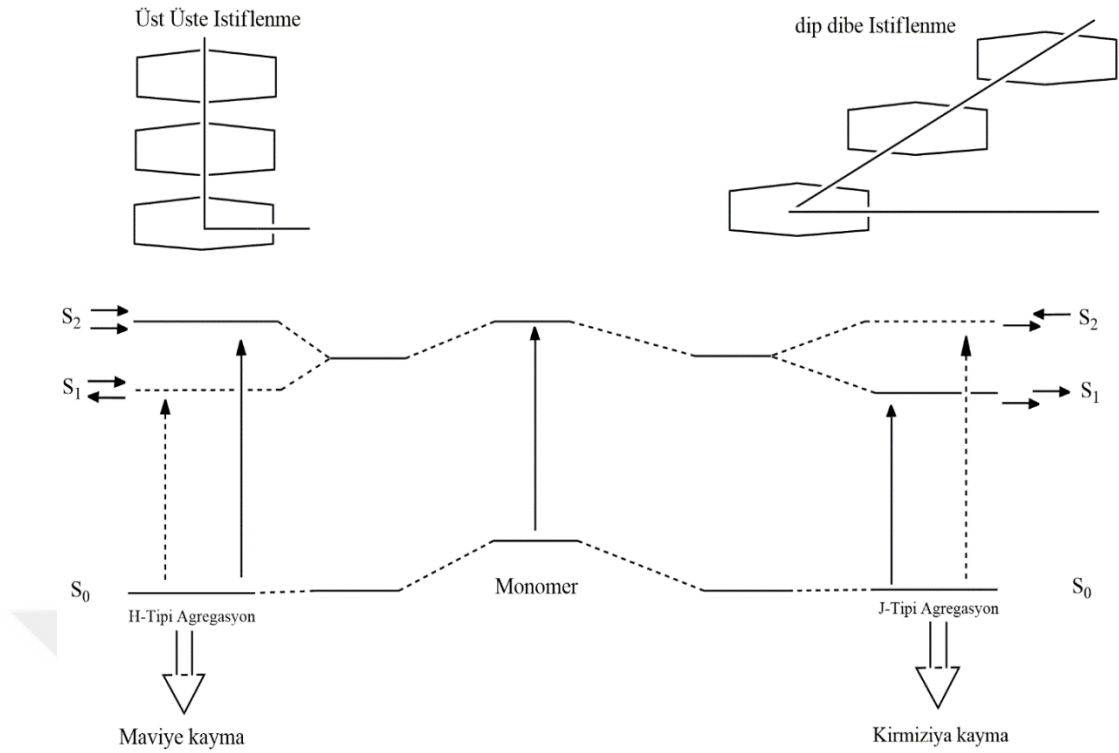
2.10. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

Agregasyon özelliği, birden fazla ftalosiyenin molekülünün arasındaki çekim kuvvetleri sonucu birbirine yaklaşarak üst üste yerleşmesidir. Agregasyon fotodinamik terapi çalışmaları için çok önemli derecede bir problemdir. Düzleme dik bir şekilde istiflenen hidrofilik gruplarla sübstitüe olmuş ftalosiyeninlerin agregasyonu için bu itici kuvvet, hidrofobiktir. Bu neticelerden yola çıkarak ftalosiyeninler daha yüksek sıralanmış kümeler meydana getirirler [42].

Ftalosiyeninlerde üst üste istiflenme sonucu H ve J tipi agregasyonlar oluşur. Sırasıyla Q bandı mavi ve kırmızı olarak gözlemlenir.

Düzlemsel yapıları sayesinde ftalosiyeninler, suda ve organik solventlerde agregasyon eğilimine yatkındır [43].

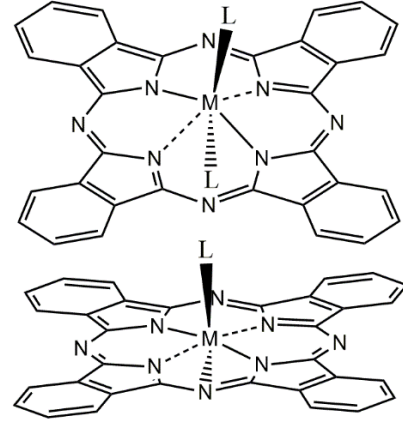
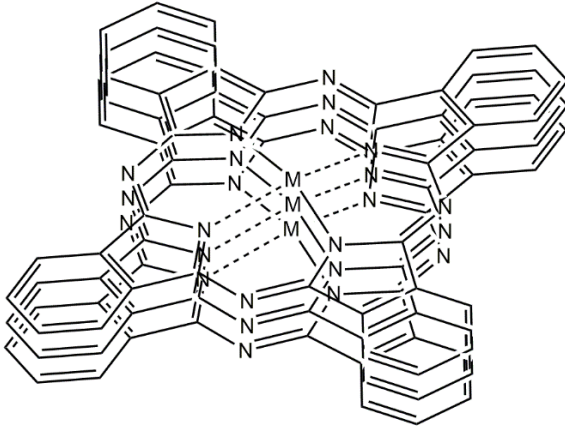
Sıcaklık, iyonik şiddet, pH, derişim, içerdği 35 elektrolit miktarı ve çözeltinin türü gibi etkenler agregasyon oluşumuna etki etmektedir (Şekil 2.18) [44].



Şekil 2.18. H ve J tipi agregasyon sonucu Q bandındaki spektral değişim.

Agregasyon oluşumuna neden olan faktörler;

- Sıcaklık
- Faz durumu (katı, sıvı, gaz)
- Çözücünün tesiri
- Merkezde bulunan metal iyonunun atom ağırlığında meydana gelen artma
- Konsantrasyon etkisi
- Merkezde konumlanan iyonun ambidentat ligandların aksiyal konfigürasyon geçmesi
- H₂Pc veya MPc ftalosiyeninlerin meydana gelmesi makrosiklik grubu olan ftalosiyeninlerden kaynaklı çözeltideki ortama ilave edilen alkali tuzların etkisi (Şekil 2.19) [45].



Şekil 2.19. Kare düzlem ve Oktahedral ftalosiyaninlerde agregasyon eğilimi.

2.11. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Bu moleküller gösterdikleri benzersiz özellikleri sebebiyle, günümüzde çeşitli uygulama alanlarına sahipken çeşitli uygulama alanlarında göze çarpmaktadır.

Ftalosiyaninlerin parlak yeşil-mavi renkleri, üstün kimyasal stabiliteleri ve ısıya karşı dirençleri, onları ticari uygulamalarda tercih edilmesinin başlıca üç nedenidir.

Başlıca uygulama alanları ise şunlardır.

- Optik Veri Depolama
- Tekstilde Boyarmadde Olarak
- Fotodinamik Terapide
- Optik Disklerde
- Gaz Sensörlerinde
- Moleküler Metallerde
- Güneş Pillerinde
- Boyama
- Lineer Olmayan Optikte
- Ayrıştırma Kromatografisi
- Nükleer Kimya
- Kimyasal Sensörlerde

-Yüksek Enerjili Bataryalarda

-Reaksiyon Katalizleme

2.11.1. Boyama

Ftalosiyeninler, yeşil ve mavi boyar maddeler olarak tekstil dışında birçok sektörde kullanılmaktadır. Mürekkep üretimi, metal ve plastik yüzeylerin renklendirilmesi gibi alanlarda da tercih edilirler. Sektördeki artan talep nedeniyle, yıllık olarak tonlarca ftalosiyenin hazırlanmaktadır [46].

2.11.2. Sensör yapımı

Ftalosiyenin molekülleri ve metal kompleksleri hem tekli kristal tabakalı hem de çoklu kristal tabakalı sensör ekipmanlarında kullanıldığında, azot oksitleri (NO) ve solvent buharlarını algılayabilirler [47].

2.11.3. Kromatografik ayırma

Ftalosiyenin moleküllerinin aromatik bileşikler üzerine absorplandığı görülmüştür. Kromatografik yöntemle ayrılma, silika jel ile örtülmesi neticesinde açığa çıkan sabit faz barındıran aromatik bileşiklerin sayesinde meydana gelir [47].

2.11.4. Analiz

Aromatik hidrokarbon, kanserojen özellikler gösterir. Endüstriyel reaktif boyama yöntemleriyle pamuk üzerine bağlanan ftalosiyenin boyaları, bu tür maddeleri absorbe etme kapasitesine sahiptir. Bu özellikleri sayesinde, su kirliliği analizlerinde faydalı bir araç olarak kullanılmaktadır [47].

2.11.5. Nükleer kimya

Ftalosiyeninler, nükleer kimya alanında iyonlaştırıcı radyasyona karşı yüksek düzeyde kararlılık gösterir. Metalli ftalosiyeninler, nötron ışınlaması ile merkezdeki metal atomlarından radyonüklitler üretir. Elde edilen nükleoidler ftalosiyenin ile şelat bağlamaz ve karışım, sülfürik asitle çözülerek su eklenip çöktürülür. Ardından, çökelti filtrelenip geriye kalan MPc bileşiği ayrılır.

2.11.6. Optik veri depolama

Optik sistemler ve veri saklama, bilgilerin depolanarak gerektiğinde erişilmesini sağlayan bir süreçtir. Kimyasal kararlılıkları açısından yüksek performans sergileyen bu malzemeler, özellikle yarı iletken lazerler için ideal uyum sağlar. Ayrıca, uzun

ömürlü optik veri depolama için uygun materyaller olarak, Worm teknolojisi üzerinde kullanımları mümkün olmuştur.

2.11.7. Elektronik görüntüleme

Elektrik potansiyeli metodu ile elektrokromizm elektronik özellikteki malzemenin yapısında fiziksel ve kimyasal farklılıklar meydana gelmesidir. Renk değişime uğrayan malzemenin renk farklılığı sadece görsel açıdan olmaz. Optik özellikleri, ışık yansımaları ve ışık emilimi de değişir.

Redoks özellikleri değişik olan ftalosiyanın türevleri, akıllı malzemelerin oluşturulmasında ve görüntü panolarında kullanılmaktadır. Lantanitler en iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninlerdir.

Mavi renkli LnHPc_2 ve nötral yeşil renkte olan LnPc_2 formülü olan ürünler bu tip komplekslerin sentezleri neticesinde meydana gelirler.

2.11.8. Optik filtreler

Optik filtre uygulamalarında monomerik ftalosiyaninler kullanılmaktadır. Bu ftalosiyaninler spektral absorpsiyon özellikleri ve yüksek fotokimyasal kararlılıkları sayesinde bu tür uygulamalarda kullanılabilirler.

Pc bileşiklerinin termoset ve termoplastik polimerlere uygulamasıyla istenilen boyut ve şekillerde kesilerek işlenebilen esnek optik filtre üretiminde kullanılmaktadır [48].

2.11.9. Güneş pilleri

Yüksek derecede foton biriktiren ftalosiyaninler, güçlü redoks kimyasına sahip olmaları ve ek olarak p-tipi yarı iletkenlik özellikleri sağladığından 700 nm değerinde güçlü uyarılma sağlarlar. Pc bileşikleri yüksek LUMO değeri, yüksek kararlılık ve boşluk hareketlilik özelliği sebebiyle, üzerine yoğun bir çalışma yapılan güneş enerjisini dönüştürme sistemlerinde kullanılan bileşiktir [49].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

K₂CO₃ (potasyum karbonat), DMSO (dimetil sülfoksit), DMAE (N,N-dimetilaminetanol), DMF (dimetil formamid), CHCl₃ (kloroform), THF (tetrahidrofuran), n-heksan, 3-nitro ftalonitril, 3-kloro-4-florofenol, metanol, dimetil sülfat, DBU (1,8-diazobisiklo[5,4,0] undeka-7-ene), silikajel, Susuz ZnCl₂ (çinko (II) klorür), CuCl₂ (bakır (II) klorür), CoCl₂ (kobalt (II) klorür).

3.2. Kullanılan Cihazlar

¹H-NMR: Bruker 300 MHz

¹³C-NMR: Bruker 300 MHz

FT-IR spektrumları: Shimadzu IR Prestige 2

Kütle spektrumları: Bruker Microflex LT-MALDI-TOF MS

UV-Vis spektrumları: Agilent Model 8453

3.3. Başlangıç Maddesinin (1) ve Yeni Maddelerin (2-3-4) Sentezi

3.3.1. 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (1) sentezi

3-kloro-4-florofenol (0,91g 6,27 mmol) ile susuz K₂CO₃ (1,33 g, 9,52 mmol) azot atmosferi altında 1 saat süreyle, oda sıcaklığında kuru DMF (dimetilformamid) çözücüsünde de karıştırıldı ve ardından reaksiyon ortamına damla damla 3-nitroftalonitrilin (1,00g, 5,7 mmol) DMF deki çözelti ilave edilerek karıştırılmaya devam edildi.. Reaksiyonun sonucu TLC (ince tabaka kromatografisi) yardımıyla belirli zamanlarda izlendi ve reaksiyonun tamamlanması 3 gün sürdüğü gözlemlendi. Bu karışım yaklaşık 300 mL buzlu su dökülerek sonlandırıldı. Elde edilen çökelti, süzüldü ve nötralize olana kadar suyla yıkandı. Daha iyi saflaştırma için elde edilen ürün CHCl₃-MeOH(10/2 v/v) ile kolon kromatografisi kullanılarak silika jel üzerinden

ayrıştırıldı ve ardından vakum altında kurutuldu. Daha sonra hedef bileşiği (1) beyaz şeffaf kristal olarak elde etmek için CHCl_3 -aseton karışımı ile kristalizasyonu sağlandı (Şekil 3.1).

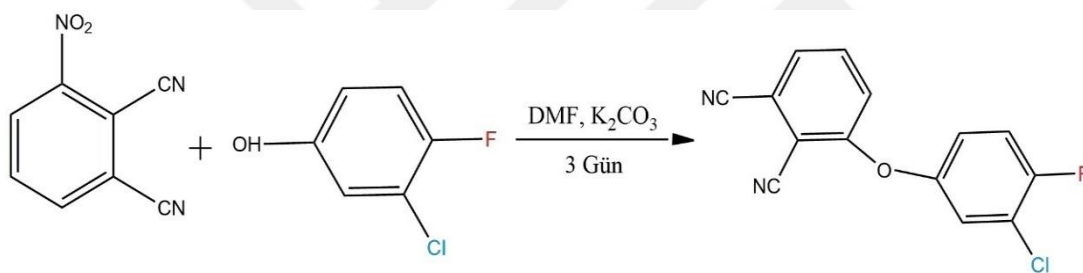
Verim (1) = %80 (1,24 g)

E.N.=126 °C

MA ($\text{C}_{14}\text{H}_6\text{ClFN}_2\text{O}$) = 272,66 g/mol^{-1}

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

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik (%)	61,67	2,22	10,27
Deneysel (%)	61,68	2,23	10,27



Şekil 3.1. 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril sentezi (1).

3.3.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) çinko (II) ftalosiyanın sentezi (2)

3-(3-kloro-4-fenoksi) ftalonitril (1) (200 mg, 0,73 mmol) ve susuz ZnCl_2 (0,030g, fazla) kapalı bir cam tüpe yerleştirildi ve üzerine katalitik miktarda DBU (1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-ene) ile kuru N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) çözücüsü (1-2 mL) eklenerek karıştırıldı. Yaklaşık 10 saat boyunca 140 °C'de azot atmosferinde reaksiyona devam ettirildi.

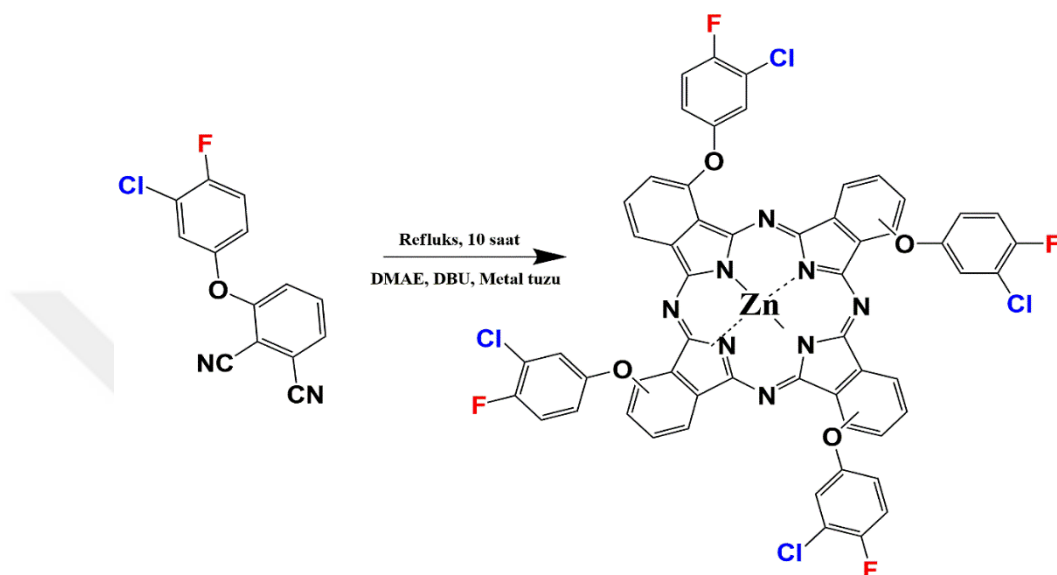
Elde edilen mavi-yeşil ürün soğutuldu ve metanol-su karışımına (1:1 v/v) döküldü. Çöken ürün süzüldükten sonra sırayla etil asetat, metanol ve aseton gibi çözücüler (3:1 v/v) ile yıkandı. Daha iyi saflaştırma için ortaya çıkan ürün (CHCl_3 : MeOH (10:1 v/v)) ile kolon kromatografisi kullanılarak silika jel üzerinden ayrıştırıldı (Şekil 3.2).

Verim (2) = %24 (50 mg)

MA ($\text{C}_{56}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{F}_4\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}$) = 1156,06 g/mol^{-1}

Tablo 3.2. (2)'e ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik (%)	58,18	2,09	9,69
Deneyisel (%)	58,17	2,09	9,68



Şekil 3.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) çinko (II) ftalosiyanın sentezi (2)

3.3.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) bakır (II) ftalosiyanın sentezi (3)

3-(3-kloro-4-fenoksi) ftalonitril (1) (200 mg, 0,73 mmol) ve susuz CuCl_2 (0,030g, fazla) kapalı bir cam tüpe yerleştirildi ve üzerine katalitik miktarda DBU (1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-ene) ile kuru N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) çözücüsü (1-2 mL) eklenerek karıştırıldı. Yaklaşık 10 saat boyunca 140 °C'de azot atmosferinde reaksiyona devam ettirildi.

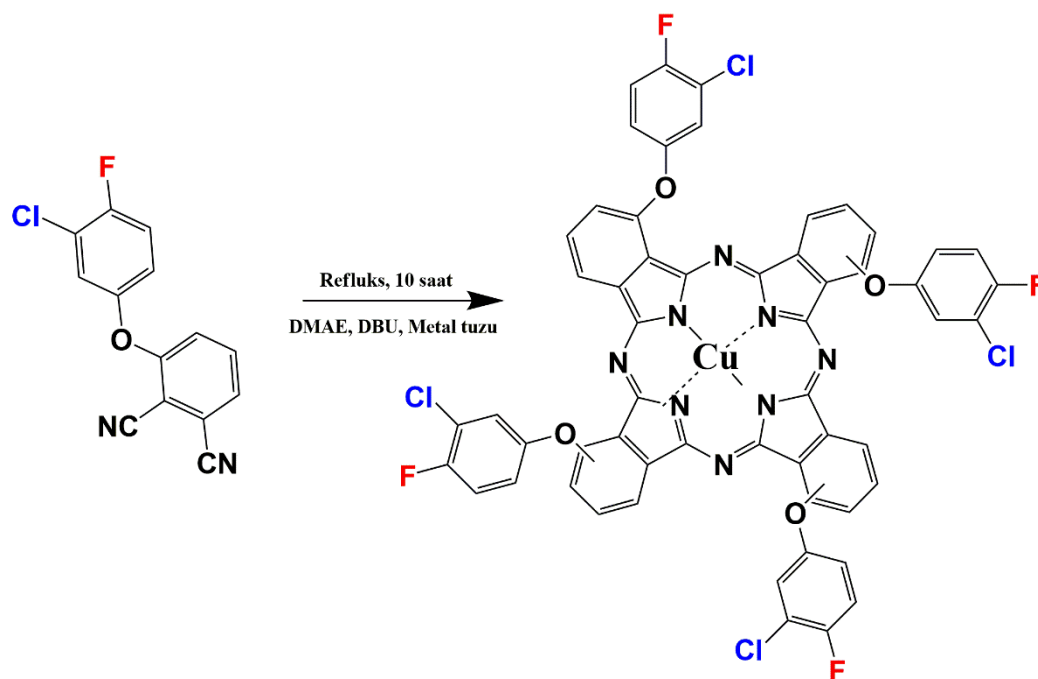
Elde edilen mavi-yeşil ürün soğutuldu ve metanol-su karışımına (1:1 v/v) döküldü. Çöken ürün süzöldükten sonra sırayla etil asetat, metanol ve aseton gibi çözücüler (3:1 v/v) ile yıkandı. Daha iyi saflaştırma için ortaya çıkan ürün (CHCl_3 : MeOH (10:1 v/v)) ile kolon kromatografisi kullanılarak silika jel üzerinden ayrıştırıldı (Şekil 3.3).

Verim (2) = %21 (44 mg)

MA ($\text{C}_{56}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{F}_4\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}$) = 1154,19 g/mol⁻¹

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

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik (%)	58,27	2,10	9,71
Deneysel (%)	58,26	2,10	9,72



Şekil 3.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) bakır (II) ftalosiyanın sentezi (3).

3.3.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) kobalt (II) ftalosiyanın sentezi (4)

3-(3-kloro-4-fenoksi) ftalonitril (1) (200 mg, 0,73 mmol) ve susuz CoCl_2 (0,030g, fazla) kapalı bir cam tüpe yerleştirildi ve üzerine katalitik miktarda DBU (1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-ene) ile kuru N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) çözücüsü (1-2 mL) eklenerek karıştırıldı. Yaklaşık 12 saat boyunca 140 °C'de azot atmosferinde reaksiyona devam ettirildi.

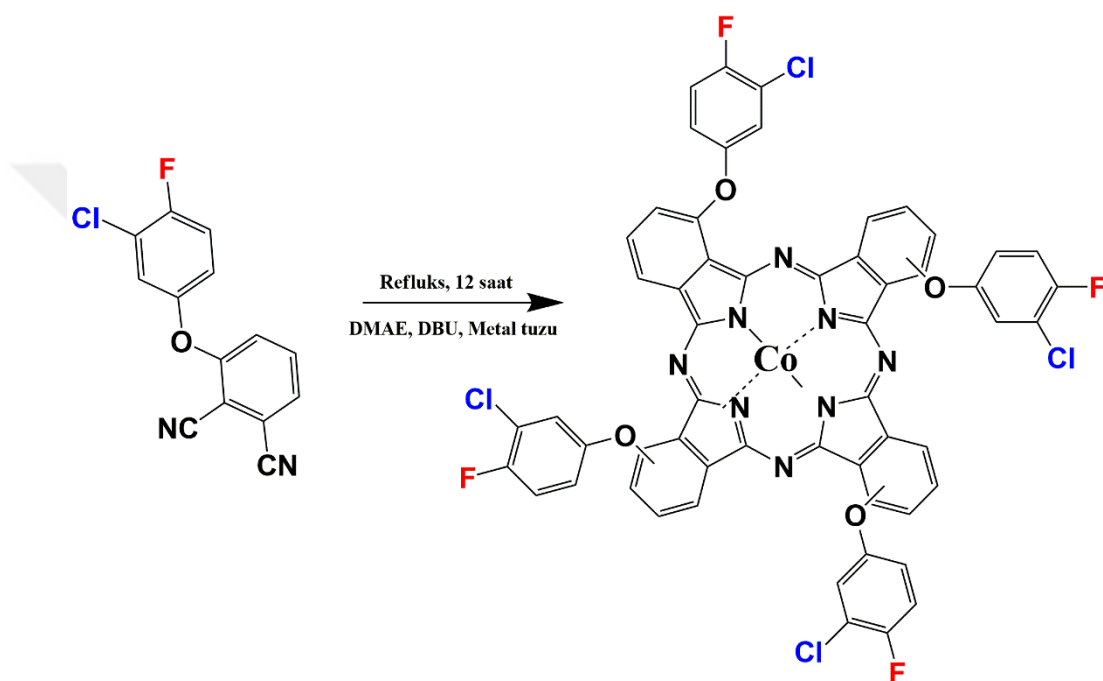
Elde edilen mavi-yeşil ürün soğutuldu ve metanol-su karışımına (1:1 v/v) döküldü. Çöken ürün süzöldükten sonra sırayla etil asetat, metanol ve aseton gibi çözücüler (3:1 v/v) ile yıkandı. Daha iyi saflaştırma için ortaya çıkan ürün (CHCl_3 : MeOH (10:1 v/v)) ile kolon kromatografisi kullanılarak silika jel üzerinden ayrıştırıldı (Şekil 3.4).

Verim (4) = %22 (46 mg)

MA (C₅₆H₂₄C₁₄F₄N₈O₄Co) = 1149,58 g/mol⁻¹

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

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik (%)	58,51	2,10	9,75
Deneysel (%)	58,50	2,10	9,76



Şekil 3.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) kobalt (II) ftalosiyanın sentezi (4).



4. SONUÇLAR

Bu çalışmada ilk olarak başlanıç maddesi olan 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (**1**) molekülü sentezlendi. Bu amaçla, 3-kloro-4-florofenol (0,91g 6,27 mmol) ile susuz K_2CO_3 (1,33 g, 9,52 mmol) azot atmosferi altında, kuru DMF (dimetilformamid) çözücüsü ile çözüldü ve oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat karıştırma işleminin ardından damla damla 3-nitroftalonitrilin (1,00 g, 5,7 mmol) DMF içindeki çözelti eklendi. Reaksiyon 3 gün süresince devam eden 40 °C’de sabit tutularak, saflaştırma işlemleri uygulanıp, başlanıç maddesinin (**1**) sentezi gerçekleştirildi.

Başlanıç maddesi olan 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (**1**) (200 mg, 0,73 mmol) N_2 atmosfer altında susuz $ZnCl_2$ / $CuCl_2$ / $CoCl_2$ / susuz N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) (1-2 ml) ile katalitik miktarda 1,8-diazobisiklo[5,4,0] undec-7-ene (DBU) karışımı ile yaklaşık olarak 10 saat reflüks sıcaklığında karıştırılarak (**2,3,4**) yeni tip ftalosiyenin bileşikleri elde edildi.

Bileşiklerin karakterizasyonu, elementel analiz ve çeşitli spektroskopik teknikler olan FT-IR, 1H -NMR, UV-Vis, ^{13}C -NMR ve MALDI-TOF MS kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

UV-Vis spektrokopisinde, sentezlenen ftalosiyeninlerin Q bandı ve Soret bandı absorpsiyon pikine sahiptir. Sentezlenen ftalosiyeninlerin (**2,3,4**) UV-Vis spektrumları THF’de incelendi ve sonuçlar neticesinde Q bandı absorpsiyonları 687 nm, 688 nm ve 673 nm de tek bir bant şeklinde gözlenmiştir. Ftalosiyeninlerin (**2,3,4**) Soret bandı absorpsiyonları ise 346 nm, 341 nm ve 324 nm’de gözlemlenmiştir (EK A.1.-A.3).

FT-IR spektromlarında 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitrilindeki (**1**) elde edilen sonuçlar küçük kaymalar dışında ligand bileşiği (**1**) ile çok benzerdir. Ftalosiyenin molekülleri oluşturulduğunda, 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitrilindeki (**1**) -CN grubuna ait 2227 cm^{-1} ’de belirlenen $C\equiv N$ gerilme titreşiminin yok olması, ftalosiyeninlerin (**2,3,4**) sentezini teşvik etmiştir (EK A.4.-A.6).

Başlanıç maddesi (**1**)’in 1H -NMR ve ^{13}C -NMR ($[d_6]$ -DMSO) spektrumlarındaki aromatik proton sinyalleri 7,92 ppm’de gözlemlendi (EK A.8.-A.9).

3-(3-kloro-4-florofenoksi) (**1**)’in karbon sinyalleri (ppm) 160.173, 151.051, 136.802, 129.262, 123.218, 122.840, 121.653, 121.550, 119.156, 118.850, 116.556, 116.281, 113.978, 105.972’de gözlemlendi (EK A.9).

MALDI-TOF MS (Ditranol, m/z) uygulamasında başlangıç maddesi 3-(3-kloro-4-florofenoksi) (**1**)’in protonlanmış iyon piki, yoğunluklu olarak 273.303 [M+H]⁺ olarak gözlemlenmiştir (EK A.10).

Oluşturulan ftalosiyanınlerin (**2,3,4**) protonlanmış iyon seviyeleri sırasıyla 1156.315 [M]⁺, 1154.256 [M]⁺ ve 1150.202 [M]⁺ olarak elde edilmiştir (EK A.11-A.13).

4.1. 3-(3-Kloro-4-Florofenoksi) Ftalonitril (**1**)

FT-IR (ince film) ν/cm^{-1} : 3069 (Ar–H), 2227 (–CN), 1571, 1495, 1460, 1280 (Asym., Ar–O–Ar), 1252 (C–F), 1197, 1058 (Sym., Ar–O–Ar), 989, 803 (C–Cl), 794, 766, 732, 586, 524, 454.

¹H-NMR ([d6]-DMSO) $\delta(\text{ppm})$: 7.92–7.75 (2H, m, ortho / meta to –CN), 7.62 (1H, dd, ortho to –F), 7.57 (1H, dd, ortho to –Cl), 7.40–7.20 (2H, m, para to –CN and meta to –F).

¹³C-NMR ([d6]-DMSO) $\delta(\text{ppm})$: 160.173, 151.051, 136.802, 129.262, 123.218, 122.840, 121.653, 121.550, 119.156, 118.850, 116.556, 116.281, 113.978, 105.972.

MALDI-TOF-MS, (Dithranol): m/z: 273.303 [M + H]⁺.

Madde (**1**)’in FT-IR spektromu EK A.4’te gösterildi.

Madde (**1**)’in DMSO-d₆ ‘da edinilen ¹H-NMR spektrumuna ait değerler EK A.8 ‘de gösterildi.

Madde (**1**)’in DMSO-d₆ ‘da edinilen ¹³C-NMR spektrumuna ait değerler EK A.9 ‘da gösterildi.

Madde (**1**)’in MALDI-TOF-MS spektromu EK A.10’da gösterildi.

4.2. 1(**4**), 8(**11**), 15(**18**), 22(**25**)-Tetrakis (3-Kloro-4-Florofenoksi) Çinko (**II**) Ftalosiyanın Sentezi (**2**)

FT-IR (ince film) ν/cm^{-1} : 3069, 1585, 1481, 1335, 1225, 1183, 1121, 1093, 1044, 961, 877, 781, 745, 516.

UV-Vis (THF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 687 (Q), 621 (n- π^*), 346 (B).

MALDI-TOF MS, (Dithranol) m/z: 1156.315 [M]⁺.

Madde (2)'nin FT-IR spektrumu EK A.5'te gösterildi.

Madde (2)'nin THF' da alınan UV-Vis spektrum sonuçları EK A.1'de gösterildi.

Madde (2)'nin MALDI-TOF-MS spektrumu EK A.11'de gösterildi.

4.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (3-Kloro-4-Florofenoksi) Bakır (II) Ftalosiyenin Sentezi (3)

FT-IR (ince film) ν/cm^{-1} : 3059, 1585, 1474, 1335, 1238, 1183, 1121, 1079, 1044, 975, 794, 781, 732, 516.

UV-Vis (THF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 688 (Q), 619 (n- π^*), 341 (B).

MALDI-TOF-MS, (Dithranol) m/z: 1154.256 [M]⁺.

Madde (3)'ün FT-IR spektrumu EK A.6'da gösterildi.

Madde (3)'ün THF' da alınan UV-Vis spektrum sonuçları EK A.2'de gösterildi.

Madde (3)'ün MALDI-TOF-MS spektrumu EK A.12'de gösterildi.

4.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (3-Kloro-4-Florofenoksi) Kobalt (II) Ftalosiyenin Sentezi (4)

FT-IR (ince film) ν/cm^{-1} : 3069, 1592, 1488, 1335, 1238, 1183, 1127, 1079, 1051, 981, 808, 781, 745, 516.

UV-Vis (THF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 673 ($\pi^*-\pi^*$;Q), 610 (n- π^*), 324 (deeper $\pi^*-\pi^*$;B).

MALDI-TOF MS, (Dithranol) m/z: 1150.202 [M+H]⁺.

Madde (4)'ün FT-IR spektrumu EK A.7'de gösterildi.

Madde (4)'ün THF' da alınan UV-Vis spektrum neticeleri EK A.3'te gösterildi.

Madde (4)'ün MALDI-TOF-MS spektrumu EK A.13'te gösterildi.

4.5. 3-(3-Kloro-4-Florofenoksi) Ftalonitril (1) İçin XRD Veri Toplama Ve Arıtma İşlemi

XRD deneyi için 0,15×0,14×0,05 mm ebatlarında renksiz ve plaka tipi tek kristal örnek ile çalışılmıştır. HKL verilerini toplamak için Bruker APEX II Quazar üç daire difraktometresi (Mo-K α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) kullanılmıştır [50]. 7068 yansıma toplanmıştır. Bu yansımalarından 2774 yansıma bağımsız, 2155 yansıma ise $2\sigma(F^2)$ 'den

büyüktür [51]. HKL ölçümleri SHELXS yazılımı (doğrudan yöntemlerle) ile moleküler yapı çözümlendi [52].

Tüm atomlar, hidrojen olmayanlar da içerisinde olmak üzere, doğru bir şekilde yerleştirilmiştir ve $I > 2\sigma(I)$ olan tüm yansımalar anizotropik olarak rafine edilmiştir. Hidrojen atomlarının konumlandırılması elektron yoğunluğu haritasındaki farklılıklara göre yapıldı. En iyi uyumu yakalamak için birkaç kez rafine edildi ve uyum kalitesi $S = 1.04$ olarak belirlendi. Erişilen kristalografik bilgiler (CIF) dosyası, Platon ve Crystalexplorer (V17.5) programlarında kullanılarak kristal stabilizasyon dinamikleri ve Hirschfeld yüzeyleri tetkik edilmiştir. Ek olarak CIF (CCDC No: 2172272) dosyasının teyit edilmesi için web tabanlı IUCr servisi kullanıldı ve veri merkezine 2172272 CCDC numarasıyla yüklenmiştir [53].

Veri toplama işlemi Bruker Instrument Service ile gerçekleştirildi.; veri entegrasyonu ve azaltma, SAINT V8.34A tarafından yapıldı. Absorpsiyon iyileştirmesi, SADABS'da çoklu tarama tekniği ile gerçekleştirildi. Yapı çözümlemesi ve iyileştirilmesi SHELXL ile yapıldı. Moleküler grafiklerin elde edilmesi ve materyalin yayına hazırlanması için Olex2 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Web tabanlı IUCr hizmeti ile CIF doğrulaması yapıldı. Kristal dinamiği analizi PLATON, Hirshfeld yüzey analizi ise Crystalexplorer (V17,5) ile gerçekleştirildi.

Birim Hücre Tanımı: XRD deneyi, ele alınan kristal için 2 moloklinik (P21/n) birim hücrenin oluştuğunu gözlemlenmiştir. Tespit edilen birim hücre boyutlarının ölçümleri ise şu şekildedir $a = 4.964 \text{ Å}$, $b = 6.027 \text{ Å}$, $c = 20.395 \text{ Å}$, $\beta = 90.407$. Karmaşık bir şekilde katı kristal yapı boyunca $\pi \cdots \pi$ ($Cg \cdots Cg$), $Y-X \cdots Cg$ ve $(D-H \cdots A)$ etkileşimleri bulunmaktadır (Tablo 4.1- 4.2). Ayrıca, Cl ($r_v = 1.75 \text{ Å}$) ve F ($r_v = 1.47 \text{ Å}$) atomları ($Cl \cdots F = 3.141 \text{ Å}$) arasında zayıf bir halojen bağı vardır, burada bağ uzunluğu toplam Van der Waals yarıçapına kıyasla %2.45 kısalmıştır. 3.22 Å).

Asimetrik birimde molekül içi etkileşim gözlenmemiştir. C1—O1 ve C9-O1 bağ uzunluk değerleri ardışık olarak 1.366 Å ve 1.394 Å olarak tespit edilirken bağ açısı 93.88° olarak belirlenmiştir (EK A.14-A.16).

Tablo 4.1. Moleküller arası $\pi \cdots \pi$ (Cg $\cdots$ Cg) etkileşimler.

No	Cg(I) $\cdots$ Cg(J)	Simetri	Cg $\cdots$ Cg ^b	Cg(I)-perp ^c	Cg(J)-perp ^d	α^e
1	Cg(1) $\cdots$ Cg(1)	-1+x, y, z	4.964	3.3092	3.3095	3.70
2	Cg(1) $\cdots$ Cg(1)	1+x, y, z	4.964	3.3093	3.3089	3.70
3	Cg(2) $\cdots$ Cg(2)	-1+x, y, z	4.964	3.3840	3.3839	3.63
4	Cg(2) $\cdots$ Cg(2)	1+x, y, z	4.964	3.3839	3.3840	3.63

^a Cg $\cdots$ Cg < 6.0 Å. ^b Halkaların merkezleri arasındaki mesafe. ^c J halkası düzleminde Cg(I) nın dik mesafesi(Å).

^d I halkası düzleminde Cg(J) nın dik mesafesi (Å). ^e I ve J düzlemleri arasındaki dihedral açı (°).

Tablo 4.2. Moleküller arası Y—X $\cdots$ Cg etkileşimleri.

Y—X $\cdots$ Cg(I)	Simetri	X $\cdots$ Cg(I) ^b	X-perp ^c	Y—X $\cdots$ Cg ^d	Y $\cdots$ Cg ^e
C13—Cl1 $\cdots$ Cg(2)	1+x, y, z	3.572	3.444	95.36	4.109
C7—N1 $\cdots$ Cg(1)	x, -1+y, z	3.852	3.660	101.7	4.235
C8-N2 $\cdots$ Cg(1)	-1+x, y, z	3,406	3,394	83,7	3,470

^a X $\cdots$ Cg < 4.0 Å. ^b X atomu ile Cg arasındaki mesafe (Å). ^c X'in halka düzlemine dik mesafesi (Å).

^d Arasındaki açı Y—X $\cdots$ Cg(I) (°). ^e Y ve Cg(I) arasındaki mesafe (Å).

2D parmak izi analizinden, H2 $\cdots$ N2 zincirinin Hirshfeld yüzeyine en büyük katkıya (%27,8) sahip olduğu anlaşılmıştır.

Bu çalışmada, sentezlenen yeni tip fenoksi türevi 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) çinko (II), bakır (II) ve kobalt (II) ftalosiyanın moleküllerinin (2,3,4) sentezini ve karakterizasyonunu tanımlamaktadır. Sentezlenen maddelerin (2,3,4) fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri Yaşa Atmaca G., Erdoğan A. tarafından incelenmiştir [54].



KAYNAKLAR

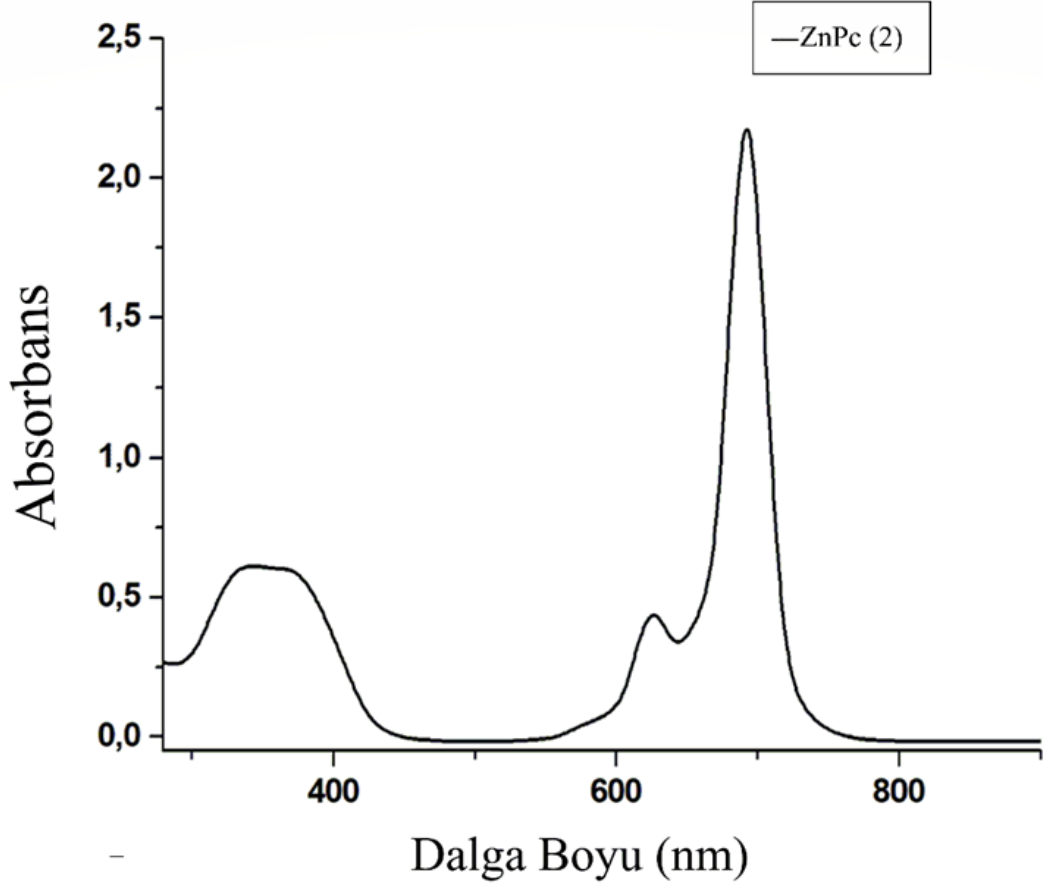
- [1] Orti E., Bredas J. L., Clarisse C., (1989),” Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals.”. *J. Chem. Phys.*, 92, 1228
- [2] Leznoff C. C., Lever A. B. P., (1996), “Phthalocyanines, Properties and Applications”, Vol. 1: 79.
- [3] Thomas, A. L. (1990). Phthalocyanine research and applications. CRC Press.
- [4] Dogo, S., Germain, J. P., Maleysson, C. and Pauly, A. (1992). Interaction of NO₂ with copper phthalocyanine thin films II: Application to gas sensing. *Thin Solid Films*, 219:1, 251-256.
- [5] Engel, M. K., Bassoul, P., Bosio, L., Lehmanns, H., Hanacks, M. and Simon, J. (1993). Mesomorphic molecular materials. Influence of chain length on the structural properties of octa-alkyl substituted phthalocyanines. *Liquid Crystals*, 15:5, 709-722.
- [6] Moser, F. H., Thomas, A. L., (1983), “The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC”. Vol. II, Boca Raton, Florida.
- [7] Diesbach, H., Von der Weid, E., (1927). Derivatives of cumidinic and pyromellitic acids, *Helv. Chim. Acta.*, 10, pp. 886
- [8] Moser, F.H., (1983). The Phthalocyanines, Properties. CRC. Boca Raton, Florida, pp. 1-20.
- [9] Soppok, R., (1979). Ullmans Enzyklopedia der technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, München, Bd. 18, pp. 501.
- [10] Robertson, J.M., (1935) An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *Journal of the Chemical Society*, 29, 615-621.
- [11] De Diesbach, H., Won Der Weid, E., (1927). Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec leCuivre la Pyridine, *Helv. Chim. Acta.*, 10, 886-887
- [12] Moser, F. H., Thomas, A. L., (1983), “The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC“. Vol. II, Boca Raton, Florida.
- [13] Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M., (1987). A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5119-5122
- [14] Melson, G.A., (1979). Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York, 7, 461-512.
- [15] Sevim, A.M., (2004). Yeni Çözünür Ftalosiyanınların Sentezi ve Agregasyon Özelliklerinin İncelenmesi [Yüksek Lisans Tezi], İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [16] İpsiz, Ö., (2014). Simetrik Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu, [Yüksek Lisans Tezi], İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M., (1987). A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109: 5119-5122.
- [18] Sevim, A.M., (2004). Yeni çözünür ftalosiyanın sentezi ve agregasyon özelliklerinin incelenmesi [Yüksek Lisans Tezi], İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] Koçak, M.B., Gül, A., Dinçer, H., Şener M.K., (2004). Periferik Dendritik Süstituentler İçeren Ftalosiyanın, İstanbul Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi.
- [20] Sevim, A.M., (2004). Yeni çözünür ftalosiyanın sentezi ve agregasyon özelliklerinin incelenmesi [Yüksek Lisans Tezi], İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] Ukei, K., (1973). Lead phthalocyanine, Acta Crystallographica Section B, 29 2290- 2292.
- [22] Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertas, M ve Bekaroğlu, Ö , (1998). Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivatives of A Novel Soluble 58 Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, J. Chem. Soc., Dalton Trans, 401-406.
- [23] Koçak, M., (2000). Double-Decker Lutetium (III) Diphtalocyanine with Eight Crown Ether Substituents, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4: 742-744.
- [24] Leznoff, C.C ve Hall, T.W., (1982). The Synthesis of A Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on A Polymersupport, Tetrahedron Lett., 23:3023-3026.
- [25] Thompson, J.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hoffman, B.M. ve Ibers, J.A., (1993). Synthesis of high-purity phthalocyanines (Pc)- high intrinsic conductivities in the molecular conductor H₂(Pc) I and Ni(Pc) I Inorg. Chem., 32:3546-3553.
- [26] Wöhrle, D, Eskes, M , Shigehara, K ve Yamada, (1993). A, A simple synthesis of 4,5- disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octa-substituted phthalocyanines, Synthesis, 2:194-196.
- [27] Mc Keown, N.B., Chambrier, I. ve Cook, M.J., (1990). Synthesis and characterization of Some 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis (carboxypropyl) phthalocyanines, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1:1169-1177.
- [28] Selçukoğlu, M., (2005). Florlu Gruplar içeren Ftalosiyanın, [Yüksek Lisans Tezi] İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] Photodynamic cancer therapy Erişim (2023 5 Aralık) <http://www.scienceinafrica.co.za/2001/july/pdt.htm>,
- [30] Sharp, J. H., Lardon, M. J. (1968). Phys. Chem., 72: 3230,
- [31] Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D., Pecaut J., (2001). Inorg. Chem., 40, 18, 4793.

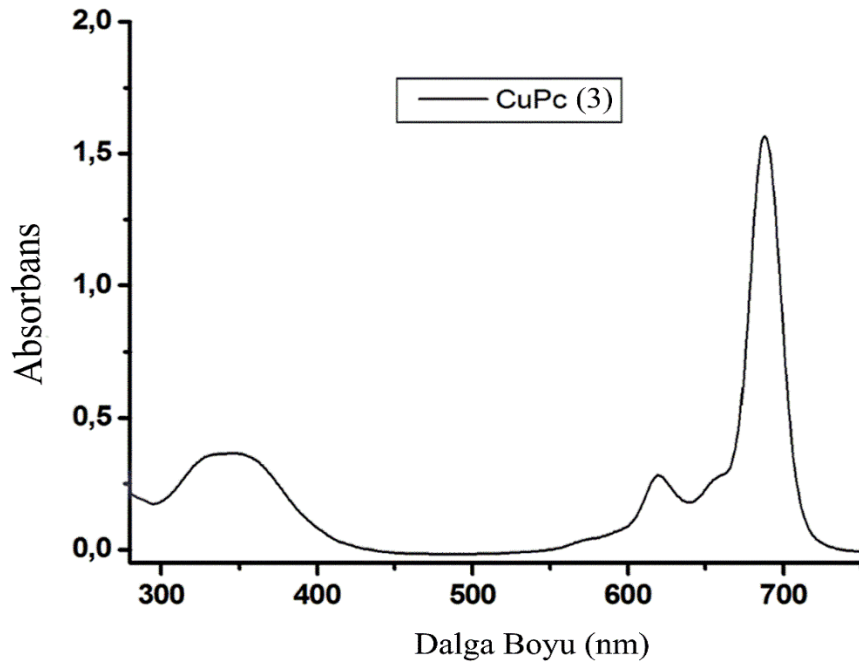
- [32] Miller, J.S., Vazquez, C., Calabrese, J.C., Mclean, R.S. ve Epstein, A.J., (1994) "Cooperative Magnetic Behavior of Manganese(III) and Manganese(III) phthalocyaninetetracyanoethenide (1/1)", *Adv. Mat.*, 6,217-221,
- [33] Yılmaz, S., (2002). Ftalosiyeninlerin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları, Bitirme Ödevi, SAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Shf. 21-22.
- [34] Kingston H.M., Skip, Haswell, S.J., (1997). *Microwave-Enhanced Chemistry*, American Chemical Society, Washinton, DC.
- [35] Davies, D.A., Schnik, C., Silver, J., Sosa-Sanchez, J.L. and Riby, P.G., (2001). A High Yield, Microwave Heated, Method For the Preparation of [(Phthalocyaninato)Bis(Chloro)Silicon(IV)], *J. Porph. Phthaloc.*, 5, 376-380.
- [36] Nemykin V.N., Kobayashi, N., Mystsyk V.M. ve Volkov S.V., (2000). *Chem. Lett.*, 546.
- [37] Baret, P. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P., (1936). Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Co-ordinating Group A General Investigation of the Metallic Derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736.
- [38] Pawlovski, G. ve Hanack, M., (1980). A Convenient Sythesis of Octasubstituted Phthalocyanine, *Sythesis*, 287-289
- [39] Herrmann, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S. R., Willams, A. L. (1988). *Methods of organic Chemistry*, Vol. E 9 d, New York, 717-833.
- [40] Kobayashi, T., Isoda, S. (1993). Lattice Images and Moleculer Images of OrganicMaterials, *J. Mat. Chem*, 3:1-14.
- [41] Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D., Thompson, A. J., Harrison, K. J. (1988). Oktaalkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Dervatives, Dyes with QBand Absorption in the Far Red or Near-Infrared, *J. Chem. Soc.* 1:2453-245.
- [42] Hush, N.S. and Woolsey, I.S., (1971). The electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers, *Mol. Phys.*, 21, 465.
- [43] Isago, H. (2003). Spectral properties of a novel antimony(III)-phthalocyanine complex that behaves like J-aggregates in non-aqueous media, *Chem. Commun.*, 15, 1864–1865.
- [44] Lever, A.B.P., Milaeva, E.R., Speier, G., (1993). The redox chemistry of metallophthalocyanines. In C.C. Leznoff & A.B.P. Lever (Eds.), *Solution phthalocyanines: properties and applications*. New York, USA: VCH Publishers Inc, 5-57.
- [45] Sielcken, O.E., Van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W., Nottle, R.M.J., (1987). "Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits", *J. Am. Chem. Soc.*, 109: 4261-4265.
- [46] McKeown, N. B. (1998). *Phthalocyanine metaterials synthesis, structure and function*. Cambridge University pres, Cambridge.
- [47] Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. ve Bekaroglu Ö., (1996). "Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors", *Appl. Organometallic Chem.*, 10, 557-577.

- [48] Göbel, Y., (2008). "Yeni bir Ftalosiyanın ve Metal Bileşimlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu ", [Yüksek Lisans Tezi], K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [49] Rostalkı, J., Meissner, D., (2000). Photocurrent spectroscopy: a new method for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n junction solar cells. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 63, 37-47,
- [50] Madison,WI, (2014). APEX2, Version , 9-0, Bruker AXS Inc. (n.d.).
- [51] Madison, WI, (2013)., SAINT, Version 8.34A, Bruker, Bruker AXS Inc. (n.d.).
- [52] Sheldrick G.M. (2008). A short history of SHELX Acta A64, 112-122 <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
- [53] Spek A.l. (2009), Structure validation in chemical crystallography, Acta Cryst D 65, 148-155 <https://doi.org/10.1107/S090744490804362X>.
- [54] Günsel, A., Küçük, M.C., Günsel, H., Yaşa Atmaca, G., Bilgiçli A.T., Erdoğan, A., Yarasir, M.N., (2023), 3-Chloro-4-Fluorophenoxy Substituted Zinc Phthalocyanine/ Graphene Oxide Composites: Exploring of Their Sono-photochemical Properties, DOI: 10.1007/s11696-023-02892-3

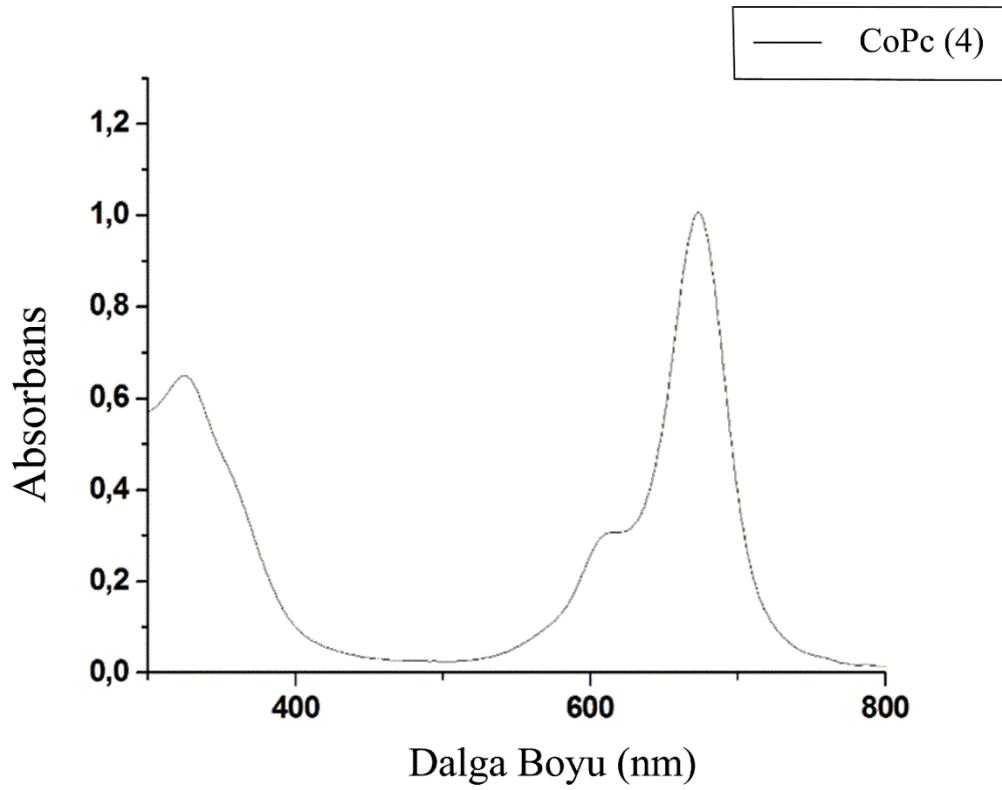
EKLER



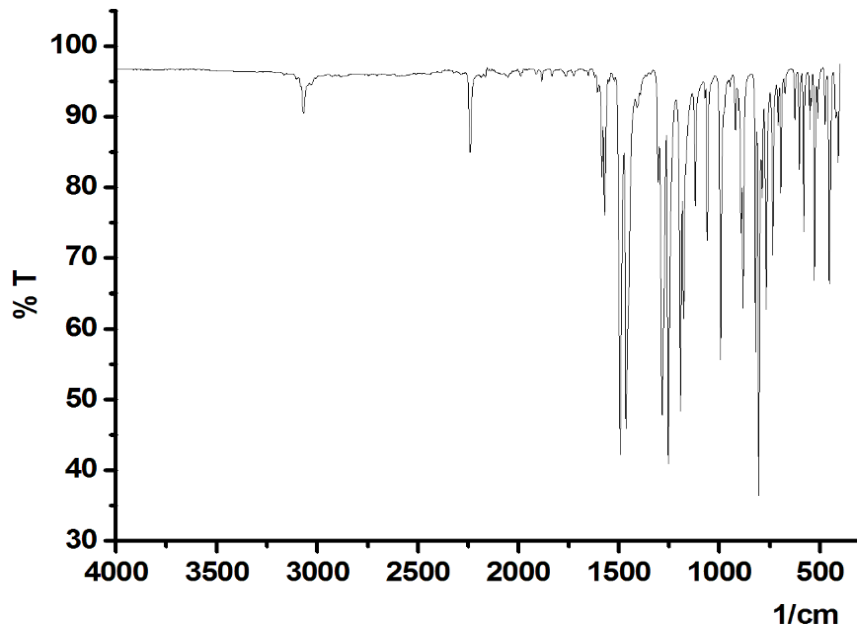
EK A.1. Ftalosiyenin (2)'nin (24×10^{-6}) konsantrasyonda THF içindeki UV-Vis spektrumu



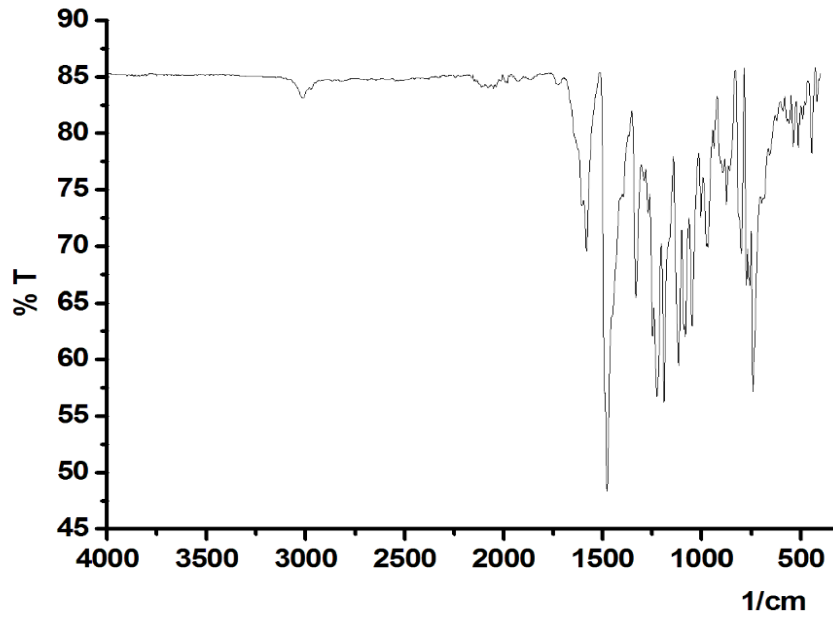
Ek A.2. Ftalosiyenin (3)'ün ($\sim 6 \times 10^{-6}$) konsantrasyonda THF içindeki UV-Vis spektrumu



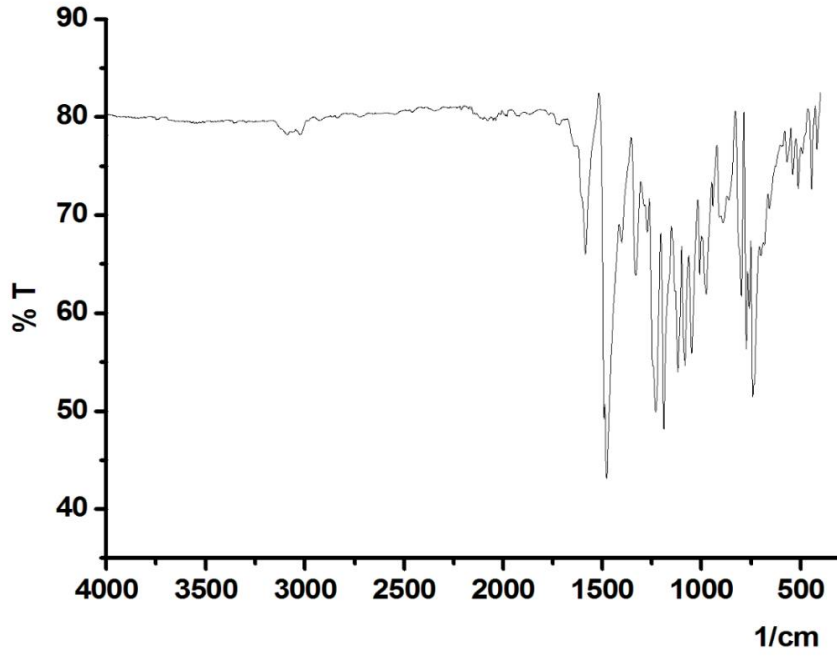
EK A.3. Ftalosiyenin (4)'ün ($\sim 6 \times 10^{-6}$) konsantrasyonda THF içindeki UV-Vis spektrumu



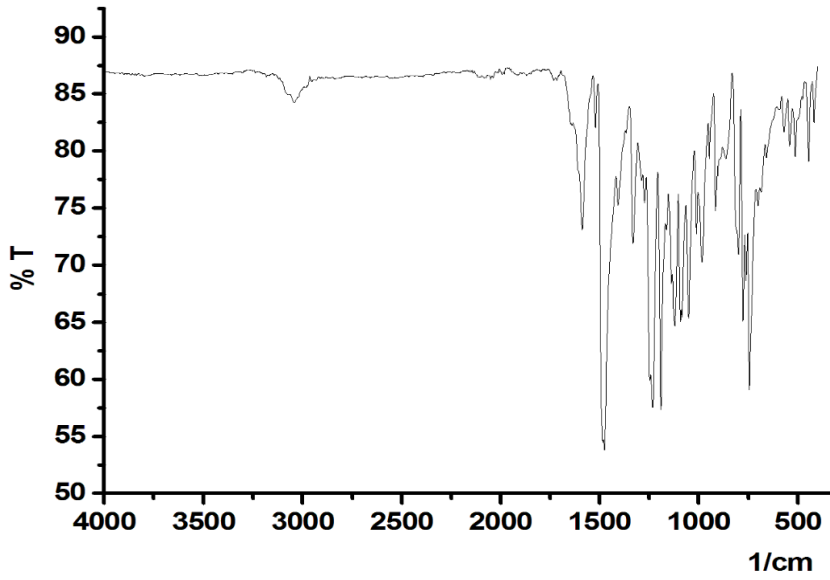
EK A.4. 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (1)'in FT-IR spektrumu



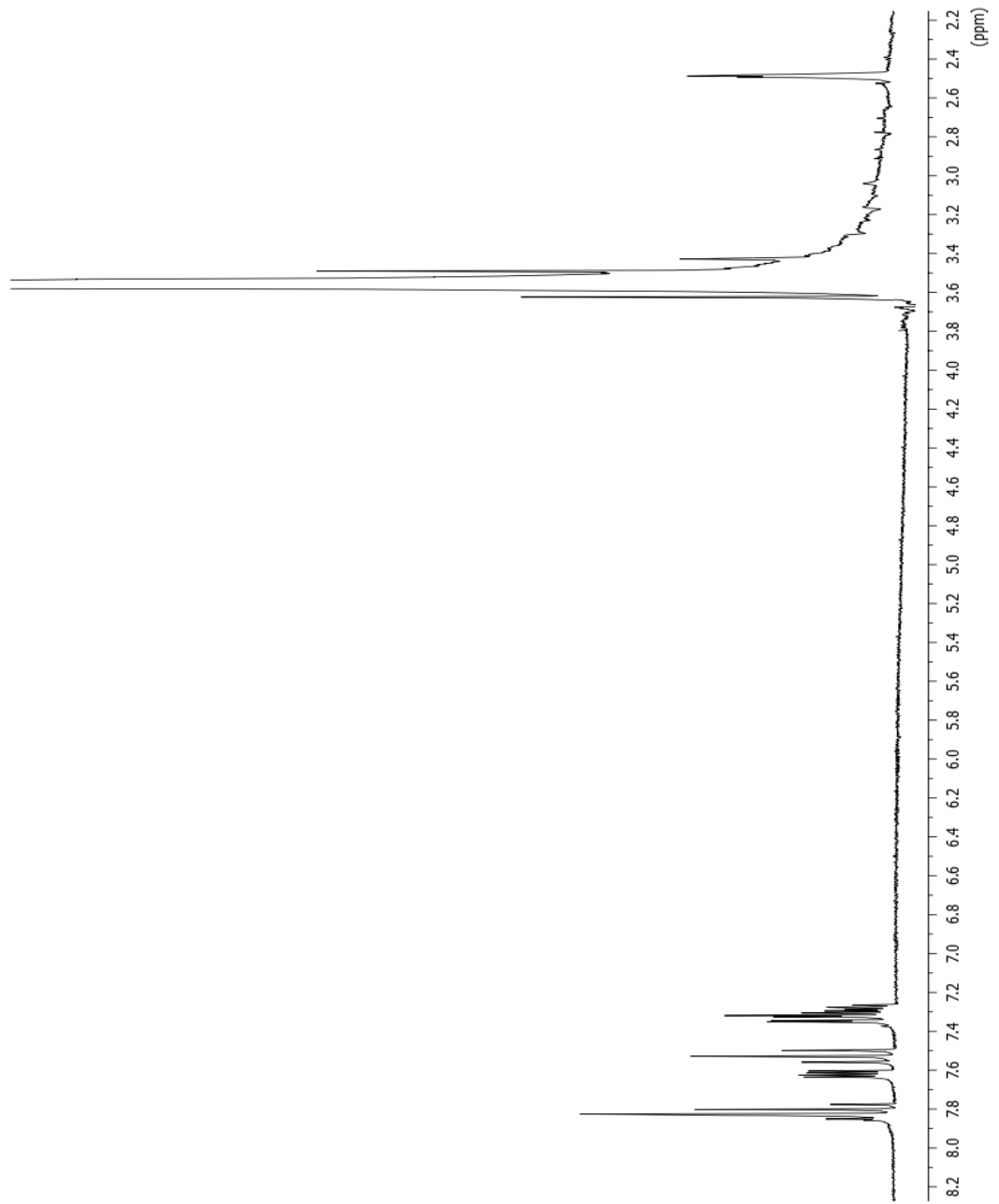
EK A.5. Ftalosiyenin (2)'nin FT-IR spektrumları.



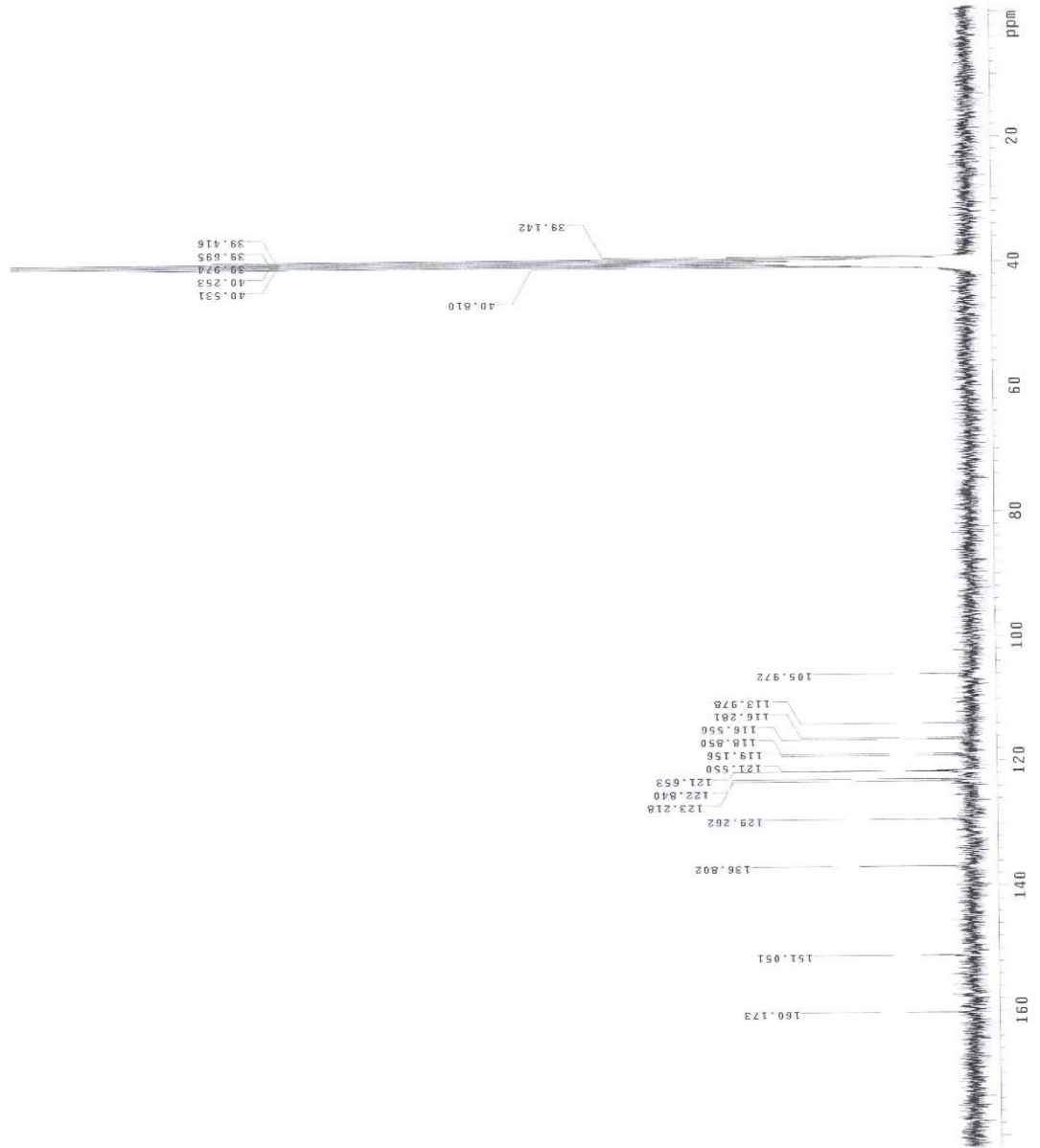
EK A.6. Ftalosiyenin (3)'ün FT-IR spektrumları



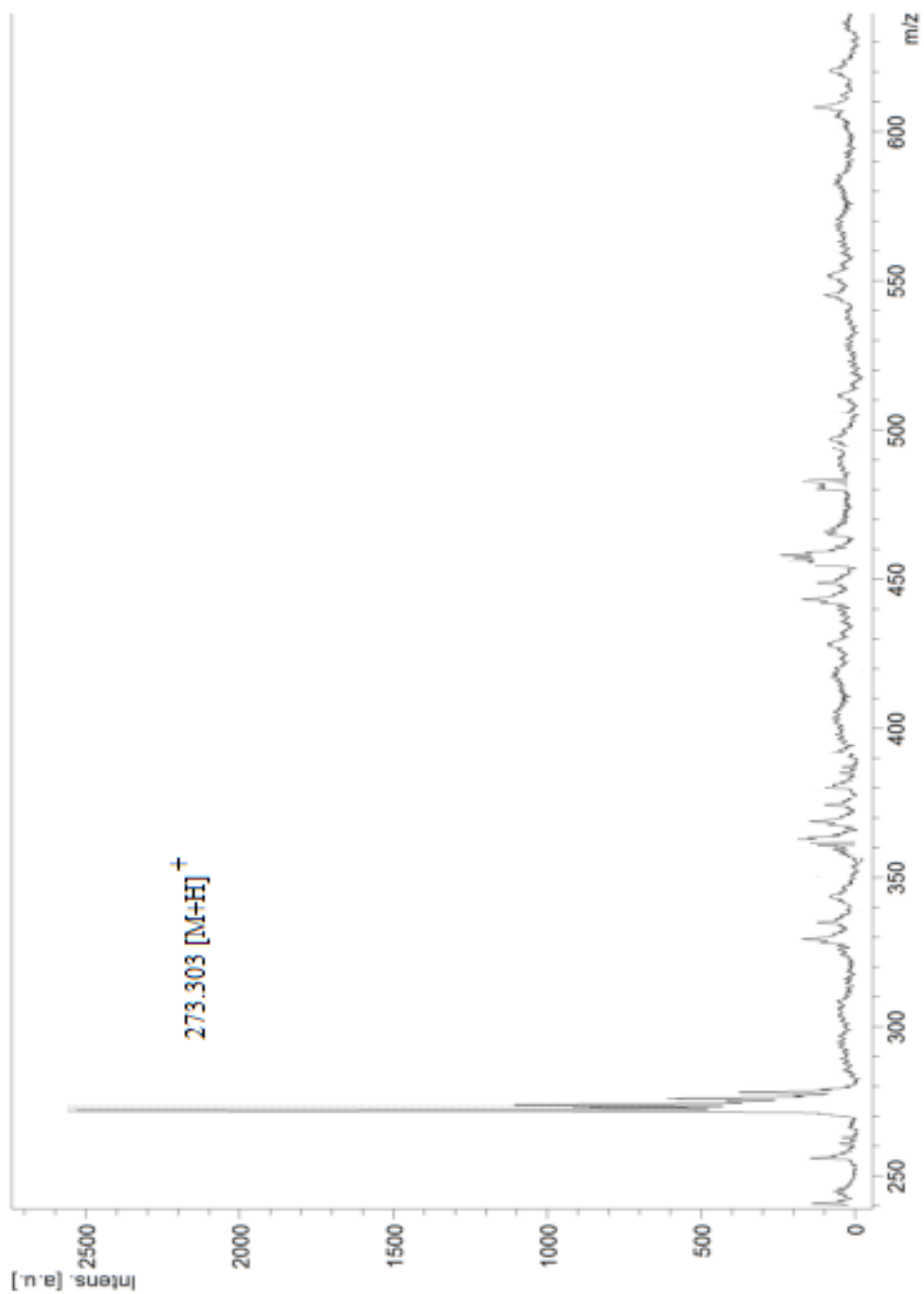
EK A.7. Ftalosiyenin (4)'ün FT-IR spektrumları



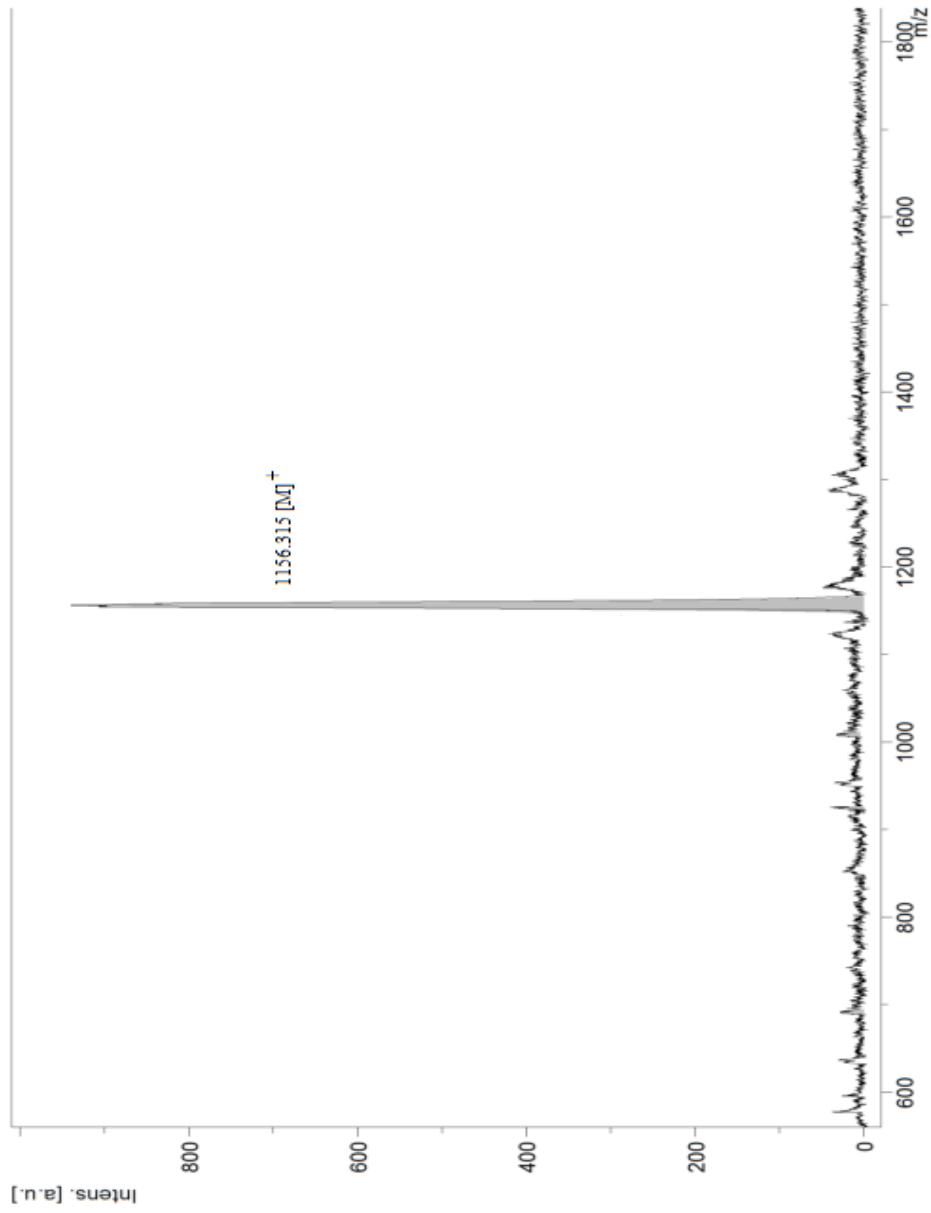
EK A.8. 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (**1**)'in d₆-DMSO çözücüsünde alınan ¹H-NMR spektrumu



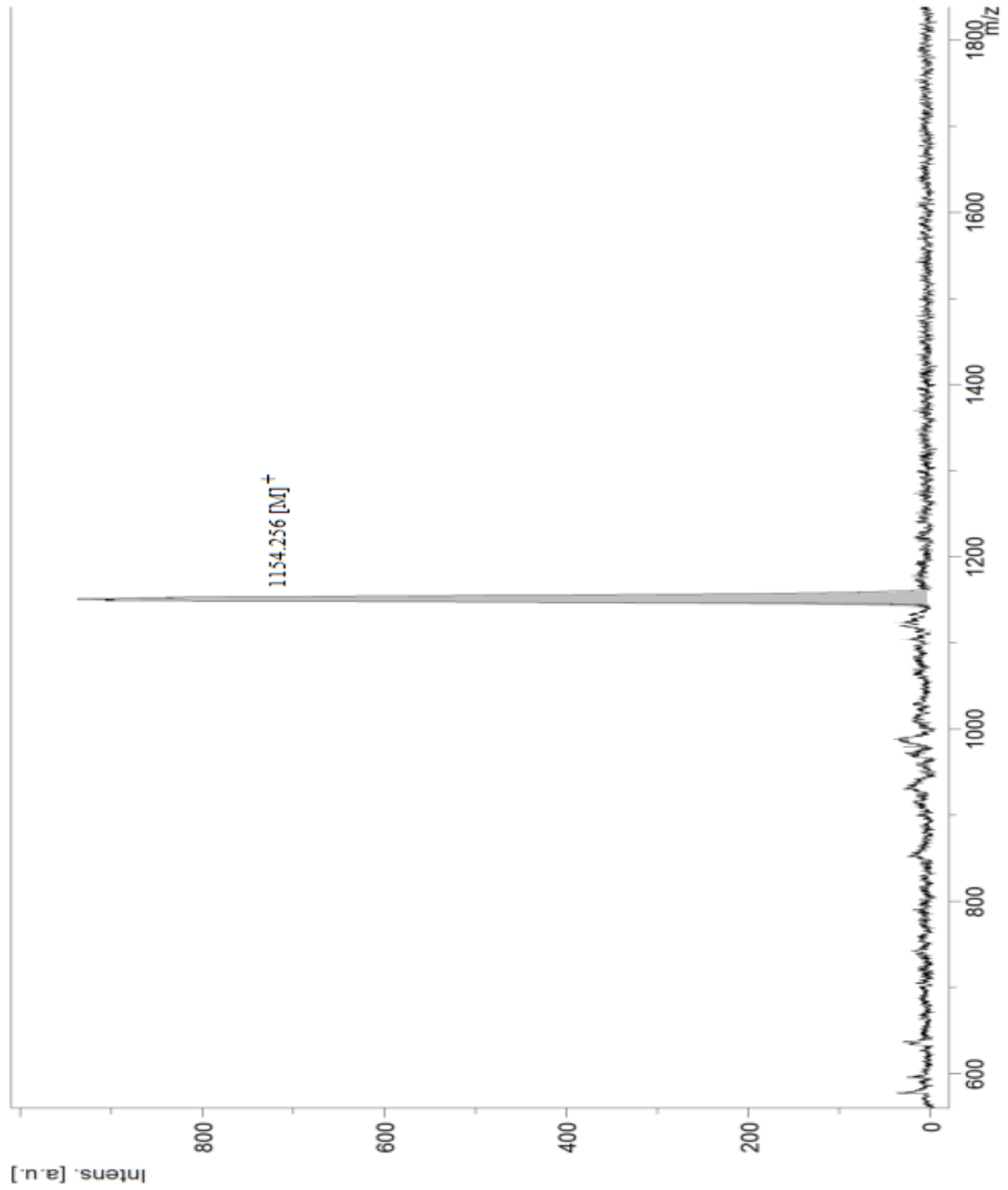
EK A.9. 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (**1**)’in d_6 -DMSO çözücüsünde alınan ^{13}C -NMR spektrumu



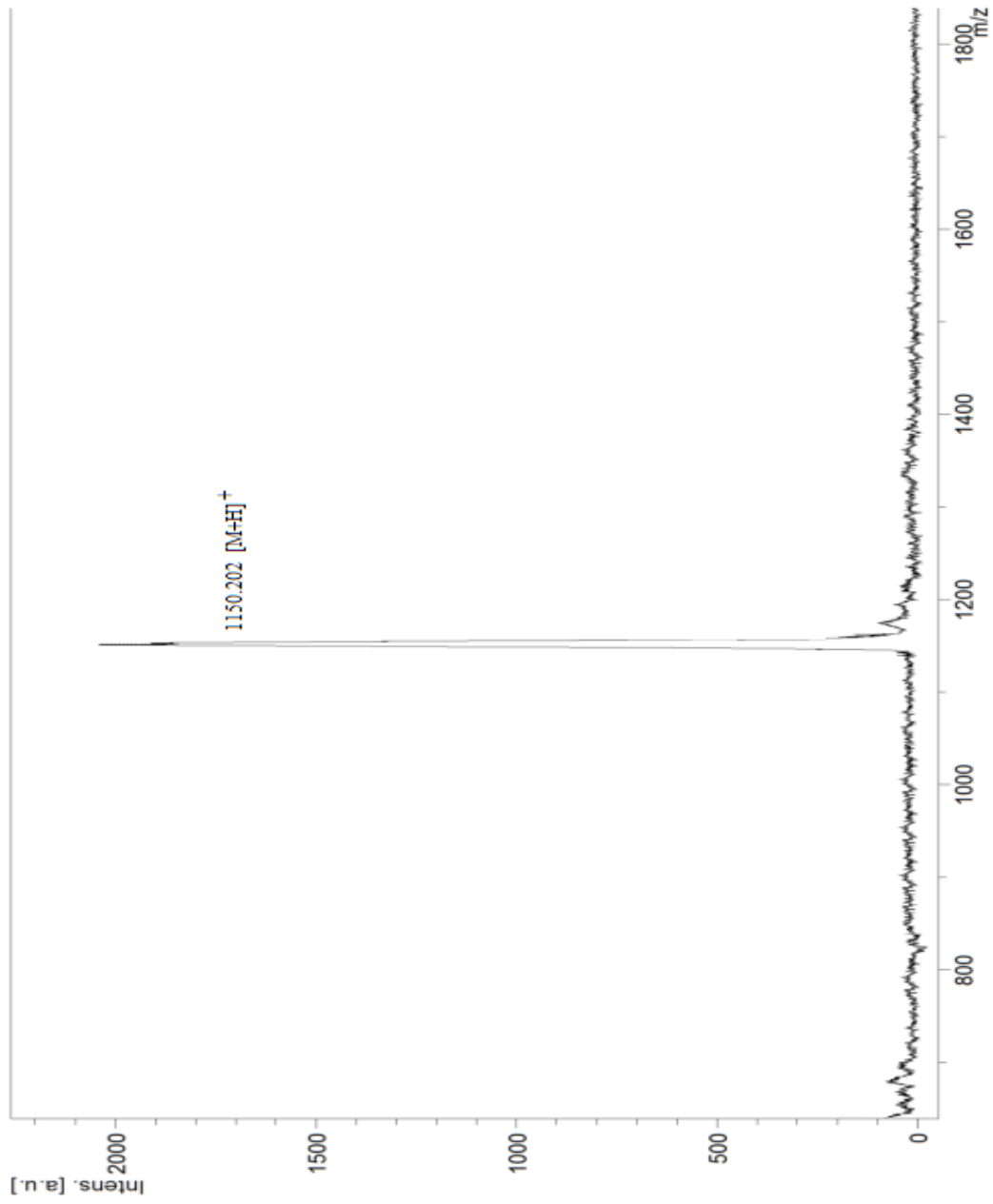
EK A.10. 3-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (**1**)'in MALDI-MS spektrumu



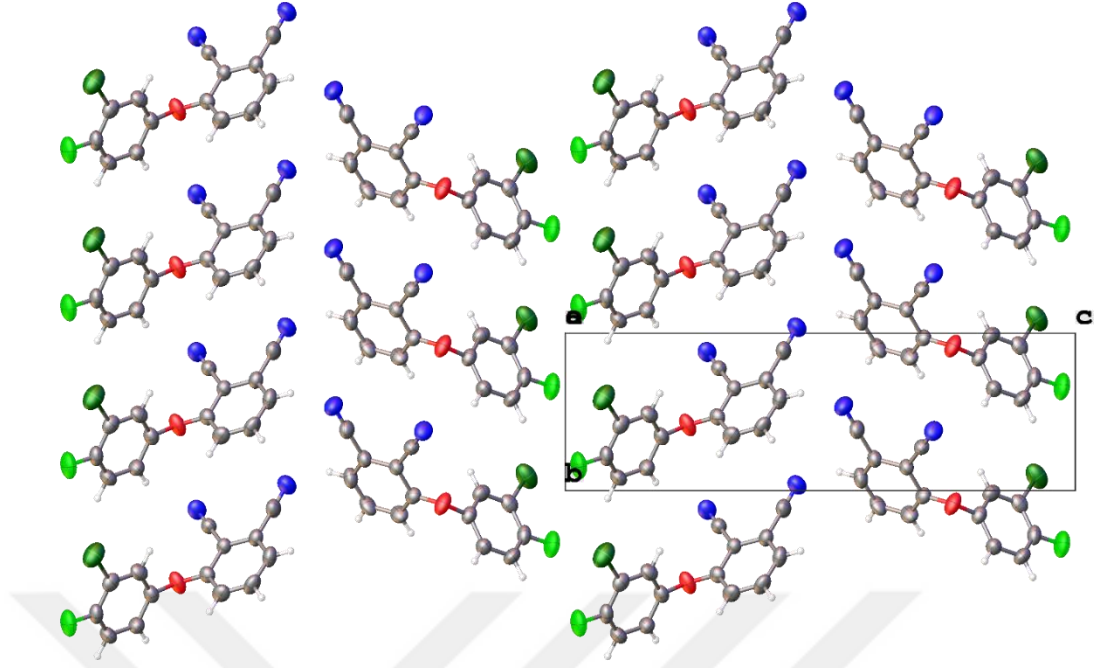
EK A.11. Ftalosiyanin (2)'nin MALDI-MS spektrum



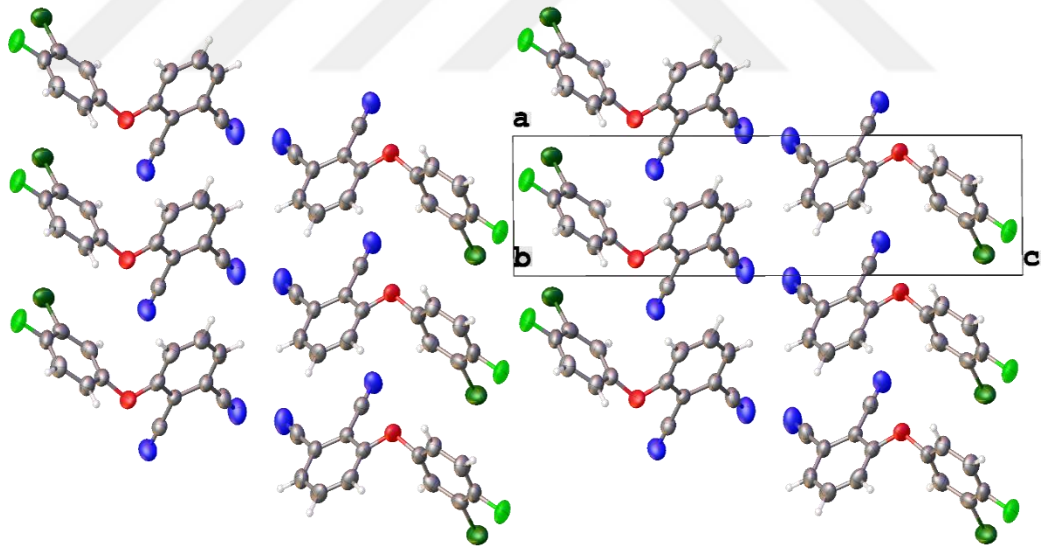
EK A.12. Ftalosiyenin (3)'nin MALDI-MS spektrumu



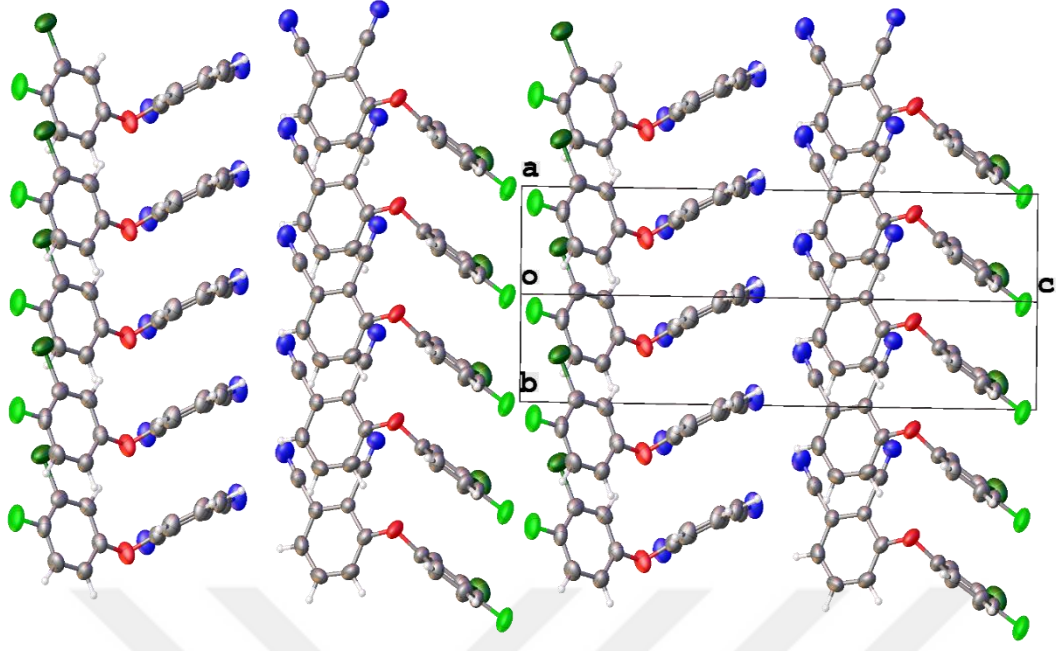
EK A.13. Ftalosiyanin (**4**)'nin MALDI-MS spektrumu



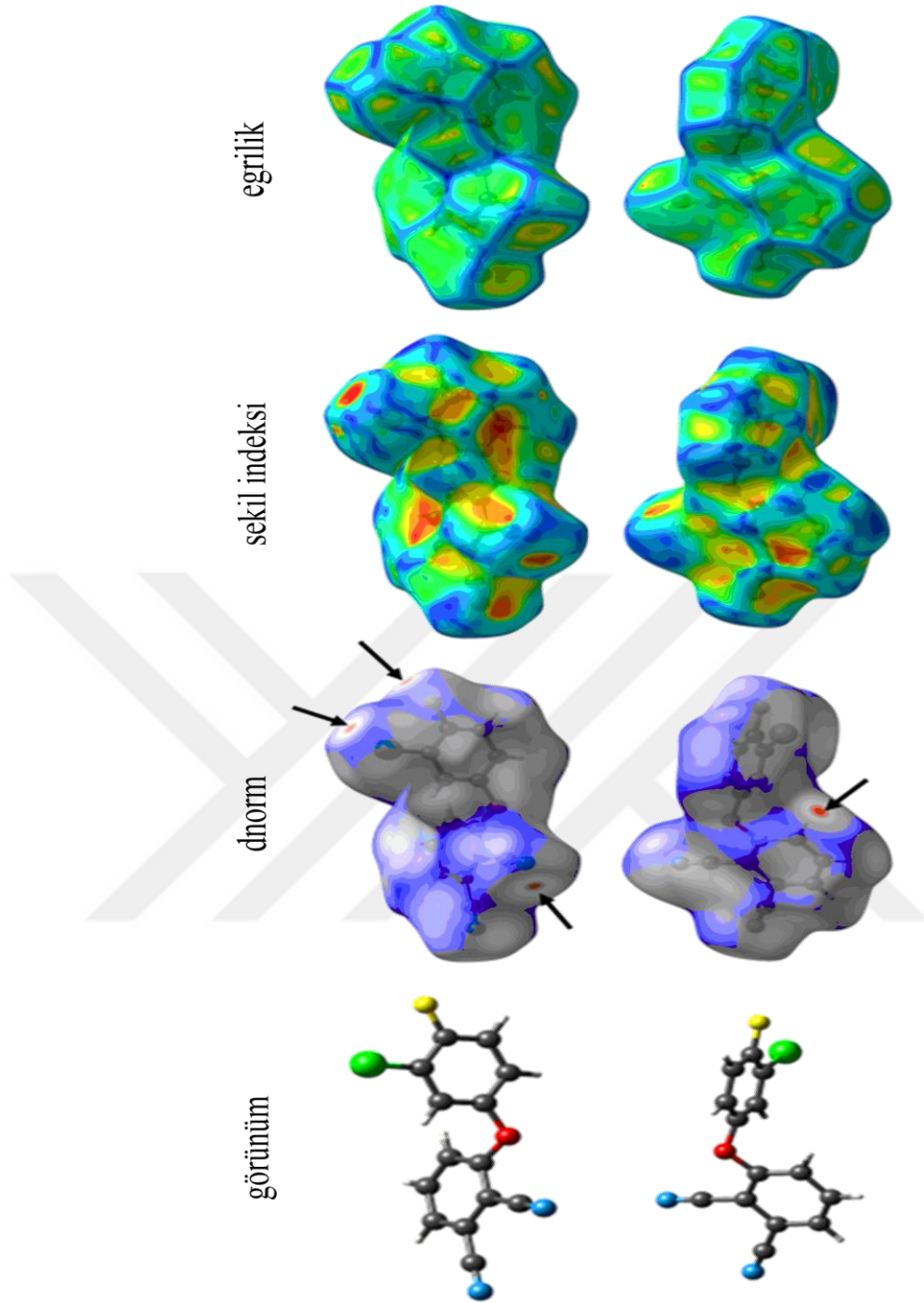
EK A.14. Moekülör düzenleme ve bileşiğin birim hücresi için (100) düzleminde bir görünüm (1)



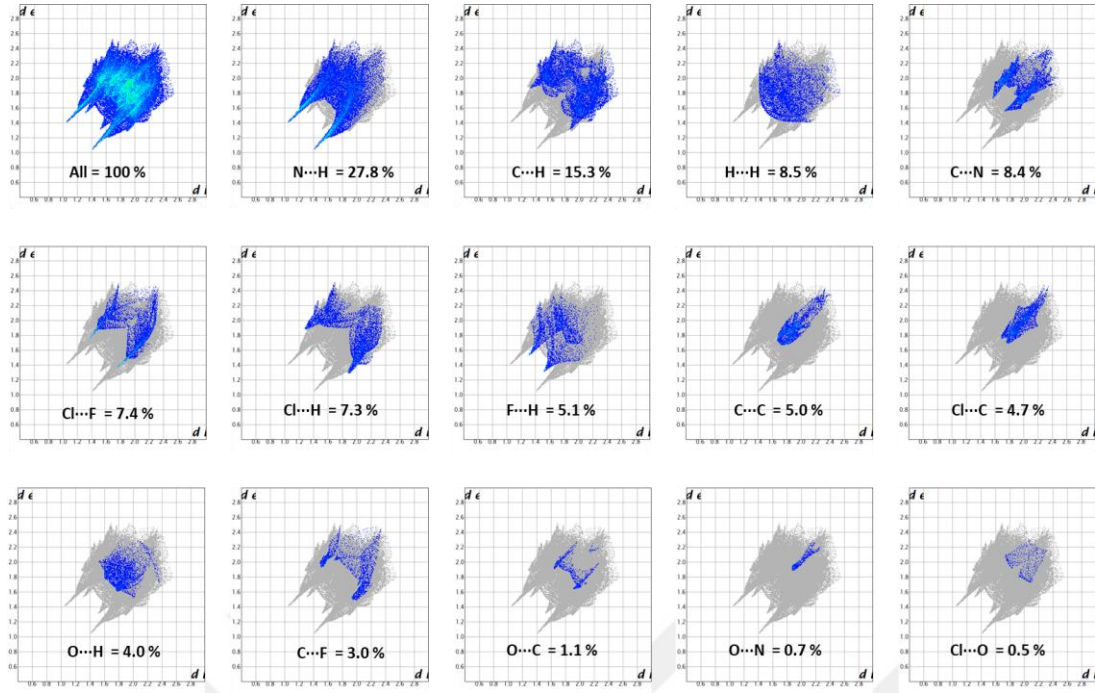
EK A.15. Birim hücre ve moleküler düzenleme için bir (010) düzlem görünümü



EK A.16. Birim hücre ve moleküler düzenleme için bir (110) düzlem görünümü



EK A.17. Hirshfeld, moleküller arası etkileşimleri (dnorm), Cg---Cg etkileşimlerini (şekil indeksi) ve nispeten düz yüzeyleri (egrilik) gösteren 3 boyutlu yüzeyler.



EK A.18. Asimetrik birim için 2D parmak izi grafiği ile gösterilmiştir. Hirshfeld yüzeyinin ana katılımcısı N—H temasıdır.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Mehmet Can KÜÇÜK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yükseklisans** : 2025, Sakarya Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2019-2021 Koçkar Makina Kimya San. Ve Tic. A.Ş. / Kalite Kontrol Sorumlusu
- 2021-2023 Koçkar Makina Kimya San. Ve Tic. A.Ş. / Ar-Ge Sorumlusu
- 2023-2024 7'nci Kolordu Komutanlığı Gıda Kontrol Müfreze Komutanlığı/ Laboratuvar Subayı
- 2024-Halen Koçkar Makina Kimya San. Ve Tic. A.Ş. / Üretim Müdürü

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

Günsel, A., Küçük, M.C., Günsel, H., Yaşa Atmaca, G., Bilgiçli A.T., Erdoğan, A., Yarasir, M.N., 3-Chloro-4-Fluorophenoxy Substituted Zinc Phthalocyanine/ Graphene Oxide Composites: Exploring of Their Sono-photochemical Properties, DOI: 10.1007/s11696-023-02892-3