

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KINOLİN SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,  
OPTİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Fuat DAHİL**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Analitik Kimya Bilim Dalı**

**EYLÜL 2023**



T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİNOLİN SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,  
OPTİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fuat DAHİL

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN

EYLÜL 2023



Fuat DAHİL tarafından hazırlanan “KİNOLİN SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, OPTİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 15.09.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Analitik Kimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

### **Tez Jürisi**

**Jüri Başkanı:**           **Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN(Danışman)** .....  
Sakarya Üniversitesi

**Jüri Üyesi:**           **Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ** .....  
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

**Jüri Üyesi:**           **Dr. Öğr. Üyesi Barış Seçkin ARSLAN** .....  
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 “Kinolin Sübstitüe Ftalosiyanınların Sentezi, Optik ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” 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.

(15/09/2023).

(imza)

Fuat DAHİL





## **TEŞEKKÜR**

Çalışmalarım esnasında benden yardımlarını, engin bilgisini ve tecrübesini esirgemeyen saygıdeğer hocam ve tez danışmanım sayın Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN'a;

Laboratuvar çalışmalarım ve tez yazım çalışmalarım boyunca her türlü yardımda bulunan ve destek veren Organik Kimya bölümünden hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Barış Seçkin ARSLAN'a;

Çalışmam boyunca optik ve elektrokimyasal olarak ölçümlerimi yaparken cihazların aydınlatılması ve verilerimin düzenlenmesinde yardımcı olan yüksek lisans öğrencisi Nagihan ÖZTÜRK'e çok teşekkür ederim.

Bana destek veren annem, babam, kardeşlerim, eşim ve dostlarıma çok teşekkür ederim.

Fuat DAHİL



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ</b> .....	v
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	vii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	ix
<b>KISALTMALAR</b> .....	xiii
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	xv
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	xvii
<b>ÖZET</b> .....	xxi
<b>SUMMARY</b> .....	xxv
<b>1. GENEL BİLGİLER</b> .....	1
1.1. Makrosiklik Bileşikler .....	1
1.2. Ftalosiyanimler .....	2
1.3. Ftalosiyanimlerin Yapısı.....	4
1.4. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması .....	8
1.5. Ftalosiyanimlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri .....	9
1.6. Ftalosiyanimlerin Sentezi .....	10
1.6.1. Metallsiz ftalosiyanimlerin sentezi .....	11
1.6.2. Metalli ftalosiyanimin sentezi .....	12
1.6.2.1. Tetrasübstitüe ftalosiyanimin sentezi .....	13
1.6.2.2. Oktasübstitüe ftalosiyanimin sentezi.....	15
1.6.2.3. Disübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi .....	17
1.6.2.4. Asimetrik sübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi .....	18
1.7. Ftalosiyanimin Başlangıç Maddeleri ve Sentez Yöntemleri .....	19
1.7.1. o-siyanobenzamid kullanılması ile sentezleme .....	19
1.7.2. Ftalonitril kullanılması ile sentezleme .....	20
1.7.3. Ftalicanhidrit kullanılması ile sentezleme .....	21
1.7.4. Ftalimid kullanılması ile sentezleme.....	23
1.7.5. 1,3-diiminoizoindolin kullanılması ile sentezleme .....	23
1.7.6. Subftalosiyanimin yöntemi.....	24
1.7.7. İstatistiksel kondenzasyon yöntemi.....	25
1.7.8. Polimerik destek yöntemi .....	25
1.7.9. Ftalosiyanimin sentezinde mikrodalga yönteminin kullanımı .....	26
1.8. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları .....	27
1.8.1. Boyar madde ve pigment olarak kullanımları .....	27
1.8.2. Kimyasal sensör yapımı .....	28
1.8.3. Fotovoltaik alet yapımı .....	28

1.8.4. Katalizör olarak kullanımları .....	28
1.8.5. Optik veri depolama .....	29
1.8.6. Nonlineer optik cihazlar .....	29
1.8.7. Elektrokromik görüntüleme .....	30
1.8.8. Yarı iletken olarak moleküler kullanımı .....	30
1.8.9. Analiz .....	31
1.8.10. Ftalosiyanın tıptaki uygulama alanları: fotodinamik terapi (PDT).....	31
1.8.11. PDT'nin fotokimyası .....	32
1.8.12. Kromatografik ayırma .....	32
1.9. Ftalosiyanın saflaştırılma uygulanan yöntemler .....	33
1.10. Hetrosiklik bileşikler içinde kinolin .....	34
1.10.1. Kinolin sentez yöntemleri .....	36
1.10.1.1. Combes kinolin sentezi .....	36
1.10.1.2. Conrad-limpac sentezi.....	36
1.10.1.3. Doebner-miller reaksiyonu.....	37
1.10.1.4. Friedlander sentezi .....	37
1.10.1.5. Skraup reaksiyonu .....	38
1.10.1.6. Camps kinolin sentezi .....	38
1.10.1.7. Niementowski kinolin sentezi .....	39
1.10.1.8. Knorr kinolin sentezi .....	39
1.10.2. Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları.....	40
1.10.3. Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları.....	41
1.10.4. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları.....	42
1.10.5. Kinolinlerin kullanım alanları .....	42
1.10.6. Kinolin türevlerinin kullanım alanları ve özellikleri.....	43
1.11. Ftalosiyaninlerde Kinolinin Yeri .....	45
<b>2. CİHAZLAR VE YÖNTEMLER.....</b>	<b>47</b>
2.1. Ultraviyole-Görünür Bölge.....	47
2.2. Ftalosiyaninlerin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	49
2.3. Ftalosiyaninlerin IR Spektrumları .....	50
2.4. Ftalosiyaninlerin Kütle Spektrumları .....	51
2.5. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri.....	52
<b>3. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>55</b>
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar .....	55
3.2. Deneysel Çalışmalar .....	55
3.2.1. N-(3,4,5-trimetoksifenil)asetamid (FD1) bileşiğinin sentezi.....	55
3.2.2. 2-kloro-5,6,7-trimetoksikinolin-3-karbaldehit (FD2) bileşiğinin sentezi .....	56
3.2.3. 6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4- karbaldehit(FD3)bileşiğinin sentezi.....	57
3.2.4. (6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4- il)metanol(FD4)Bileşiğinin Sentezi .....	57

3.2.5.4-((6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-il)metoksi)ftalonitril(FD5) bileşiminin sentezi.....	58
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>61</b>
4.1. Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu .....	61
4.1.1. <i>N</i> -(3,4,5-trimetoksifenil)asetamit (FD1) .....	61
4.1.2. 2-kloro-5,6,7-trimetoksikinolin-3-karbaldehit (FD2) .....	63
4.1.3. 6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-karbaldehit (FD3).....	64
4.1.4. (6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-il)metanol (FD4) .....	66
4.1.5. 4-((6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-il)metoksi)ftalonitril (FD5) .....	69
4.1.6. Çinkoftalosiyenin (ZnPc) .....	72
4.1.7. Manganoftalosiyenin (MnPc).....	74
4.2. Ftalosiyenin Bileşiklerinin Optik Karakterizasyonu .....	76
4.3. Ftalosiyenin Bileşiklerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu .....	80
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>85</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>87</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>95</b>



## KISALTMALAR

<b>A</b>	: Absorbans
<b>cm<sup>-1</sup></b>	: Dalga sayısı
<b>°C</b>	: Santigrad derece
<b>DMF</b>	: N,N-dimetilformamid
<b>DMSO</b>	: Dimetilsülfoksit
<b>E.N.</b>	: Erime Noktası
<b>EtOH</b>	: Etanol
<b>g</b>	: Gram
<b>H<sub>2</sub>Pc</b>	: Metalsiz Ftalosiyenin
<b>IR</b>	: Infrared Spektroskopisi
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>mmol</b>	: Milimol
<b>MPc</b>	: Metal Ftalosiyenin
<b>MS</b>	: Kütle Spektroskopisi
<b>[M]<sup>+</sup></b>	: Moleküler iyon Piki
<b>NPc</b>	: Naftaftalosiyenin
<b>Pc</b>	: Ftalosiyenin
<b>R</b>	: Alkil
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<b>UV-Vis</b>	: Ultraviyole-Görünür Bölge





## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

**Tablo 4.1.** ZnPc ve MnPc bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri. .... 84



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1.	a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanın. ....	1
Şekil 1.2.	Orto-siyanobenzamid sentezi sırasında metallsiz ftalosiyanın eldesi. ....	2
Şekil 1.3.	Ftalosiyanın bileşiğinin porfirin makrohalkası ile olan ilişkisi. ....	3
Şekil 1.4.	Ftalosiyanın merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerdir . ....	5
Şekil 1.5.	Metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşiklerinin moleküler yapıları. ....	5
Şekil 1.6.	(a) Kare düzlem, (b) kare piramit, (c) oktahedral, (d) sandviç. ....	6
Şekil 1.7.	Sandviç türü çift katlı (Pc <sub>2</sub> M) veya üç katlı (Pc <sub>3</sub> M <sub>2</sub> ) kompleksinin yapıları . ....	7
Şekil 1.8.	Subftalosiyanın ve süperftalosiyanın yapısı. ....	7
Şekil 1.9.	Ftalosiyanın numaralandırmasında kabul edilen sistemdir. ....	8
Şekil 1.10.	Ftalosiyanın halka sisteminin isimlendirilme şeması. ....	9
Şekil 1.11.	Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı. ....	9
Şekil 1.12.	$\alpha$ -MPc ve $\beta$ -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi. ....	10
Şekil 1.13.	Metallsiz ftalosiyanın sentez yöntemleri. ....	11
Şekil 1.14.	m-ftalosiyanın sentez şeması: ham maddeler ve koşullar, i. Kinolin gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücü içinde bir metal tuzu ile ısıtma, ii. üre ve bir metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir solvent içinde ısıtma, iii. metal tuzu içeren etanol içinde ısıtma. ....	12
Şekil 1.15.	4-Nitroftalonitril sentezi. ....	13
Şekil 1.16.	Tetrasübstitüe Ftalosiyanın Yapısal İzomerleri. ....	14
Şekil 1.17.	ZnPc ve MnPc bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri 3-Nitroftalonitrilin sentezi. ....	15
Şekil 1.18.	4,5-Dikloro ftalonitril sentezi . ....	16
Şekil 1.19.	on-periferel Okta-sübstitüe Ftalosiyanın Sentezi (H <sub>2</sub> Pc-onp-Cn). ....	17
Şekil 1.20.	2,16- ve 2,17-difenil ftalosiyanın sentezi. ....	18
Şekil 1.21.	İki farklı başlangıç maddesinden asimetric ftalosiyanın sentezi. ....	18
Şekil 1.22.	Ftalosiyanın sentezi için kullanılabilen başlangıç maddeleri. ....	19
Şekil 1.23.	o-Siyanobenzamid kullanılarak ftalosiyanın sentezi. ....	20
Şekil 1.24.	Ftalonitril kullanılarak ftalosiyanın sentezi. ....	20
Şekil 1.25.	4-Sübstitüe ftalik asitten ftalosiyanın sentezi. ....	21
Şekil 1.26.	Ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi. ....	22
Şekil 1.27.	Perhalosübstitüe ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi. ....	22
Şekil 1.28.	Ftalimidden ftalosiyanın sentezi. ....	23
Şekil 1.29.	1,3-Diiminoizoidolin kullanılarak ftalosiyanın sentezi. ....	23

<b>Şekil 1.30.</b>	Naftalendikarbonitril, mono veya disübstitüe türevlerinden ftalosiyanın sentezi.....	24
<b>Şekil 1.31.</b>	Subftalosiyanın yöntemi ile asimetric ftalosiyanın sentezi. ....	24
<b>Şekil 1.32.</b>	Polimerik destek yöntemiyle asimetric sübstitüe ftalosiyanın sentezi. ....	25
<b>Şekil 1.33.</b>	Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanın sentezi. ....	26
<b>Şekil 1.34.</b>	Bakır Fitalosiyanın Pigmentleri. ....	28
<b>Şekil 1.35.</b>	NLO Özellik Gösteren İndiyum Ftalosiyanın. ....	29
<b>Şekil 1.36.</b>	LnPc <sub>2</sub> molekülünün elektrokromik dönüşümleri. ....	30
<b>Şekil 1.37.</b>	Fotodinamik tedavide hastaya damardan enjeksiyon yapılıır (I); ışığa duyarlı hale getiren ilaç belli bir süre sonra tümör dokusunda birikir (II) ve ardından uygun dalga boyundaki ışık uyarıcı ilaç (III) sadece o bölgede doku yıkımına neden olur. nerede bulunuyor. (V).....	32
<b>Şekil 1.38.</b>	Işımlar. ....	32
<b>Şekil 1.39.</b>	Ftalosiyanın saflaştırması.....	34
<b>Şekil 1.40.</b>	Kinolin ve İzokinilin. ....	35
<b>Şekil 1.41.</b>	Kinin ve Papaverin.....	36
<b>Şekil 1.42.</b>	Combes kinolin sentezi. ....	36
<b>Şekil 1.43.</b>	Conrad-Limpac sentezi. ....	37
<b>Şekil 1.44.</b>	Doebner-Miller reaksiyonu. ....	37
<b>Şekil 1.45.</b>	Friedländer sentezi. ....	38
<b>Şekil 1.46.</b>	Skraup reaksiyonu. ....	39
<b>Şekil 1.47.</b>	Camps kinolin sentezi. ....	39
<b>Şekil 1.48.</b>	Niementowski kinolin sentezi. ....	39
<b>Şekil 1.49.</b>	Knorr kinolin sentezi.....	39
<b>Şekil 1.50.</b>	Kinolin Kimyası. ....	40
<b>Şekil 1.51.</b>	Kinolin'in Çift Bağ Dağılımı ve Rezonans Halleri.....	41
<b>Şekil 1.52.</b>	Kinoline yükseltgeme. ....	41
<b>Şekil 1.53.</b>	Kinolin'de görülen nadir bağ dağılımı. ....	41
<b>Şekil 1.54.</b>	Kinolin türevleri. ....	43
<b>Şekil 1.55.</b>	Ortho-alkilasyon yolu ile 4MeQ' nin oluşumu. ....	44
<b>Şekil 1.56.</b>	Kinolin yapıları. ....	45
<b>Şekil 2.1.</b>	Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların UV-vis spektrumları(Q bandı) ....	47
<b>Şekil 2.2.</b>	Ftalosiyanınların ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında B ve Q bantlarını indükleyen elektron geçiş hareketleri. ....	48
<b>Şekil 2.3.</b>	Ftalosiyanınların enerji diyagramı. ....	49
<b>Şekil 2.4.</b>	2-Karboksilftalosiyanınçinko (II) nin proton NMR spektrumu. ....	50
<b>Şekil 2.5.</b>	2-Karboksilftalosiyanın çinko (II) nin kütle spektrumu. ....	51
<b>Şekil 3.1.</b>	N-(3,4,5-trimetoksifenil)asetamid (FD1) bileşiğinin sentezi.....	55
<b>Şekil 3.2.</b>	2-kloro-5,6,7-trimetoksikinolin-3-karbaldehit (FD2) bileşiğinin sentezi. ....	56
<b>Şekil 3.3.</b>	6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-karbaldehit (FD3) bileşiğinin sentezi. ....	57
<b>Şekil 3.4.</b>	(6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-il)metanol (FD4) bileşiğinin sentezi. ....	57
<b>Şekil 3.5.</b>	4-((6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-il)metoksi)ftalonitril (FD5) bileşiğinin sentezi. ....	58
<b>Şekil 3.6.</b>	Ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi (ZnPc ve MnPc) . ....	58

Şekil 3.7.	Elde edilen bileşiklerin toplu sentezi. ....	59
Şekil 4.1.	<b>FD1</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	62
Şekil 4.2.	<b>FD1</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	62
Şekil 4.3.	<b>FD2</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	63
Şekil 4.4.	<b>FD2</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	64
Şekil 4.5.	<b>FD3</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): ....	65
Şekil 4.6.	<b>FD3</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	66
Şekil 4.7.	<b>FD4</b> bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm <sup>-1</sup> ).....	67
Şekil 4.8.	<b>FD4</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	67
Şekil 4.9.	<b>FD4</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (75 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ). ....	68
Şekil 4.10.	<b>FD4</b> bileşiğinin LC-MS spektrumu. ....	68
Şekil 4.11.	<b>FD5</b> bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm <sup>-1</sup> ).....	69
Şekil 4.12.	<b>FD5</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	70
Şekil 4.13.	<b>FD5</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (75 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ). ....	71
Şekil 4.14.	<b>FD5</b> bileşiğinin LC-MS spektrumu. ....	71
Şekil 4.15.	<b>ZnPc</b> bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.....	73
Şekil 4.16.	<b>MnPc</b> bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm <sup>-1</sup> ).....	75
Şekil 4.17.	<b>MnPc</b> bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu. ....	75
Şekil 4.18.	Farklı konsantrasyonlardaki ZnPc bileşiğinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları. ....	76
Şekil 4.19.	Farklı konsantrasyonlardaki MnPc bileşiğinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları. ....	77
Şekil 4.20.	ZnPc bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları. ....	78
Şekil 4.21.	ZnPc bileşiği için farklı çözücülerdeki Q bandı dalga sayısının refraktif indeks fonksiyonuna göre değişimi. ....	79
Şekil 4.22.	MnPc bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları. ....	79
Şekil 4.23.	MnPc bileşiği için farklı çözücülerdeki Q bandı dalga sayısının refraktif indeks fonksiyonuna göre değişimi. ....	80
Şekil.4.24.	0.1 M TBAPF <sub>6</sub> içeren DMSO çözücüsündeki ZnPc bileşiğinin camсы karbon elektrot (GCE) üzerinde 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı. ....	81
Şekil 4.25.	0.1 M TBAPF <sub>6</sub> içeren DMSO çözücüsündeki ZnPc bileşiğinin camсы karbon elektrot (GCE) üzerinde farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları. ....	81
Şekil 4.26.	0.1 M TBAPF <sub>6</sub> içeren DMSO çözücüsündeki MnPc bileşiğinin camсы karbon elektrot (GCE) üzerinde 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı. ....	83
Şekil 4.27.	0.1 M TBAPF <sub>6</sub> içeren DMSO çözücüsündeki MnPc bileşiğinin camсы karbon elektrot (GCE) üzerinde farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları. ....	83



## KİNOLİN SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, OPTİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

### ÖZET

Makrosiklik, dokuz veya daha fazla ve en az üç heteroatom içeren bir bileşik sınıfını ifade eder. Makro döngülerdeki en büyük gelişme, Pedersen'in kendisine Nobel Kimya Ödülü kazandıran eterler üzerine çalışmasıydı.

Sitokromlar ve klorofil gibi doğal bileşiklerin kompleksleri, porfirinler gibi makrosiklik kompleksler içerdikleri için ilgi çekicidir. Bu sebeple literatürde porfirinler ve ftalosiyaninler ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır.

Mavi pigment olarak ilk kez 1907'de Londra'daki Southern Metropolitan Gas Company'de çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten siyanobenzamid sentezinde bir yan ürün olarak elde edildi. 1907 yılında yeşil bir yan ürün olarak tesadüfen keşfedilen ftalosiyanın, 1934 yılında yapısının netleşmesiyle mavi-yeşil renklendirici olarak kullanılmaya başlandı. Ftalosiyaninler, endüstride diğer uygulamaların yanı sıra plastikleri, metal yüzeyleri ve tekstil ürünlerini renklendirmek için mürekkep olarak kullanılır.

Son yıllarda ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerini inceleyen araştırmacıların sayısı önemli ölçüde artmıştır. Yeni çözünür ve asimetric ftalosiyaninler, elektrokimyasal ve redoks özellikleri, elektro ve fotokatalitik reaktiviteleri ve polimerik malzemelerin sentezi için yeni yöntemlerin geliştirilmesi nedeniyle ilgi odağı olmaya devam etmektedir. Merkezi metal iyonu ve çevresel ikame ediciler iki büyük değişkendir. Merkeze çok sayıda farklı metal iyonu yerleştirme olasılığı, sonsuz sayıda ve türde süstitüentle birleştiğinde, elde edilebilecek yeni ve ilginç ürünlerin çeşitliliği için sayılamayacak kadar fazladır. Asimetric ikameli ftalosiyaninlerin uygulama alanları arasında polimer ve oligomer sentezi, Langmuir-Blodgett (LB) film yapımı ve fotodinamik kanser tedavisinde çinko ve alüminyum türevlerinin kullanımı yer alır. Bu bileşikler sıvı kristal özelliklere sahiptir. Ftalosiyanın (Pc) kelimesi Yunanca nafta (mineral yağı) ve siyanin (koyu mavi) kelimelerinden türetilmiştir. Ftalosiyaninler, yüksek oranda konjuge 18- $\pi$  elektronları olan 16 üyeli (8 nitrojen ve 8 karbon) makroskobik dönüşüm bileşikleridir. Ftalosiyaninler genellikle tetrabenzotetraazeporfirin veya dört izoindolin biriminin yoğunlaşma ürünleri olarak kabul edilir. Metal içermeyen ftalosiyaninler H<sub>2</sub>Pc olarak gösterilir, metalli ftalosiyaninler MPc olarak kısaltılır.

Birçok orto-disüstitü benzen türevi, metal içermeyen ftalosiyaninlerin üretimi için ham maddelerdir. Metal içermeyen ftalosiyaninler, ftalonitrillerin solventli veya solventsiz siklotetramerizasyonu ile oluşturulur. Pentanol veya 2-(dimetilamino)etanol gibi çözücüler kullanılır. Ürün verimlerini artırmak için kullanılan susuz amonyak NH<sub>3</sub> gibi bazik katalizörler, eriyik fazında veya çözücüde ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili reaktiflerdir. Bina 1934 yılında aydınlatıldıktan sonra ftalosiyanın bileşikleri çok ince mavi ve yeşil renkleri ile uzun yıllar pigment olarak kullanılmıştır. Ftalosiyaninler, fotokopi makinelerinde

fotoiletken elementler, kanser tedavisinde ve tıp alanındaki diğer uygulamalarda fotodinamik elementler, kükürt içeren gaz atıkların kontrolü için katalizörler, düşük sıcaklıklarda doymuş hidrokarbonların oksidasyonu gibi yeni uygulama alanlarında çeşitli özelliklere sahiptir.

1834 yılında kömür katranından kinolin, 1885 yılında ise kömür katranından izokinolin elde edildi. Sikloamin alkaloidinin pirolizi ile ayrılan madde, kinin bileşiklerine benzediği için kinolin olarak adlandırılır. Aromatik bir poli heterosiklik yapı oluşturmak için bir benzen halkası bir piridin halkasıyla kaynaştırılabilir. En önemli örnekleri, naftalene benzeyen kinolin ve izokinolindir. Kinolin, kaynama noktası 239°C olan heteroaromatik bir bileşiktir, Keskin kokulu, renksiz, higroskopik sıvı bir maddedir. İzokinolin ise, erime noktası 240 °C olan heteroaromatik katı bir bileşiktir.

Kinolin esas olarak farklı özel kimyasallar için hammadde olarak kullanılır. En önemli kullanımı, çok işlevli bir kenetleme maddesi ve pestisit öncüsü olan 8-hidrosiklokinolin için bir başlangıç malzemesi olarak kullanılmasıdır. Kinolinin 2- ve 4- metil türevleri de siyanin boyaları için ham maddelerdir. Kinolin sülfonamidler tüberküloz, kanser ve sıtmayı tedavi etmek için kullanılır. Çeşitli kumarin türevlerinin kemoterapötik ve antialerjik etkileri vardır. Kinolin esas olarak diğer ürünlerin üretiminde bir ara madde olarak kullanılır. Kinolinler ayrıca metalürjik işlemlerde, boya üretiminde, katalizörlerde ve korozyon önleyicilerde kullanılır.

Ftalosiyanimler; yapılarına, içinde çözündükleri solventlerin doğasına ve diğer etkilere bağlı olarak oligomer veya dimer karışımı olarak bulunabilirler. İki veya daha çok ftalosiyanim halkası, agregasyon adı verilen moleküller arası çekimle bir araya getirilir. Ftalosiyanim agregasyonunu etkileyen faktörler şunlardır: Solvent etkisi, konsantrasyon etkisi, faz durumu (katı, sıvı, gaz hali), merkezi iyon atom ağırlığının artması, sıcaklık, iki dişli ligand ve merkezi iyonun aksel pozisyonunun kombinasyonudur.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, bir Schorpp MPM-H1 cihazı kullanılarak belirlendi. <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR analizleri, VARIAN Infinity Plus model 300 MHz NMR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum Two cihazı ile optik UV ölçümleri Shimadzu UV 2600 cihazı ile kaydedildi. LC-MS analizi, bir Shimadzu LCMS 9030 cihazı ile ve MALDI-TOF analizi bir Shimadzu AXIMA Performance cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Alternatif voltamogram ölçümleri, bir potansiyostat/galvanostat (PARSTAT 2273, Princeton Applied Research) kullanılarak yapıldı.

Bilindiği üzere yüksek molar absorptivite katsayılarına sahip olan ve görünür bölge ile yakın infrared bölge arasında absorpsiyon gösteren ftalosiyanimler, fotodinamik terapi, fotovoltajlar, floresans sensörler, boyar maddeler ve foto-elektronik cihazlar gibi uygulamalar için ideal bileşiklerdir. Ancak bu uygulamalarda kullanılabilmesi için çözelti ya da film fazında agrega (kümeleşme) olmamaları gerekmektedir. Buradan hareketle söz konusu tez çalışmasında simetrik kinolin süstitü çinko ve mangan içeren iki yeni ftalosiyanim bileşiği (ZnPc ve MnPc) sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelendi.

Böylece güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren fotovoltaj çalışmaları uygun olup olmadıkları belirlendi. Yapılan analiz sonucunda her iki bileşiğin de LUMO'sunun TiO<sub>2</sub>'nin iletkenlik bandından daha negatif, HOMO'sunun ise I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>



redoks elektrolitinin Nernst potansiyelinden (0,4 V vs. NHE) daha pozitif olduğu tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar, her iki bileşiğin gñneř hñcresinde verimli bir şekilde elektron enjeksiyonu ve rejenerasyonu yapabileceği anlamına gelmektedir. Ftalosiyanın gibi sentetik boyalar, ticari fotovoltatik hñcrelerde kullanılan poli ya da tek kristal silisyuma gñre kolay sentez (ya da üretim) ve dñřük maliyet gibi noktalarda öne çıkmaktadır.



# SYNTHESIS AND EXAMINATION OF OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF QUINOLINE-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

## SUMMARY

Macrocyclic compounds represent a class of compounds containing nine or more and at least three heteroatoms. The most significant development in macrocycles was Pedersen's work on ethers, which earned him the Nobel Prize in Chemistry.

Complexes of natural compounds like cytochromes and chlorophyll, which include macrocyclic complexes such as porphyrins, are intriguing. As a result, there is a considerable body of literature on porphyrins and phthalocyanines.

Phthalocyanine, first discovered as a byproduct of synthesizing cyanobenzamide from phthalimide and acetic anhydride in 1907 by Braun and Tcherniac at the Southern Metropolitan Gas Company in London, became a green byproduct in 1907. It was later used as a blue-green dye after the elucidation of its structure in 1934. Phthalocyanines are used as inks to color plastics, metal surfaces, textile products, and in various industrial applications.

In recent years, the number of researchers studying the chemical properties of phthalocyanines has significantly increased. New soluble and asymmetric phthalocyanines remain a focal point due to their electrochemical and redox properties, electro and photocatalytic reactivities, and the development of new methods for synthesizing polymeric materials. The central metal ion and peripheral substituents are two major variables. The possibility of placing various metal ions at the center, combined with an infinite variety of substituents, leads to a vast diversity of potentially new and interesting products. Applications of asymmetrically substituted phthalocyanines include polymer and oligomer synthesis, Langmuir-Blodgett (LB) film fabrication, and the use of zinc and aluminum derivatives in photodynamic cancer treatment. These compounds possess liquid crystal properties. The word "phthalocyanine" (Pc) is derived from the Greek words "nafta" (mineral oil) and "siyanin" (dark blue). Phthalocyanines are 16-membered (8 nitrogen and 8 carbon) macrocyclic transition compounds with highly conjugated 18- $\pi$  electrons. Phthalocyanines are generally considered as condensation products of tetrabenzotetraazeporphyrin or four isoindolin units. Non-metal phthalocyanines are denoted as H<sub>2</sub>Pc, while metal-containing phthalocyanines are abbreviated as MPc.

Many ortho-disubstituted benzene derivatives serve as raw materials for the production of non-metal phthalocyanines. Non-metal phthalocyanines are created through the solvent or solventless cyclotetramerization of phthalonitriles. Solvents like pentanol or 2-(dimethylamino)ethanol are used. Basic catalysts like anhydrous ammonia (NH<sub>3</sub>) are effective reagents for the cyclotetramerization of phthalonitriles in molten or solvent phases. Phthalocyanine compounds have been used as pigments for many years, characterized by their very fine blue and green colors, particularly after they were first illuminated in 1934. Phthalocyanines have various properties that make them suitable for applications such as photoconductive elements in photocopiers, photodynamic elements in cancer treatment and other medical applications, catalysts for controlling sulfur-containing gas emissions, and the oxidation of saturated hydrocarbons at low temperatures.

In 1834, quinoline was obtained from coal tar, and in 1885, isoquinoline was obtained from coal tar. The substance obtained by the pyrolysis of cinchona alkaloid is called quinoline because it resembles quinine compounds. It can fuse a benzene ring with a pyridine ring to form an aromatic polycyclic structure. The most important examples are quinoline, which is a heteroaromatic compound with a boiling point of 239°C, and isoquinoline, which is a heteroaromatic solid with a melting point of 240°C. Quinoline is primarily used as a raw material for various specialty chemicals. Its most important use is as a starting material for 8-hydroxyquinoline, a multifunctional chelating agent and a precursor to pesticides. The 2- and 4-methyl derivatives of quinoline are also used as raw materials for cyanine dyes. Quinoline sulfonamides are used to treat tuberculosis, cancer, and malaria. Various coumarin derivatives have chemotherapeutic and antiallergic effects. Quinoline is mainly used as an intermediate in the production of other products. Quinolines are also used in metallurgical processes, dye production, catalysts, and corrosion inhibitors.

Phthalocyanines can exist as oligomers or dimers depending on their structures, the nature of the solvents they dissolve in, and other factors. Two or more phthalocyanine rings are brought together by intermolecular interactions called aggregation. Factors affecting phthalocyanine aggregation include solvent effects, concentration effects, phase state (solid, liquid, gas), an increase in the atomic weight of the central ion, temperature, bidentate ligands, and the combination of the axial position of the central ion.

The melting points of the synthesized compounds were determined using a Schorpp MPM-H1 device. <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR analyses were performed using a VARIAN Infinity Plus model 300 MHz NMR device. FT-IR spectra were recorded with a Perkin Elmer Spectrum Two device, and optical UV measurements were conducted with a Shimadzu UV 2600 device. LC-MS analysis was carried out with a Shimadzu LCMS 9030 device, and MALDI-TOF analysis with a Shimadzu AXIMA Performance device. Alternative voltammetry measurements were performed using a potentiostat/galvanostat (PARSTAT 2273, Princeton Applied Research).

Intensive research continues. Phthalocyanines and their metal owners own commercial enterprises as dyes. Phthalocyanines show intense colors and high chemical and thermal stability. The high stability of metallic phthalocyanines makes them suitable for sensorial applications, dyes, catalysis, etc. It provides opportunities for applications in various fields such as Metal complexes of phthalocyanines and porphyrins are used in photodynamic cancer therapy, semiconductor therapy, liquid crystals, and Langmuir-Blodgett films. The potential use of photodynamic cancer therapy (PDT) has been gaining ground recently due to its use in treating certain cancers. In PDT, it is activated using photosynthetic agents for light duration at specific wavelengths with selective elasticities. Metalophthalocyanines, as photosynthetic agents with strong absorption appearing in the region, were used as harvested stabilizers for photodynamic therapy (PDT). Their biggest disadvantage is that phthalocyanines are generally insoluble in organic solvents.

However, this creates some difficulties in many applications such as PDT. It has been observed that this difficulty increases its solubility in aqueous media by enabling the formation of quaternary ammonium salts with ammonium, methyl iodide and sulfo groups [80]. Cloxiquinol (5-chloro-8-quinolinol, chloroxyquinoline, kloxiquinin, dermofongin A) and quinolinol derivatives (cliquinol, 5-chloro-7-iodo-8-quinolinol, quinoform quinn ambiicide, vioform) are anti-disinfectant formulations and potent for dermatological diseases. It shows antioxidant properties. Both are members of a group of drugs called 8-quinolinols that inhibit DNA replication, and both are actively used against protozoan and viral infections. Clioquinol is used for the treatment of gastrointestinal disorders, skin infections and fungi, diarrhea, eczema, some bacteria, jock itch, fungi, yeasts, protozoan parasites, and recently tuberculosis.

As known, phthalocyanines, with their high molar absorptivity coefficients and absorption in the visible and near-infrared regions, are ideal compounds for applications such as

photodynamic therapy, photovoltaics, fluorescence sensors, dyes, and photoelectronic devices. However, for these applications, it is essential that they do not aggregate in solution or film phase. Therefore, in this thesis work, two new phthalocyanine compounds (ZnPc and MnPc) with symmetric quinoline substitutions were synthesized to examine their electrochemical properties using cyclic voltammetry. This was done to determine whether they are suitable for photovoltaic studies. The analysis revealed that the LUMO levels of both compounds are more negative than the conduction band of TiO<sub>2</sub>, and their HOMO levels are more positive than the Nernst potential of the I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> redox electrolyte (0.4 V vs. NHE). These results indicate that both compounds can efficiently perform electron injection and regeneration in a solar cell. Synthetic dyes like phthalocyanines stand out in terms of ease of synthesis (or production) and cost-effectiveness when compared to poly or single crystal silicon used in commercial photovoltaic cells.



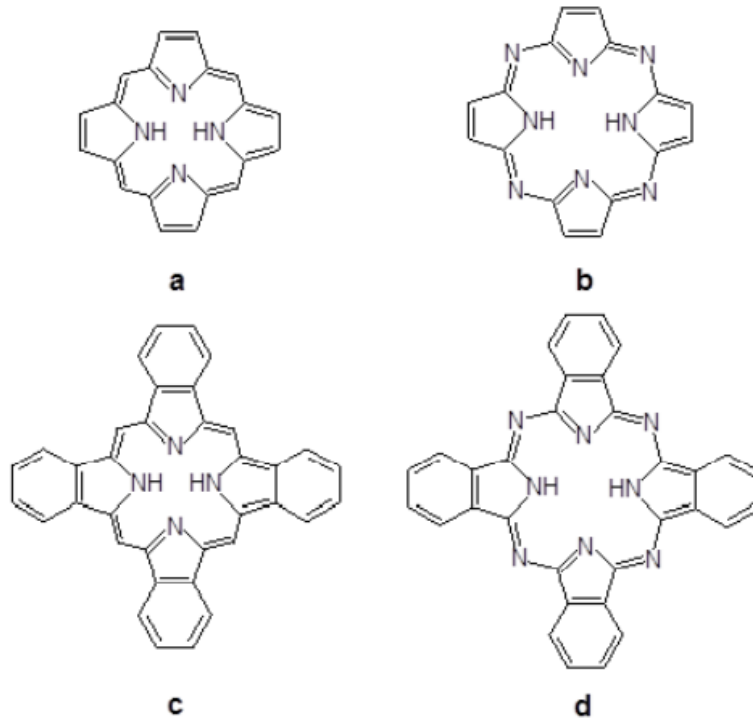
## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik, dokuz veya daha fazla ve en az üç heteroatom içeren bir bileşik sınıfını ifade eder. Makro döngülerdeki en büyük gelişme, Pedersen'in kendisine Nobel Kimya Ödülü kazandıran eterler üzerine çalışmasıydı [1].

Makro döngülerin birçok örneği vardır. Örnekler arasında kaliksarenler, ketananlar, kriptanlar, taç eterler ve tetrapirel türevleri yer alır. Makrosiklik tetrapirel türevleri, birçok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevlerini ve bunların yakın analoglarını, porfirinleri, tetrabenzoporfirinleri ve ftalosiyaninleri içerir (Şekil 1.1).

Klorofil ve sitokromlar gibi doğal bileşiklerin kompleksleri, porfirinler gibi makrosiklik kompleksler içerdiklerinden önem kazanmaktadır. Sonuç olarak, porfirinler ve ftalosiyaninler literatürde dikkatle incelenmiştir [2].

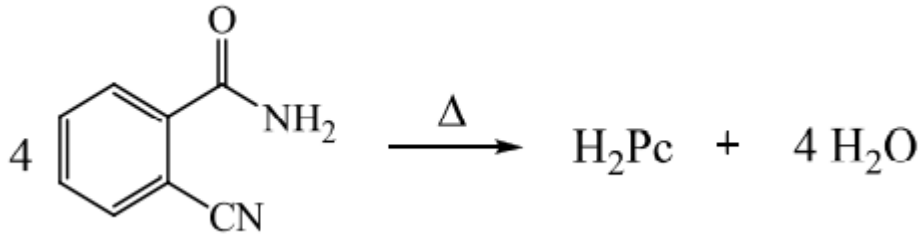


Şekil 1.1. a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin. Kaynak yok

## 1.2. Ftalosiyanimler

Londra'daki Southern Metropolitan Gas Company çalışanı Braun ve Tcherniac mavi pigmenti ilk olarak 1907'de asetik anhidrit ve ftalimidden siyanobenzamid sentezinde bir yan ürün olarak sentezledi. 1907 yılında tesadüfen yeşil bir yan ürün olarak keşfedilen ftalosiyanimler, 1934 sonlarında mavi-yeşil boyar madde olarak kullanılmış ve yapıları aydınlatılmıştır. Endüstride ftalosiyanim ağırlıklı olarak plastiklerin, mürekkeplerin, tekstil ürünlerinde ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır [3].

Diesbach ve Vonder Weid sentezledikleri ftalosiyanim bileşiğinin alkali ortama, sülfürik asite ve ışığa karşı oldukça dayanıklı olduğunu farkettiler. Ftalosiyanim yapısı ilk olarak 1933 yılında Prof. Reginald P. Linstead tarafından metal ve metal olmayan ftalosiyanim ve türevlerinden oluşan bir organik bileşik sınıfını belirtmek için kullanılmıştır. Linstead ve arkadaşları birçok metaloftalosiyanimlerin yapılarını aydınlattılar [4].



**Şekil 1.2.** Orto-siyanobenzamid sentezi sırasında metalsiz ftalosiyanim eldesi.

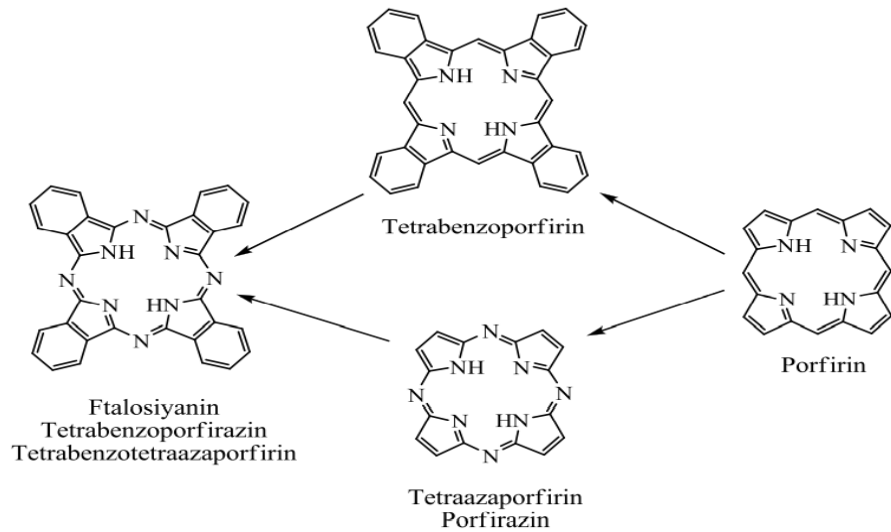
Ftalosiyanim periferik ve periferik olmayan pozisyonlarda farklı sübstitüentler eklenerek farklı özellikler elde edilir. Araştırmaların gelişmesiyle birlikte ftalosiyanim fotoiletken elementler, lazer boyalar, fotokopi makinelerinde katalizörler, fotodinamik terapide fotodetektörler, elektrokromik görüntü cihazları, bilgisayar optik okuma-yazma diskleri ve ilgili veri depolama sistemleri, fotovoltaiik hücre elemanları, sıvı kristal ve renkli ekran uygulamaları dahil olmak üzere birçok alanda uygulama olanakları vardır. Ftalosiyanimlerin polimerlerle reaksiyona girmesi nedeniyle uygulama alanları geliştirilebilir [5].

Ftalosiyanimlerin periferik konumlarını değiştiren yığın grupları, organik çözücülerdeki çözünürlüklerini artırır. Ayrıca tetra- ve okta- ikameli ftalosiyanimler



kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Özellikle tetra- ikameli ftalosiyanimler, okta- ikameli olanlara göre daha yüksek çözünürlük göstermiştir. Periferik süstitüsyon ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü artırır, spektral ve elektrokimyasal özelliklerini etkili bir şekilde değiştirir [6].

Son zamanlarda ftalosiyanimlerin kimyasal özelliklerini inceleyen laboratuvarların sayısı önemli ölçüde artmıştır. Yeni asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi, polimerlerin sentezi, elektronik yapıları, redoks özellikleri, elektro ve fotokatalitik reaktiviteleri için yeni yöntemlerin geliştirilmesi ile ilgi odağı olmaya devam etmektedir. Merkezi metal iyonu ve çevresel ikame ediciler iki ana değiştirir. Merkeze çok sayıda farklı metal iyonu yerleştirme olasılığı, sonsuz sayıda ve türde süstitüentle birleştğinde, elde edilebilecek yeni ve ilginç ürünlerin çeşitliliği için sayılamayacak kadar fazladır [7]. Asimetrik süstitüe ftalosiyanimlerin uygulamaları arasında polimer ve oligomer sentezi, Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretimi ve fotodinamik kanser tedavisinde çinko ve alüminyum türevlerinin kullanımı yer alır. Bu bileşikler sıvı kristal özelliklere sahiptir. Ftalosiyanim (Pc) sözcüğü Yunanca nafta (mineral yağı) ve siyanin (koyu mavi) kelimelerinden türetilmiştir. Ftalosiyanimler, yüksek oranda konjuge 18- $\pi$  elektronları olan 16 üyeli (8 nitrojen ve 8 karbon) makroskobik dönüşüm bileşikleridir. Ftalosiyanimler genellikle tetrabenzotetraazeporfirin veya dört izoindolin ünitesinin yoğunlaşma ürünleridir. Metal içermeyen ftalosiyanimler H<sub>2</sub>Pc olarak gösterilir ve metalli ftalosiyanimler MPc olarak kısaltılır. Ftalosiyanimler hemoglobin, klorofil-a ve B12 vitamini gibi porfirinlere benzer olsalarda, doğal olarak oluşmaları olası değildir.



**Şekil 1.3.** Ftalosiyanim bileşiminin porfirin makrohalkası ile olan ilişkisi.

Ftalosiyeninlerin güçlü oksitleyicilere ek olarak ışığa, ısıya ve kimyasallara karşı direncini inceleyen araştırmacılar bu konuyu da incelemişlerdir:

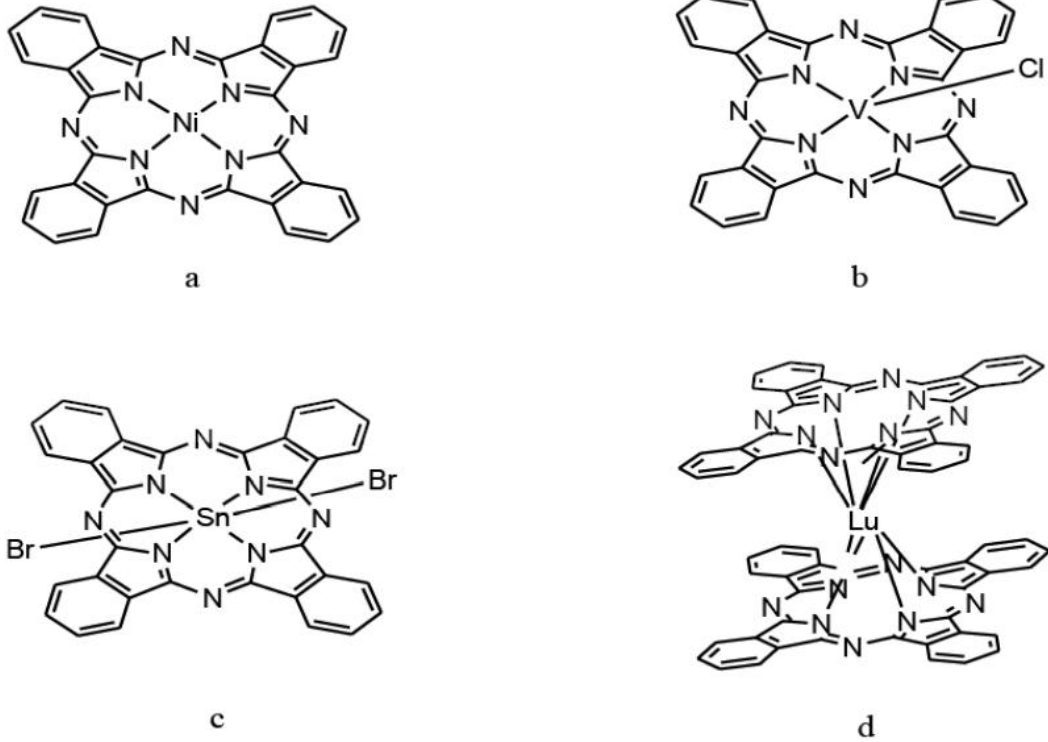
- Ftalosiyeninler kimyasal ve termik kararlılığı taşıyan maddeler.
- Ftalosiyeninler periyodik tablodaki nerdeyse tüm metallerle kompleks oluşturabilirler.
- Kuvvetli bazlar ve asitlere karşı dayanıklılık göstermektedir. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle parçalanarak makro halka bozunur.
- Metal iyonu türünün fizikokimyasal özelliklerinin üzerinde etkisi vardır.
- Ftalosiyeninleri süblimleştirmek ve kristallendirmek kolaydır. Bu şekilde saf ürünler elde edilebilir [8].

### **1.3. Ftalosiyeninlerin Yapısı**

Ftalosiyenin; dört iminoizoindolin biriminden oluşan simetrik bir makrosiklidir ve pirol halkası, komplekslerin oluşumuna doğrudan katılan ve birçok Metal iyonunu kabul edecek büyüklükte olan iki imino hidrojen atomu ve dört nitrojen atomu içerir. Bu yapı X-ışını kırınım analizi teknikleriyle doğrulandı. Bu merkezin yapısı, metal komplekslerinin oluşumu sırasında kinetik parametreleri açıklamak için büyük önem taşıyan tüm molekülün elektronik yapısını ve geometrisini belirler [9]. Elektronik yapı, N-H bağının stabilitesini ve çözücü molekül bağlanmasının taşınabilirliğini belirler. Ftalosiyenin bileşiğinin merkezindeki iki hidrojen atomu periyodik tablodaki neredeyse tüm metal iyonları ile yer değiştirdiği için birçok metal ftalosiyenin türeği elde edilebilmektedir. Şimdiye kadar 70'e yakın farklı element, merkez atom olarak kullanılmıştır [10].

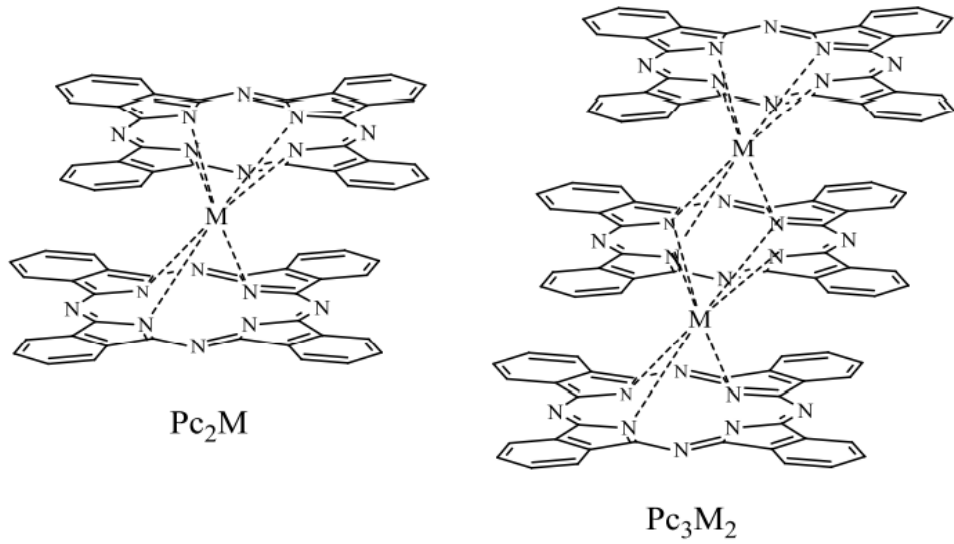


Ftalosiyanimler çoğunlukla koordinasyon sayısı dört olan kare düzlemsel komplekslerden oluşur. Ancak oktahedral veya kare piramidal yapılar elde etmek için yüksek koordinasyon sayılarını tercih eden metalleri kullanmak mümkündür [11].



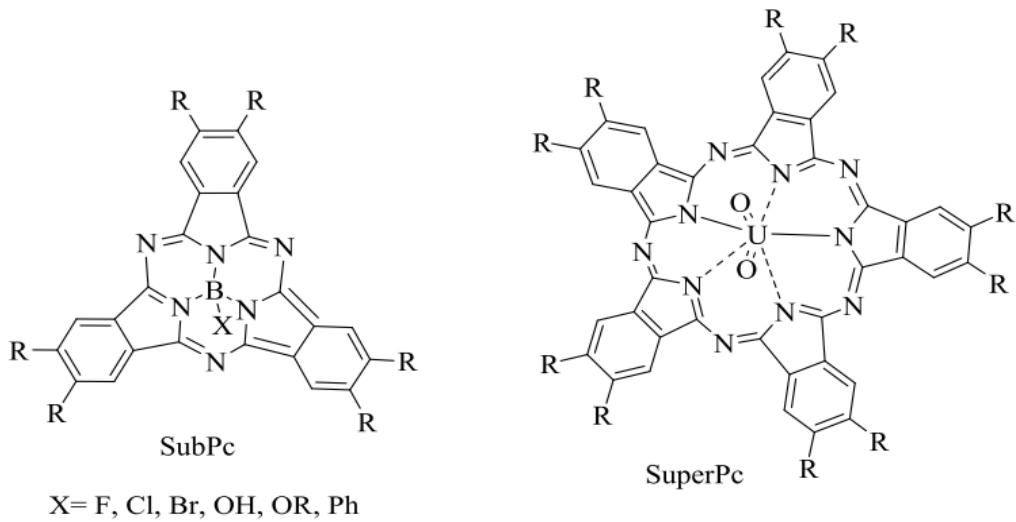
**Şekil 1.6.** (a) Kare düzlem,(b) kare piramit, (c) oktahedral, (d) sandviç.

Ftalosiyanim bileşikleri ayrıca nadir toprak elementleri ile oldukça koordineli çift katmanlı metal ftalosiyanim veya üç katmanlı metal ftalosiyanim (iki veya üçlü) kompleksleri oluşturur. Az sayıda aktinid ftalosiyanim sentezlenmiştir. Çünkü elde edilmesi zordur ve radyoaktiftirler. Bu sandviç yapıli kompozitler, organik yarı iletkenler olarak dikkat çekicidir [12].



**Şekil 1.7.** Sandviç türü çift katlı ( $Pc_2M$ ) veya üç katlı ( $Pc_3M_2$ ) kompleksinin yapıları.

Dört izoindol biriminden oluşan ftalosiyanın yanı sıra, merkezi bir bor atomu ve ona bağlı üç izoindol biriminden oluşan subftalosiyanınler (SubPc) ve merkezi bir uranyum atomu ve bağlı beş izoindol biriminden oluşan süperftalosiyanın (SuperPc) de mevcuttur. Bir ftalosiyanın türevi olarak sayılabilir. Subftalosiyanınler en düşük ftalosiyanın türdeşlerine sahiptir [13]. Subftalosiyanınler delokalize 14-elektron içerirken, süperftalosiyanınler 22 elektronlu konjuge makrosikliklerdir. Çoğu ftalosiyanın metal-azot bağ uzunluğu yaklaşık 1.85-2.05 Å iken, ultraftalosiyanınlerde uranil-azot bağ uzunluğu yaklaşık 2.5-2.6 Å'dir [14].

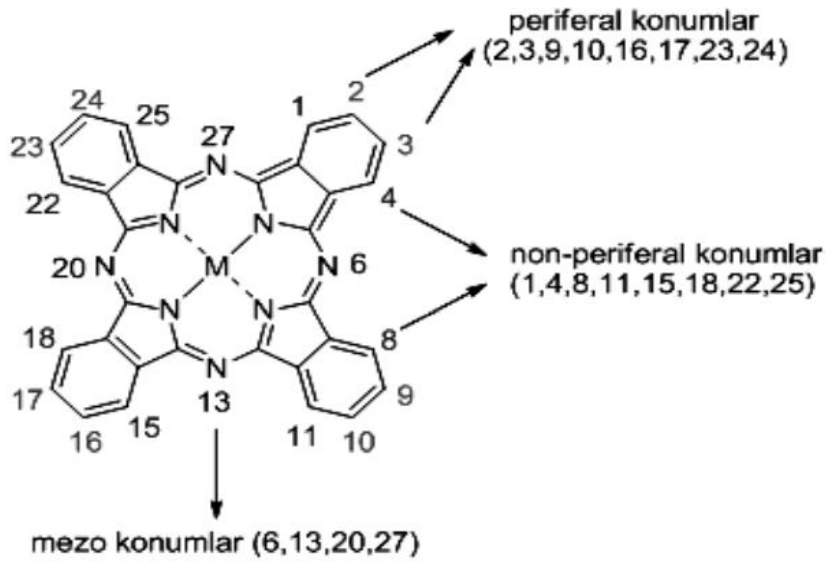


**Şekil 1.8.** Subftalosiyanın ve süperftalosiyanınlerin yapısı.

#### 1.4. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

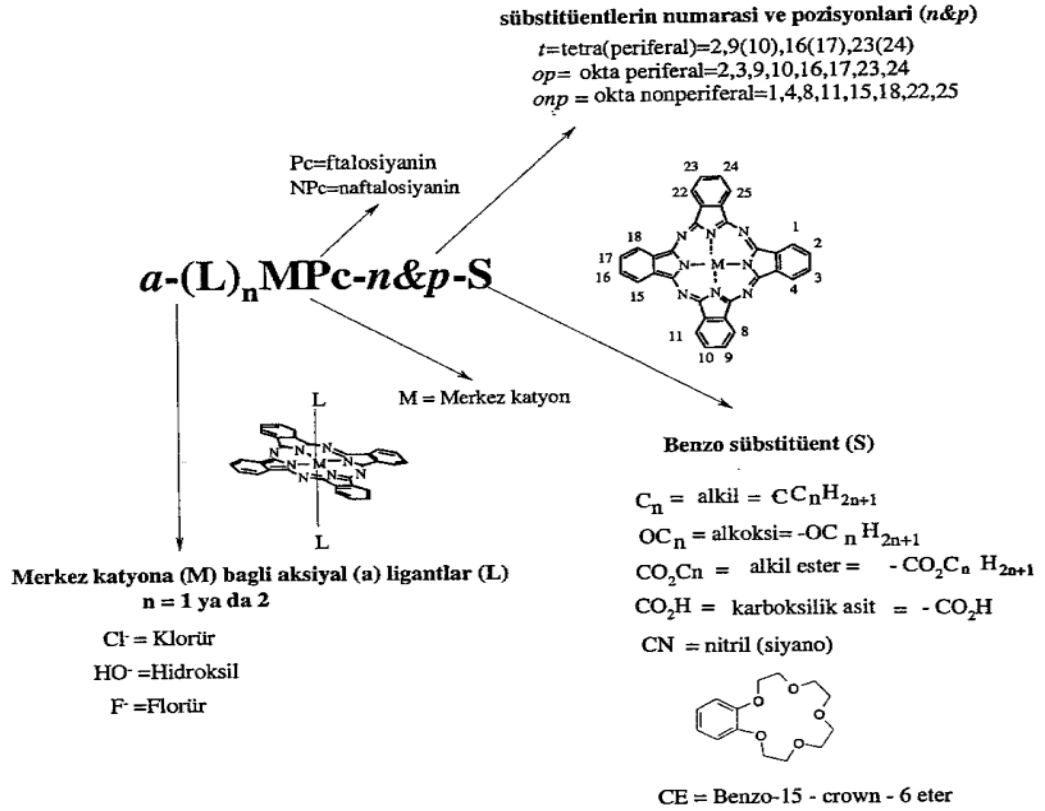
Metal içermeyen ftalosiyeninler, "serbest baz ftalosiyeninler", "dihidroftalosiyeninler" (H<sub>2</sub>Pc) veya tek başına ftalosiyeninler (Pc) olarak bilinir. Metalli ftalosiyeninlerde (MPc) bulunan katyonlar, ftalosiyeninleri kısaltmak için ondan önce kullanılır (MnPc gibi).

Ftalosiyenin halkasının farklı konumları farklı şekilde adlandırılır. Şekil 1.4, ftalosiyenin halka sisteminin kabul edilen numaralandırmasını ve çeşitli konumlarını göstermektedir [15].



Şekil 1.9. Ftalosiyenin numaralandırmasında kabul edilen sistemdir.

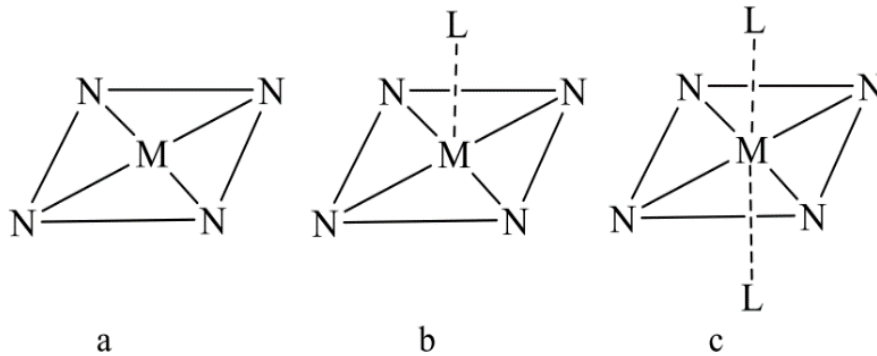
Ftalosiyenindeki benzen biriminin 16 farklı konumu vardır (1-4, 8-9, 15-18, 22-25). Benzo grubunun halkadan uzaktaki konumuna çevresel konum (p) ve buna yakın olan konuma çevresel olmayan konum (np) denir. Ayrıca izoiminoindolin birimini birbirine bağlayan köprü nitrojen mezo pozisyonu olarak adlandırılır [16].



Şekil 1.10. Ftalosiyanin halka sisteminin isimlendirilme şeması.

### 1.5. Ftalosiyaninlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

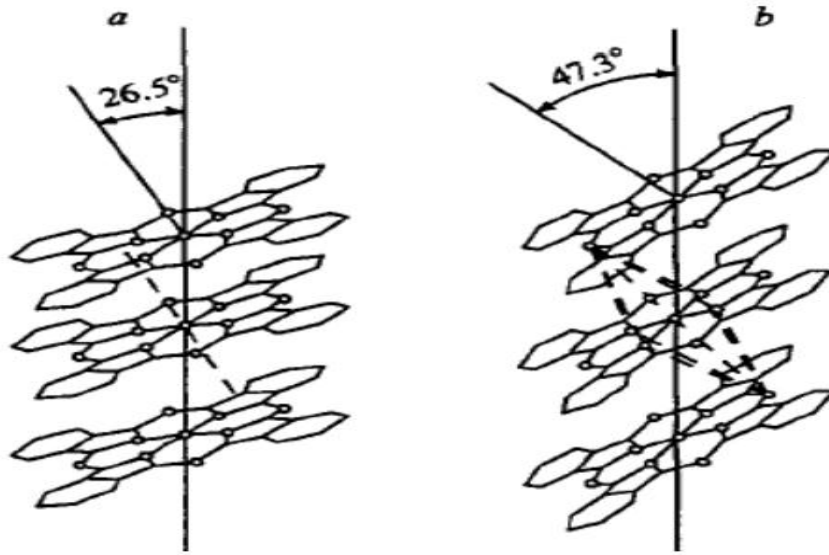
Metal ftalosiyanin bileşikleri  $D_{4h}$  simetrik kare düzlemsel yapıdadır a. Çeşitli moleküllerin metale aksiyal olarak bağlı olduğu beş koordinatlı kare piramit yapısı b. Altı koordineli bir oktahedral yapı belirir. Düzlükten sapma 0,3 Å'dir. Ftalosiyanin bileşiğinin kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dır.



Şekil 1.11. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı.

Aromatik orto-dikarboksilik asitlerden veya bu asitlerin nitril, imid ve amid türevlerinden elde edilebilir. Ftalosiyanın, dört izoindol çekirdeğinden oluşan oldukça kompakt bir yapıya sahiptir ve karboksil grubu doymamış bir aromatiğe bağlı değilse sentezlenemez. Bunun yanı sıra, karboksil veya siyano gruplarına sahip karbon atomları arasında çift bağların varlığı ftalosiyanınların sentezi için gereklidir [17]. Bu özellikleri ile ftalosiyanınlar (porfirinlerin sentetik analogları) matbaalarda, boya endüstrisinde ve tekstillerde boya ve pigment olarak kullanılmaktadır. Bakır ftalosiyanın; parlak mavi rengi, olağanüstü teknik performansı, hammaddelerin yüksek verimi, düşük üretim maliyeti avantajlarına sahiptir. Tercih edilen mavi pigmenttir.

Ftalosiyanın bileşikleri, üretimlerine bağlı olarak değişen çok sayıda kristal yapıya sahiptir. Önemli kristal yapılar  $\alpha$ -formu ve termodinamik olarak oldukça kararlı  $\beta$ -formudur.  $\beta$ -tipi metal atomu, iki bitişik molekülde nitrojen bulunan oktahedral yapıdadır. Bununla birlikte,  $\alpha$ -formu daha sıklıkla istiflenmiş ftalosiyanın molekülleri içerir [18].



Şekil 1.12.  $\alpha$ -MPc ve  $\beta$ -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.

## 1.6. Ftalosiyanınların Sentezi

Metalsiz ftalosiyanınların hazırlanmasında başlangıç materyali olarak pek çok orto-disübstitüe benzen türevi oluşur. Metal içermeyen ftalosiyanınlar, ftalonitrillerin

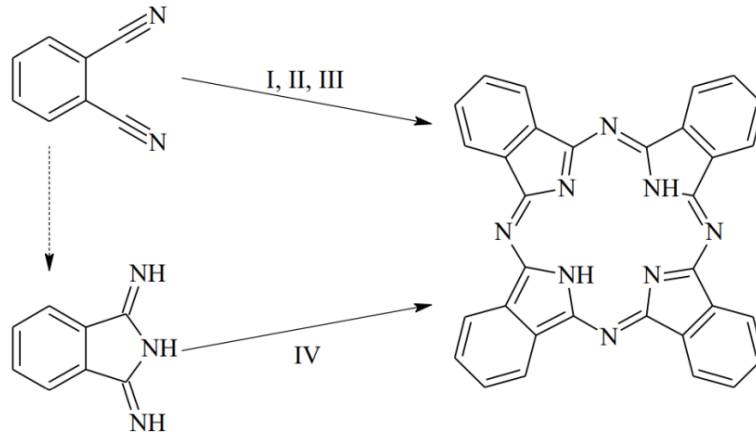


solventli veya solventsiz siklotetramerizasyonu ile oluşturulur. Pentanol ya da 2-(dimetilamino)etanol gibi solventler tercih edilir. Susuz amonyak (NH<sub>3</sub>) gibi ürün verimliliğini artırmak için kullanılan temel katalizörler, eriyik fazında veya çözücünde ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili reaktiflerdir [19].

### 1.6.1. Metalsiz ftalosiyanınların sentezi

Metal içermeyen Pc sentezlemek için alkali ve toprak alkali metaller kullanılır. Alkali ve toprak alkali bazik ftalosiyanınlar aside duyarlıdır ve kolayca asit protonları ile değiştirilir. Asitle muamele sonucunda metal iyonları ayrışır ve yerini protonlara bırakır.

Na veya Li alkoksilatlar kullanıldığında, asit veya su ile işlendikten sonra kolayca serbest bazlara dönüştürülürler.



Şekil 1.13. Metalsiz ftalosiyanınların sentez yöntemleri.

Metot I: Ftalonitril ve baz kullanan metal içermeyen ftalosiyanınlar: Metal içermeyen ftalosiyanınlar, bazik bir çözücü (N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) gibi) veya solvent (n-pentanol gibi) içinde bir baz (NH<sub>3</sub> gibi) kullanılarak hazırlanır.

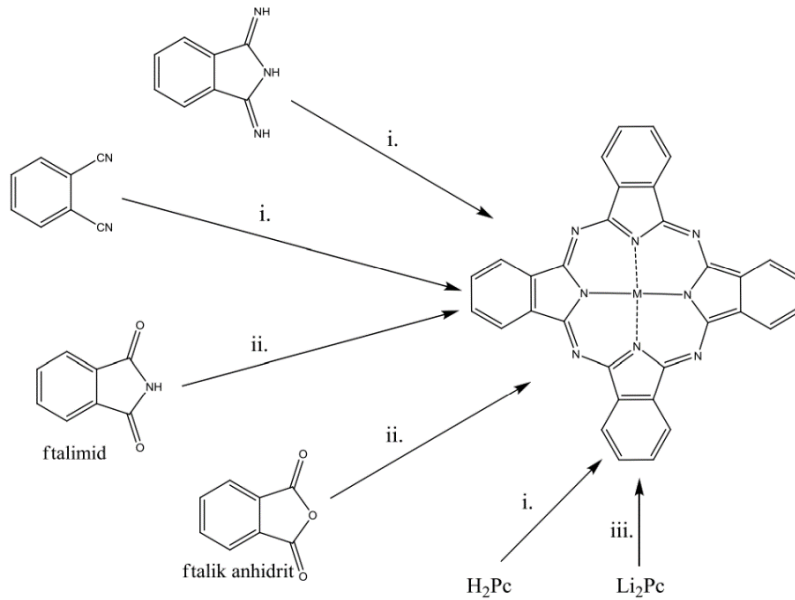
Metot II: Metal içermeyen ftalosiyanın, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ag<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sb<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup> gibi merkez atom içeren ftalosiyanınların asit ile işlenmesi sonucu halkadaki merkezi metal iyonunun uzaklaştırılmasıyla sentezlenir. Asit merkezi iyonu molekülden çıkarır. Metaloftalosiyanınlar, ftalonitrillerin Na veya Mg<sup>2+</sup> alkoksitlerin birincil alkol (pentan-1-ol) çözeltilerindeki siklotetramerizasyonu ile sentezlenir. Asit ile muamele sonucunda metal içermeyen ftalosiyanın türevlerine dönüştürülür.

Metot III: İndirgeyici ajanlar kullanılarak ftalonitrilden metal içermeyen ftalosiyanınların ekstraksiyonu: Metal içermeyen ftalosiyanınları ftalonitrilden siklotetramerizasyon yoluyla çıkarmak için iki elektron ve iki proton gerekir. Bu, ftalonitrilin eridiği sıcaklıklarda (>180 °C) 1,2,3,6-tetrahidropiridin veya hidrokinon gibi uygun bir organik indirgeme maddesi kullanılarak elde edilir.

Metot IV: Diiminoizindolinlerden metal içermeyen ftalosiyanınlar: 1,3-diiminoizindolinlerin amonyak ile DMAE solüsyonlarında ısıtılarak ftalonitrillere tetramerizasyonu sonucu elde edilir [20].

### 1.6.2. Metalli ftalosiyanın sentezi

Birçok metaloftalosiyanın, siklotetramerizasyon reaksiyonları için şablon olarak metal iyonları kullanılarak doğrudan ftalonitril veya diiminoizindolinden hazırlanır. Geçiş metalleri kullanıldığında, sülfürik asitle bile muamele edildiğinde metali uzaklaştırmak mümkün değildir. Makrosiklik etrafındaki konumlarda bulunan sübstitüentler, reaksiyon koşullarına bağlı olarak metalden metale değişir. Çinko(II) asetat veya bakır(II) asetat gibi metal tuzları ve üre, ftalikanhidrit veya ftalimid gibi nitrojen kaynakları da sentezleri için başlangıç malzemeleridir. Multimetalik ftalosiyanınlar ayrıca metal içermeyen veya lityum ftalosiyanınlar ( $\text{Li}_2\text{Pc}$ ) ve uygun metal tuzları arasındaki reaksiyonlarla da elde edilebilir [21].

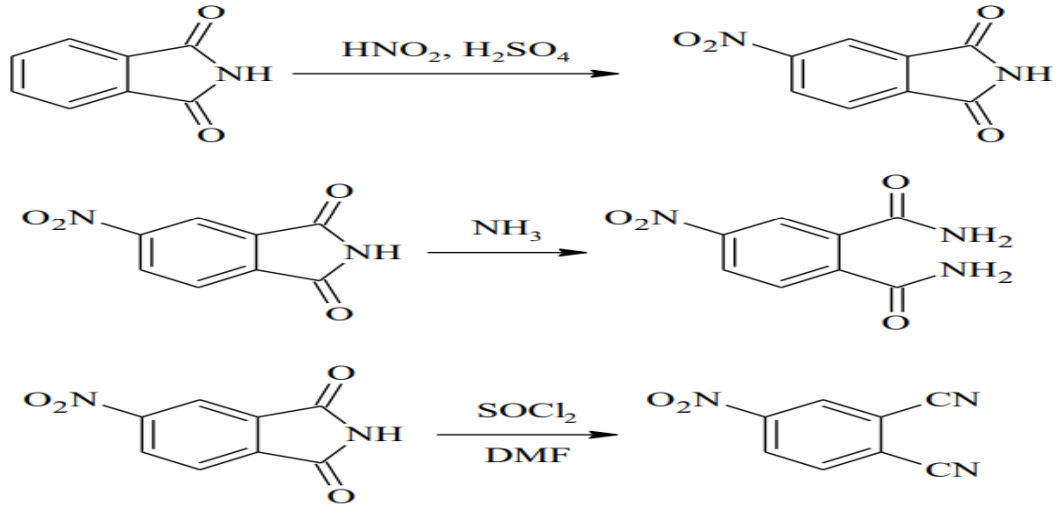


**Şekil 1.14.** M-ftalosiyanın sentez şeması: ham maddeler ve koşullar, i. Kinolin gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücü içinde bir metal tuzu ile ısıtma, ii. üre ve bir metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir solvent içinde ısıtma, iii. metal tuzu içeren etanol içinde ısıtma.

Metal içermeyen ftalosiyanimler birçok organik solventte çözünmediğinden, metalasyon için kloronaftalin ya da kinolin gibi oldukça yüksek kaynama noktasına sahip aromatik solventler tercih edilir. Li-ftalosiyanim kompleksi etanol ve asetonda çözünür olduğundan, metal iyonu yer değiştirme reaksiyonları ile metaleze ftalosiyanim ürünleri kolayca elde edilebilir.

### 1.6.2.1. Tetrasübstitüe ftalosiyanim sentezi

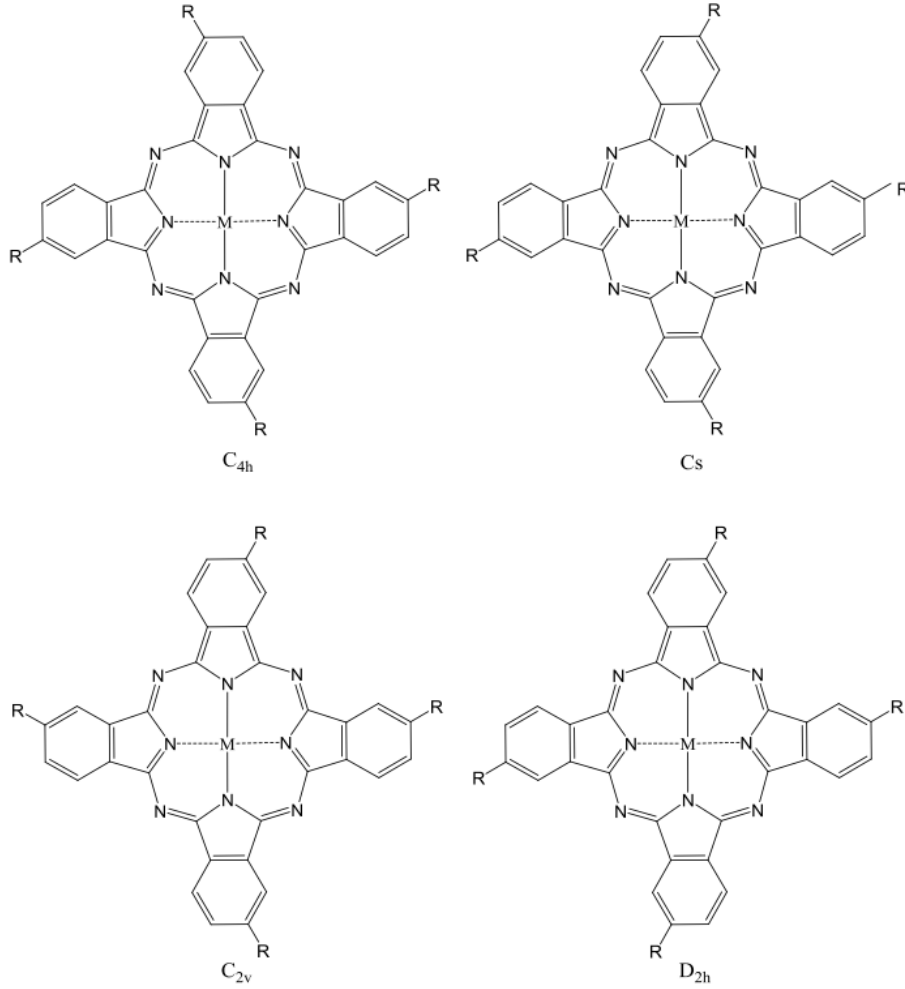
Tetrasübstitüe ftalosiyanimler, süstitüentlerin makrosiklik yapıdaki konumlarına göre periferik ve periferik olmayan tipler olarak sınıflandırılır. Ekzo-tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi için en çok tercih edilen yöntem, ftalimidlerden 4-nitroftalonitril bileşiklerinin üç aşamalı işlem sonunda sentezlenmesi ve bu bileşiğin yerine geçmek (eşlik etmek) için baz katalizli bir ortamda nükleofilik reaksiyona sokulmasıdır [22]. 4-Nitroftalonitril, DMF veya DMSO gibi oldukça polar çözücülerde çeşitli nükleofillerle tepkimeye girer. Nükleofildeki asidik proton,  $K_2CO_3$  veya  $Na_2CO_3$  gibi bir baz aracılığıyla parçalanır, bu basamakta nükleofil halkaya saldırır ve nitro grubu sodyum nitrite parçalanır [23].



Şekil 1.15. 4-Nitroftalonitril sentezi.

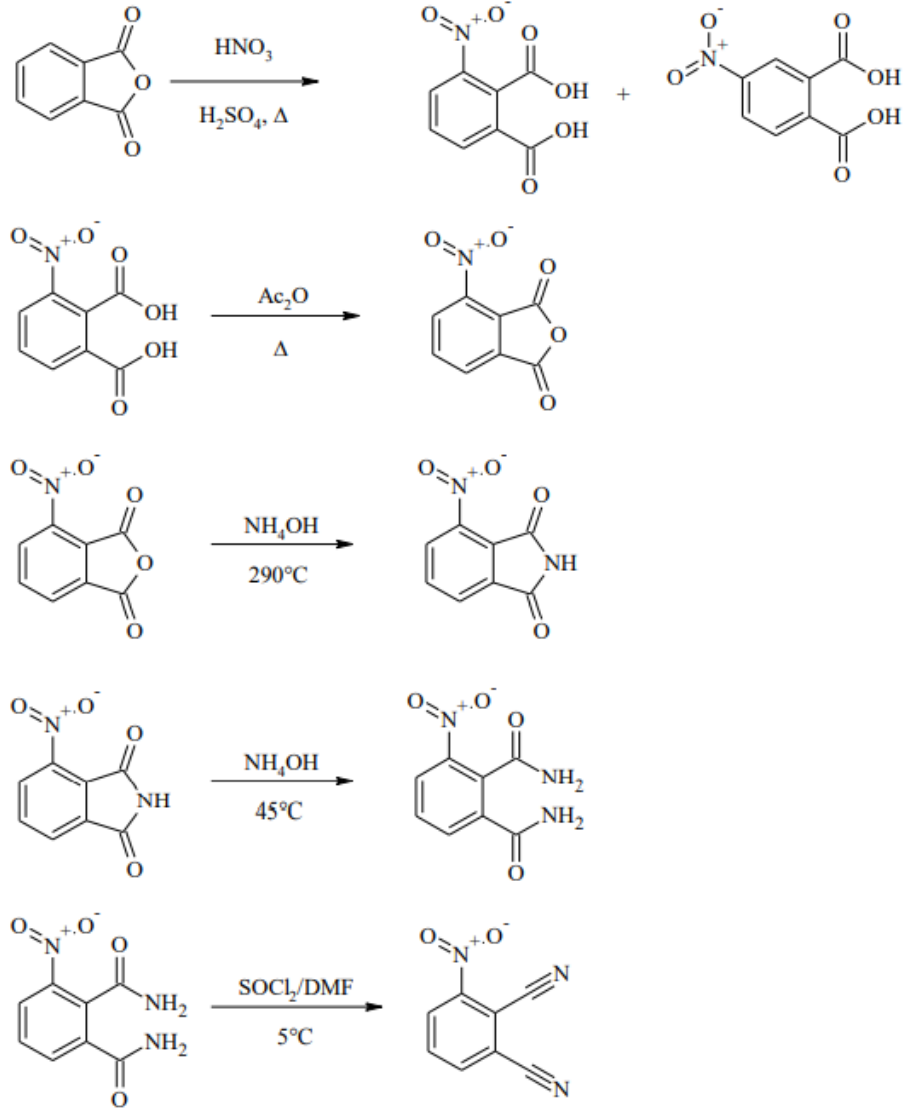
Tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin sentezinde monosübstitüe başlangıç maddeleri ile siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu  $C_s$ ,  $C_{4h}$ ,  $D_{2h}$  ve  $C_{2v}$ 'den oluşan dört simetrik izomer elde edilir ve dört izomerin karışım oranı 4:2:1:1 ölçeğindedir (Şekil 1.6.3) [24]. Bu izomerleri ayırmak için kromatografi yöntemleri kullanılabilir. Ancak çok

benzer çözünürlük ve agregasyon özelliklerinden dolayı bir izomer karışımını birbirinden ayırmak zordur. İzomer karışımının kristal düzeni, çözünürlüğü artırır. Bununla birlikte, izomerlerin varlığı, çok düzenli malzemeler veya ince film oluşumu için elverişsizdir [25].



**Şekil 1.16.** Tetrasüstitüe Ftalosiyanınin Yapısal İzomerleri.

Periferik olmayan tetra süstitüe ftalosiyanınler, periferik tetra süstitüe türevlere kıyasla nispeten yenidir ve 4-nitroftalonitril bileşikleri sıklıkla bu amaçla kullanılmaktadır (Şekil 1.16) [26].

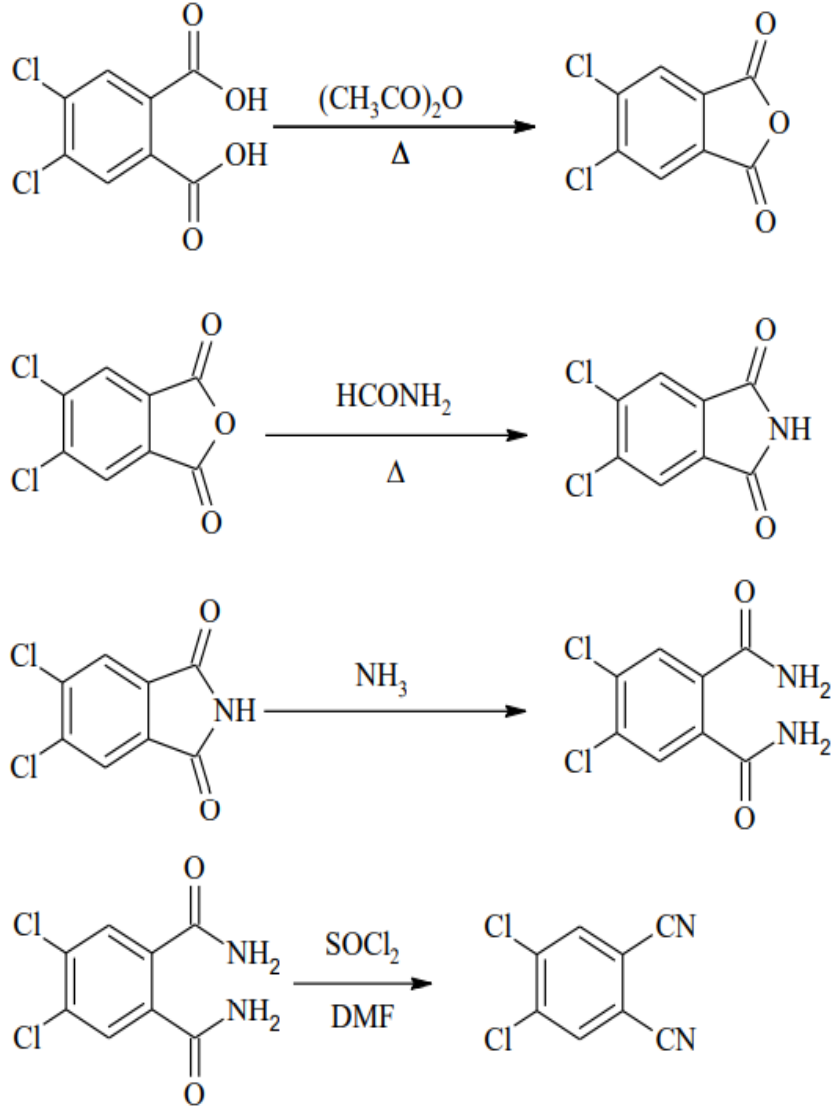


**Şekil 1.17.** ZnPc ve MnPc bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri 3-Nitroftalonitrilin sentezi.

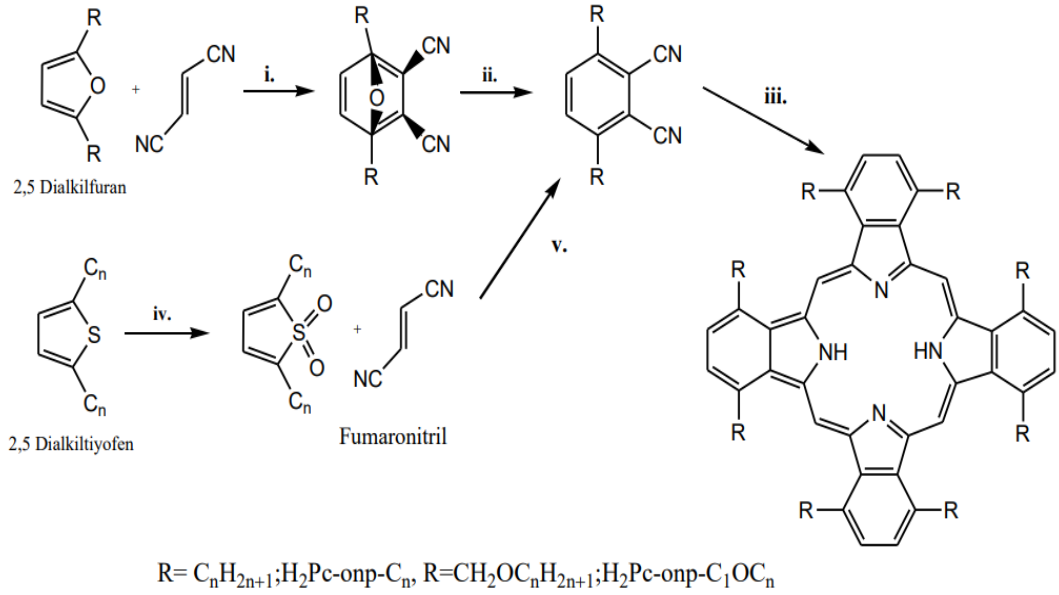
### 1.6.2.2. Oktasüstitüe ftalosiyanın sentezi

Periferik pozisyonlarda 8 süstitüent içeren ftalosiyanınler iki farklı metotla elde edilebilmektedir. Birinci yöntem, o-ksilen bileşiğinin bromlanmasıyla 4,5-dibromo-o-ksilen elde edilmesi ve N-bromosüksinimit bromobenzen ile brominasyondan sonra 1,2-bromometil-4,5-bis(bromometil)benzen sentezlenmesidir. Benzen halkasına bağlı brom grubu, ikame edilmiş bir birincil alkil grubunun uygun bir nükleofil ile işlenmesi ve ardından Rosenmund-Von Braun sentezi ile bir nitrile dönüştürülür [27].

Öte yandan, sentez verimi daha yüksek olduğu için başka bir yöntem dah çok tercih edilir. Bu yöntemde 4,5-dikloroftalonitril, 4,5-dikloroftalik asitten başlanarak dört adımda sentezlenebilir [28]. Bu bileşiğin sentezi için, iki süstitüentli ftalonitriller, 4-nitroftalonitril ile aynı koşullar altında reaksiyona sokulur.



Şekil 1.18. 4,5-Dikloro ftalonitril sentezi.

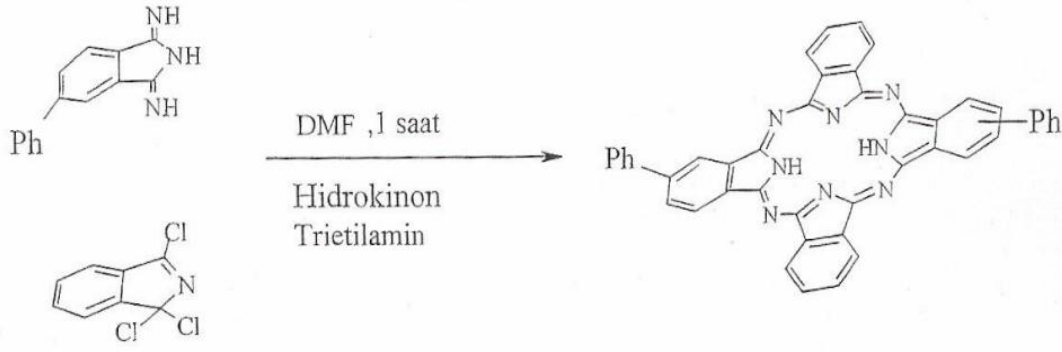


**Şekil 1.19.** Non-periferal Okta-süstitüe ftalosiyenin sentezi (**H<sub>2</sub>Pc-onp-Cn**).

Sıvı kristal özelliklere sahip periferik olmayan oktaalkil sübstitüentli ftalosiyenin (MPc-onpCn) sentezi için iki yeni yöntem geliştirilmiştir. Gerekli 3,6-dialkilftalonitriller, uygun tiyofenlerden veya 2,5-dialkilfuranlardan sentezlenebilir. Uygun dinitril türevleri, fumaronitril ve beş üyeli heterosiklik arasındaki Diels-Alder siklokatalıma reaksiyonuyla sentezlendi. Basit MPc-onp-Cns sentezi için tiyofen yolu daha verimli iken, furan yolu işlevsel olarak uygun şekilde korunan karboksilik asit veya alkol gruplarını içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Bu yol simetrik olmayan ftalosiyenin sentezi için de kullanılabilir. Furan yolu, sıvı kristal MPc-onp-COCn serilerini hazırlamak için de kullanılabilir.

### 1.6.2.3. Disüstitüe ftalosiyenin sentezi

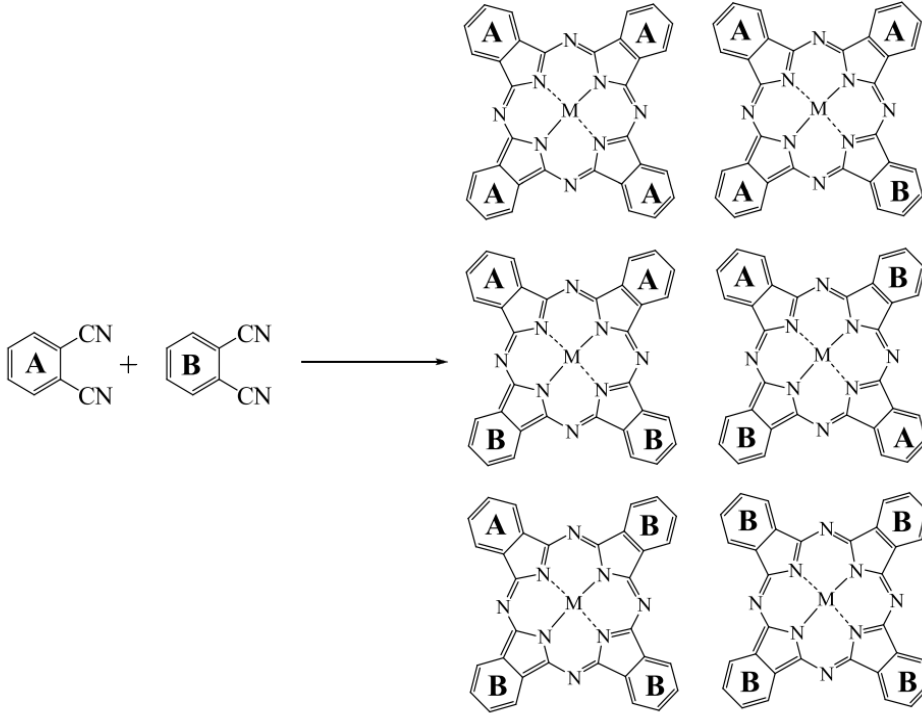
5-Fenil-1,3-diiminoizoindolin, 2,16- ve 2,17-di fenilftalosiyenin elde etmek için indirgeyici madde olarak hidrokinon kullanılarak oda sıcaklığında trietilamin gibi bazlarla reaksiyona girer, verim % 7'dir [29].



Şekil 1.20. 2,16- ve 2,17-difenil ftalosiyanın sentezi.

#### 1.6.2.4. Asimetrik süstitüe ftalosiyanın sentezi

Asimetrik ftalosiyanın sentezinde AAAA, AABB, ABBB, ABAB, AAAB ve ABBA gibi iki farklı izoindolin birimi içeren altı farklı madde karışımı oluşturmak için genellikle A ve B gibi iki farklı başlangıç maddesi hammadde olarak kullanılır. Hedef ürünün türüne göre, başlıca polimer destekli sentez yöntemi, subftalosiyanın yöntemi ve istatistiksel yoğunlaştırma yöntemi olmak üzere farklı sentez yöntemleri benimsenmiştir [30].

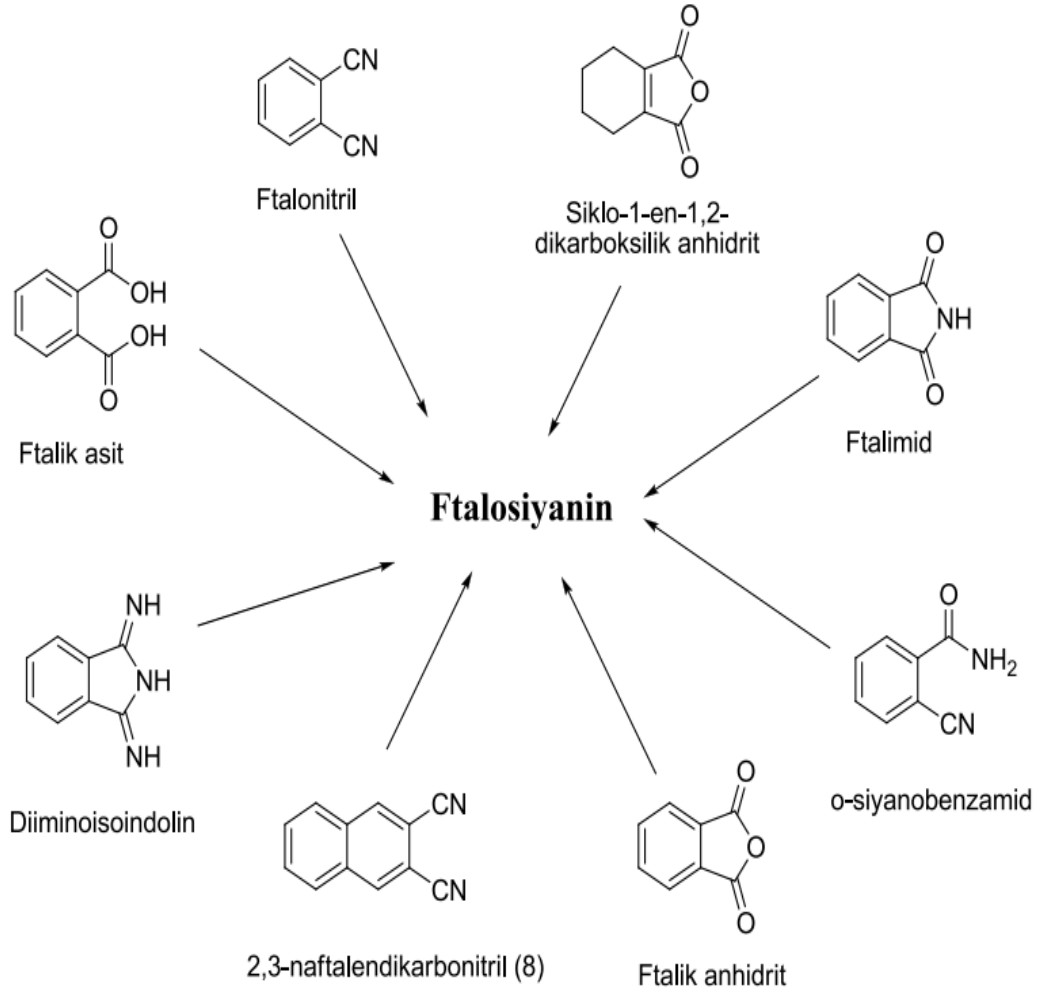


Şekil 1.21. İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyanın sentezi.



## 1.7. Ftalosiyanin Başlangıç Maddeleri ve Sentez Yöntemleri

Ftalik asit yaygın olarak kullanılır ve ftalimid, ftalosiyanin, ftalonitril, ftalik anhidrit diiminoizindolin ve o-siyanür fenilbenzamidler gibi o-dikarboksilik asit türevlerinden sentezlenebilir (Şekil 1.7). Ftalosiyaninlerin elde edilmesinde başlangıç maddelerinde orto süstitüsyon kullanılır ve bu işlevsel gruplara sahip atomlar arasında çift bağ veya kondenzasyon tepkimesi sırasında çift bağ oluşumuna izin veren bir düzenleme olmalıdır.

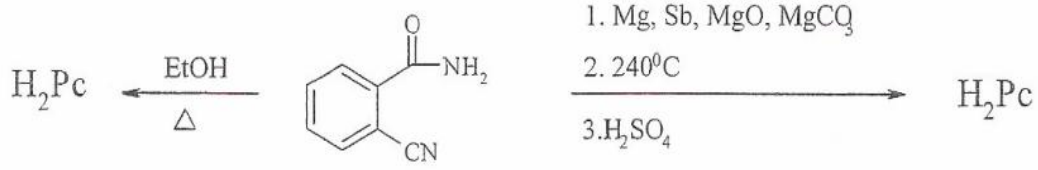


Şekil 1.22. Ftalosiyanin sentezi için kullanılabilen başlangıç maddeleri.

### 1.7.1. o-siyanobenzamid kullanılması ile sentezleme

Ftalosiyaninlerin ilk sentezi, o-siyanobenzamidlerin etanol içerisinde reaksiyonuyla düşük verimle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bileşiğin rengi mavidir. Linstead bu sonucu doğruladı ve magnezyum oksit, metal antimuan veya metal magnezyum ve magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzları 230°C'nin üzerine ısıtıldığında verimin

%40'a ulaşabileceğini ve bu metalli ftalosiyanın soğuk koşullarda konsantre sülfürik asit ile demetalizasyonda elde edilebileceğini açıkladı [31].

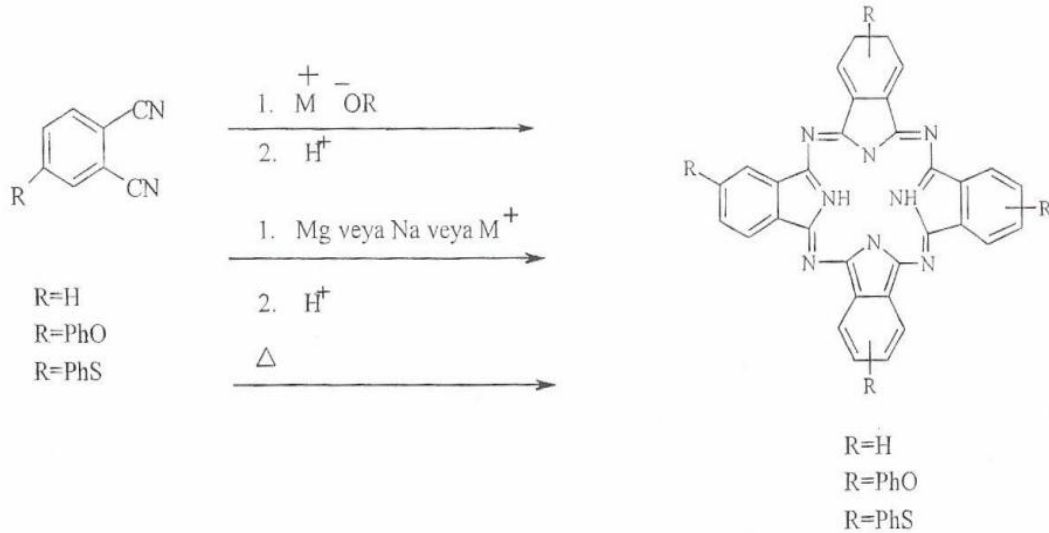


Şekil 1.23. o-siyanobenzamid kullanılarak ftalosiyanın sentezi.

### 1.7.2. Ftalonitril kullanılması ile sentezleme

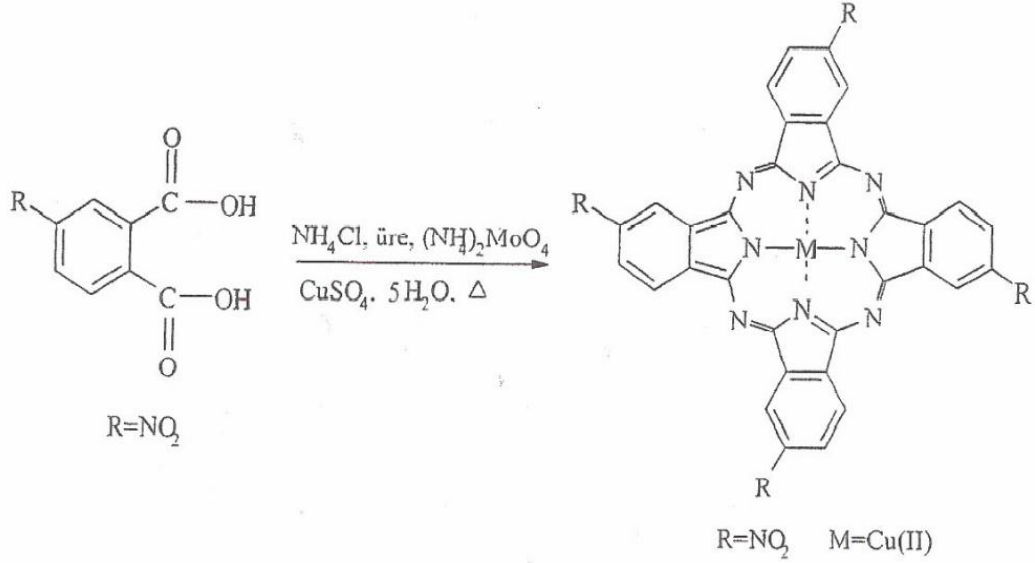
Ftalosiyanın sentezlemenin başka bir yolu, ftalonitrili disodyum pentoksit veya lityum pentoksit ile n-pentanol veya diğer alkoller içinde 135-140°C'de ısıtarak metal içermeyen ftalosiyanın haline dönüştürülebilen sodyum ftalosiyanın elde etmektir [32]. 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde ftalonitrilden amonyağın reaksiyonuyla %90 verimle metalsiz ftalosiyanın elde edilebilir.

4-tiyeniloksiftalonitril ve 4-fenoksiftalonitrilden %39 verimle 2,9,16,23-tetrafenoksiftalosiyanın sentezi, %25 verimle 2,9,16,23-tetrafenoksiftalosiyanın izomeri sentezlenebilir [33].



Şekil 1.24. Ftalonitril kullanılarak ftalosiyanın sentezi.

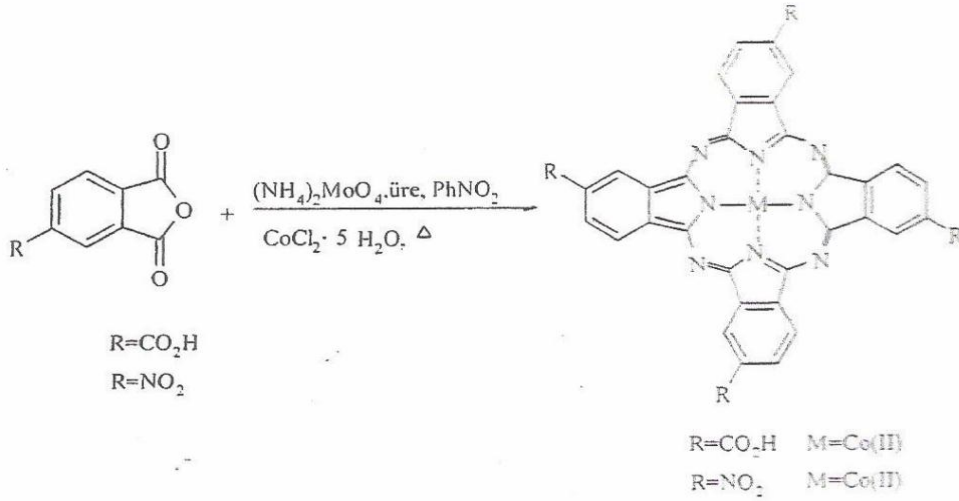
Ayrıca, standart koşullarda UV ışığı ile önceden ısıtılmış DBN veya DBU varlığında ftalonitril çözeltileri yüksek verimle sentezlenmiştir [34]. Sübstitüe edilmiş ftalosiyanimler elde etmek için hidrokinoon, tetrahidropiridin veya 4,4-dihidroksibifenil kullanılmıştır [35]. 2,9,16,23-tetranitroftalik asit bakır(II) ftalosiyaniminin sentezi, 4-nitroftalik asidin nitrobenzen içinde  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , üre, molibden ile çözülerek reaksiyon vermesiyle hazırlanır. Katalizör olarak amonyum klorür kullanılır ve  $185^\circ\text{C}$ 'de sentezlenir [36].



**Şekil 1.25.** 4-sübstitüe ftalik asitten ftalosiyanim sentezi.

### 1.7.3. Ftalikanhidrit kullanılması ile sentezleme

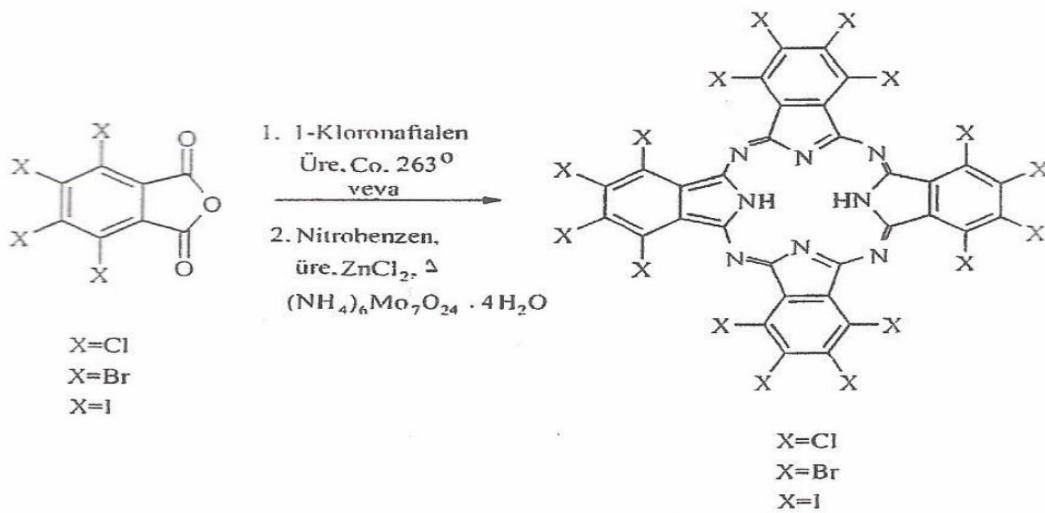
Ftalikanhidrit veya ftalimid, ftalamid ve ftalikasit gibi başlangıç bileşikleri kullanarak metali ftalosiyanim elde edilir. Trimellitik anhidrit veya 4-nitroftalikanhidrit  $170\text{--}190^\circ\text{C}$ 'de  $\text{CoCl}_2$ , üre, katalizör olarak amonyum molibdat ile nitrobenzende çözülmesi ile 2,9,16,23-tetrakarboxifthalosiyanimato kobalt(II) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyanimato kobalt(II) yüksek verim ile elde edilir [37].



**Şekil 1.26.** Ftalikanhidritten ftalosiyenin sentezi.

Halojenli ftalikanhidrit benzer reaksiyon koşulları altında %80 hegzadesilkloroftalosiyenin, hegzadesilbromoftalosiyenin ve hegzadekahalojenli ftalosiyenin verimiyle elde edilebilir.

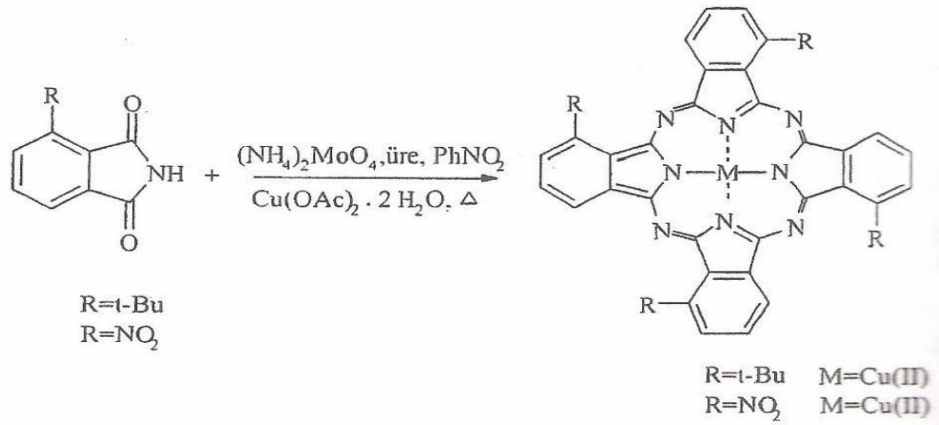
Bu koşullar altında kobalt ve çinko tuzları ile elde edilen bileşiklerde metal ilavesi gözlenmemiştir. Bu sebeple, bu metot süstitüent yönlendirmeli metal içermeyen ftalosiyenin sentez yöntemine aittir.



**Şekil 1.27.** Perhalosüstitüe ftalikanhidritten ftalosiyenin sentezi.

#### 1.7.4. Ftalimid kullanılması ile sentezleme

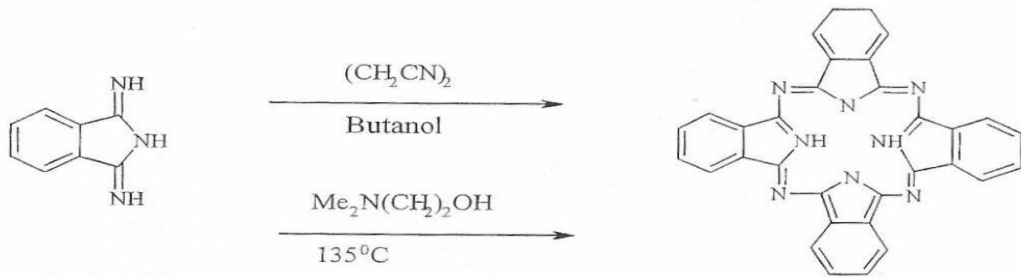
Bu yaklaşım yaygın olarak kullanılmaz. Oksijen atomu sentez aşamasında yüksek sıcaklıklarda metal-oksijen bağı oluşturma potansiyeline sahiptir. 3-tert-bütilftalimit veya 3-nitroftalimit yüksek sıcaklık metal tuzu, üre, katalizör olarak amonyum molibdat, nitrobenzen içinde çözülerek 1,8,15,22-tetra-terciyer bakır(II)butil ftalosiyanın ve bakır(II)1,8,15,22-tetranitrotiyasiyanür elde edilir [38].



Şekil 1.28. Ftalimidden ftalosiyanın sentezi.

#### 1.7.5. 1,3-diiminoizindolin kullanılması ile sentezleme

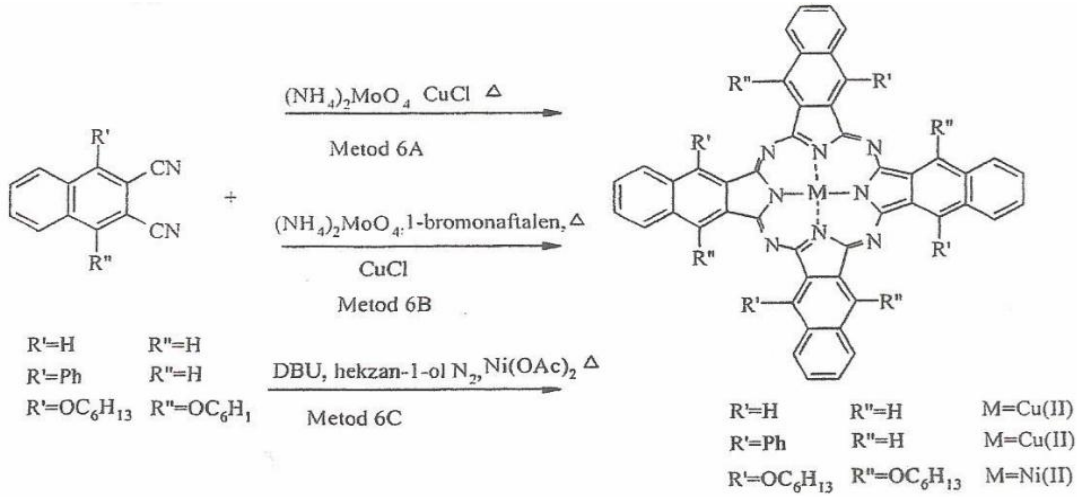
Ftalonitrilin metanol çözeltisi sodyum metoksit varlığında amonyak gazından geçirilerek 1,3-diiminoizindolin bileşiği elde edilir ve çeşitli ftalosiyanınlar de elde edilebilir [39].



Şekil 1.29. 1,3-diiminoizindolin kullanılarak ftalosiyanın sentezi.

Elvidge ve Linstead 1,3-diiminoizindolin ve NiCl<sub>2</sub>'yi sıcak formamid içinde ısıttıklarında %96 verimle metali ftalosiyanınlar elde edilmiştir [40]. 1,3-diiminoizindolin bileşikleri, %34 ve %45 verimle metal içermeyen ftalosiyanınlar elde etmek için süksinonitril veya kaynayan tetralin gibi hidrojen veren reaktiflerde

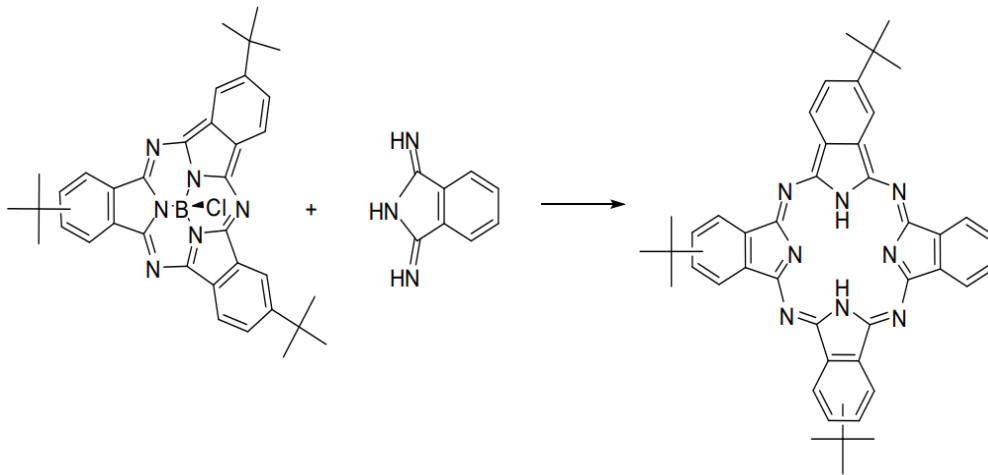
ısıtılabilir. Ayrıca iminoizindolin bileşikleri 2-N,N dimetilaminoetanol içerisinde ısıtıldığında %85 verimle metallsiz ftalosiyanimler üretmiştir. Sırasıyla naftalosiyanimler, mono-ikameli naftalosiyanimler ve di-ikameli naftalosiyanimler oluşturmak üzere siklotetramerizasyon için naftalin kullanılarak naftalonitrillerin veya bunların mono- veya di-ikameli türevlerinin sentezlenebilir [41].



**Şekil 1.30.** Naftalendikarbonitril, mono veya disüstitüe türevlerinden ftalosiyanim sentezi.

### 1.7.6. Subftalosiyanim yöntemi

Asimetrik süstitüe ftalosiyanimlerin hazırlanmasına yönelik yöntemlerden biri subftalosiyanimlerdir [42]. AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi için bir yöntemdir [43].



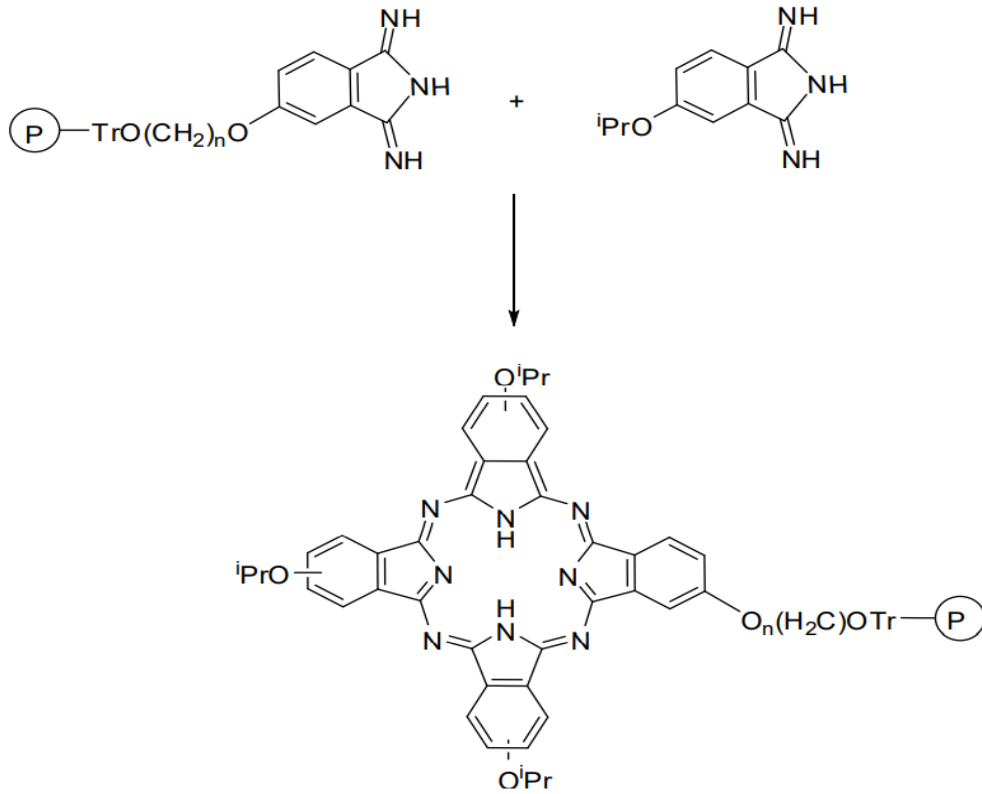
**Şekil 1.31.** Subftalosiyanim yöntemi ile asimetrik ftalosiyanim sentezi.

### 1.7.7. İstatistiksel kondenzasyon yöntemi

Esas olarak seçici olmayan bu metotta altı farklı ürün elde edilmiştir ve istenen makrosiklik, kromatografik teknikler kullanılarak izole edildi. Bu yöntemi kullanırken seçilen ürüne ulaşmak mümkün değildir, Hedeflenen ürünün verimini de artırmaya yardımcı olur. İstatistiksel yoğunlaştırma, bir farklı ve üç özdeş izoindol birimi (AAAB veya BAAA) içeren ftalosiyanınleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılır [44]. Aynı reaktiviteye sahip iki ftalonitril türevi 3:1 oranında reaksiyona sokulduğunda %33 A4, %44 A3B ve %23 oranında diğer çapraz bağlı ürünler elde edilmiştir. Genelde 3:1 molar oranlı hedef ürün %10-20 verimle sentezlenebilir [45].

### 1.7.8. Polimerik destek yöntemi

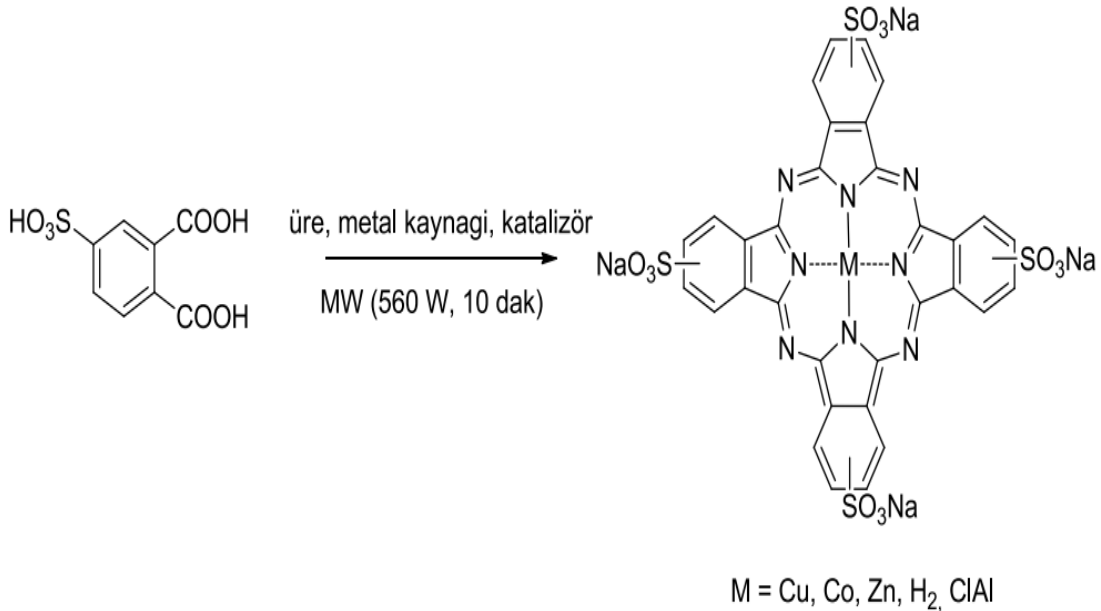
Leznoff ve Hall, AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyanınlerin sentezi için bir yöntem geliştirdi. Bu yöntemde bir diiminoizoindolin veya ftalonitril (B), çözünmeyen bir polimer ile birleştirilir ve farklı bir diiminoizoindolin (A) ile reaksiyona sokulur [46]. Daha sonra istenilen asimetrik yapı yaklaşık %20-25 verimlilikle polimer destekten uzaklaştırılır.



Şekil 1.32. Polimerik destek yöntemiyle asimetrik süstitüeftalosiyanın sentezi.

### 1.7.9. Ftalosiyenin sentezinde mikrodalga yönteminin kullanımı

Ftalosiyenin bileşiklerinin sentezlenmesi için bilinen klasik sentez yöntemlerine ek olarak, son zamanlarda yeni sentez yöntemleri geliştirmeye yönelik araştırmalar hız kazanmıştır. Daha basit, daha kısa, daha ekonomik ve daha etkili reaksiyonlar geliştirmek için sürekli yeni yöntemler araştırmaktadır. Mikrodalga (MW) enerjisi kullanılan reaksiyonlar bu yaklaşımların başında gelmektedir [47]. 1980'lerin ortalarından beri, mikrodalga enerjisi kimyasal; reaksiyonlar için daha az zaman alan ve daha verimli bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca mikrodalga enerjisi kullanılarak solventsiz ortamda reaksiyon gerçekleştirilmekte ve oluşan ürünlerin saflaştırılması daha kolay olmaktadır [48]. Bu nedenle, bu tür reaksiyonlar temiz kimya (Yeşil Kimya) olarak sınıflandırılır [49]. Aleksandra Burczyk ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada kobalt ve bakır ftalosiyaninler solventsiz ortamda 1,2-ftalonitril veya ftalikanhidrit ve üreden sentezlendi. Konvansiyonel yöntemde bakır ftalosiyanin bileşikleri 15 dakikada %20 verimle sentezlenirken, mikrodalga enerjinin kullanıldığı yöntemde bakır ftalosiyanin bileşikleri eş zamanlı olarak %88 verimle sentezlendi. Mikrodalga sentezi daha kolay saflaştırma, daha kısa reaksiyon süreleri ve daha yüksek verim nedeniyle klasik yöntemlere göre tercih edilir [50].



Şekil 1.33. Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanın sentezi.



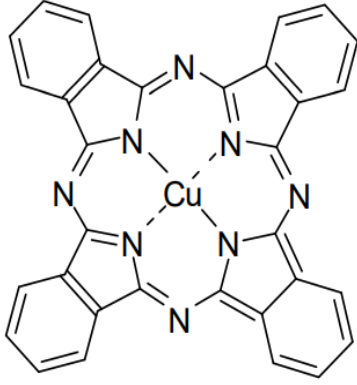
## **1.8. Ftalosiyenlerin Uygulama Alanları**

Yapının 1934 yılında aydınlatıldıktan sonra ftalosiyenin bileşikleri çok ince mavi ve yeşil renkleri ile uzun yıllar pigment olarak kullanılmıştır. Ftalosiyenler, yeni uygulama alanlarında farklı özelliklere sahip olup, fotokopi makinelerinde fotoiletken elementler, kanser tedavisi ve kükürt içeren gaz atıkların kontrolünde, tıptaki diğer uygulamaların yanı sıra, fotodinamik elementler olarak, doymuş hidrokarbonların düşük sıcaklıklarda yükseltgenmesi bileşikleri olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyenler ticari uygulamalarda üç ana nedenden dolayı tercih edilmektedir:

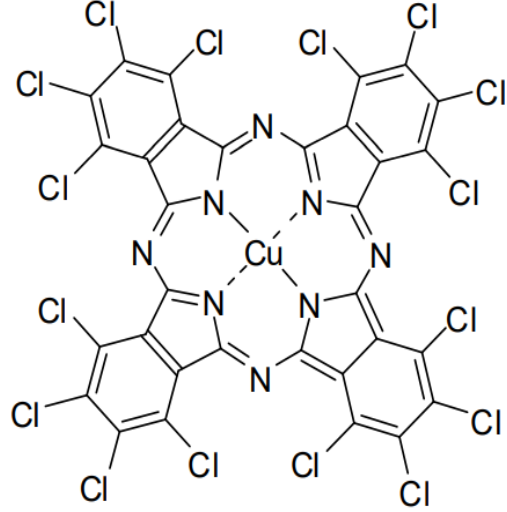
- Güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahiptir
- Oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları vardır
- Işığa karşı dayanıklıdırlar

### **1.8.1. Boyar madde ve pigment olarak kullanımları**

Mavi madde ftalosiyenin'in 1907'de iki Alman kimyager J. Tcherniac ve A. Braun tarafından ilk defa keşfedildikten sonra, 1927'de İsviçreli iki araştırmacı araştırmaları sırasında tesadüfen bakır ftalosiyenin ve bakır naftalin ftalosiyenin ile oktametilbakır ftalosiyenin bileşimini sentezlemişlerdir. Bununla birlikte, yalnızca beyaz bir ürün beklenirken reaksiyon balonunda mavi bir madde oluştuğunda, renkli maddeyi ilk keşfeden İskoçlar oldu. Bakır ftalosiyenin endüstriyel olarak ilk kez 1953 yılında Monastral Blue ticari adı altında üretilmiştir. Metal içeren ftalosiyenler maviden yeşile kadar değişen canlı ve parlak renklere sahiptir. Ftalosiyenler mükemmel mavi ve yeşil boyalar olarak tekstil ürünlerinin yanı sıra yazıcı mürekkebi, kalem mürekkebi, plastik ve metal yüzeyleri renklendirmek için kullanılmaktadır.



Phthalocyanine Blue BN



Phthalocyanine Green G

Şekil 1.34. Bakır ftalosiyenin pigmentleri.

### 1.8.2. Kimyasal sensör yapımı

Bazı ftalosiyenin türleri, sensör cihazlarında özellikle nitrojen oksitler ve solvent buharları gibi belirli gazların tespiti için tek veya çok kristalli tabakalar halinde kullanılmaktadır [51].

### 1.8.3. Fotovoltaik alet yapımı

Yüksek konsantrasyonlu camsı katı bir filmde rastgele yönlendirilmiş ftalosiyeninlerin serbest dağılım özelliklerinin incelenmesi, bu alandaki optik araştırmaların odak noktasıdır ve günümüzün alternatif enerji kaynaklarında büyük önem taşımaktadır.

### 1.8.4. Katalizör olarak kullanımları

Özellikle redoks-aktif merkezi metal iyonları içeren ftalosiyeninler, birçok önemli kimyasal reaksiyonda katalizör görevi görür. Birçok reaktant ve metalli ftalosiyenin katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen bir katalitik prosestir. Bununla birlikte, metaloftalosiyeninlerin katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizörü geri kazanımının kolaylığı nedeniyle çok faydalıdır. Ftalosiyenin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalize eder. Ftalosiyeninler uygun şekilde seçilmiş

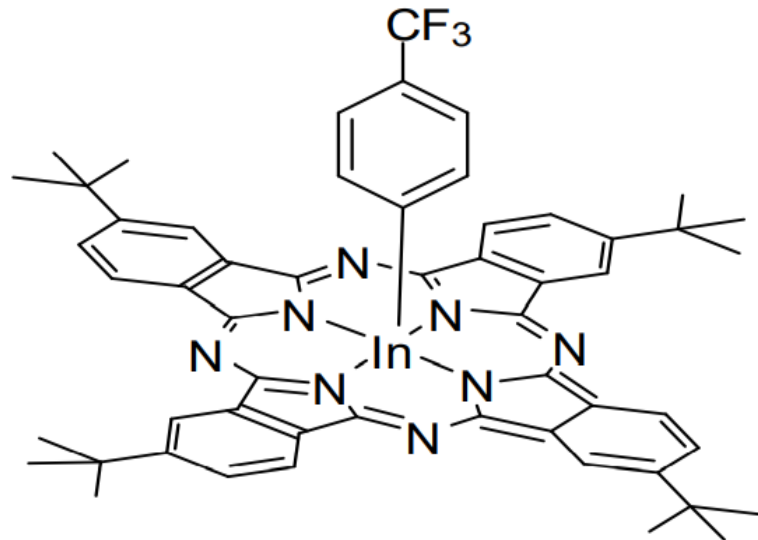
metallerle oluşturulduğunda oksijenin reaktivitesi artar. Kristalin demir veya kobalt ftalosiyeninler, ayrışma reaksiyonları için katalizörleri zehirleyebilen kokulu merkaptanları ham petrolden uzaklaştırmak için heterojen oksidasyon katalizörleri olarak kullanılır [52].

### 1.8.5. Optik veri depolama

Optik teknolojide bilginin alınması ve depolanmasıdır. Ftalosiyeninler, çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyot lazerlere uygunlukları nedeniyle bu alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [53]. İnce bir ftalosiyenin malzemesi tabakasına uygulanan spot lazer ısıtma, malzemeyi nokta nokta süblimleştirir ve ortaya çıkan delik optik olarak fark edilir ve okuma veya yazma işlemi gerçekleştirilir [54].

### 1.8.6. Nonlineer optik cihazlar

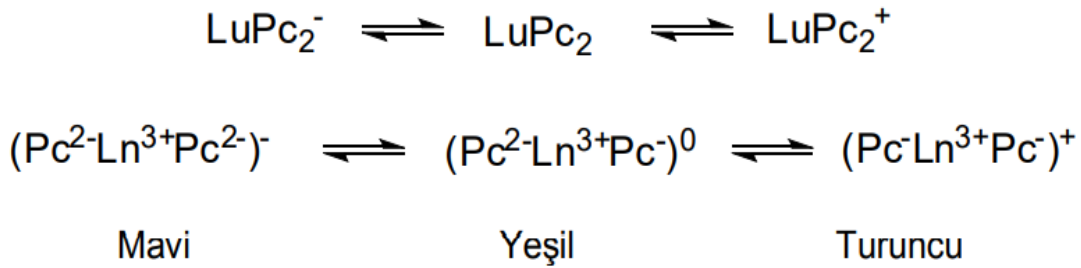
Doğrusal olmayan optik, ışığın doğrusal olmayan ortamdaki davranışını inceleyen optiğin dalıdır. Günümüzde doğrusal olmayan optik cihazların geliştirilmesinde yarı iletken kuantum yapıları cihazlar hakim olurken, ftalosiyenin içeren cihazlar da çoğalmaya başlamıştır. Ftalosiyeninler, yüksek derecede konjuge makrosikliklerden delokalize b elektronları ile yüksek derecede doğrusal olmama durumu sergilerler. Bu alanlarda kullanılan ftalosiyeninler başta telekomünikasyon olmak üzere elektronik alanında da parlamaktadır.



Şekil 1.35. NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyenin.

### 1.8.7. Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm, bir elektrik alanı uygulandığında bir malzemenin renginin değiştiği iki yönlü bir süreçtir. Deliklerden geçen ısı ve ışık miktarını kontrol etmek için elektrokromik malzemeler kullanılır ve otomotiv endüstrisinde aynalar farklı hava koşullarında otomatik olarak renk değiştirir. Elektrokromik özelliklere sahip ftalosiyaninler, akıllı malzemelerin ve teşhir panolarının üretiminde de kullanılmaktadır. Az bulunan toprak elementlerinin bisftalosiyanin türevleri yaygın olarak kullanılan elektrokromik ftalosiyanin bileşikleridir.  $\text{LnPc}_2$  genel formülü ile temsil edilen nötr yeşil bir üründen,  $\text{LnHPc}_2$  formülü ile temsil edilen mavi bir ürüne dönüştürülebilir. Biftalosiyaninlerin indirgeme ürünleri  $[\text{Pc}_2\text{-LnPc}_1^-]$  belirgin spektral, elektrokromik, manyetik ve elektrokimyasal özellikler sergiler. Bahsettiğimiz özellikler, molekülün sandviç yapısından ve iki ftalosiyanin halkasının  $\pi$ -elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır.  $\text{LnPc}_2$  molekülünün elektrokromik geçişi bu şekilde temsil edilebilir [55].



Şekil 1.36.  $\text{LnPc}_2$  molekülünün elektrokromik dönüşümleri.

### 1.8.8. Yarı iletken olarak moleküler kullanımı

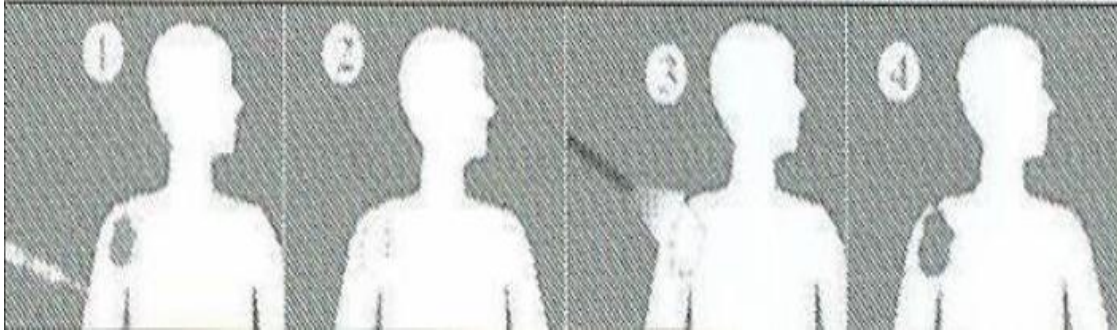
Ftalosiyanin, optikteki potansiyel özelliklerinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahip yarı iletken bir malzemedir. Ftalosiyaninlerin yarı iletken özellikleri, kimyasal yapılarına, ftalosiyanin halkasına bağlı sübstitüentlerine, merkezi metal atomuna ve konjuge sistemine bağlı olarak değişebilir. Ftalosiyanin molekülleri, ultraviyole görünür bölgede çok iyi ışık soğurma özellikleri sergiler. Birçok metaloftalosiyanin, 600-700 nm bölgesinde çok iyi optik absorpsiyon ve emisyon spektrumları gösterir, bu da onları bu bölgede optik genişleme için uygun malzemeler haline getirir.

### **1.8.9. Analiz**

Birçok PAH kanserojendir. Endüstriyel olarak uygulanan reaktif boyama yöntemi, ftalosiyanin boyalarla birleştirilmiş pamuklu kumaş üzerine bu tür maddeleri adsorbe etme özelliğine sahiptir. Bu özellikleri ile su kirliliği analizlerinde kullanılır.

### **1.8.10. Ftalosiyanin tıptaki uygulama alanları: fotodinamik terapi (PDT)**

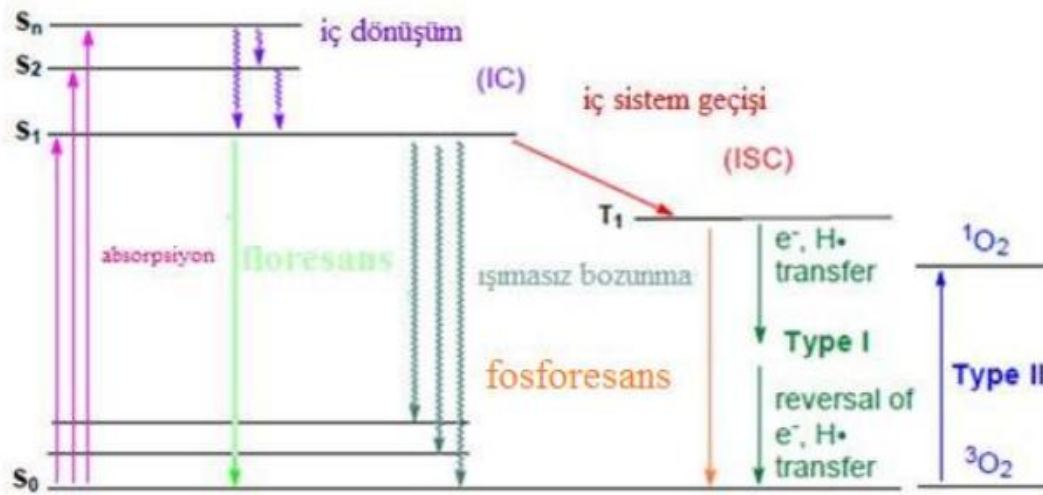
Günümüzde kanseri tedavi etmek için dünya çapında kullanılan üç ana yöntem şunlardır: radyasyon tedavisi, kemoterapi ve cerrahi tedavi. Kanserli dokunun tamamı veya bir kısmı cerrahi olarak çıkarılabilir. Büyük ameliyat geçiren kişilerin iyileşmesi uzun zaman alabilir ve ameliyat sonrası ağrı yaşayabilir. Ameliyattan sonra gerekli görülürse hastalara radyasyon veya kemoterapi verilebilir. Kemoterapi, normal hücrelere minimum düzeyde zarar verirken kanser hücrelerini öldürebilen bir yöntemdir. Bulantı, halsizlik, kusma, saç dökülmesi gibi birçok yan etki görülebilir. Radyasyon tedavisi X-ışınları ile tedavidir. Vücudun içinden ve dışından gelen ışınlar maruz kalır. Harici terapide, X-ışınları bir makineden kanserli organa ve çevre dokuya yönlendirilir [56]. Dahili tedavilerde, kişinin vücut boşluğuna, bir tümörün etrafına veya üzerine radyoaktif madde içeren kapsüller yerleştirilir. Bazı hastalarda radyasyon tedavisinden sonra kusma, kızarıklık veya mide bulantısı, yanma hissi, ishal ve yorgunluk gibi yan etkiler görülür. Fotodinamik terapi (PDT), bu üç ana kanser tedavisine bir alternatif olabilir ve Amerika Birleşik Devletleri, Japonya, Hollanda, Birleşik Krallık, Fransa, Kanada, Hollanda, Almanya ve diğer pek çok ülkede birçok kanser tedavisi uygulaması için onaylanmıştır [57]. PDT'nin kendisi üç önemli bileşenden oluşur: Oksijen, ışık, fotoelektrik sensörler. Bir fotosensör, belirli bir dalga boyuna sahip, tümör hücrelerinde lokalize ve ışıkla aktive olan bir ilaçtır. Dougherty ve diğerleri, bir ışık sensörü olarak hematoporfirin kullanarak cildi kullanarak metastatik meme kanserli hastalarda PDT'nin ilk klinik testini gerçekleştirdiler. Bir fotodetektör, belirli bir dalga boyunda maksimum absorpsiyona sahip ışıkla aktive olan bir kimyasaldır. Hematopofirinin ana kimyasal bileşenleri bilinmemektedir. Yan etki olarak ışığa duyarlılık, yeni fotodetektörlerin sentezini tetikleyen bir faktör olmuştur [58]. Moleküler oksijen varlığında, PS'nin fotoaktivasyonu sonucu oluşan serbest radikaller ve küçük moleküller, oksijen, lipidler, proteinler ve nükleik asitler gibi birçok biyomolekül ile etkileşime girerek hedef bölgedeki hücrelere zarar verir [59].



**Şekil 1.37.** Fotodinamik tedavide hastaya damardan enjeksiyon yapılır (1); ışığa duyarlı hale getiren ilaç belli bir süre sonra tümör dokusunda birikir (2) ve ardından uygun dalga boyundaki ışık uyarıcı ilaç (3) sadece o bölgede doku yıkımına neden olur (4).

### 1.8.11. PDT'nin fotokimyası

Doku hasarına singlet oksijen ( $^1O_2$ ), süperoksit radikalleri ( $O_2^-$ ) gibi reaktif oksijen türleri (ROS) neden olur. ROS, proteinler ve lipidler gibi biyomoleküllerin PDT tarafından parçalanmasıyla oluşan foto ürünlerdir. ROS, sitotoksite ile ışık sensörünü çevreleyen doku arasında orta düzeydedir ve hızla büyüyen tümör hücrelerine karşı oldukça etkili oldukları gösterilmiştir [60].



**Şekil 1.38.** Işımlar.

### 1.8.12. Kromatografik ayırma

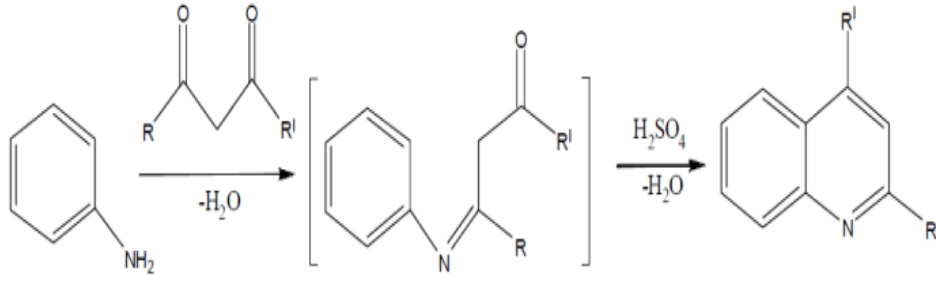
Aromatik bileşikler ftalosiyanimler üzerinde iyi adsorbe olur. Bu özellikten yararlanılarak aromatik bileşikler, silika jelin ftalosiyanim ile kaplanmasıyla oluşturulan durağan bir faz üzerinde kromatografi ile ayrılabilir.

## 1.9. Ftalosiyaninin saflaştırılmada uygulanan yöntemler

Günümüzde ftalosiyaninlerin saflaştırılması bir problemdir. Piyasadaki metalik ftalosiyaninler her zaman %100 saf değildir, metal içermeyen ftalosiyaninler de içerebilirler. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler, yüksek sıcaklıklara ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından, süblimasyon veya konsantre sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) içinde eritilerek ve ardından buzlu suda çökeltilerek saflaştırılabilirler. İkame edilmemiş ftalosiyaninler, çözünürlük sorunları nedeniyle yaygın kromatografi ve kristalleştirme yöntemleri ile saflaştırılmazlar. Saflaştırma genellikle emici maddeler olarak alümina veya silika jel kullanılarak kolon kromatografi teknikleri ile gerçekleştirilir. Sübstitüe edilmemiş ftalosiyaninler, çözünürlük sorunları nedeniyle yaygın kromatografi ve kristalleştirme yöntemleri ile saflaştırılmazlar. Sübstitüe edilmiş ftalosiyaninler için, süblimasyon yöntemi, sübstitüentler arasındaki olası dipolar etkileşimler nedeniyle uygulanabilir görünmemektedir. Çözünür ftalosiyaninleri saflaştırmanın en iyi yöntemi ekstraksiyondur.

Ftalosiyanin saflaştırmak için bazı yaygın yöntemler:

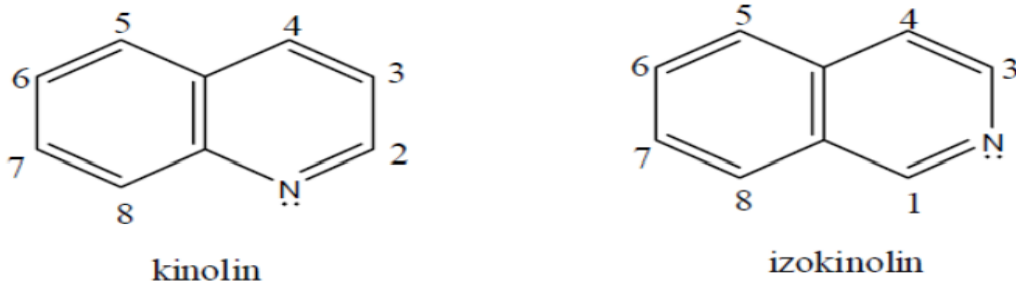
- Ekstraksiyon işleminin sonunda amino sübstitüe ftalosiyanin konsantre hidroklorik asitte çözülerek organik safsızlıklar seyreltik bir alkali çözelti ile yeniden çökeltilir.
- GPC (jel geçirgenlik kromatografisi) yöntemi.
- Bu silika jel ve alümina kullanan bir kolon kromatografi yöntemidir.
- Farklı çözücülerle (düşük çözünürlüklü ftalosiyaninler için uygun) yıkayarak safsızlıkları gidermek için çözme yöntemi.
- Farklı organik çözücüler içinde araya giren çözünmeyen safsızlıkları süzme yoluyla uzaklaştırmak için bir yöntem (yüksek oranda çözünür ftalosiyaninler için geçerlidir)
- Süblimasyon yöntemi.
- HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi) yöntemi.



**Şekil 1.39.** Ftalosiyanın saflaştırması.

### 1.10. Heterosiklik bileşikler içinde kinolin

1834 yılında kömür katranından kinolin, 1885 yılında ise kömür katranından izokinolin bileşiği elde edildi. Sikloamin alkaloidinin pirolizi ile ayrılan madde, kinin bileşiklerine benzediği için kinolin olarak adlandırılır. Aromatik poliheterosiklik bir yapı oluşturmak için bir benzen halkasını bir piridin halkasıyla kaynaştırabilir. En önemli örnekleri, naftalene benzeyen kinolin ve izokinolindir. Kinolin, kaynama noktası 239°C olan heterosiklik aromatik yapıya sahip keskin kokulu, renksiz, higroskopik organik bir sıvıdır. İzokinolin ise, erime noktası 240 °C olan organik katı bir bileşiktir.

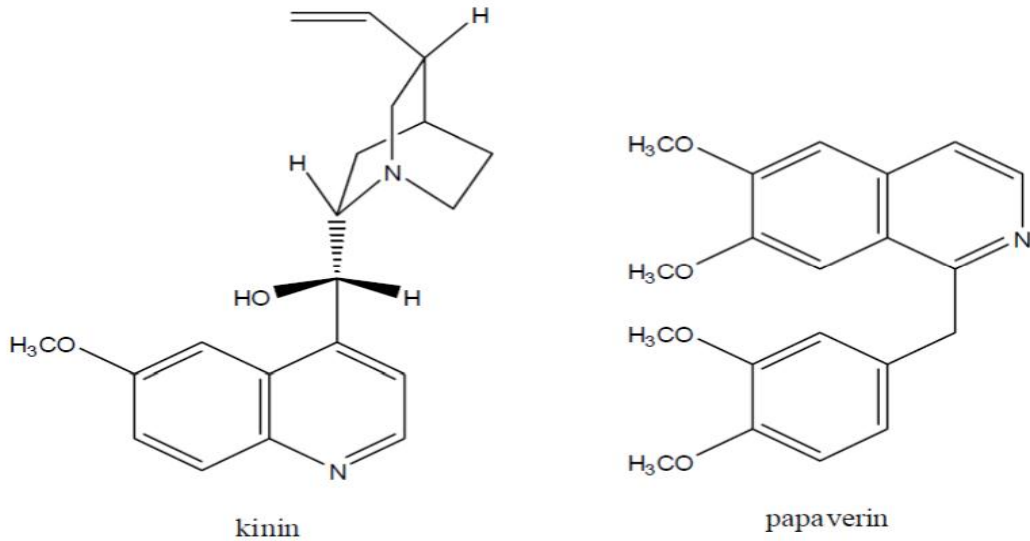


**Şekil 1.40.** Kinolin ve izokinilin.

Kinolinlerin ve türevlerinin geniş biyolojik aktiviteleri nedeniyle, uygun sentez yöntemleri kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Bu bileşik sınıfının eldesi ve özelliklerinin araştırılması yönünde sayısız araştırma yapılmıştır [61].



Kinolinlerin ve türevlerinin kemoterapötik aktivitesi, bakterisidal, antimalarial, antitümör, glukagon ve kannabinoid reseptörleri, antiprotozoal, antiparazitik, enzim inhibitörleri [62], antibakteriyel pirazokinolin türevleri, 8-hidroksikinolin türevlerinin antifungal ve herbisidal türevleri, 8-hidroksikinolin türevlerinin antifungal ve herbisidal türevleri, bazı stirilkinolin türevlerinin anti-HIV inhibitörleri ve bunların aktiviteleri bu nedenle literatürde bildirilmiştir. Kinolinler tıbbi uygulamaların yanı sıra polimer kimyasında elektronikte, yüksek verimli elektron taşıma malzemelerinde ve korozyon önlemede kullanılabilir. Üstün termal ve oksidatif stabiliteye sahiptirler. Otoelektronik özellikleri sayesinde OLED’lerde kullanılmıştır. Kinolin de birçok ticari boyanın yapısında yer almakta olup bunlardan biri de kinolin sarısıdır. Bu heterosiklik aromatik hidrokarbonlar, mutajenik ve antikanserojen aktiviteleri bilim insanlarının dikkatini çekmiş ve hayvan enzim sistemlerindeki etkileri yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [63]. Kinolin ve izokinolin halkaları birçok doğal bileşikte bulunur. Bunlar kinin (kına kabuğunda bulunur ve sıtma tedavisinde kullanılır) ve papaverindir (afyonda bulunur ve kas gevşetici olarak kullanılır). Kinolin, 1-azanaftalen, 1-benzazin veya benzo[b]piridin gibi farklı isimlerle bilinen heterosiklik aromatik organik bir bileşiktir [64]. Renksiz, keskin kokulu bir madde olup, kapalı hali C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N’dir. Işığa maruz kaldığında rengi önce sarıya sonra kahverengiye döner. Soğuk suda az çözünür, ancak çoğu organik çözücüde ve sıcak suda çok çözünür [65].

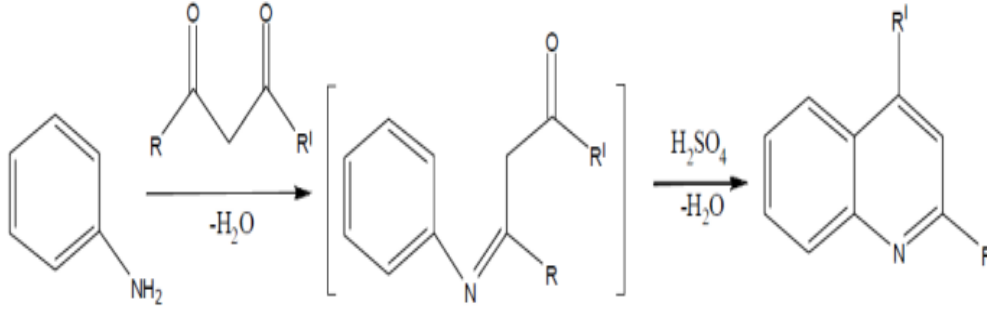


**Şekil 1.41.** Kinin ve papaverin.

## 1.10.1. Kinolin sentez yöntemleri

### 1.10.1.1. Combes kinolin sentezi

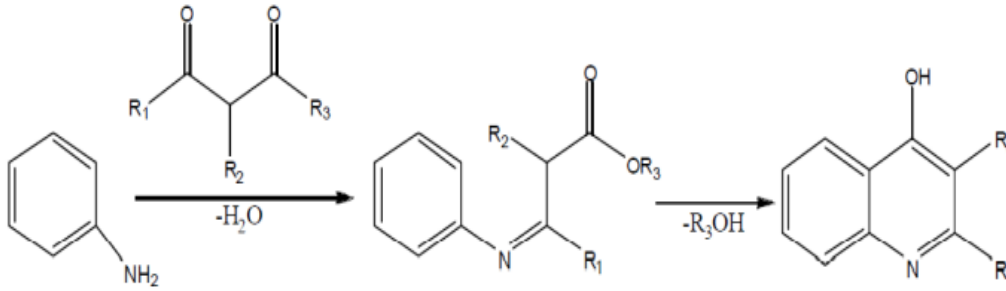
Süstitüe edilmemiş anilinin bileşiği  $\beta$ -diketon ile reaksiyona sokulur Schiff bazı üzerinden halka kapanma reaksiyonuyla kinolin türevi sentezlenir [66].



Şekil 1.42. Combes kinolin sentezi.

### 1.10.1.2. Conrad-limpac sentezi

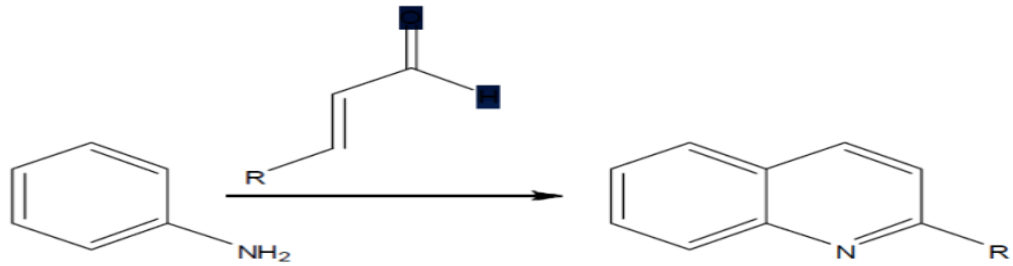
Conrad-Limpac sentezi bir anilin ve bir  $\beta$ -ketoesterin bir Schiff bazı aracılığıyla 4-hidroksikinon oluşturduğu kimyasal bir reaksiyondur [67].



Şekil 1.43. Conrad-Limpac sentezi.

### 1.10.1.3. Doebner-miller reaksiyonu

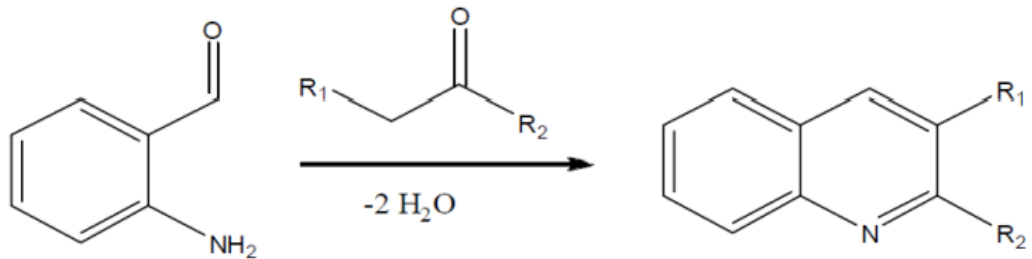
Reaksiyon, kimyagerler Zdenko Hans Skraup (1850-1910), Alman Oscar Döbner (Doebner) (1850-1907) ve Wilhelm von Miller (1848-1899) adından sonra Skraup-Doebner-Von Miller kinolin sentezi olarak bilinir.  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonillerin 2-karbonillerden (aldol kondansasyonu ile) eş zamanlı hazırlanması, Bayer kinolin işlemi olarak bilinir. Kalay tetraflorür ve skandiyum(III) triflat gibi Lewis asitleri ve p-toluensülfonik asit, perklorik asit ve iyot gibi protik asitler reaksiyonu hızlandırır.



Şekil 1.44. Doebner-Miller reaksiyonu.

### 1.10.1.4. Friedlander sentezi

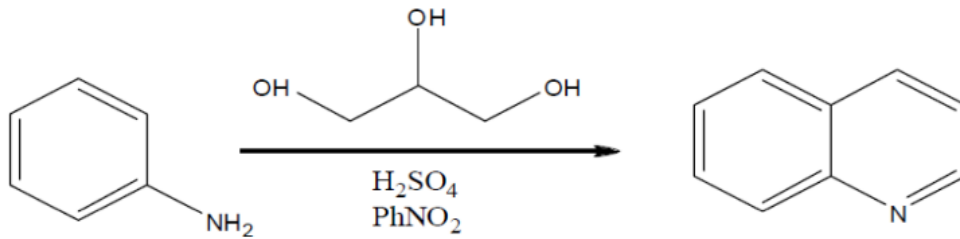
Friedländer sentezi, 2-aminobenzaldehyd ile ketokinolin türevlerinin reaksiyonudur. Reaksiyona adını Alman kimyager Paul Friedländer (1857-1923) vermiştir [68]. Katalizör olarak genellikle, trifloroasetik asit, toluen, sülfonik asit, iyot ve Lewis asitleri kullanılır.



Şekil 1.45. Friedländer sentezi.

### 1.10.1.5. Skraup reaksiyonu

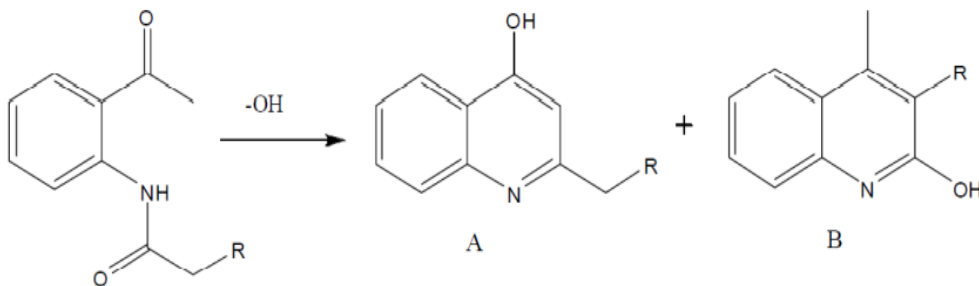
Skraup reaksiyonu, kinolinlerin reaksiyon sentezi için kullanılır. Adını Çek kimyager Zdenko Hans Skraup'tan (1850-1910) almıştır. Orijinal Skraup reaksiyonunda kinolinler, anilinin sülfürik asit, gliserol ve bir oksitleyici madde ile ısıtılmasıyla hazırlanır [69]. Aşağıdaki örnekte, nitrobenzen hem çözücü hem de oksitleyici madde olarak işlev görür. Reaksiyonu daha şiddetli hale getirmek için genellikle demir sülfat varlığında gerçekleştirilir [70].



Şekil 1.46. Skraup reaksiyonu.

### 1.10.1.6. Camps kinolin sentezi

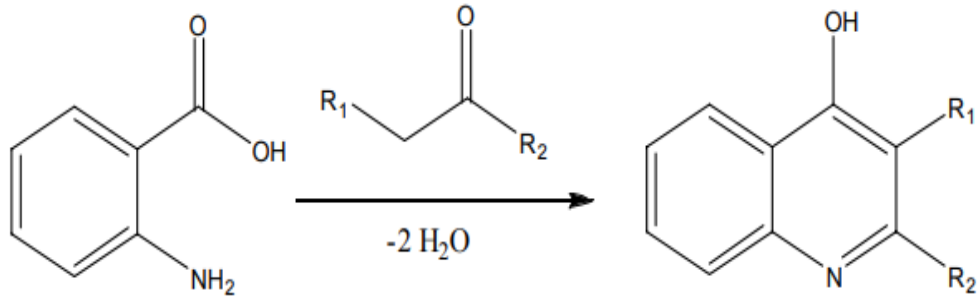
Kampokinolin sentezi, o-asilaminoasetofenonları 2 farklı hidrosikinolinlere (A ve B ürünleri) dönüştürmek için hidroksit iyonlarının kullanıldığı kimyasal bir reaksiyondur [71].



Şekil 1.47. Camps kinolin sentezi.

### 1.10.1.7. Niementowski kinolin sentezi

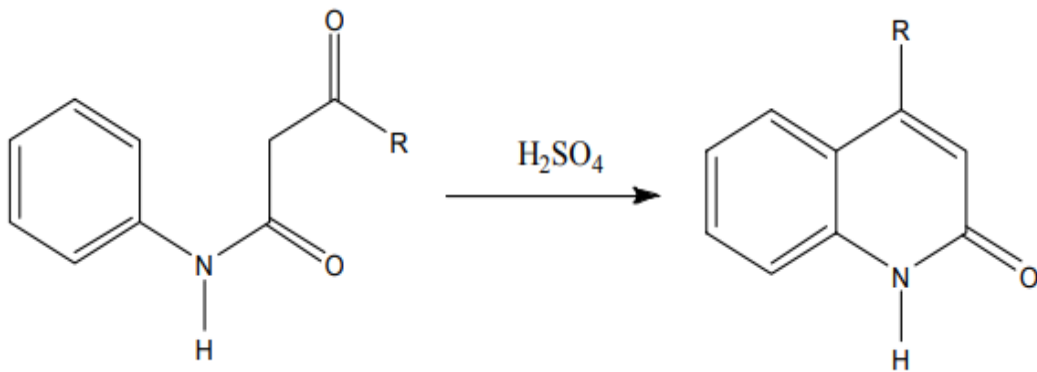
Niementowski kinolin sentezi,  $\gamma$ -hidroksikinolin türevlerinin ketonlardan ve antranilik asitlerden (veya aldehitlerden) oluştuğu kimyasal bir reaksiyondur.



Şekil 1.48. Niementowski kinolin sentezi.

### 1.10.1.8. Knorr kinolin sentezi

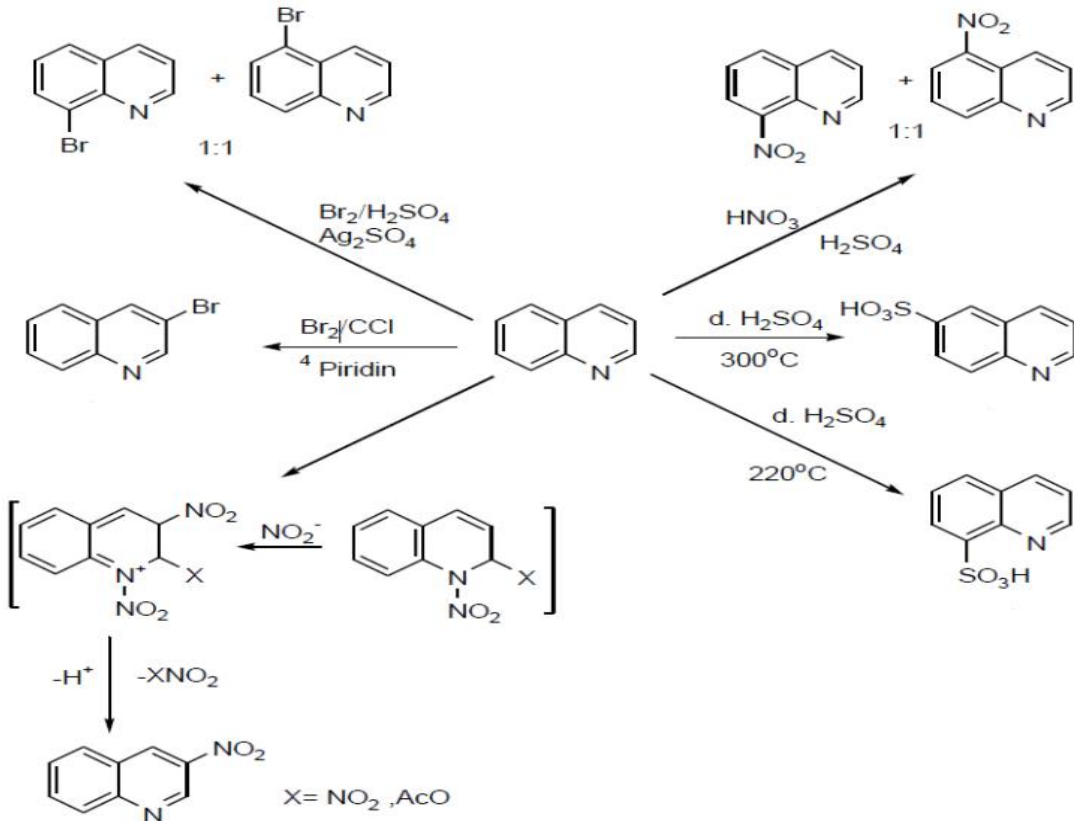
Knorr kinolin sentezi,  $\beta$ -ketoanilin bileşiğinin sülfürik asitle etkileşmesinin ardından molekül içi halkalaşmayla 2-hidroksikinolinin meydana geldiği bir organik reaksiyondur. Reaksiyon ilk olarak 1886'da Ludwig Knorr (1859-1921) tarafından tanımlandı.



Şekil 1.49. Knorr kinolin sentezi.

### 1.10.2. Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları

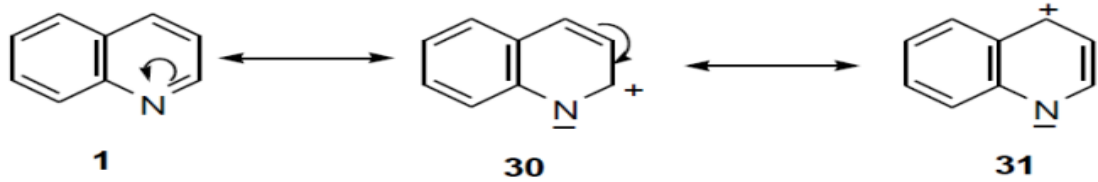
Normal yer değiştirme koşulları altında kinolin, benzen halkası üzerindeki elektrofili ile reaksiyona girer. Prenoid halkada elektrofilik sübtitüsyonun olmamasının nedeni, asidik şartlarda pozitif olan nitrojenin halkaya yapılacak elektrofilik atağı önlemesinden kaynaklanmaktadır. Asidik ortamda kinolinin halojenür (brom, klor ve iyot) ile gümüş sülfat reaksiyonu incelendiğinde, 5 ve 8 kinolin halojenürlerinin eşit oranlarda olduğu gözlemlendi. Yüksek sıcaklıkta (220°C), sülfonasyon reaksiyonu yalnızca 8 konumunda meydana gelir. 300°C'de, 6 konumunda sülfolasyon meydana gelir. Düşük sıcaklıkta (0°C) ve sülfürik asit ortamında, nitrasyon reaksiyonu eşit miktarda 5 ve 8 nitrokinolin üretir. 3-nitrokinolin, dinitrojen tetroksit ile nitrasyonun sonucudur [72]. Bu yöntem, serbest radikal saldırısı sergilemeyen gruplar tarafından seçilir. İlk olarak 1 ve 2 pozisyonlarında dinitrojen tetroksit ilave edilerek bir ara ürün oluşturulur ve daha sonra 3 pozisyonunda elektrofilik atak ve eliminasyon gerçekleştirilir.



şekil 1.50. Kinolin kimyası.

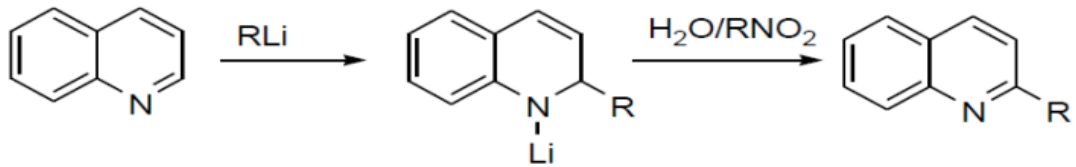
### 1.10.3. Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları

Naftalindeki çift bağlar simetrik olarak dağılır. Ancak kinolin halkasındaki çift bağların hareketi ile farklı rezonans yapıları ortaya çıkar. Dipol momentinin ve nükleofilik sübtitüsyonun kolayca meydana geldiği yerler, aşağıdaki rezonans hibritte gösterildiği gibi kinolin'in 2 ve 4. konumlarıdır [73]. Kinolinlerin rezonans yapılarındaki bu farklılıklar onları en popüler rezonans hibrit molekülleri yapar.



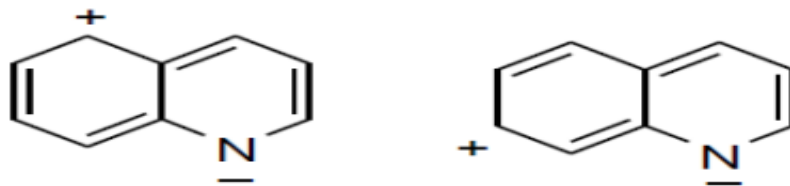
şekil 1.51. Kinolin'in çift bağ dağılımı ve rezonans halleri.

Arillityum, alkililyum ve Grignard reaktifleri, piridinde olduğu gibi C2'de (düşük, tercihen C4'te) saldırıya uğrar. Bu reaksiyonlar sonucunda 1,2-dihidrojen tuzları oluşturur. Oluşan tuz, hava veya nitrobenzen gibi bir proton alıcı varlığında kolayca kinolin'e oksitlenir.



şekil 1.52. Kinoline yükseltgeme.

Kinolin yapısının C5 ve C7 pozisyonlarında, yapıda nükleofilik saldırıya elverişli rezonans bir hibrit bağ dağılımı ortaya çıkar. Bununla birlikte, daha az popüler bir rezonans şeklidir. Rezonans yapının ikinci durumu daha çok tercih edilen durumdur. 7-bromokinolin'in 5-bromokinolin'den daha hızlı reaksiyona girmesi, 7-aminokinolin'in 5-aminokinolin'den daha güçlü bir baz olduğunu gösterir [74].



şekil 1.53. Kinolin'de görülen nadir bağ dağılımı.

#### **1.10.4. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları**

Kinolin molekülündeki pteren halkası elektronik olarak zayıftır. Yani yıkım çok daha kolaydır. 1,2-dihidrokinolinler ve hidritler, alkali metaller ve amonyak tarafından 1,4-dihidrokinolinlere indirgenirler. Kinolinler, tetrahidrokinolinler oluşturmak için Sn/HCl veya platin katalizli hidrojenasyon ile hali hazırda indirgenir. 1,2,3,4-tetrahidrokinolin [75], kinolin'den daha güçlü bir bazdır. İkincil aminlerin özelliklerinin çoğuna sahiptir ve birçok oksidan tarafından kinoline oksitlenebilir. Kinolin, birçok zayıf oksitleyici maddeye karşı dirençlidir. Kinolin molekülü, güçlü bir oksitleyici madde ile reaksiyona girer ve benzen halkası, piridin-2,3-dikarboksilik asit oluşturmak üzere oksitlenir.

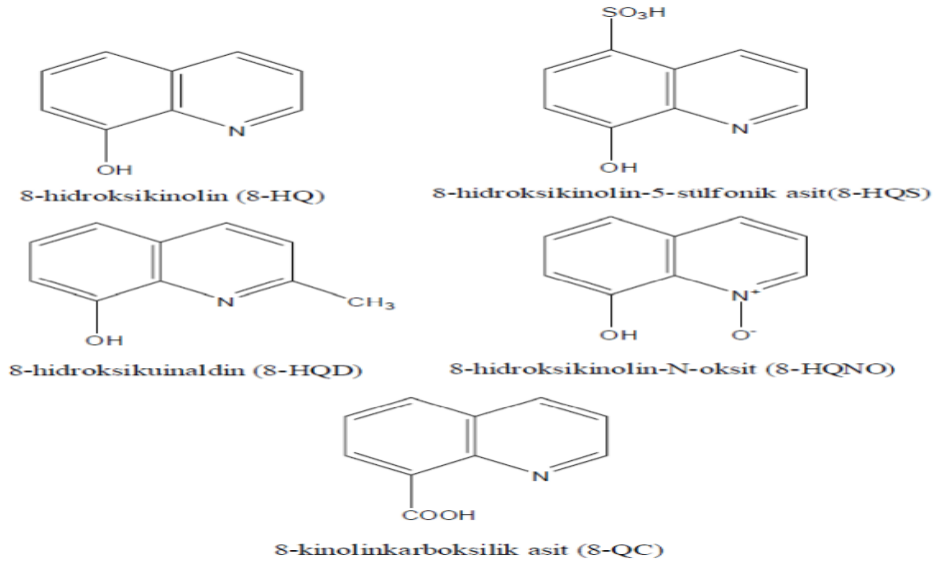
#### **1.10.5. Kinolinlerin kullanım alanları**

Kinolin bileşikleri çok çeşitli biyolojik aktivitelere sahiptir. Bu nedenle, kapsamlı araştırma yapılmalıdır. Buna göre, kinolin bileşiklerinin sentezi üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır ve kinolin türevi alkaloidler doğada birçok bitkide bulunmaktadır. Bu durum kinolinin tıp alanındaki uygulamalarını ortaya koymaktadır. Örneğin, çok yıllık ağaç türlerinin cinchona bitkisinden elde edilen doğal bir kinolin türü olan kinin maddesi sıtmayı tedavi etmek için kullanılır. Ayrıca sıtma tedavisi için başka bir uygulama olan klorokin ve amodiakin ve boyaların en önemli sınıfı olan siyaninler (en önemlisi kinolin sarısı) yapay kinolinlerdir. Bu arada kinolin türevleri, antiprotozoal ilaçlar, antitümör ilaçlar, antibakteriyel ilaçlar, antifungal ilaçlar, antiparaziter ilaçlar, antihipertansif ilaçlar vb. faaliyetlerine katılırlar. Kinolinler tıp alanının yanı sıra tarım kimyasalları, boya endüstrisi, polimer kimyası, analitik kimya, antioksidanlar, korozyon inhibitörleri, metalurjik prosesler gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. Örneğin tarımda kinolin türevi 7-klorokinolin, yabancı ot kontrolü çerçevesinde minimum çevre kirliliği avantajı ile etkili bir herbisit olarak kullanılmaktadır. Tekstil, gıda boyaları ve vernik renklendirmelerinde boya endüstrisinde boya olarak kullanılan kinolin türevlerinden birisi olan kinolin sarısının, analitik kimyada şelatlı kinolin ve türevlerini oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle bu özelliği sıklıkla kullanır. Ayrıca kinolin, anatomik uygulamalar için polimer kimyasında bir reçine çözücü olarak kullanılır.



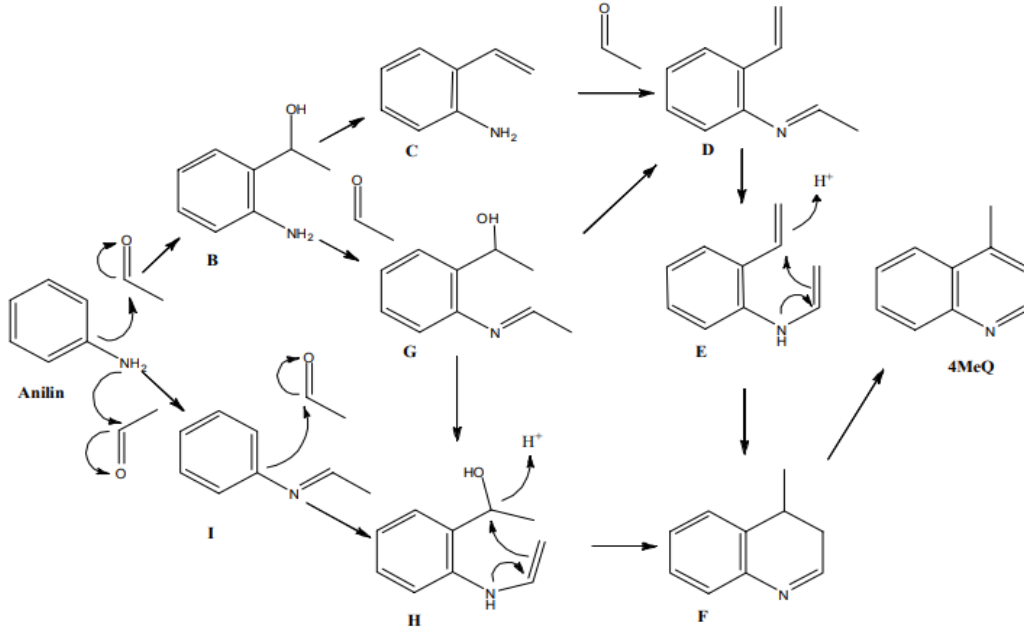
### 1.10.6. Kinolin türevlerinin kullanım alanları ve özellikleri

Kinolin esas olarak farklı kimyasalların hazırlanmasında hammadde olarak kullanılır. Bunların arasında en önemlilerinden biri, çok işlevli bir kenetleme maddesi ve pestisit öncüsü olan 8-hidroksiklokinolin için bir başlangıç malzemesi olarak kullanılmasıdır [76]. Kinolin'in 2- ve 4-metil türevleri de siyanin boya için ham maddelerdir. Kinolin sülfonamidler tüberküloz, kanser ve sıtmayı tedavi etmek için kullanılır [77]. Çeşitli kumarin türevleri kemoterapötik ve antialerjik etkilere sahiptir. Kinolin çeşitli bileşiklerin eldesinde ara ürünler olarak da kullanılabilir. Kinolinler ayrıca metalürjik işlemlerde, boya üretiminde, katalizörlerde ve korozyon önleyicilerde kullanılır [78]. Anatomik numuneler, polimerler ve zirai kimyasallarda koruyucu ve terpenler ile reçineler için solvent olarak kullanılır. Bunun yanı sıra, sıtmayı tedavi etmek için bir ilaç olarak kullanılır. Aytül Saylam ve diğerleri, bazı heterosiklik aminlerden yeni heteroarilazo 8-hidroksikinolinler sentezlediler ve spektroskopik özelliklerini incelediler. Yapıları UV-Vis, NMR, FT-IR ve LC-MS spektroskopik teknikleri ile doğrulanmış 8-hidroksikinolinlere dayanan bir dizi yerleşik yeni heterosiklik dispers azo boyalar sunulmaktadır. Heterosiklik türüne göre boyaların rengini tartışır. Eugenio Garribba ve diğerleri; Vanadyl(IV) ve 5-kinolin türevleri, 8-hidroksikinolin (8-HQ), 8-hidroksikinolin-5-sülfonik asit (8-HQS), 2-metil-8-hidroksikinolin (8) arasındaki kompleksler -HQD), 8-hidroksikinolin-N-oksit (8-HQNO) ve 8-kinolinkarboksilik asit (8-QC) çalışıldı. Elde edilen sonuçlar: Tüm bu ligand formları, tek ve çift VO(IV) iyonlarını bağlar ve bunların kompleksleri gösterilir [79].



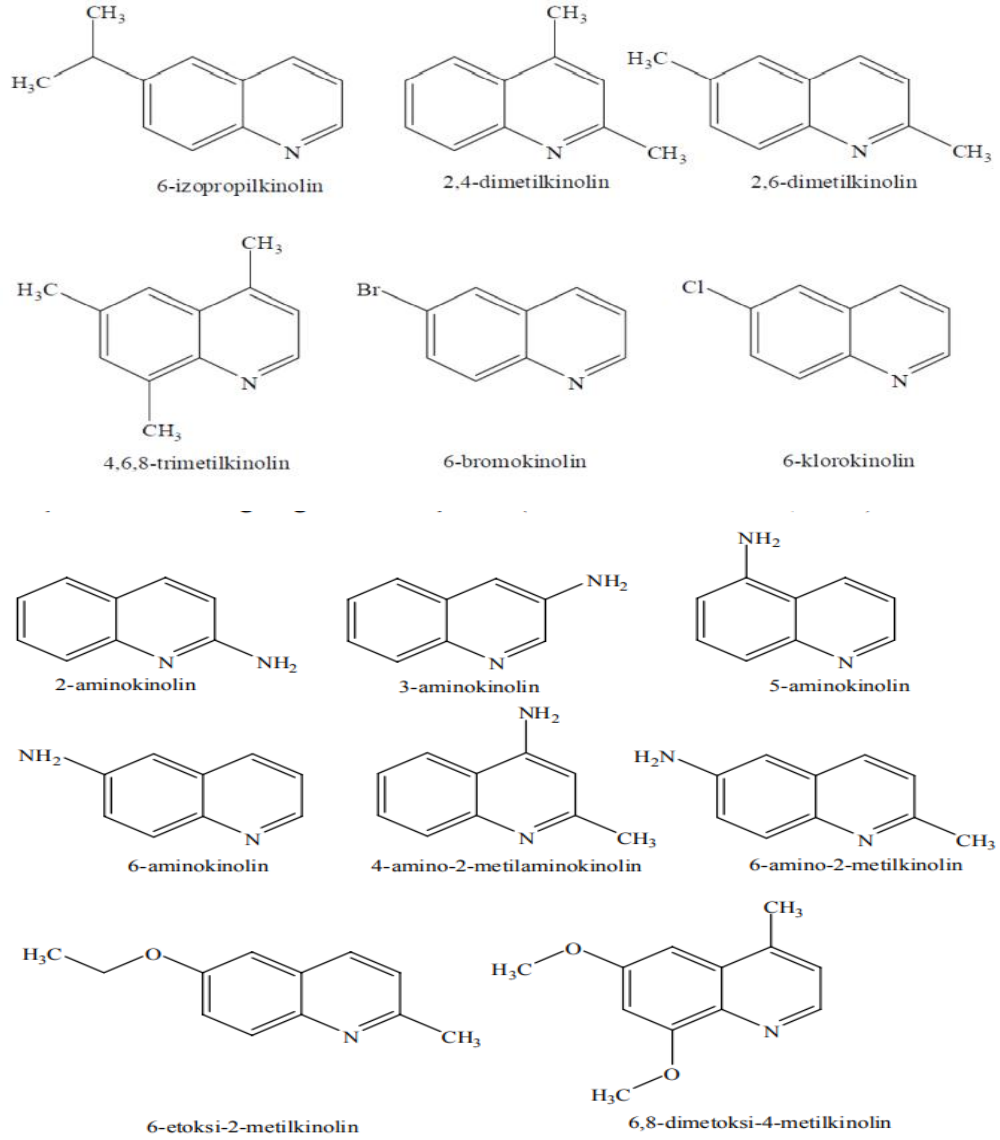
Şekil 1.54. Kinolin türevleri.

Roald Brosius ve diğeri; BEA\* zeolit katalizörü üzerinde gaz fazlı anilin ve asetaldehitten 2-metilkinolin ve 4-metilkinolin sentezi. 2- ve 4-metilkinolinlerin yüksek birleşik verimleri, 4-metilkinolinlerin (ana izomer) florür ortamında sentezlenmesiyle H-BEA\* ve BEA\*-F zeolitleri kullanılarak elde edildi.



Şekil 1.55. Ortho-alkilasyon yolu ile 4MeQ' nin oluşumu.

H. Kusama ve arkadaşları,  $I^-/I_3^-$  redoks elektrolit çözeltilerine kinolin ilavesinin Ru(II) boya ile duyarlaştırılmış nanokristalin  $TiO_2$  güneş pillerinin performansı üzerindeki etkisinin incelenmesi bataryanın I-V karakteristikleri 20 kinolin türevi ile ölçülmüştür. Tüm kinolin türevleri, hücrenin açık devre fotovoltajını ( $V_{oc}$ ) ve dolgu faktörünü (FF) artırdı, ancak fotoakım yoğunluğunu ( $J_{sc}$ ) düşürdü. Ayrıca, çoğu kinolin bileşiği güneş enerjisi geri kazandırdığı tespit edilmiştir. Ek olarak, bu şekilde güneş enerjisi geri kazanım verimliliğini ( $\eta$ ) arttırmış olurlar.



Şekil 1.56. Kinolin yapıları.

Angela Abelo ve diğerleri; köpeklerde ve insanlarda geri dönüşümlü gastrik asit pompası inhibisyonunun farmakodinamik modellemesi olan H335/25, yeni bir geri dönüşümlü gastrik asit pompası inhibitörleri sınıfına ait bir 4-aminokinolindir. Asit sekresyonu üzerindeki etkiyi karakterize etmek için köpeklerde (n=24) ve sağlıklı erkek deneklerde (n=12) doz aşımı çalışmaları yapılmış ve 3 farklı modelde çalışılmıştır. Model 2, köpekler ve insanlar için en iyi zamanlamayı sunar.

### 1.11. Ftalosiyaninlerde Kinolinin Yeri

Yoğun araştırmalar devam etmektedir. Ftalosiyaninler ve bunların metal türevlerinin boya olarak ticari öneme sahip olduğu bulunmuştur. Ftalosiyaninler yoğun renkleri

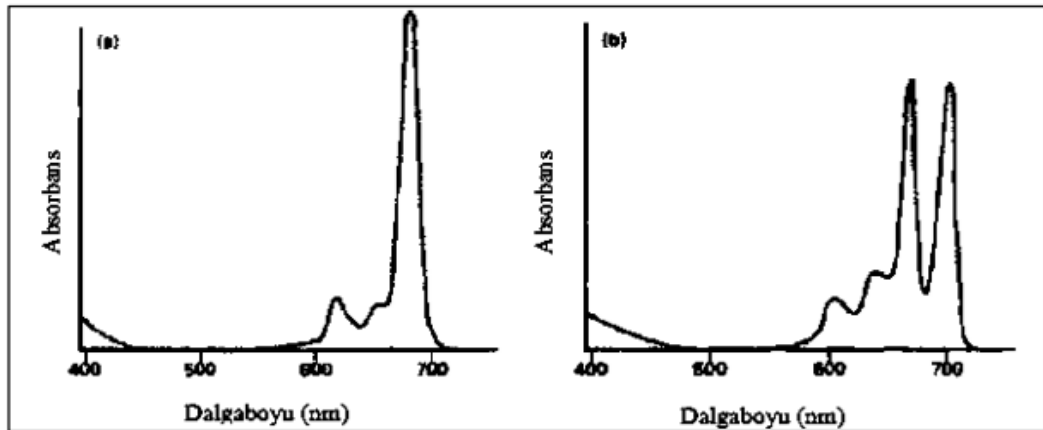
ile yüksek kimyasal ve ısıl kararlılık gösterirler. Metalli ftalosiyanınların yüksek stabilitesi, sensör uygulamaları, boyalar, kataliz vb. gibi çeşitli alanlardaki uygulamalar için fırsatlar sunar. Ftalosiyanınların ve porfirinlerin metal kompleksleri, fotodinamik kanser tedavisinde, yarı iletken cihazlarda, sıvı kristallerde ve Langmuir-Blodgett filmlerinde kullanılır. Fotodinamik kanser tedavisinin (PDT) potansiyel kullanımı, belirli kanserlerin tedavisinde uygulanması nedeniyle son zamanlarda geliştirilmiştir. PDT'de, seçici yoğunluklarla belirli dalga boylarında ışık göndermek için fotosentetik ajanlar kullanılarak etkinleştirilir. Metaloftalosiyanınlar, görünür bölgede güçlü absorpsiyona sahip fotosentetik ajanlar olarak, fotodinamik terapi (PDT) için ışığa duyarlaştırıcılar olarak kullanılmıştır. En büyük dezavantajı, ftalosiyanın türevlerinin genellikle organik çözücülerde çözünmez olmasıdır. Ancak bu, PDT gibi birçok uygulamada bazı zorluklar yaratmaktadır. Bu zorluğun amonyum, metil iyodür ve sülfü grupları ile kuaterner amonyum tuzları oluşturmasını sağlayarak sulu ortamdaki çözünürlüğünü arttırdığı gözlenmiştir [80]. Cloxiquinol (5-chloro-8-quinolinol, chloroxyquinoline, kloxiquinin, dermofongin A) ve kinolinol türevleri (cliquinol, 5-kloro-7-iyodo-8-kinolinol, quinoform quinn ambiicide, vioform) anti-dezenfektan formülasyonlarıdır ve dermatolojik hastalıklar için güçlü antioksidan özellikler gösterir. Her ikisi de DNA replikasyonunu inhibe eden 8-kinolinol adı verilen bir ilaç grubunun üyesidir ve her ikisi de protozoan ve viral enfeksiyonlara karşı aktif olarak kullanılmaktadır. Gastrointestinal bozukluklar, cilt enfeksiyonları ve mantarlar, ishal, egzama, bazı bakteriler, sporcu kaşıntısı, mantarlar, mayalar, protozoan parazitler ve son zamanlarda tüberküloz tedavisi için clioquinol kullanılmaktadır. Daha yakın zamanlarda, clioquinol'ün lösemi ve miyelomda prelinik proteazom inhibe edici aktivite sergilediği ve antikanser özellikler sergilediği bulunmuştur. Biyolojik aktivitedeki farklılık dikkate alındığında araştırmanın umut verici olacağı düşünülmektedir. 8-hidroksikinolin, magnezyum gibi ana grup elementlerin analizinde ve tayininde yaygın olarak kullanılan, elektronca zengin bir N-verici moleküldür.

## 2. CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

### 2.1. Ultraviyole-Görünür Bölge

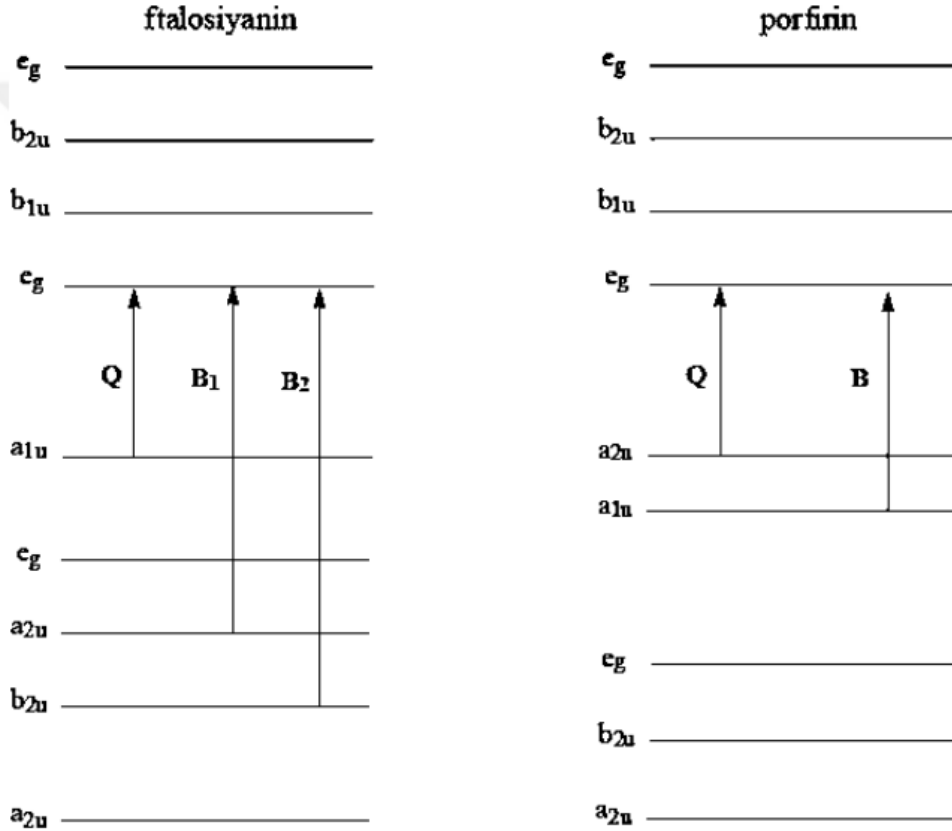
İlk olarak 160-780 nm dalga boyu aralığındaki elektromanyetik ışınların absorpsiyon spektrumları kullanılarak giriş bilgileri verilmektedir. Bununla birlikte, bazı bilgiler kızılötesi spektroskopi için de geçerlidir. Ultraviyole ve görünür ışığın absorpsiyon ölçümleri, birçok organik ve inorganik bileşiğin kantitatif analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır [81].

Doğada bulunan porfirin halka yapılarına benzeyen ftalosiyaninler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir.  $\pi$  elektronları açısından zengin ve rengi çok parlak olan ftalosiyanin, ultraviyole bölgesinde görünür ve karakteristik absorpsiyon pikleri verir [82]. Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumu, yaklaşık 650 - 720 nm aralığında güçlü bir absorpsiyon ile güçlü bir  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklanan bir Q bandına sahiptir. Bu aralık aynı zamanda metal ve metal olmayan ftalosiyaninlerin ayrımı için karakteristik bir bölgedir. Metal içermeyen ftalosiyaninler solvent konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak 650-720 nm aralığında iki eşit bant verir. Metalofталosiyaninler tek bir yoğun banda sahiptir (Şekil 2.1) [83].



Şekil 2.1. Metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumları (Q bandı) (a)bakır ftalosiyanin, b)metallsiz ftalosiyanin.

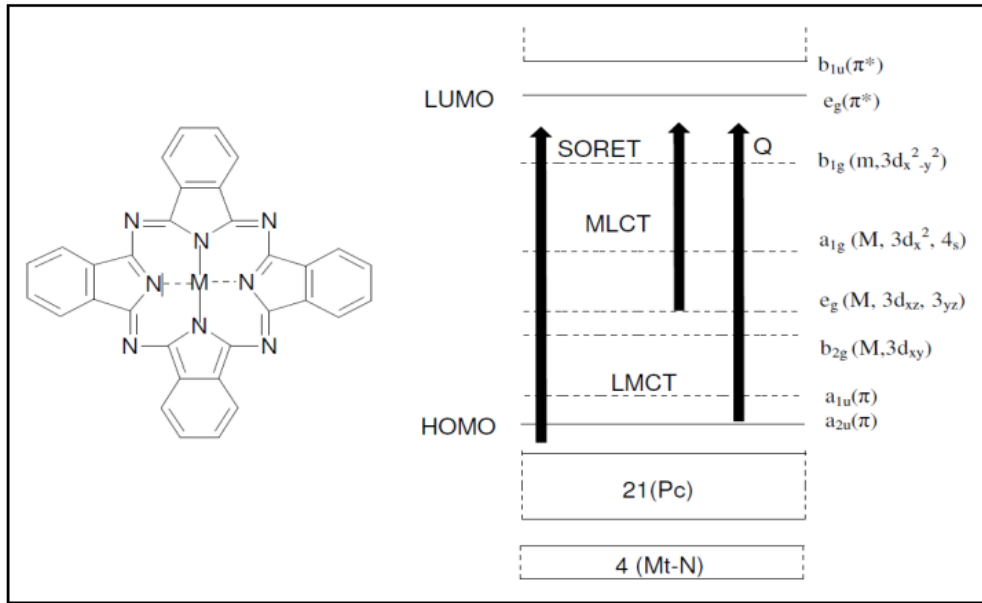
Metalofthalosiyenin spektrumundaki şiddetli Q-bandı,  $E_u(a_{1g}e_{1g})$  simetrisindeki  $A_{1g}(a_{2u})$  temel durumu ile ilk uyarılmış tekli durumu arasındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinin çifte dejenerasyonundan kaynaklanır. Başka bir deyişle, Q-bandı absorpsiyonu, en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO) en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) bir  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi olarak gerçekleşir (Şekil 2.2) [84].



**Şekil 2.2.** Ftalosiyenin ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında B ve Q bantlarını indükleyen elektron geçiş hareketleri.

Metalofthalosiyenlerdeki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi de polariteye, solvent konsantrasyonuna ve metal iyonuna göre değişir. Tipik olarak,  $CHCl_3$ 'de elde edilen metali ftalosiyenlerin UV/Vis spektrumlarında 675 nm'de güçlü bir bant, 640 nm'de bir omuz bandı ve 610 nm'de bir zayıf bant gözlenir. Bu bantlara monomerik ftalosiyenler neden olur. Spektrum metanol gibi polar bir çözücü içinde alındığında, 675 nm'deki Q bandının yoğunluğunun azaldığı ve 630 nm'de yeni bir bant oluşturduğu görülebilir. Bu durum agregalar üretir. Bir metal ftalosiyenin enerji diyagramı Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Şekilde, enerji şeması, metal iyonunun 1s, 3p ve 5d orbitallerini (toplamda dokuz), merkezi nitrojenin 4 $\sigma$ -melezleştirilmiş orbitalini kullanarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturularak gösterilebilir. Makro döngünün

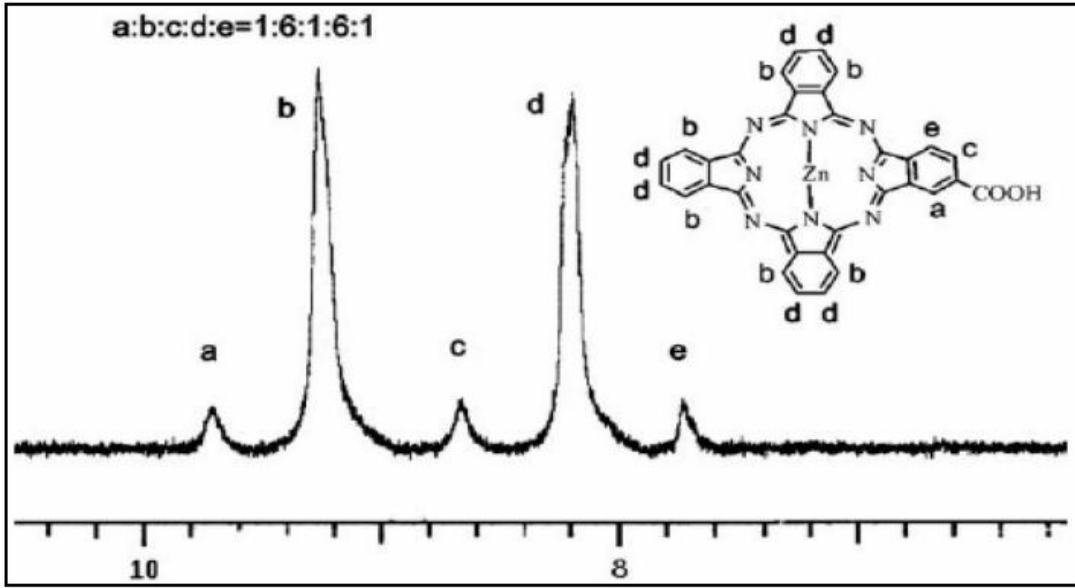
40  $\pi$  orbitalleri: atomlar arasında 4 güçlü bağı  $\sigma$  orbital ve 21 bağı ve bağlanmayan  $\pi$  orbital vardır. LUMO-HOMO orbitalleri arasında 1,6 eV enerji farkı gösterir. Enerji seviyeleri HOMO seviyesinin altında olan 3d-, 4s- metal iyonlarının kombinasyonlarından oluşan dikkate alınması gereken 5 orbital daha vardır. Ftalosiyanın Q ve soret bantlarındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri, çevresel koşullara (çözücü, aksenel koordinasyon, vb.), süstitüente, metal iyonunun boyutuna, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona bağlıdır [85].



Şekil 2.3. Ftalosiyanın enerji diyagramı.

## 2.2. Ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

Ftalosiyanın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu, makrosiklik  $\pi$  sistemi nedeniyle büyük bir diamanyetik halka kayması gösterir. Ftalosiyanın aromatik proton sinyali alt alanda görünür. Ekstra aksenel liganda bağlı protonlar, daha yüksek alanlara doğru büyük bir kayma gösterir [86]. Bu geçiş, makrosiklikdeki protonun mesafesine ve konumuna bağlıdır.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda metal içermeyen ftalosiyanın en ilginç özelliği, ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den düzlemsel 18  $\pi$  elektron sisteminin ( $4n+2$  elektron) etkisiyle daha yüksek bölgelere taşınmasıdır. Ek olarak, ftalosiyanın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki pikler solvent konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak genişler. Şekil 2.4, DMSO'da çinko(II) 2-karboksiftalosiyanın proton NMR'sini gösterir [87].



Şekil 2.4. 2-Karboksilftalosiyaniçinko (II) nin proton NMR spektrumu.

Lantanid bisftalosiyeninler, dianyonik yapıları nedeniyle birçok spektroskopik, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal özellikler kazanmıştır [88]. Lutesyum ftalosiyenin türevlerinin tüm nötr yeşil formları radikal özelliklerinden dolayı paramanyetik ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında aromatik çekirdekler üzerindeki protonları gözlemlenememektedir. Ayrıca paramanyetik merkezin etkisinden dolayı aromatik çekirdeğin merkezine yakın yan zincirlerde protonlar görülemez. Nötr mavi bisftalosiyenin ve monoftalosiyenin türevleri diamanyetizme sahiptir. Dolayısıyla aromatik çekirdekte protonlar görülebilir [89].

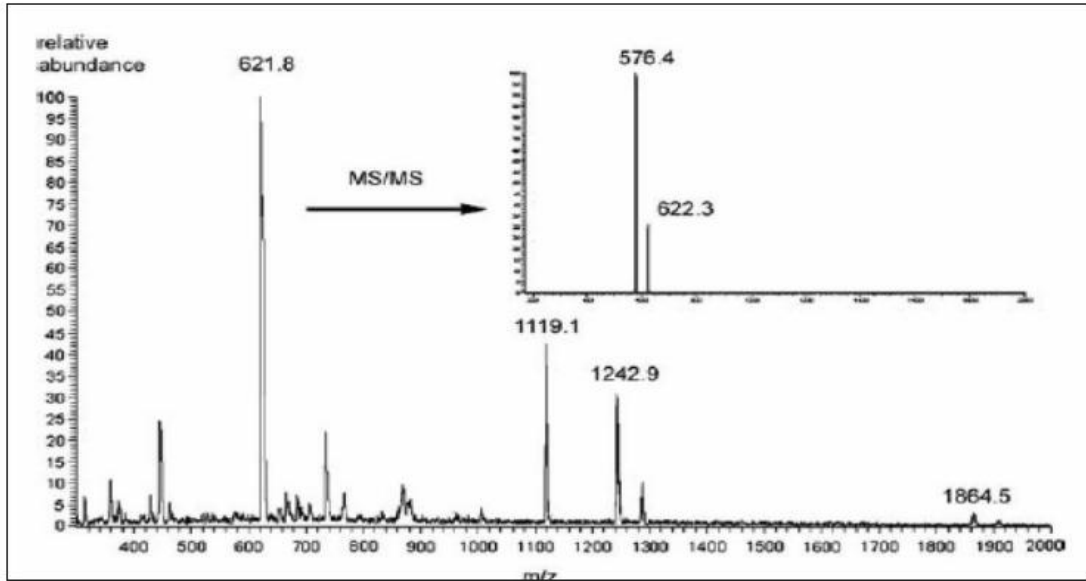
### 2.3. Ftalosiyeninlerin IR Spektrumları

Ametal ve metalli ftalosiyeninler arasındaki fark  $3298\text{ cm}^{-1}$  civarlarında görülen N-H esneme bandıdır. Ametal ve metaloftalosiyeninlerde aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlar,  $3000-3050\text{ cm}^{-1}$  civarında C-H gerilme bandı,  $1450-1600\text{ cm}^{-1}$  civarında C-C gerilme titreşim bandı ve aradaki düzlem dışı C-H bükülme bandıdır.  $750-800\text{ cm}^{-1}$ . Ftalosiyeninsülfonil sübstituentlerinin oryantasyonu ile absorpsiyon bandının yakın kızılötesinde orto-ikameli ve sübstitüe olmayan absorpsiyon bantlarından daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [90].



## 2.4. Ftalosiyeninlerin Kütle Spektrumları

Ftalosiyeninlerin kütle spektrumundan moleküler iyon kararlılığı ve moleküler parçalanma hakkında bilgi alınabilir. Genel olarak, ftalosiyeninlerin spektrumları esas olarak  $[M(Pc)]^+$  ve  $[M(Pc)]^{2+}$  moleküler iyonları gösterir. Metaller; Ni(II), Cu(II), Fe(II), Co(II), Zn(II) ve Pt(II) mevcut olduğunda, metallerin ayrılması ve ftalosiyenin moleküllerinin parçalanması gerekli değildir. Ayrıca  $M=Mn(II)$  olduğunda parçalanma meydana gelir ve  $[Mn(Pc)]^{1+}$  ve  $[Mn(Pc)]^{2+}$  iyonlarının kararsız olduğu görülür [91]. Ek olarak, belirli üç değerlikli metal  $[M=Al(III), Mn(III)]$  komplekslerinin kütle spektrumunda kararlı moleküler iyonlar görülür. Bunlar farklı değerlerdeki komplekslerin kararlılığının metalden metale değiştiğini göstermektedir. Karboksiftalosiyenin (II)'nin kütle spektrumu gösterilmiştir (Şekil 2.5). Kütle spektrumunda 621.8'de (beklenen = 621.92) moleküler iyon zirvesi gözlemlendi. İkinci iyonizasyonda, COOH kaybı nedeniyle 576.4'te bir tepe gözlemlendi (beklenen = 576.9) [92].



Şekil 2.5. 2-Karboxyftalosiyenin çinko (II) nin kütle spektrumu.

## 2.5. Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyanın yapısal özelliklerine, çözüdüğü çözücüye ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer veya oligomer karışımı olarak bulunabilirler. İki veya daha fazla ftalosiyanın halkası, agregasyon adı verilen moleküller arası çekimle bir araya getirilir [93]. Ftalosiyanın agregasyonunu etkileyen faktörler şunlardır: konsantrasyonun etkisi, çözücünün etkisi, sıcaklık, faz durumu (katı, sıvı, gaz), merkezi iyonun atom ağırlığındaki artış, iki dişli ligandların merkezinin aksel konumuna bağlanması, iyon, metal içermeyen ftalosiyanın oluşumu ve ftalosiyanın içeren çözeltisi ortamına taç eter halkası gibi eklenen alkali metal veya toprak alkali metal tuzu. Ftalosiyanın ile hazırlanan çözeltinin elektronik absorpsiyon spektrumu alındığında, 300-400 nm arasında B bandına (soret bandı) ve 600-800nm arasında Q bandına ait absorpsiyon bantlarının görülebildiği görülmektedir. Metal içermeyen ftalosiyanın konjuge değilse  $D_{2h}$  simetrisine sahiptir. Bu, ftalosiyanın bir monomer olarak var olduğunu ve  $Q_x$  ve  $Q_y$  adlı iki absorpsiyon bandının sırasıyla 670 ve 720 nm civarında gözlemlendiğini gösterir. Ayrıca bu bantların aşırı ton bantlarının 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olduğu gözlenmiştir. Konjuge durumda, 610 ve 640 nm civarındaki bantların pik yükseklikleri artarken, 670 ve 720 nm civarındaki bantların pik yükseklikleri azalmaktadır. Monomerik yapılardan dimerik yapılara geçerken yaklaşık 30-50 nm'lik bir kayma meydana gelir. Ek olarak, bant keskinliğinin kaybı nedeniyle yuvarlamada soğurma gücünde azalma ve topaklanma meydana gelir. Metalofталosiyanın genellikle  $D_{4h}$  simetrisine sahiptir ve dejeneredir. Metalli ftalosiyanın elektronik spektrumunda, 680 nm'de güçlü bir bant ve 640 nm'de daha zayıf bir difüzyon bandı gözlemlendi, bu da metalle ftalosiyanın daha kolay agrega olduğunu gösterdi. Solventin ftalosiyanın agregasyonu üzerinde büyük etkisi vardır. Benzen ve karbon tetraklorür gibi polar olmayan çözücülerde UV-Vis spektrumları elde edildiğinde, 720 nm-670 nm'de neredeyse eşit yükseklikte iki bant gözlemlendi. Bu spektrum, monomerik ftalosiyanın UV-Vis spektrumudur. Ancak metanol gibi polar çözücülerde 630 nm'de geniş bir bant görülür. Kullanılan solventin polar karakteri (çözme gücü) veya dielektrik sabiti arttığında agregasyon artar. Polar çözücüler ile elde edilen UV-Vis spektrumlarında, monomerik ftalosiyanın 720 nm'de kuvvetli pik şiddetinde azalma gösterirken, 630 nm'de pik şiddeti ve difüzyonunda artış göstermektedir. Polar olmayan veya düşük dielektrik sabit çözücüler için durum yukarıdaki

açıklamadan tersine çevrilir. Periferel süstitüentler olarak makrosiklik içeren bazı ftalosiyanın türevleri için, çözeltili ortamına eklenen alkali metal tuzları ve toprak alkali metal tuzları, ftalosiyanın agregasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler ve tuzlarda kümelenen metal katyonlarının çaplarına katkıda bulunur. Metal katyonları, iki ftalosiyanın molekülü arasındaki makrosiklik boşlukta biriktirilir [94]. Bu şekilde agregasyon, dimerik veya oligomerik formların oluşumundan kaynaklanır. Deneysel çalışmalar, artan konsantrasyonların agregasyona neden olduğunu göstermiştir [95].



### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Isıtma işlemlerinde Heidolph marka ısıtıcılı karıştırıcılar, reaksiyon tamamlandıktan sonraki çözücü uzaklaştırma işlemleri IKA marka döner buharlaştırıcı yapıldı. Tartım işlemlerinde için ise KERN marka hassas terazi kullanıldı.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Schorpp MPM-H1 marka cihaz kullanılarak belirlendi. <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR analizleri VARIAN Infinity Plus model 300 MHz NMR cihazı ile gerçekleştirildi. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum Two cihazı, UV ölçümleri ise Shimadzu UV 2600 ile kaydedildi. LC-MS analizleri Shimadzu LCMS 9030 cihazı ile MALDI-TOF analizleri ise Shimadzu AXIMA Performance cihazı ile alındı. Dönüşümlü voltamogram ölçümleri potentiostat/galvanostat (PARSTAT 2273, Princeton Applied Research) ile gerçekleştirildi.

Sentez, saflaştırma ve analiz aşamasında kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Çözücüler literatürlerde verilen yöntemlere göre yeniden saflaştırıldı.

#### 3.2. Deneysel Çalışmalar

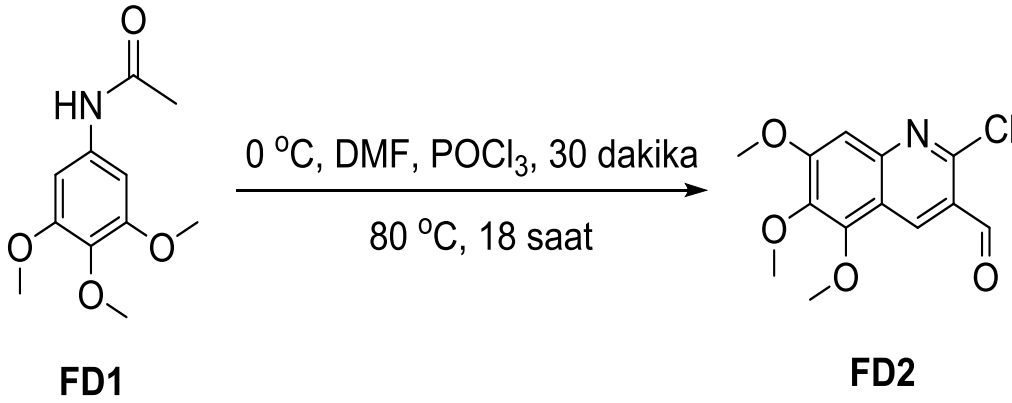
##### 3.2.1. N-(3,4,5-trimetoksifenil)asetamit (FD1) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.1. N-(3,4,5-trimetoksifenil)asetamit (FD1) bileşiğinin sentezi.

100 mL'lik bir reaksiyon balonu içerisine konulan 3,4,5-trimetoksianilin (6,04 g, 33 mmol) bileşiği 50 mL DCM içerisinde çözündürüldü. Reaksiyon balonu buz banyosuna alınarak karışım üzerine susuz Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3,49 g, 33 mmol) eklendi ve karışım soğutuldu. Karışım üzerine damla damla asetik anhidrit (5,05 g, 49,46 mmol) eklendi ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım üzerine DCM-su ile ekstraksiyon işlemi uygulandı. Organik faz ayrıldı, susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

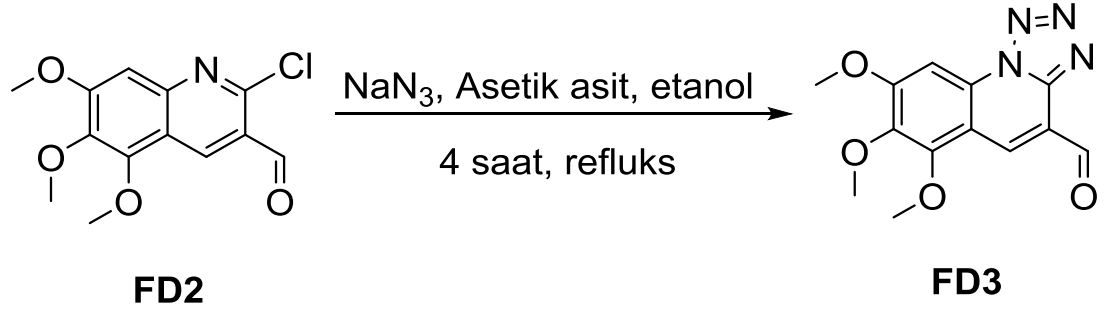
### 3.2.2. 2-kloro-5,6,7-trimetoksikinolin-3-karbaldehit (FD2) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.2. 2-kloro-5,6,7-trimetoksikinolin-3-karbaldehit (FD2) bileşiğinin sentezi.

100 mL'lik iki boyunlu balon içerisine alınan DMF (7 mL, 90 mmol) azot atmosferi altında buz banyosu içerisinde 0 °C'ye soğutuldu. Üzerine damla damla POCl<sub>3</sub> (19.6 mL, 210 mmol) eklendi. 30 dakika aynı sıcaklıkta şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Karışım üzerine *N*-(3,4,5-trimetoksifenil)asetamit (**FD1**) (6,76 g, 30 mmol) parça parça ilave edildi. Reaksiyon karışımı at 80 °C'de 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım buzlu su içerisine dökülerek bir süre daha karıştırıldı. Çöken katı süzülerek bol su ile yıkandı ve kurutuldu. Ham ürün hekzan:etil asetat (5:1) karışımından kolondan saflaştırıldı.

### 3.2.3. 6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-karbaldehit(FD3)bileşğinin sentezi

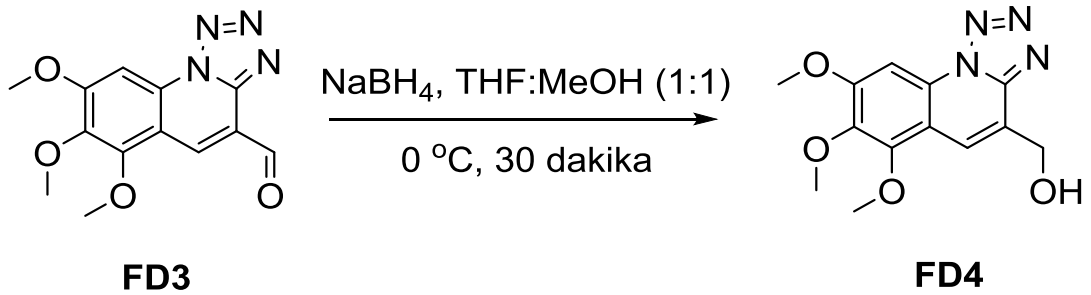


Şekil 3.3. 6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-karbaldehit bileşğinin sentezi.

50 mL'lik bir reaksiyon balonü içerisindeki 2-kloro-5,6,7-trimetoksikinolin-3-karbaldehit (**FD2**) (2,82 g, 10 mmol), sodyum azit (1.3 g, 20 mmol), asetik asit (2 mL) ve 20 mL etanolden ibaret karışım 4 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına getirildi. Ardından buzlu su içerisine dökülerek şiddetli şekilde karıştırıldı. Çöken katı süzöldü ve etanol-su ile yıkanarak saflaştırıldı ve istenen ürün (**FD3**) elde edildi.

### 3.2.4.(6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-il)metanol(FD4)Bileşğinin

#### Sentezi

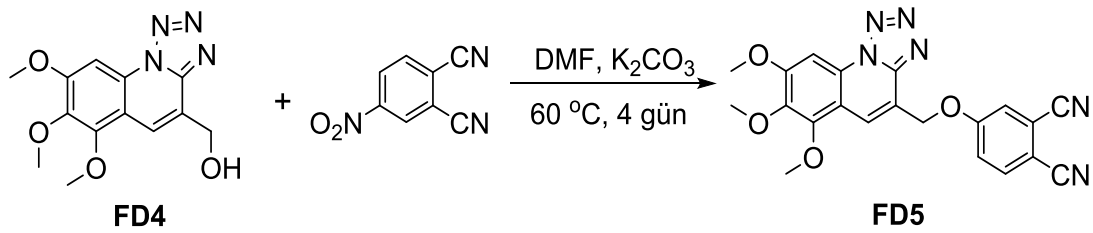


Şekil 3.4. (6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-il)metanol bileşğinin sentezi.

250 mL'lik bir reaksiyon balonundaki 6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-karbaldehit (**FD3**) (4,50 g, 15,61 mmol) ve (0,89 g, 23,40 mmol) sodyum borhidrür karışımı üzerine 100 mL THF:MeOH (1:1) eklenerek 0 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım üzerine etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi uygulandı. Organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu. Çözücü uzaklaştırılarak istenen ürün elde edildi.

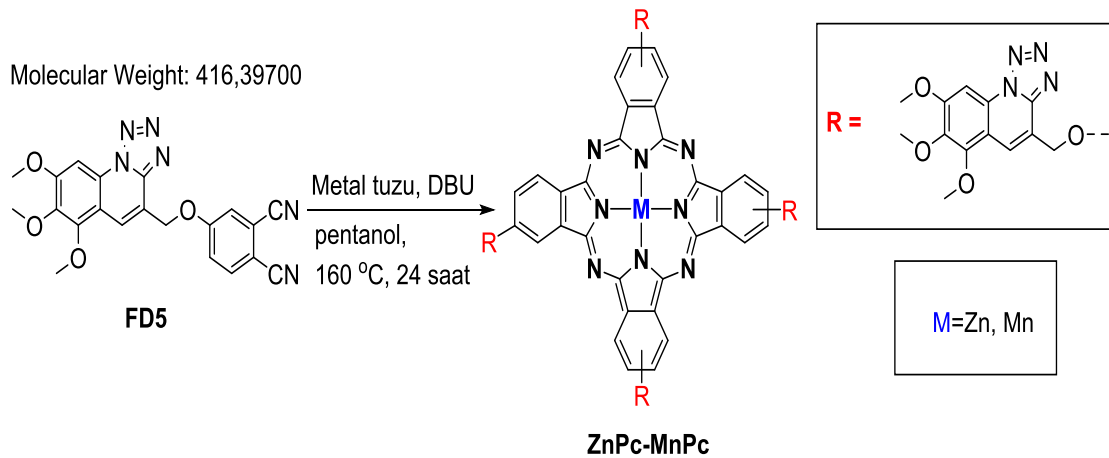
### 3.2.5.4-((6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-il)metoksi)ftalonitril(**FD5**)

#### bileşiminin sentezi



**Şekil 3.5.** 4-((6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-il)metoksi)ftalonitril (**FD5**) bileşiminin sentezi.

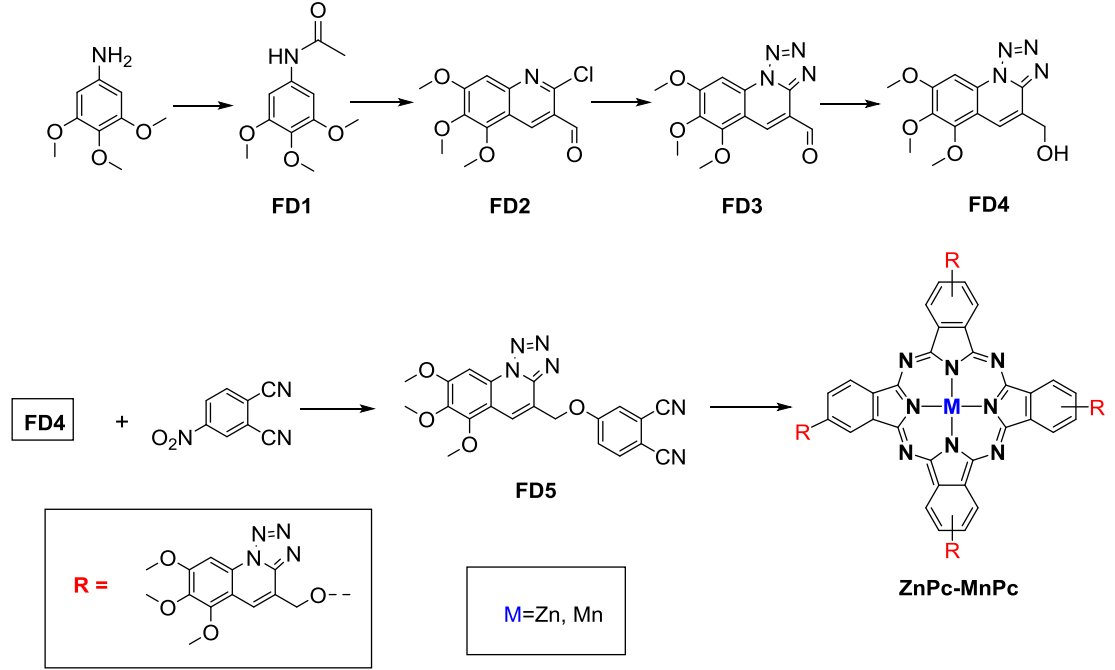
100 mL'lik bir reaksiyon balonundaki (6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-il)metanol (**FD4**) (2,90 g, 10 mmol), 4-nitroftalonitril (1,73 g, 10 mmol), kuru  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (4,15 g, 30 mmol) ve DMF'den (20 mL) oluşan karışım  $60^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferi altında 4 gün boyunca karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım su içerisine dökülerek karıştırıldı. Çöken katı süzülerek bol su ile yıkandı. Ham ürün hekzan:etil asetat (3:1) karışımından kolondan saflaştırıldı.



**Şekil 3.6.** Fitalosiyenin bileşiklerinin sentezi (ZnPc ve MnPc) .



Vidalı kapaklı bir tüp içerisindeki 4-(4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenoksi)ftalonitril (**NB4**) (0,42 g, 1 mmol), 0,5 mmol ilgili metal tuzu (67 mg  $\text{CuCl}_2$  veya 68 mg  $\text{ZnCl}_2$ ), 1,8-diazabisiklo [5.4.0]undec-7-en (DBU) (4 damla), 1-pentanolden (3 mL) ibaret karışım azot atmosferinde 24 saat süreyle refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürün hekzan ile çöktürüldü. Ham ürün kolondan saflaştırıldı.



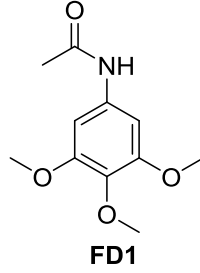
Şekil 3.7. Elde edilen bileşiklerin toplu sentezi.



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

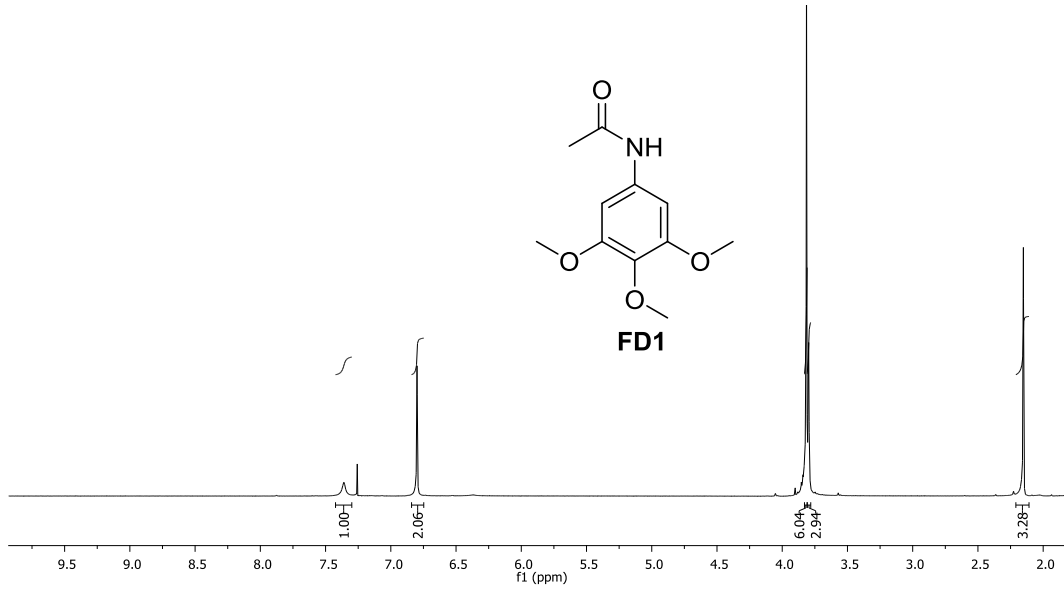
### 4.1. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

#### 4.1.1. *N*-(3,4,5-trimetoksifenil)asetamit (FD1)



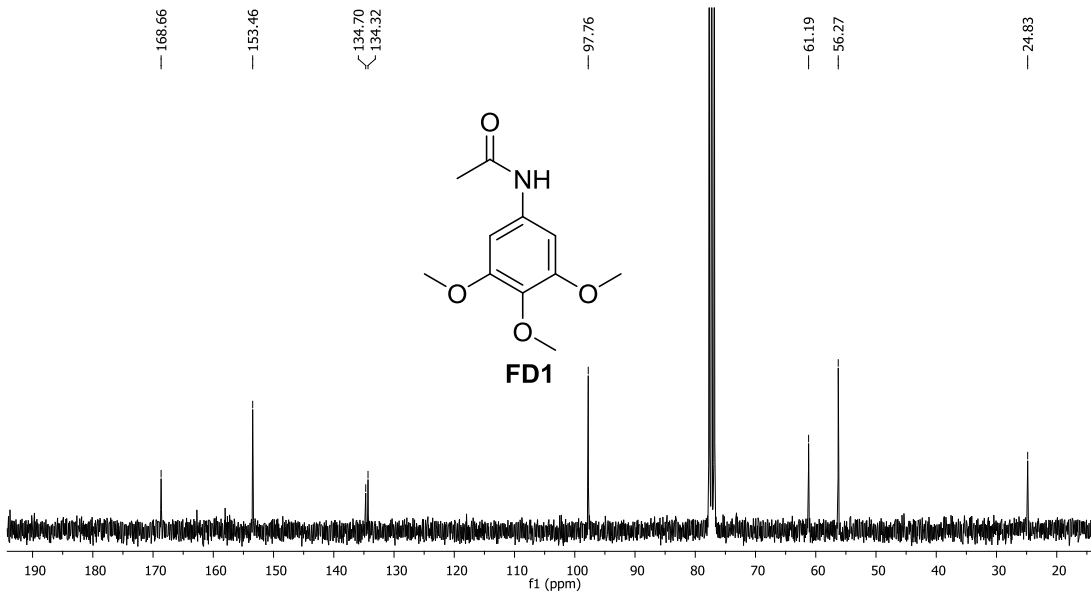
3.2.1. de verilen yöntemle göre *N*-(3,4,5-trimetoksifenil)asetamit (FD1) bileşiği sentezlendi. Kirlili beyaz katı (10.249 g, % 92). E.N.: 127–128 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.36 (s, 1H), 6.80 (s, 2H), 3.81 (s, 6H), 3.80 (s, 3H), 2.15 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 168.66, 153.46, 134.70, 134.32, 97.76, 61.19, 56.27, 24.83.

FD1 bileşiğinin CDCl<sub>3</sub> ile alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1); 7.36 ppm'deki bir protonluk singlet sinyal -NH- hidrojenine, 6.80 ppm'deki iki protonluk singlet sinyal aromatik hidrojenlere aittir. 3.81 ppm ve 3.80 ppm'deki sırasıyla altı protonluk ve üç protonluk olmak üzere toplam dokuz protonluk singlet sinyaller üç adet metoksi grubunun varlığını gösterirken, 2.15 ppm'deki üç protonluk singlet sinyal ise asetil grubuna aittir.



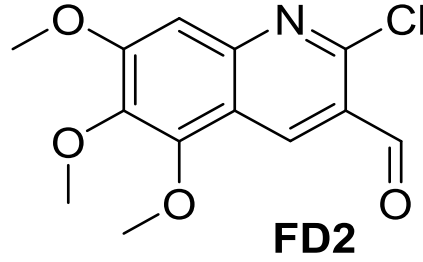
**Şekil 4.1.** FD1 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

FD1 bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  ile alınan  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda (Şekil 4.2); 168.66 ppm'de amit grubuna ait karbonil karbonunun sinyali gözlenmektedir. 153.46, 134.70, 134.32 ve 97.76 ppm'deki toplam dört sinyal aromatik karbonlara aittir. 61.19 ve 56.27 ppm'deki iki sinyal toplam üç adet metoksi grubunun karbonlarını gösterirken, 24.83 ppm'deki sinyal ise metil grubuna aittir. Spektrumlardan elde edilen veriler, önerilen molekül yapısı ile uyumludur.



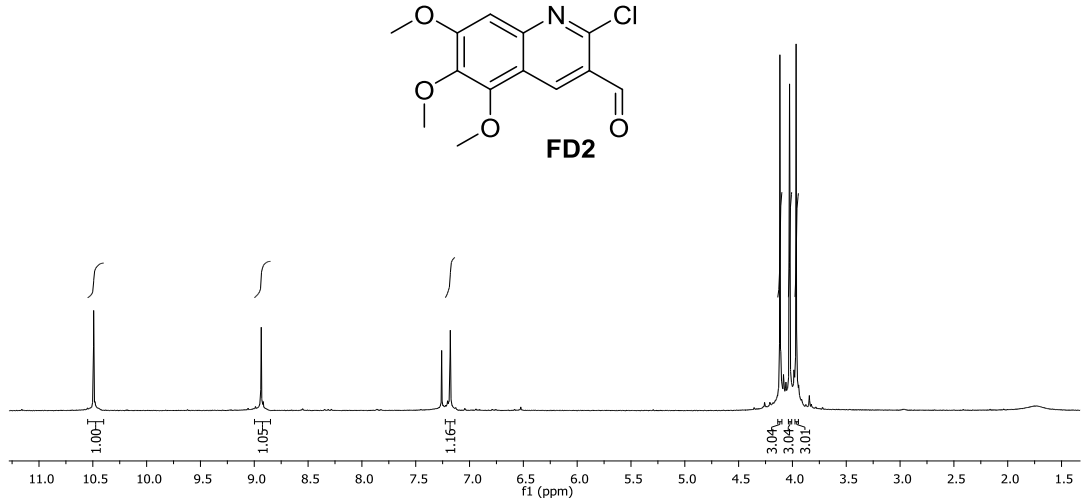
**Şekil 4.2.** FD1 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

#### 4.1.2. 2-kloro-5,6,7-trimetoksikinolin-3-karbaldehit (FD2)



3.2.2. de verilen yöntemle göre 2-kloro-5,6,7-trimetoksikinolin-3-karbaldehit (**FD2**) bileşiği sentezlendi. Koyu sarı katı (7.352 g, % 87). E.N.: 138–139 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.49 (s, 1H), 8.94 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 4.12 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 3.96 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  189.24, 160.16, 150.54, 148.73, 147.88, 141.40, 135.24, 124.22, 118.29, 103.43, 62.02, 61.55, 56.68.

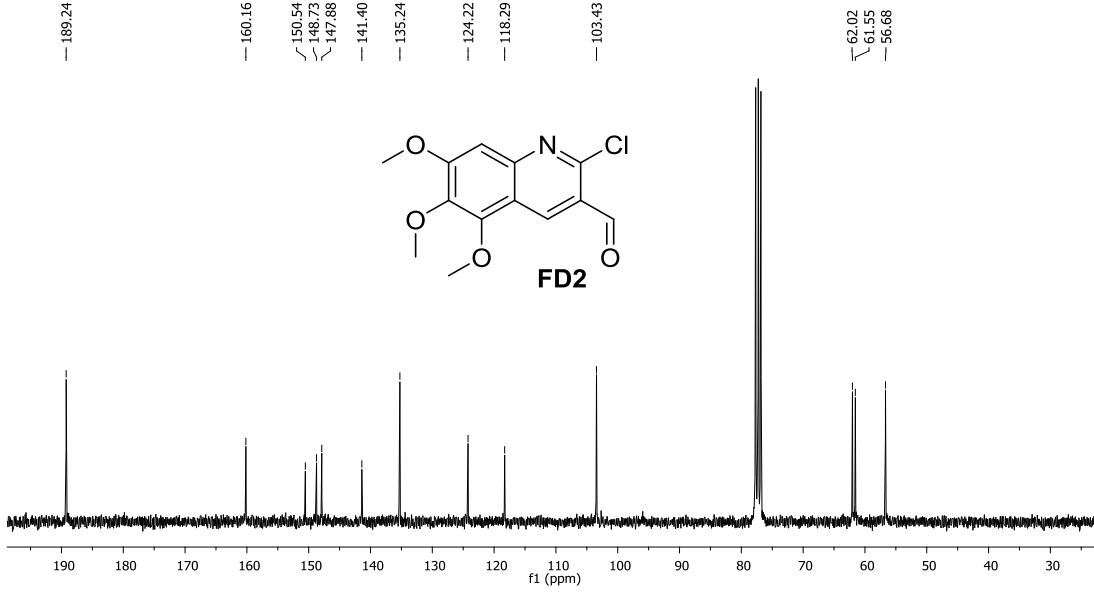
FD2 bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  ile alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.3); 10.49 ppm'deki bir protonluk singlet sinyal aldehit grubunun hidrojenine, 8.94 ve 7.18 ppm'deki birer protonluk iki singlet sinyal ise aromatik hidrojenlere aittir. Sırasıyla 4.12, 4.03 ve 3.96 ppm'deki üçer protonluk üç singlet sinyal üç adet metoksi grubunun varlığını göstermektedir.



**Şekil 4.3.** FD2 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

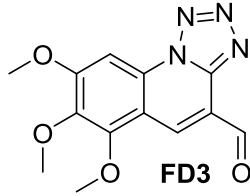
FD2 bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  ile alınan  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda (Şekil 4.4); 189.24 ppm'de aldehit grubuna ait karbonil karbonunun sinyali gözlenmektedir. 160.16, 150.54, 148.73, 147.88, 141.40, 135.24, 124.22, 118.29 ve 103.43 ppm'deki toplam dokuz

sinyal aromatik karbonların varlığını göstermektedir. 62.02, 61.55 ve 56.68 ppm'deki üç sinyal ise metoksi grubunun karbonlarına aittir. Spektrumlardan elde edilen veriler, önerilen molekül yapısı ile uyumludur.



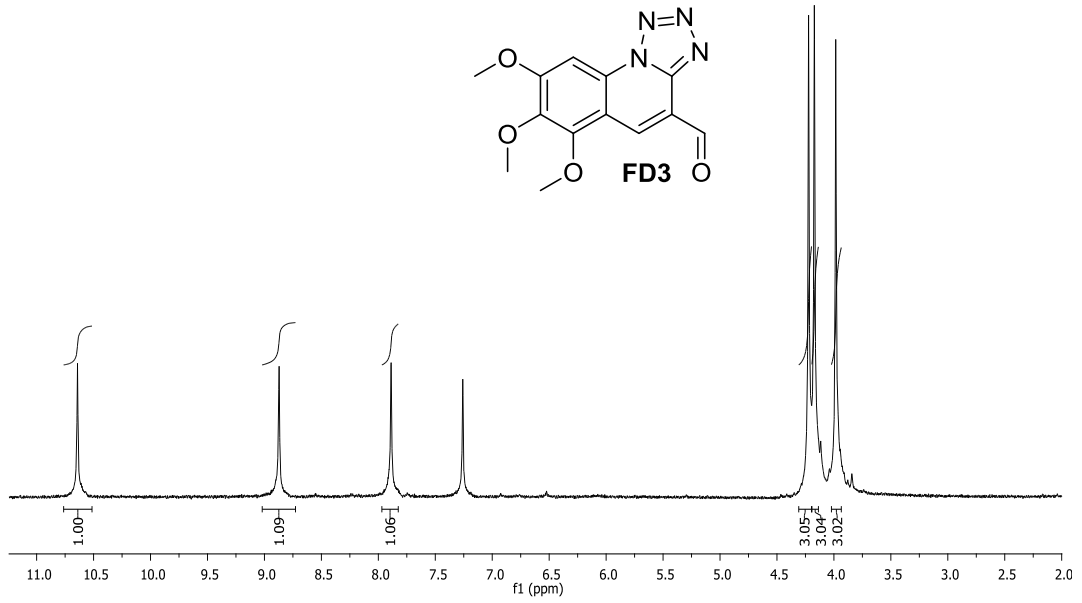
Şekil 4.4. FD2 bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

#### 4.1.3. 6,7,8-trimetoksitetrazolo [1,5-a] kinolin-4-karbaldehit (FD3)



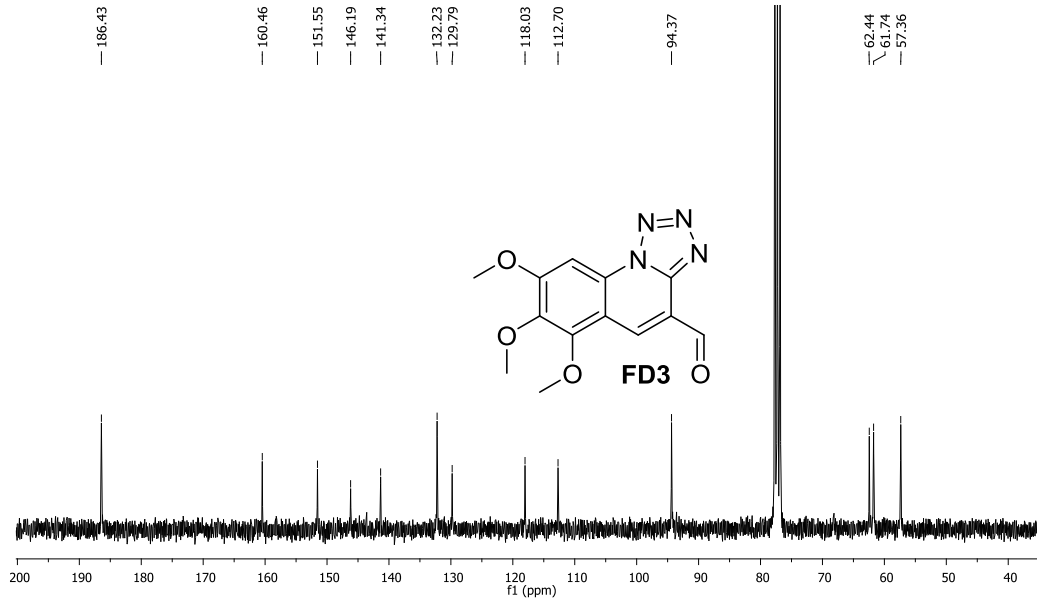
3.2.3. te verilen yönteme göre 6,7,8-trimetoksitetrazolo[1,5-a]kinolin-4-karbaldehit (FD3) bileşiği sentezlendi. Bej katı (2.54 g, % 88). E.N.: 183-184 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.56 (s, 1H), 8.80 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 4.20 (s, 3H), 4.15 (s, 3H), 3.96 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 186.43, 160.46, 151.55, 146.19, 141.34, 132.23, 129.79, 118.03, 112.70, 94.37, 62.44, 61.74, 57.36.

FD3 bileşiğinin CDCl<sub>3</sub> ile alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.5); 10.56 ppm'deki bir protonluk singlet sinyal aldehit grubunun hidrojenine, 8.80 ve 7.81 ppm'deki birer protonluk iki singlet sinyal ise aromatik hidrojenlere aittir. Sırasıyla 4.20, 4.15 ve 3.96 ppm'deki üçer protonluk üç singlet sinyal üç adet metoksi grubunun varlığını göstermektedir.



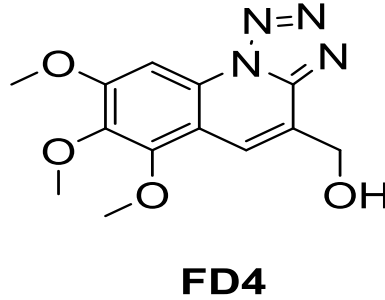
**Şekil 4.5.** FD3 bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

FD3 bileşiğinin CDCl<sub>3</sub> ile alınan <sup>13</sup>C NMR spektrumunda (Şekil 4.6); 186.43 ppm'de aldehit grubuna ait karbonil karbonunun sinyali gözlenmektedir. 160.46, 151.55, 146.19, 141.34, 132.23, 129.79, 118.03, 112.70 ve 94.37 ppm'deki toplam dokuz sinyal aromatik karbonların varlığını göstermektedir. 62.44, 61.74 ve 57.36 ppm'deki üç sinyal ise metoksi grubunun karbonlarına aittir. Spektrumlardan elde edilen veriler, önerilen molekül yapısı ile uyumludur.



Şekil 4.6. FD3 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

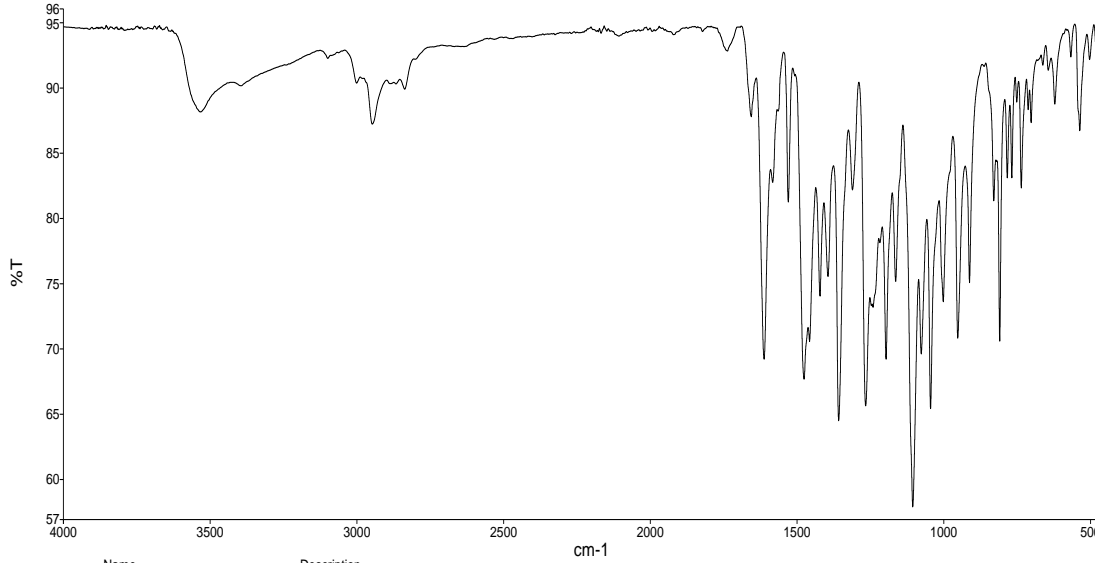
#### 4.1.4. (6,7,8-trimetoksitetrazolo [1,5-a] kinolin-4-il) metanol (FD4)



3.2.4. te verilen yönteme göre (6,7,8-trimetoksitetrazolo [1,5-a] kinolin-4-il) metanol (FD4) bileşiği sentezlendi. Bej katı (4,20 g, % 91). FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3532, 3001, 2951, 1611, 1580, 1474, 1103.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.17 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 5.17 (s, 2H), 4.12 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 3.98 (s, 3H), 3.23 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  156.75, 149.49, 146.50, 141.49, 126.51, 124.72, 123.10, 113.53, 94.49, 62.59, 61.63, 58.89, 57.28. LC-MS; m/z:  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_4^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  için hesaplanan 291,10933; bulunan: 291,10902.

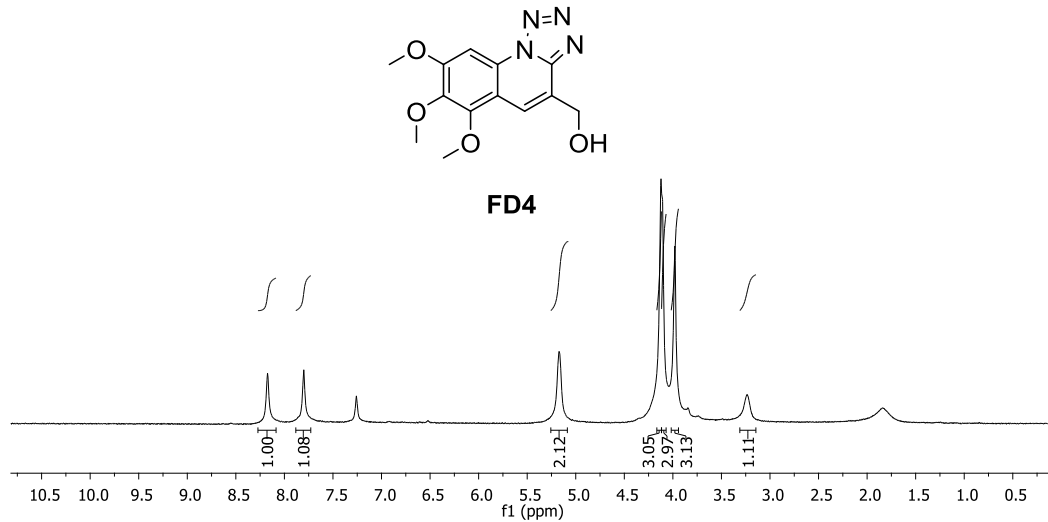
FD4 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.7) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 3532 (OH gerilmesi), 3001  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C-H gerilmesi), 2961  $\text{cm}^{-1}$  (alifatik C-H gerilmesi), 1611 (C=N gerilmesi), 1580  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C=C gerilmesi), 1474  $\text{cm}^{-1}$  (alifatik C-H eğilmesi), 1103  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C gerilmesi).





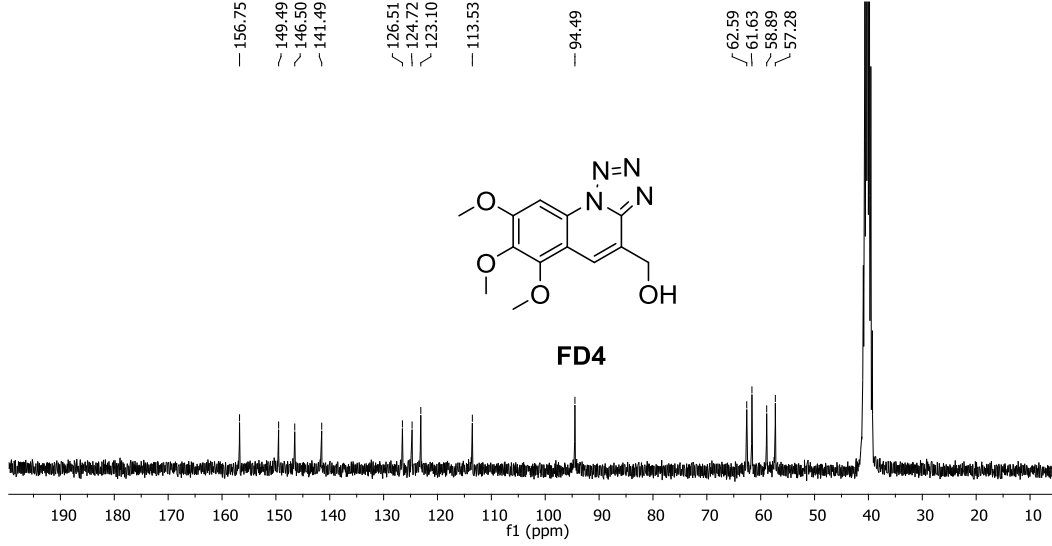
**Şekil 4.7. FD4 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm<sup>-1</sup>).**

FD4 bileşiğinin CDCl<sub>3</sub> ile alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.8); 8.17 ve 7.80 ppm'deki birer protonluk iki singlet sinyal aromatik hidrojenlere aittir. 5.17 ppm'deki iki protonluk singlet sinyal -OH grubuna bağlı karbondaki alifatik iki hidrojenin varlığını göstermektedir. Sırasıyla 4.12, 4.11 ve 3.98 ppm'deki üçer protonluk üç singlet sinyal üç adet metoksi grubunun hidrojenlerine, 3.23 ppm'deki geniş singlet sinyal ise -OH grubunun hidrojenine aittir.



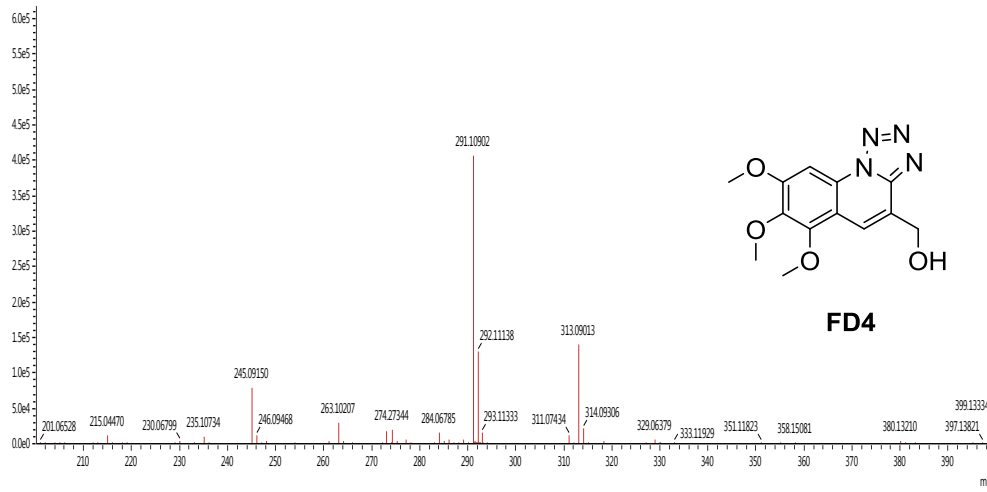
**Şekil 4.8. FD4 bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).**

FD4 bileşiminin DMSO-d<sub>6</sub> ile alınan <sup>13</sup>C NMR spektrumunda (Şekil 4.9); 156.75, 149.49, 146.50, 141.49, 126.51, 124.72, 123.10, 113.53 ve 94.49 ppm'deki toplam dokuz sinyal aromatik karbonların varlığını göstermektedir. 62.59, 61.63, 58.89 ve 57.28 ppm'deki dört sinyal ise oksijen atomlarına bağlı alifatik karbonlara aittir.



Şekil 4.9. FD4 bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>).

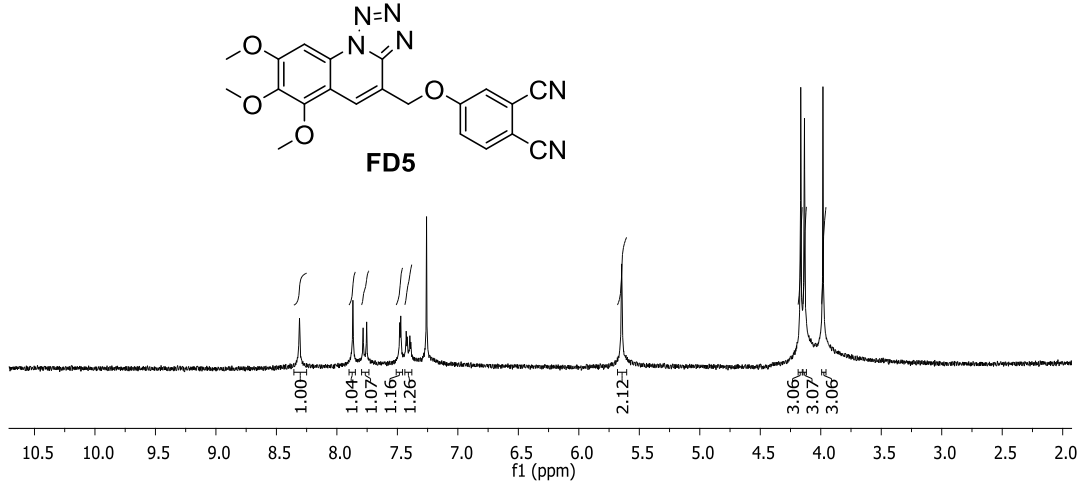
FD4 bileşimine ait LC-MS analizinde (Şekil 4.10); m/z: [M+H]<sup>+</sup> şeklindeki C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> yapısı için hesaplanan ağırlık 291,10933 iken ölçülen ağırlık 291,10902 şeklinde bulunmuştur. Spektrumlardan elde edilen veriler, önerilen molekül yapısı ile uyumludur.



Şekil 4.10. FD4 bileşiminin LC-MS spektrumu.

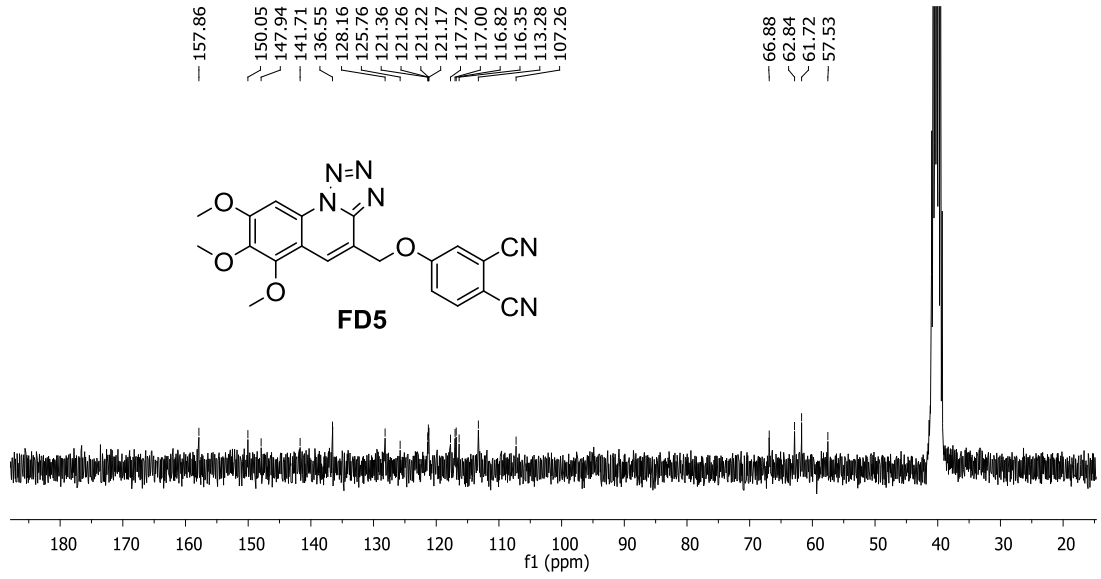


FD5 bileşiminin  $\text{CDCl}_3$  ile alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.12); 8.31 ppm, 7.87 ppm'deki birer protonluk iki singlet sinyal ve 7.77 ppm ve 7.48 ppm'deki birer protonluk dublet sinyaller ve 7.41 ppm'deki bir protonluk dubletin dubleti sinyal toplam beş adet aromatik hidrojene aittir. 5.65 ppm'deki iki protonluk singlet sinyal -OH grubuna bağlı karbondaki alifatik iki hidrojenin varlığını göstermektedir. Sırasıyla 4.17, 4.13 ve 3.98 ppm'deki üçer protonluk üç singlet sinyal metoksi gruplarının hidrojenlerine aittir.



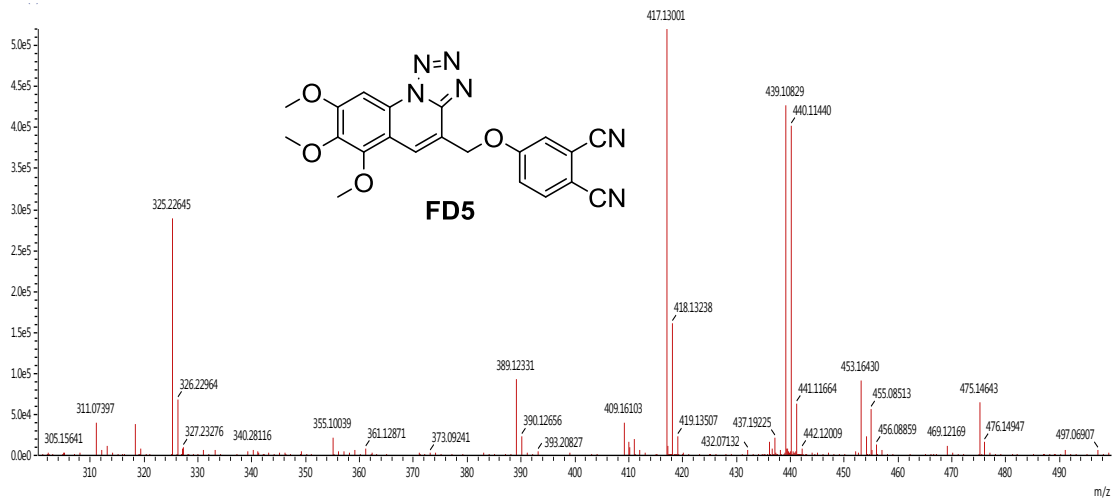
Şekil 4.12. FD5 bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

FD5 bileşiminin  $\text{DMSO-d}_6$  ile alınan  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda (Şekil 4.13); 157.86, 150.05, 147.94, 141.71, 136.55, 128.16, 125.76, 121.36, 121.26, 121.22, 121.17, 117.72, 117.00, 116.82, 116.35, 113.28 ve 107.26 ppm'deki toplam onyediyedi sinyal onbeş aromatik karbonun ve iki tane nitril grubu karbonunun varlığını göstermektedir. 66.88, 62.84, 61.72 ve 57.53 ppm'deki dört sinyal ise oksijen atomlarına bağlı alifatik karbonlara aittir.



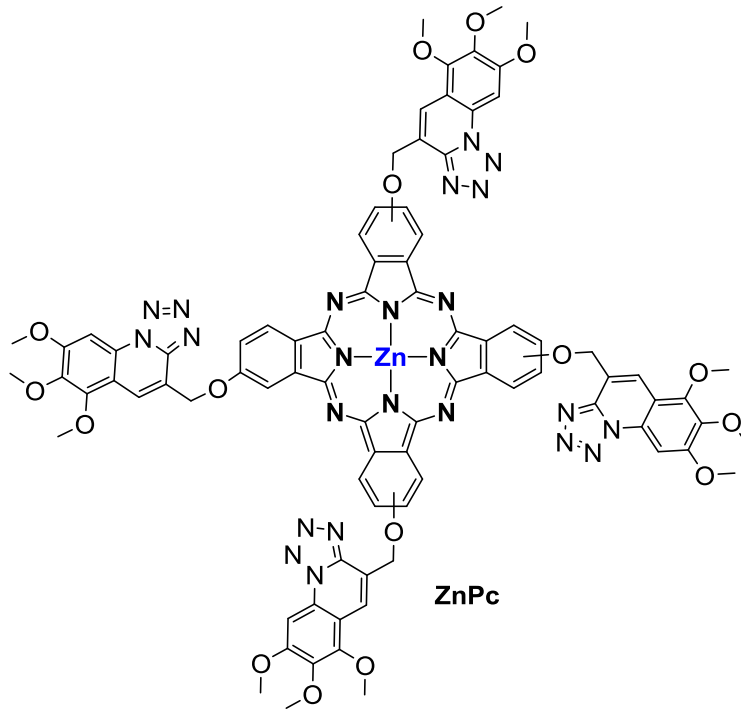
Şekil 4.13. FD5 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>).

FD5 bileşiğine ait LC-MS analizinde (Şekil 4.14);  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  şeklindeki  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_4^+$  yapısı için hesaplanan ağırlık 417,13113 iken ölçülen ağırlık 417,13001 şeklinde bulunmuştur. Spektrumlardan elde edilen veriler, önerilen molekül yapısı ile uyumludur.



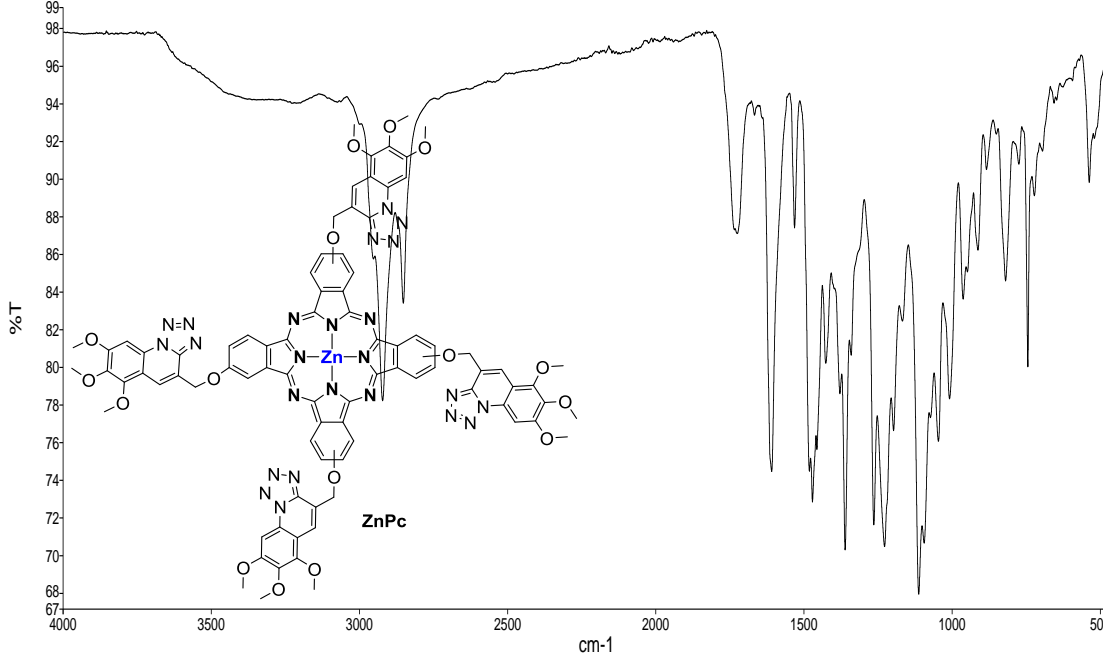
Şekil 4.14. FD5 bileşiğinin LC-MS spektrumu.

#### 4.1.6. Çinkoftalosiyenin (ZnPc)

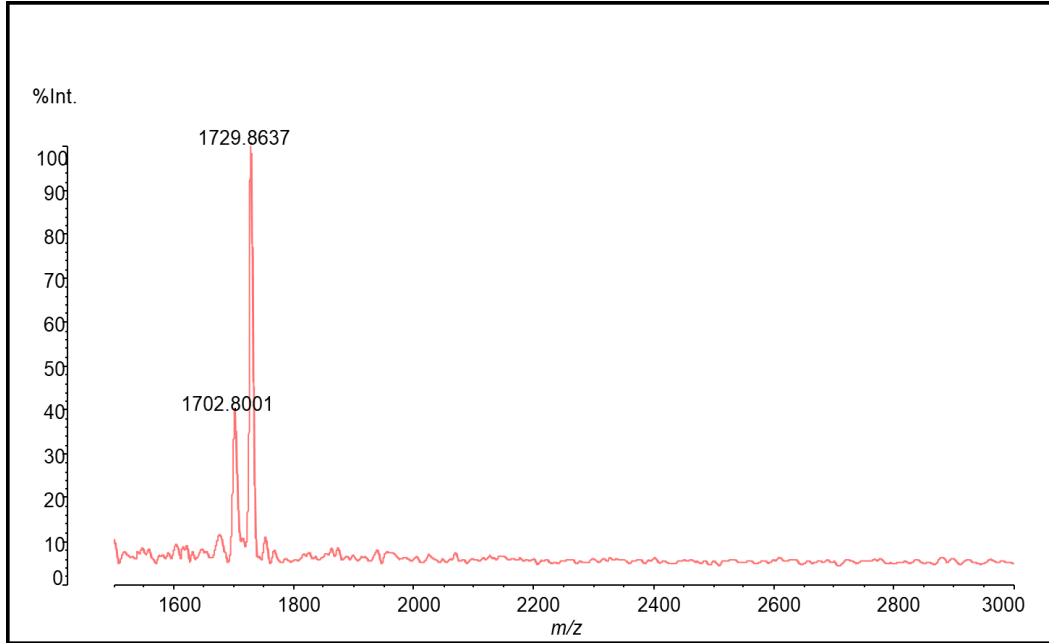


3.2.6. da verilen yönteme göre ZnCl<sub>2</sub> kullanılarak ZnPc bileii sentezlendi. Yeşil katı (0,16 g, % 36). E.N.: >300 °C. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2954, 2920, 1608, 1530, 1471, 1227, 1112. MALDI-TOF; m/z: C<sub>84</sub>H<sub>65</sub>N<sub>24</sub>O<sub>16</sub>Zn<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> iin hesaplanan 1729,4302; bulunan: 1729,8637.

ZnPc bileiinin FT-IR spektrumunda görülen bant sinyalleri srasıyla yledir; 2954 cm<sup>-1</sup> (aromatik C-H gerilmesi), 2920 cm<sup>-1</sup> (alifatik C-H gerilmesi), 1608 (C=N gerilmesi), 1530 cm<sup>-1</sup> (aromatik C=C gerilmesi), 1471 cm<sup>-1</sup> (alifatik C-H eğilmesi), 1112 cm<sup>-1</sup> (C-O-C gerilmesi).

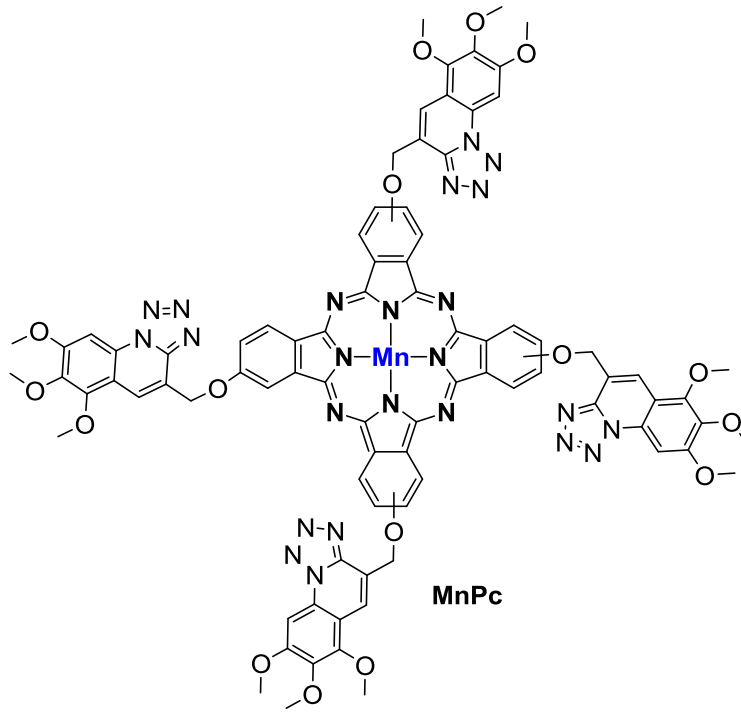


ZnPc bileşiğine ait MALDI-TOF analizinde (Şekil 4.15);  $m/z$ :  $[M+H]^+$  şeklindeki  $C_{84}H_{65}N_{24}O_{16}Zn^+$  yapısı için hesaplanan ağırlık 1729,4302 iken ölçülen ağırlık 1729,8637 şeklinde bulunmuştur. Spektrumlardan elde edilen veriler, önerilen molekül yapısı ile uyumludur.



Şekil 4.15. ZnPc bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.

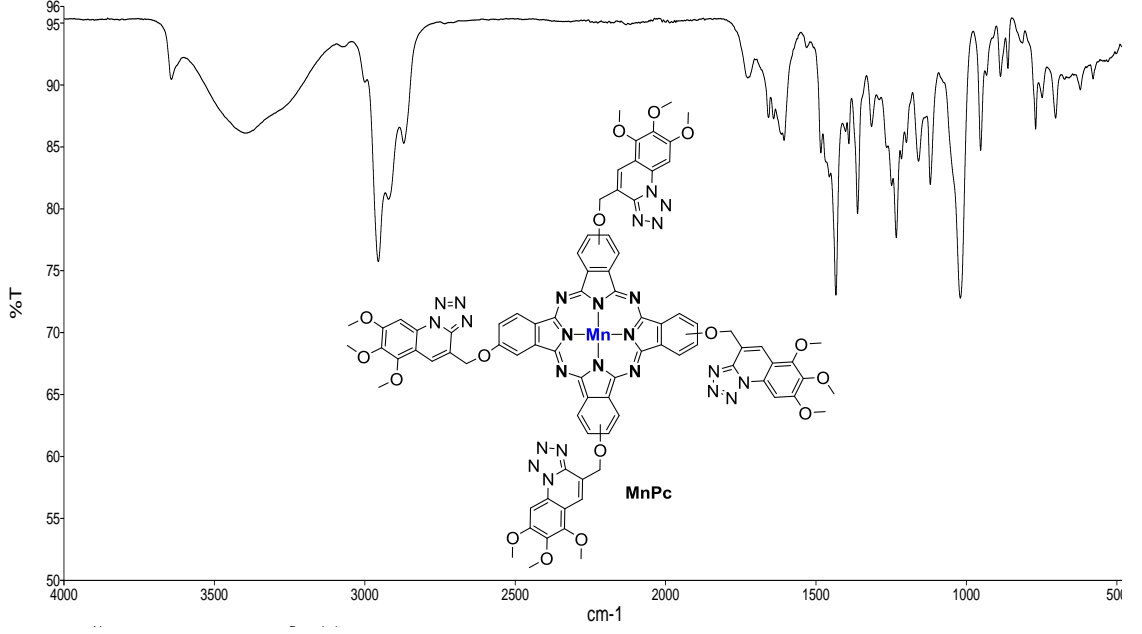
#### 4.1.7. Manganftalosiyanin (MnPc)



3.2.6. da verilen yönteme göre  $MnCl_2$  kullanılarak MnPc bileŖiŖi sentezlendi. Koyu kahverengi katı (0,18 g, % 42). E.N.:  $>300$  °C. FT-IR ( $cm^{-1}$ ): 2954, 2923, 1636, 1608, 1434, 1234, 1118. MALDI-TOF; m/z:  $C_{84}H_{64}MnN_{24}O_{16}^+$  [ $M^+$ ] için hesaplanan 1719,4313; bulunan: 1719,8055.

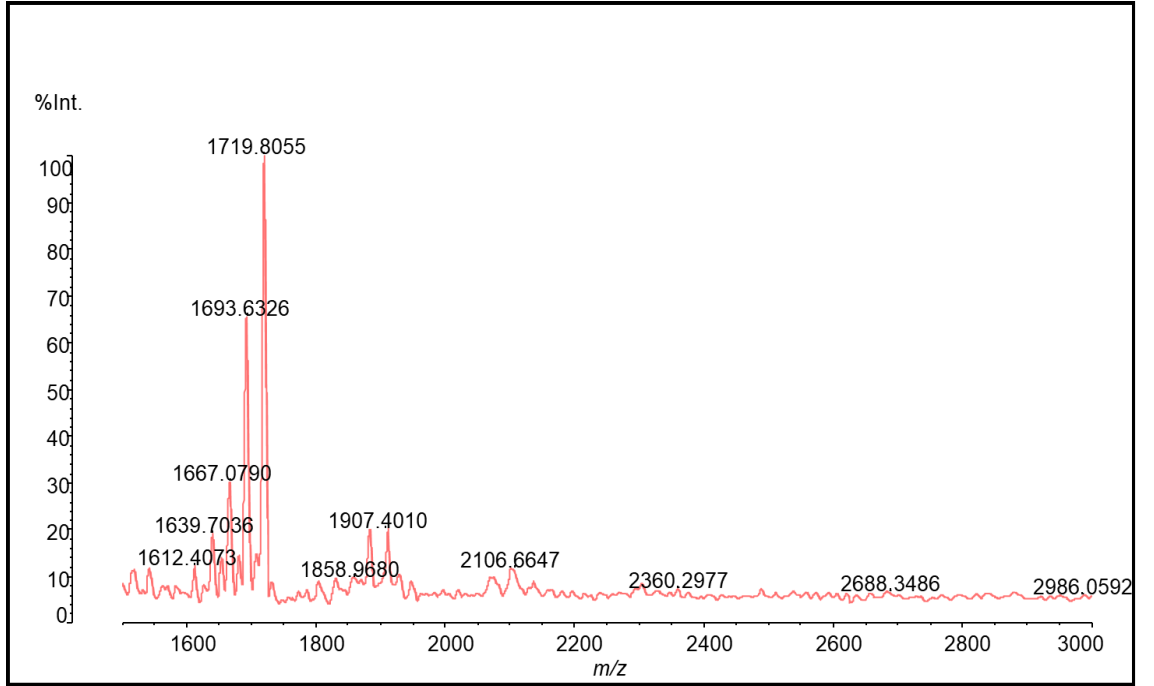
MnPc bileŖiŖinin FT-IR spektrumunda (Ŗekil 4.16) görülen bant sinyalleri srasyla Ŗyledir;  $2954$   $cm^{-1}$  (aromatik C-H gerilmesi),  $2923$   $cm^{-1}$  (alifatik C-H gerilmesi),  $1636$  ( $C=N$  gerilmesi),  $1608$   $cm^{-1}$  (aromatik  $C=C$  gerilmesi),  $1434$   $cm^{-1}$  (alifatik C-H eŖilmesi),  $1118$   $cm^{-1}$  (C-O-C gerilmesi).





Şekil 4.16. MnPc bileşiğinin FT-IR spektrumu ( $\text{cm}^{-1}$ ).

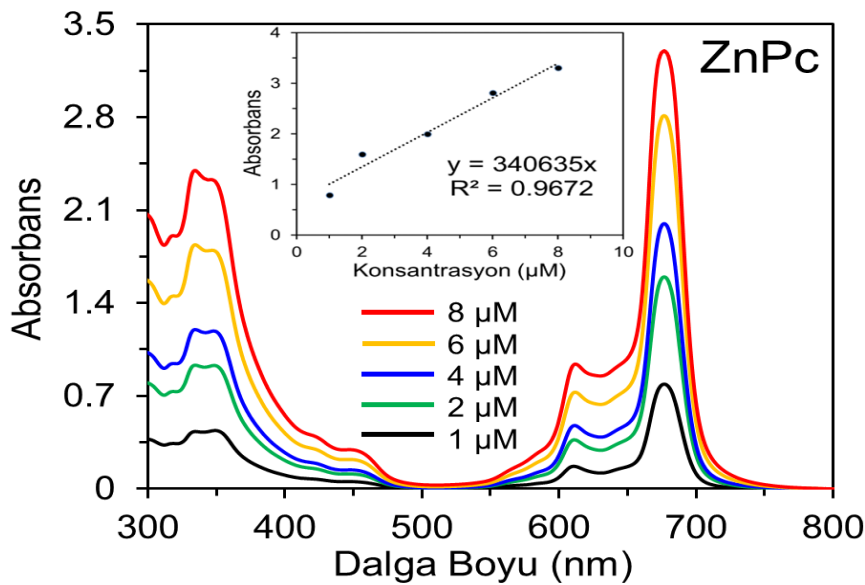
MnPc bileşiğine ait MALDI-TOF analizinde (Şekil 4.17);  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  şeklindeki  $\text{C}_{84}\text{H}_{64}\text{MnN}_{24}\text{O}_{16}^+$  yapısı için hesaplanan ağırlık 1719,4313 iken ölçülen ağırlık 1719,8055 şeklinde bulunmuştur. Spektrumlardan elde edilen veriler, önerilen molekül yapısı ile uyumludur.



Şekil 4.17. MnPc bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.

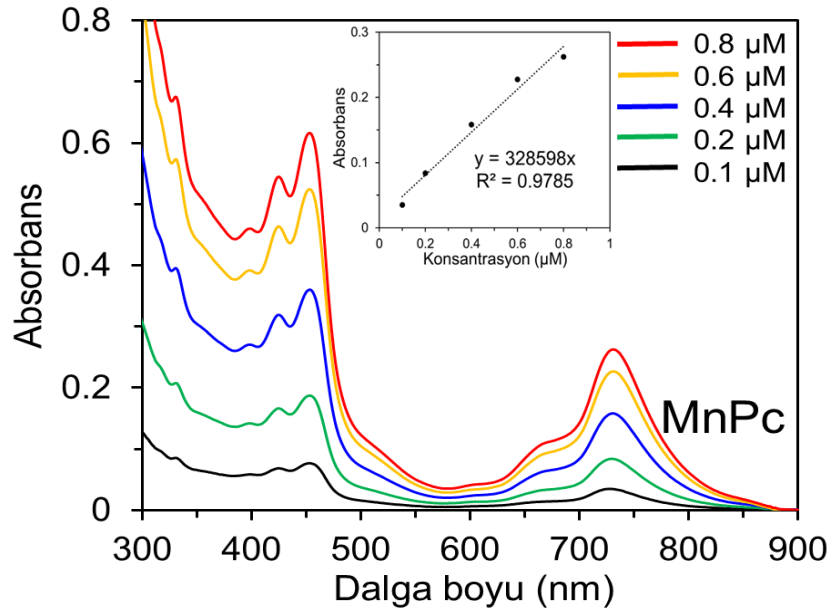
## 4.2. Ftalosiyanın Bileşiklerinin Optik Karakterizasyonu

Şekil 4.18’de farklı konsantrasyonlardaki çinko içeren kinolin süstitüe ftalosiyanın bileşiğinin (ZnPc) 300 ile 800 nm aralığındaki absorpsiyon spektrumları verilmektedir [98]. 344 ve 677 nm’deki pikler sırasıyla Soret (ya da B) ve Q bandı olarak adlandırılan absorpsiyonlara karşılık gelmektedir. Q bandı,  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine tekabül ederken, Soret bandı ise  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin toplamını yansıtan bir elektronik geçişe tekabül etmektedir [99]. Geniş ve düz aromatik yüzeylerinden dolayı çözelti fazındaki ftalosiyanın molekülleri arasında  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ve bunun neticesinde de agregasyon denilen kümelenmeler sıklıkla gözlenir [100]. Bilindiği üzere yüksek molar absorptivite katsayılarına sahip olan ve 700 nm civarında absorpsiyon gösteren ftalosiyanınlar, fotodinamik terapi, boya duyarlı güneş hücreleri, floresans sensörler, boyar maddeler ve foto-elektronik cihazlar gibi uygulamalar için ideal bileşiklerdir. Şekil 4.18’den da görüldüğü gibi ZnPc bileşiğinin molar absorptivitesi 340000’in üzerinde bulunmuştur. Ftalosiyanınlar agrega olmaları halinde absorpladıkları enerjiyi etkin bir şekilde transfer edemeyecekleri için yukarıda bahsedilen optik uygulamalarda istenilen verimi gösteremeyebilirler [101]. Şekil 4.18 incelendiğinde  $1 \times 10^{-6}$  M ile  $8 \times 10^{-6}$  M aralığında Q bandının solunda ya da sağında yeni bir pik görülmediği için sentezlenen ZnPc bileşiğinin THF içerisinde agrega olmadığı açıktır [102]. Dolayısıyla optik uygulamalar için sentezlenen ZnPc bileşiğinin potansiyel kullanımı olabilir.



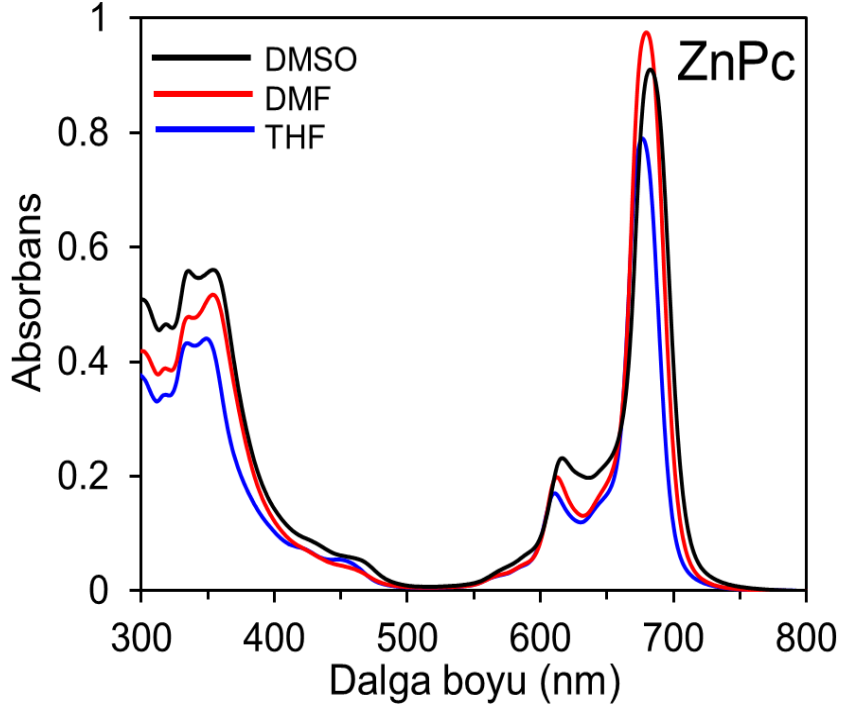
Şekil 4.18. Farklı konsantrasyonlardaki ZnPc bileşiğinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

Şekil 4.19’de farklı konsantrasyonlardaki kinolin sübtitüe mangan içeren ftalosiyanin bileşiğinin (MnPc) spektrumları incelendiğinde 300-400 nm aralığındaki geniş bant Soret bandıdır. Q bandı ise 731 nm’de görülmektedir. Q bandının ZnPc’ninkine göre daha uzun dalga boyunda olması, manganın oksidasyon basamağının (+3) çinkonunkinden farklı (+2) olmasından kaynaklanmaktadır. Buna göre görülen kırmızıya kaymaya metal atomun etkisiyle HOMO’nun kararsız ya da LUMO’nun kararlı hale geçişi sebep olmaktadır [103]. ZnPc’den farklı olarak, 453 nm’deki absorpsiyon piki ise elektron donör ftalosiyanin halkası ile elektron akseptör metal arasındaki yük transferi karşılık gelmektedir [104]. Ayrıca  $1 \times 10^{-7}$  M ile  $8 \times 10^{-7}$  M konsantrasyon aralığında Q bandının solunda ya da sağında yeni bir pik görülmediği için MnPc bileşiği THF içerisinde agrega olmamaktadır. Son olarak, MnPc bileşiğinin molar absorptivitesi ZnPc’ninkine oldukça yakın bulunmuştur (328598).



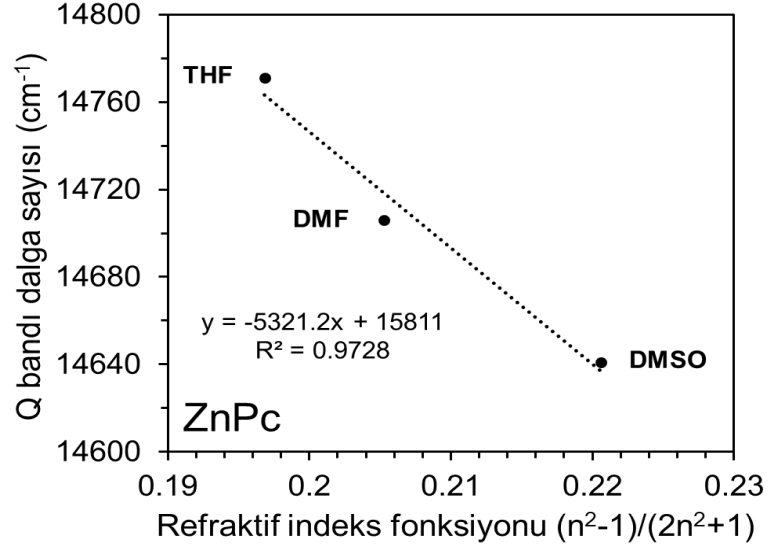
**Şekil 4.19.** Farklı konsantrasyonlardaki MnPc bileşiğinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

Şekil 4.20’de ZnPc bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları verilmektedir. Söz konusu spektrumlarda Q bandının solunda ya da sağında herhangi bir agrega piki yoktur. Başka bir deyişle ZnPc bileşiği, THF’nin yanı sıra DMF ve DMSO’da da agregasyon göstermemektedir. Söz konusu durum, bileşikteki kinolin gruplarının agregasyonu engellemelerinden kaynaklanıyor olabilir.



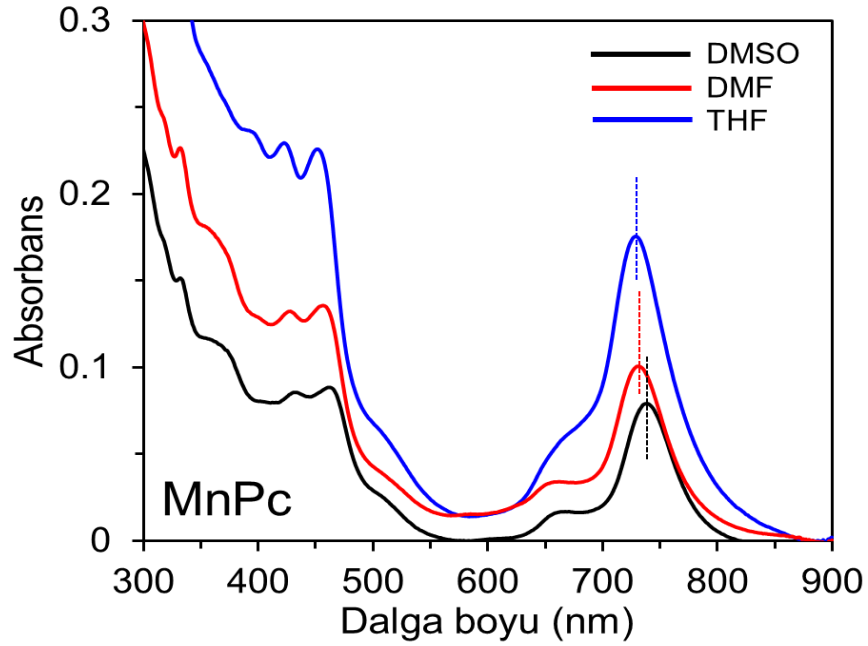
**Şekil 4.20.** ZnPc bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları.

Ayrıca söz konusu spektrumlar incelendiğinde Q bandı dalga boylarının birbirinden az da olsa farklı olduğu görülmektedir. Bu durum çözücülerin refraktif indekslerinden ( $n$ ) kaynaklanıyor olabilir. Buna göre ZnPc bileşiğinin farklı çözücülerdeki Q bandı dalga sayısının ( $\text{cm}^{-1}$ ) refraktif indeks fonksiyonuna  $((n^2-1)(2n^2+1))$  göre değişimi Şekil 4.21’de grafik halinde sunulmaktadır. Görüldüğü üzere dalga sayısı ile refraktif indeks fonksiyonu arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu durum ZnPc’nin söz konusu çözücülerle koordinasyon yapmak yerine çözüldüğünün açık bir göstergesidir [105].



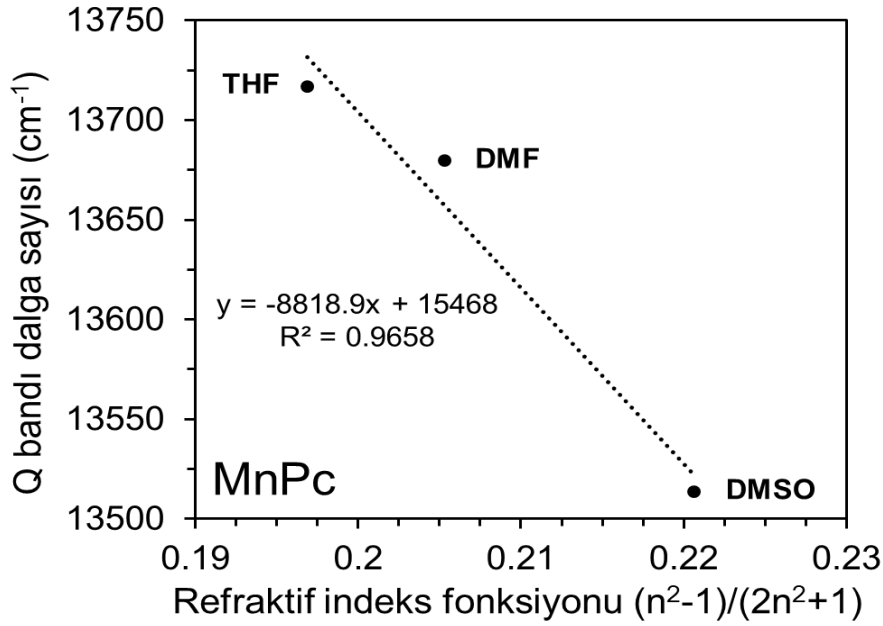
**Şekil 4.21.** ZnPc bileşiği için farklı çözücülerdeki Q bandı dalga sayısının refraktif indeks fonksiyonuna göre değişimi.

Şekil 4.22’de MnPc bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları verilmektedir. Q bandının solunda ya da sağında herhangi yeni bir pik olmaması söz konusu çözücülerde MnPc bileşiğinin agrega olmadığını göstermektedir. Başka bir deyişle MnPc bileşiğinin, agrega olması istenmeyen birçok uygulamada rahatlıkla kullanılabileceğini söyleyebiliriz. Ayrıca ZnPc’de olduğu gibi MnPc bileşiğinin de Q bandı dalga boyu birbirinden farklıdır.



**Şekil 4.22.** MnPc bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları.

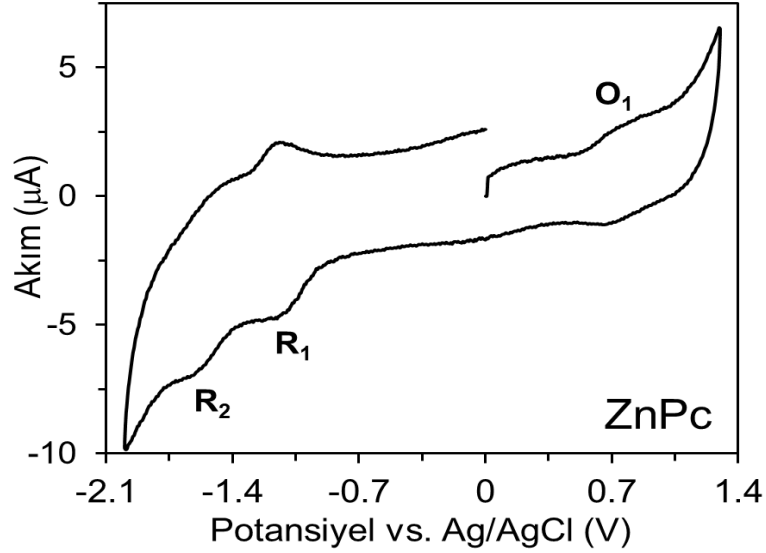
MnPc bileşiği için farklı çözücülerdeki Q bandı dalga sayısının refraktif indeks fonksiyonuna göre değişimi Şekil 4.23’de verilmektedir. Görüldüğü üzere dalga sayısı ile refraktif indeks fonksiyonu arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu durum MnPc’nin söz konusu çözücülerle koordinasyon yapmak yerine çözünmeyi tercih ettiğini açıkça göstermektedir.



Şekil 4.23 MnPc bileşiği için farklı çözücülerdeki Q bandı dalga sayısının refraktif indeks fonksiyonuna göre değişimi.

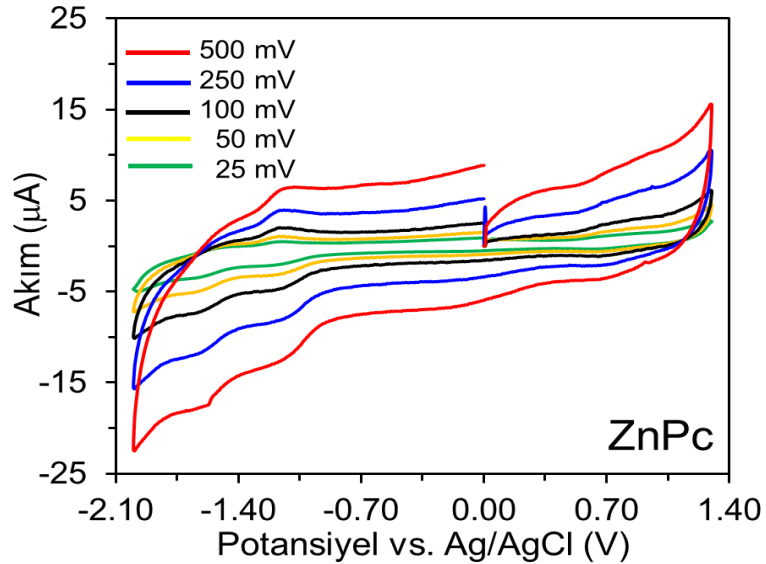
#### 4.3. Ftalosiyanın Bileşiklerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Ftalosiyaninlerin batarya [106], katalizör [107], ve güneş hücresi gibi uygulamalarda kullanılabilmesi için elektrokimyasal özelliklerinin tespit edilmesi gerekmektedir [108]. Şekil 4.24’de 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> içeren DMSO çözücüsündeki ZnPc bileşiğinin GCE üzerinde 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında Ag/AgCl referans elektroduna karşı alınmış dönüşümlü voltamogramı sunulmaktadır. Görüldüğü gibi bileşik, bir dönüşümlü oksidasyon ve iki dönüşümlü redüksiyon piki vermektedir. Çinko redoks aktif olmadığı için söz konusu elektrokimyasal proseslerin ftalosiyanın halkasından kaynaklandığı açıktır.



**Şekil 4.24.** 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> içeren DMSO çözücüsündeki ZnPc bileşiğinin camısı karbon elektrot (GCE) üzerinde 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.

Şekil 4.25’de ZnPc bileşiğinin farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde pik akımının tarama hızı ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Buna göre piklerin tekabül ettiği elektrokimyasal olayların difüzyon kontrollü yani sadece elektroaktif türlerden kaynaklandığı söylenebilir [109].



**Şekil 4.25.** 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> içeren DMSO çözücüsündeki ZnPc bileşiğinin camısı karbon elektrot (GCE) üzerinde farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları.

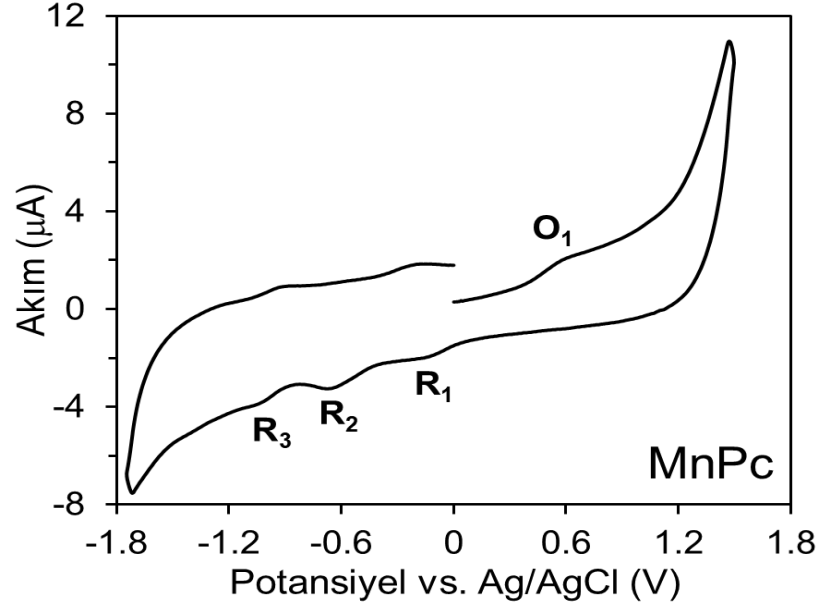
700 nm civarında absorpsiyon gösteren fitalosiyanın boya duyarlı güneş hücrelerinde duyarlaştırıcı tabaka olarak kullanılabilmesi için bilinmesi gerekli olan en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) enerji seviyesi ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyesi elektrokimyasal olarak tespit edilebilmektedir. Bilindiği üzere bileşiğin HOMO enerji seviyesi oksidasyon pikinden bulunabilir [110]. Şekil 4.24'ye göre ZnPc'nin oksidasyon pik ( $O_1$ ) başlangıcının Ag/AgCl referans elektroda karşı 0,58 V olduğu bulunmuştur. Aynı şartlarda ferrosenin yarı pik potansiyeli ( $E_{1/2}$ ) ise 0,39 V olarak ölçülmüştür. O halde bileşiğin ferrosene karşı potansiyeli  $0,58 - 0,39 = 0,19$  V olur. ZnPc'nin HOMO'sunun bulunabilmesi için ise ferrosenin NHE'ye (normal hidrojen elektrot) karşı potansiyeli olan 0,63 V ile 0,19 V değeri toplanır ( $0,63 + 0,19 = 0,82$  V) (Tablo 4.1). Bileşiğin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki bant aralığı enerjisi ( $E_{0-0}$ ),  $E_{0-0} = 1240/\lambda_{başl}$  eşitliğinden 1,76 eV olarak bulundu. Buna göre ZnPc'nin LUMO'su,  $LUMO = HOMO - E_{0-0}$  eşitliğinden -0,94 V olarak bulunmuştur. Bilindiği üzere boya duyarlı güneş hücresine gelen güneş ışını boyanın HOMO'sundaki elektronu uyararak LUMO'ya geçmesini sağlar. Uyarılan elektron  $TiO_2$ 'nin iletkenlik bandına (enjeksiyon) ve oradan da iletken ve şeffaf cam aracılığıyla katoda gider. Katottan elektrolite ( $I^-/I_3^-$ ) geçen elektron boyanın eksilen elektronunu HOMO'ya transfer olarak tedarik eder (enjeksiyon) Verimli bir güneş hücresi için enjeksiyon ve rejenerasyon aşamalarının etkili bir şekilde olması gerekmektedir. ZnPc'nin LUMO'su (- 0,94 V)  $TiO_2$ 'nin iletkenlik bandından (- 0,5 V vs. NHE) daha negatif iken, HOMO'su (0,82 V) ise elektrolitin Nernst potansiyelinden (0,4 V vs. NHE) daha pozitifdir. Buna göre ZnPc bileşiği güneş hücresinde etkili bir şekilde enjeksiyon ve rejenerasyon yapabilir.

Şekil 4.26'da 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> içeren DMSO çözücüsündeki MnPc bileşiğinin GCE üzerinde  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Görüldüğü gibi bileşik, bir dönüşümsüz oksidasyon, iki dönüşümsüz ( $R_1$  ve  $R_2$ ) redüksiyon ve bir dönüşümlü redüksiyon ( $R_3$ ) prosesi vermektedir. ZnPc'den farklı olarak iki yerine üç redüksiyon olayının gözlenmesi bileşikteki redoks aktif mangandan kaynaklanmaktadır. Buna göre -0,3 V civarındaki pik  $Mn^{3+}$ 'nin  $Mn^{2+}$ 'ya indirgenmesine aittir [111]. Diğer pikler ise fitalosiyanın halkasından kaynaklanmaktadır.

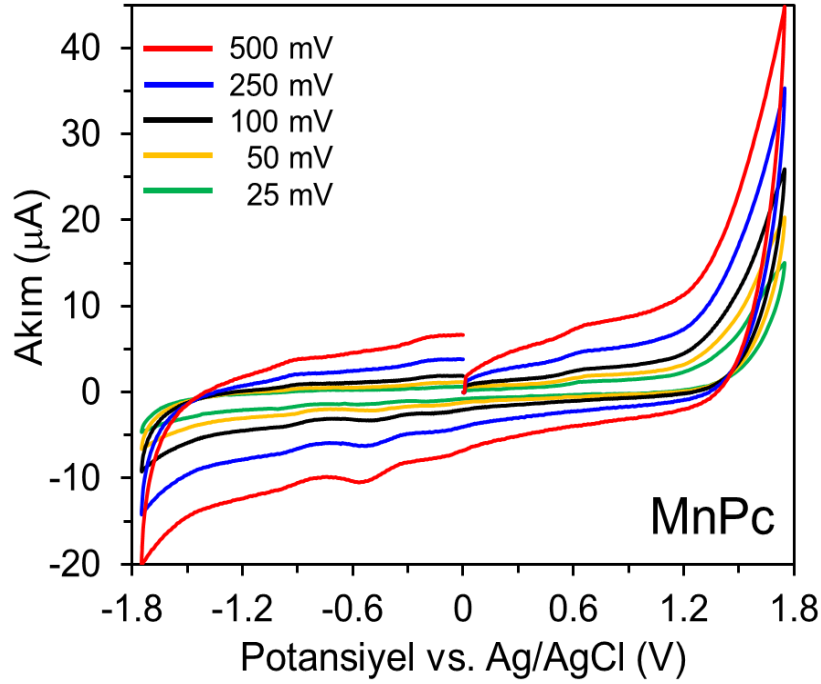
Şekil 4.27'de MnPc bileşiğinin farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde pik akımının tarama



hızı ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Başka bir deyişle piklerin tekabül ettiği elektrokimyasal olaylar difüzyon kontrollüdür.



**Şekil 4.26.** 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> içeren DMSO çözücüsündeki MnPc bileşiğinin camısı karbon elektrot (GCE) üzerinde 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.



**Şekil 4.27.** 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> içeren DMSO çözücüsündeki MnPc bileşiğinin camısı karbon elektrot (GCE) üzerinde farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları.

Şekil 4.26'ya göre MnPc'nin oksidasyon pik ( $O_1$ ) başlangıcının Ag/AgCl referans elektroda karşı 0,34 V olduğu bulunmuştur. Aynı şartlarda ferrosenin yarı pik potansiyeli ( $E_{1/2}$ ) ise 0,39 V olarak ölçülmüştür. O halde bileşiğin ferrosene karşı potansiyeli  $0,34 - 0,39 = -0,05$  V olur.

MnPc'nin HOMO'sunun bulunabilmesi için ise ferrosenin NHE'ye karşı potansiyeli olan 0,63 V ile -0,05 V değeri toplanır ( $0,63 - 0,05 = 0,58$  V) (Tablo 4.1). Bileşiğin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki bant aralığı enerjisi ( $E_{0-0}$ ), 1,53 eV olarak bulundu. Buna göre MnPc'nin LUMO'su -0,95 V olarak bulunmuştur. MnPc'nin LUMO'su (-0,95 V)  $TiO_2$ 'nin iletkenlik bandından (-0,5 V vs. NHE) daha negatif iken, HOMO'su (0,58 V) ise elektrolitin Nernst potansiyelinden (0,4 V vs. NHE) daha pozitifdir [112]. Buna göre MnPc bileşiğinin güneş hücresinde verimli bir şekilde enjeksiyon ve rejenerasyon yapması beklenebilir.

**Tablo 4.1.** ZnPc ve MnPc bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri.

Bileşik	$\lambda_{abs}$ [nm] <sup>a</sup> ( $\epsilon$ [ $\times 10^5$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup> )	$\lambda_{başl}$ [nm] <sup>a</sup>	$E_{0-0}$ [eV] <sup>b</sup>	$E_{HOMO}$ [V] <sup>c</sup>	$E_{LUMO}$ [V] <sup>d</sup>
ZnPc	344 (2,54), 677 (3,41)	706	1,76	0,82	-0,94
MnPc	453 (7,75), 731 (3,29)	809	1,53	0,58	-0,95

<sup>a</sup> $\lambda_{abs}$ :Maksimum absorpsiyon dalga boyu,  $\epsilon$ :Molar absorpsiyon katsayısı,

$\lambda_{başl}$ :Absorpsiyon başlangıç dalga boyu.

<sup>b</sup> $E_{0-0}$ :  $1240/\lambda_{başl}$  eşitliğinden elde edilen bant aralığı enerjisi.

<sup>c</sup> $E_{HOMO}$ : NHE'ye göre ilk oksidasyon potansiyelinden ( $O_1$ ) hesaplanan değer.

<sup>d</sup> $E_{LUMO}$ :  $E_{HOMO} - E_{0-0}$ 'dan elde edilen değer.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bilindiği üzere yüksek molar absorptivite katsayılarına sahip olan ve görünür bölge ile yakın infrared bölge arasında absorpsiyon gösteren ftalosiyanimler, fotodinamik terapi, fotovoltaiıklar, floresans sensörler, boyar maddeler ve foto-elektronik cihazlar gibi uygulamalar için ideal bileşiklerdir. Ancak bu uygulamalarda kullanılmabilmeleri için çözelti ya da film fazında agrega (kümeleşme) olmamaları gerekmektedir. Buradan hareketle söz konusu tez çalışmasında simetrik kinolin süstitüe, çinko ve mangan içeren yeni iki adet ftalosiyanim bileşiği (ZnPc ve MnPc) sentezlenmiştir. Böylece elde edilen bileşiklerin agregasyona karşı dirençli olabilen hacimli yapıda olmaları sağlandı. Daha sonra sentezlenen bileşikler NMR, FT-IR ve MALDI-TOF-MS teknikleriyle karakterize edilmiştir. Her iki bileşiğin de UV-vis absorpsiyon çalışmalarıyla DMF, DMSO ve THF içerisinde agrega olmadığı tespit edilmiştir. Bu durumun hacimli kinolin gruplarının ftalosiyanimlere kazandırdığı sterik engellemelerden kaynaklandığı açıktır. Böylece sağlık, enerji ve sensör gibi birçok alanda sentezlenen bileşiklerin kullanılabilceğini söyleyebiliriz. Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelendi. Böylece güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren fotovoltaiik uygulamalar için uygunlarının ortaya konması hedeflendi. Yapılan analiz sonucunda her iki bileşiğin de LUMO'sunun  $\text{TiO}_2$ 'nin iletkenlik bandından daha negatif, HOMO'sunun ise  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  redoks elektrolitinin Nernst potansiyelinden (0,4 V vs. NHE) daha pozitif olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, her iki bileşiğin güneş hücresinde verimli bir şekilde elektron enjeksiyonu ve rejenerasyonu yapabileceği anlamına gelmektedir. Ftalosiyanim gibi sentetik boyalar, ticari fotovoltaiiklerde kullanılan poli ya da tek kristal silisyuma göre kolay sentez (ya da üretim) ve düşük maliyet gibi noktalarda öne çıkmaktadır.

Öte yandan ftalosiyanimlerden elde edilen güneş hücrelerinin enerji dönüşüm verimleri henüz ticari silisyumlara göre istenilen seviyelerde değildir. Benzer sentetik boyalarla ortak duyarlaştırma ya da yeni elektrolitlerin geliştirilmesi gibi yöntemlerle ftalosiyanimlerin verimleri iyileştirilebildiği takdirde mevcut fotovoltaiik pazarı elinde tutan silisyuma rakip olabilirler.

Söz konusu tez kapsamında elde edilecek en önemli sonuçlardan bir diğeri ise ftalosiyanimlerde en çok rastlanan olumsuz durumlardan biri olan agregasyonun engellemesi için yapılan moleküler tasarımıdır. Buna göre düz ve geniş ftalosiyanimler, kinolin gibi hacimli gruplarla süstitüe edildiği takdirde agregasyon göstermezler. Böylece birçok alanda kullanımları mümkün olabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Pedersen, C. S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts., J.Am.Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
- [2] Polley, R., Heekmann, H. ve Hanack, M., (1997), "In Houben-Weyl;. 4 th Ed.", E9:718-742.
- [3] Braun, A. ve Tcherniac, J. „Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft., 40 (1907) 2907-2914.
- [4] Linstead, R.P., A newtyp of synhetic colouring matter., J . Chem .Soc., (1934) 1016.// Polley, R., Heekmann, H. ve Hanack, M., (1997),. "In Houben-Weyl; 4 th Ed.", E9:718-742.
- [5] Robertson, J. M, An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. J. Chem. Soc., 615 (1935) 1195.
- [6] Eberhardt, W. ve Hanack, M., (1998), "Synthesis of Hexadecaalkyl-substituted Metal Phthalocyanines",. Synthesis, 1760-1764.
- [7] Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), "Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid",. Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40:2709- 2714.
- [8] Y. LİSANS TEZİ , Melike Büşra Zorlu , Kimya Programı,(2013)., Farklı Süstitüe Ftalonitril Ve Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi.
- [9] Stuzhin, P. A., ve Khelevina, O. G., (1996) "Azaporphirins: Structure of the reaction centre and reactions of complex formation",. Coord. Chem. Rev., 147:41-86.
- [10] Dini, D., Hanack, M.(2003).. The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Properties and Materials; Physical Properties of Phthalocyaninebased Materials., 17 (107), 1-36.
- [11] Geyer, M., Plenzig., F., Rauschnabel, J., Hanack, M., delRey, B., Sastre, A., Torres, T. (1996), Subphthalocyanines: Preparation, reactivity and physical properties, Synthesis-Stuttgart. 9, 1139-&.
- [12] Gao, Y., Ma, P., Chen, Y., Zhang, Y., Bian, Y., Li, X., Jiang, J., Ma, C. (2009). Design, Synthesis, Characterization, and OFET Properties of Amphiphilic Heteroleptic Tris(phthalocyaninato) Europium(III) Complexes., The Effect of Crown Ether Hydrophilic Substituents, Inorganic Chemistry., 48, 1, 45-54.
- [13] McKeown, N.B. (2003). The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines.: Synthesis; The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines,15,98, 61-124.

- [14] Marks, T. J., Stojakovic, D. R. (1978)., Large metal ion-centered template reactions - chemical and spectral studies of superphthalocyanine dioxocyclopentakis(1-iminoisindolinato)uranium(vi) and its derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, 100, 6, 1695- 1705.
- [15] Rager, C., Schmid, G. ve Hanack, M., (1999)., “Influence of substituents, reaction conditions and central metals on the isomer distributions of 1(4)-Tetrasubstituted Phthalocyanines”,. *Chemistry - A European Journal*, 5:280-288.
- [16] Kobayashi, N., Lever, A. B. P. (1987)., Cation-induced or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation - crown-ether substituted phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*,. 109, 24, 7433-7441.
- [17] Gürsoy, S., (1999)., Yeni Substitüe Ftalosiyenin Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] Christie, R. M. (2001).. *Colour Chemistry*, Cambridge: RSC Publishing.
- [19] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A., (1993), “A Simple Synthesis of 4,5- Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines”,. *Synthesis*, 194-196.
- [20] Y. Lisans Tezi , Olcay Okuyucu., Anorganik Kimya Programı , Kinolin Süstitüe Metalli Fitalosiyenin Sentezi Karakterizasyon Ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi .
- [21] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (1989). *Phthalocyanines Properties and Applications*,.Vol 1, VCH, Weinheim.
- [22] McKeown, N.B.(1998). *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Pres.,Cambridge.
- [23] Leznof, C.C., Lever, A.B.P. (1990). *Phthalocyanines Properties Vol 1*, VCH, Weinheim.
- [24] George, R. D. Snow, A. W. (1995). Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra-alpha-substituted phthalocyanines., *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32, 2, 495-498.
- [25] Culhane, P. J., Woodward, G. E.(1941)., 3-nitrophthalic acid, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, 408.
- [26] Nicolet, B. H., Bender,. J. A.(1941). 3-nitrophthalic anhydride., *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, 410.
- [27] Weiss, R., Fischer, J.(2003)., *The Porphyrin Handbook*,. Vol. 15, 19-26.
- [28] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A. (1993). A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis-Stuttgart*,. 2, 194-196.
- [29] Idelson. E. M., U.S.Pat. 4.061.654, (1977), *Chem. Abstr.*,. (1977), 171797m, 88.
- [30] Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), “Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid”,. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40:2709- 2714.

- [31] Byrne, G. T., Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., (1934),. “Phthalocyanines. Part II. The preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From o-Cyanobenzamide and Phthalimide”, J. Chem. Soc., 1017- 1022.
- [32] Barrett, P. A., Frye, D. A. ve Linstead, R. P., (1938),. J. Chem. Soc., 1157
- [33] Derkacheva, V. M. ve Luk’yanets, E. A., (1980),. Zh. Obshch. Khim., 50, 2313, J. Gen.Chem., USSR, 50,. 1974.
- [34] Herrman, G. F., Shortt, F., Sturdy. L. A., Thornton, S.R. ve Willams, A. L., (1998), “Methods of Organic Chemistry”, New York,. E9 d:717-833.
- [35] U.S.Patent Appl., 768004, (1986), Chem., Abstr., 145325f, 105.
- [36] Tomoda, H., Saito, S. Ogawa, S. ve Shiraishi, S., (1980). Chem. Lett., 1277.
- [37] Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., (1989),. “Synthesis of Metal-Free Substitued Phthalocyanines”, .Phthalocyanines Properties and Applications, 1:5- 50.
- [38] Herrman, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S.R. ve Willams, A. L., (1998), “Methods of Organic Chemistry”., New York, E9 d:717-833.
- [39] Leznoff, .C. C., Marcuccio, S. M., Greenberg, S.Lever, A. B. P. ve Tomer, K. B., (1985),. Can. J. Chem. 63:623.
- [40] Moser, F. H., (1983),. “Manufature and Applications”,. The Phthalocyanines, II:1-3,53-72.
- [41] Brach, P. J., Grammaticsa, S. J., Ossanna,. O. A. ve Weinberge, L., (1970),. J. Heterocyclic Chem., 7:1403.
- [42] Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S. Osa, T. (1990),. New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines, Journal of the American Chemical Society,. 112, 26, 9640-9641.
- [43] Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima,. S., Osa, T. (1990),. New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines,. Journal of the American Chemical Society,. 112, 26, 9640-9641.
- [44] Aoudia, M. Cheng, G. Z., Kennedy, V. O., Kenney, M., E., Rodgers, M. A. J. (1997). Synthesis of a series of octabutoxy- and octabutoxybenzophthalocyanines and photophysical properties of two members of the series,. Journal of the American Chemical Society,. 119, 26, 6029-6039.
- [45] Kobayashi, N.(1999).. Synthesis, optical properties, structures and molecular orbital calculations of subzaporphyrins,. subphthalocyanines subnaphthalocyanines and related compounds, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 3, 6-7, 453-467.
- [46] Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., Rousell, J. (1986),. The use of microwave-ovens for rapid organicsynthesis,. Tetrahedron Letters, 27, 3, 279-282.
- [47] Valencia, C. U., Lemp, E., Zanooco, A. L. (2003). Quantum yields of singlet molecular oxygen, O-2((1)Delta(g)), produced by antimalaric drugs in organic solvents,. Journal of the Chilean Chemical Society, 48, 4, 17- 21.

- [48] Topal, T.(2008).,MMikrodalga Enerjisi ile Yeni Ftalosiyanınların Sentezi,.Yüksek Lisans Tezi, G.Y.T.E.Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze .
- [49] Tau, P., Nyokong, T. (2006). Synthesis,. electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium(IV) complexes tetra-substituted at the alpha and beta positions with arylthio groups,. Dalton Transactions, 37, 4482-4490.
- [50] Kalkan, A. 2003. Yeni bir Ftalosiyanın Porfirazin Hibrit Bileşiğinin Sentezi,. Y. Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [51] Moussavi,. M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., (1988). Synthesis,. Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphthalocyanines,. Inorganic Chemistry, 27, 1287-1291.
- [52] Thomas, A.L., Phthalocyanine Research and Applications,. CRC, Boca Raton: Florida, 1990.
- [53] Maiman, T.H., (1960)., Stimulated Optical Radiation in Ruby,. Nature, 187, 493-494.
- [54] Thomas, A. L., (1990). Phthalocyanine Research and Applications, CRC:1 Boca Raton., Florida.
- [55] Moussavi, M. Decian, A.Fischer, J., Weiss, R. (1988)., Synthesis, structure, and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine,. Inorganic Chemistry, 27, 7, 1287- 1291.
- [56] Henderson, B.W. and Dougherty, T.J. (1984)., Porphyrin Localisation and Treatment of Tumours, Eds: Darian, D.R. and Gomer,. C.J., Liss A.L. (Inc.), New York.
- [57] Tayyaba H., Bernhard O. , Anne C.E.M. Brian W.P. Radiation Oncology. 9:40, 605-622.
- [58] Patrice T.,( 2003)., Comprehensive Series in Photochemistry and Photobiology-Vol2,. The Royal Society of Chemistry,. Cambridge, UK,
- [59] Ruch A., Beck G., Bachor R., Akgun N. Gschwence MH. and Staine R. (1996). Dynamic Fluorescence changes during Photodynamic Therapy in vitro of Hydrophilic Al(III) Phthalocyanine Tetrasulphonated and Lipophilic Zn(II) Phthalocyanine administered in Liposomes,. Journal of Photochemistry and Photobiology, B., Biology, 127-137.
- [60] Chi L. (2005). Technological Developments in Laser Guided Cancer Screening and Therapy,. University of Toronto Medical Journal,. 119-120.
- [61] Sukhova, N. M., Lidak, M., Zidermane, A.,Pevina, I., S., Voronia, S., S., (1989)., Khim-Farm. Zh., 23:1226-1232.
- [62] Das, B. Madhusudhan, P., Reddy, P. V., Anitha, Y., (2001). Synthesis and Evaluation of Antitumor Activity of Novel Quinoline-5,8-diones,. Indian J. Chem., 40:453-464.
- [63] Jampilek, J., Dolezal, M. Kunes, J., Buchta, V., Kralova, K., (2005)., "Investigating the Antiproliferative Activity of Quinoline-5,8-Diones and Styrylquinolinecarboxylic Acids on Tumor Cell Lines",. Med. Chem., 1:591-1596.



- [64] Avoie, E. J., Adamas, E. A. Shigematsu, A., Hoffmann, D., (1983). "Tumor-initiating activity of quinoline and methylated quinolines on the skin of SENCAR mice", *Carcinogenesis*, 4:1169-1174.
- [65] Uyar, T., (1998), *Organik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara.
- [66] Combes, A., (1888), *Bull. Chim., Soc. France*, 49:89-95
- [67] Conrad, M. and Limpach, L., (1891), *Ber.*, 24:2990-2993.
- [68] Friedländer, P. and Gohring, C. F., (1883), *Ber.*, 16:1833-1835.
- [69] Skraup, Z. H. (1880), *Eine Synthese des Chinolins Berichte.*, 13:2086-2087
- [70] Clarke, H. T. and Davis, A. W. (1941), *Quinoline Organic Syntheses Collective*, 1:478.
- [71] Camps, R., (1899), *Ber.*, 22:3228-3231. Camps, R., (1899), *Arch. Pharm.*, 237:659-665., Camps, R., (1901), *Arch. Pharm.*, 239:591-598.
- [72] Dewar, M., S., J., Maitlis, P. M.; (1957), "Electrophilic substitution. Part XI. Nitration of some six-membered nitrogen-heterocyclic compounds in sulphuric acid", *J. Chem. Soc.*, 490:2521-2528.
- [73] Hollstein, U. Kşisov, G.E. (1980), *Org. Magn. Reson.*, 14,300
- [74] Huyser, E. H. (1970), *Free-Radical Chain reactions*, Wiley, New York.
- [75] Jansen, H.E. Wibaut, J.P., (1937), *Rec. Trav. Chim.*, 56,699.
- [76] TAŞAL, S., (2008), *Bazı Kinolin Türevleri Üzerine Kuantum Kimyasal Çalışmalar*, Y. Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- [77] Department of Health and Human Services, (1993), "Hazardous Substances Data Bank (HSDB, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine", Bethesda, MD., U.S.A. .
- [78] U.S. Environmental Protection Agency, (1985), "Health and Environmental Effects Profile for Quinoline. EPA/600/x-85/355. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment", Office of Research and Development, Cincinnati, OH.,
- [79] Garribba, E., Micera, G., Sanna, D., and Lodyga-Chruscinska, E., (2003), "Oxovanadium(IV) Complexes of Quinoline Derivatives", *Inorganica Chimica Acta*, 348:97-106.
- [80] Minor, P.C., Gouterman, M. ve Lever, A.B.P. (1985), "Electronic Spectra of Phthalocyanine Radical Anions and Cations", *Inorg. Chem.*, 24:1894-1900.
- [81] *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Skoog, Holler, Nieman, Birinci baskı, Bölüm 13-14, Bilim Yayıncılık.
- [82] Ceylan, T., Altındal, A., Erbil, M. K. ve Bekaroğlu, Ö., *Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents.*, *Polyhedron*, (2005). 1-10.
- [83] Dabak S., *YarıSimetrik Ftalosiyenin ve Komplekslerinin Sentezi.*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1996.

- [84] Şen, P , Yeni Tip Fitalosiyaninlerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması,. Y. Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [85] S., Dabak, (1996). Yarı Simetrik Fitalosiyanin Ve Komplekslerinin Sentezi,. Doktora Tezi,. İstanbul Teknik Üniversitesi .İstanbul.
- [86] Lever, A. B. P., (1965)., *Adv. Inorg., Radiochem*,7:27-114.
- [87] Chen, J., Chen, N., Huang, J. Wang, J. Ve Hunag, N., (2006)., “Derivatives Phthalocyanine With Single Carboxyl Group: Synthesis and Purification”, *Inorganic. Chem., Comm.* 9:313–315.
- [88] Emmelius,. M., Pawlowski, G. ve Vollmann, H.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 28 (1989) 1445.
- [89] Koray, A G , Ahsen, V ve Bekaroğlu, Ö , Preparation of novel soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties, *J.Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 932-933.
- [90] Merey, S. ve Bekaroglu, Ö., (1999)., “Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines With for Tridentate NNS Substituents and Four Chloro Groups”, *J. Chem.Soc., Dalton Trans.*, 8:4503-4510.
- [91] Melson, G. A. ve Busch,D. H. (1967)., *Helv. Chim.Acta*, 174.
- [92] Chen, J. Chen, N., Huang, J., Wang, J. Ve Hunag, N. (2006)., “Derivatives Phthalocyanine With Single Carboxyl Group: Synthesis and Purification”, *Inorganic. Chem. Comm.*, 9:313–315.
- [93] Dodsworth,. E.S., Lever, A.B.P., Seymour, P. ve Leznoff, C.C. Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines,, *J. Phys., Chem.*, 89 (1985) 5698- 5707.
- [94] Sielken, O.E., Van Tilborg, M.M., Roks,. M.F.M., Hendriks, R. Drenth, W. ve Nolte, R.M.J., Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4261-4265.
- [95] Monohan, A.R. Brado, J.A. ve Deluca, A.F., The dimerization of a copper(II)-phthalocyanine dye in carbon tetrachloride and benzene,. *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 446-449.
- [96] Sielcken, O.E., Van de Kuil, L.A., Schoonman,. J. ve Nolte, J.M., Phthalocyaninato polysiloxanes substituted with crown ether moieties, *J. Am. Chem.Soc.* 112 (1990) 3086-3093.
- [97] Schutte, W.J. Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyters,. J.H., Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6069-6073.
- [99] Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Cu(II)-phthalocyanine and DFT calculations . M.A. Rauf ,, Chemistry Department, P.O. Box 17551, UAE University, Al-Ain, United Arab Emirates .
- [100] The third-order optical nonlinearities of thiophene-bearing phthalocyanines studied by Z-scan technique 2011

- [101] Bulky 2,6-diphenylphenylsulfanyl substituents efficiently inhibit aggregation in phthalocyanines and tetrapyrazinoporphyrans and control their photophysical and electrochemical properties .
- [102] Bulky 2,6-diphenylphenylsulfanyl substituents efficiently inhibit aggregation in phthalocyanines and tetrapyrazinoporphyrans and control their photophysical and electrochemical properties ,, 2017 .
- [103] Non-peripherally 4-([(1E)-1-benzothien-2-ylmethylene]amino)phenol substituted zinc(II), manganese(III), cobalt(II)phthalocyanines:Synthesis and electrochemistry , 2019
- [104] Coumarin-substituted manganese phthalocyanines: synthesis, characterization, photovoltaic behaviour, spectral and electrochemical properties.
- [105] The synthesis and electrochemistry of novel, symmetrical, octasubstituted phthalocyanines , 2013.
- [106] A Bipolar and Self-Polymerized Phthalocyanine Complex for Fast and Tunable Energy Storage in Dual-Ion Batteries .
- [107] Tuning the Electrochemical Properties of Polymeric Cobalt Phthalocyanines for Efficient Water Splitting ,2021 .
- [108] A new sterically hindered asymmetric zinc phthalocyanine as an efficient sensitizer for dye-sensitized solar cells .
- [109] Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines .
- [110] Novel D- $\pi$ -A structured porphyrindyes with diphenylamine derived electron-donating substituents for highly efficient dye-sensitized solar cells .
- [111] Non-peripherally 4-([(1E)-1-benzothien-2-ylmethylene]amino)phenol substituted zinc(II), manganese(III), cobalt(II)phthalocyanines:Synthesis and electrochemistry .
- [112] Improved molecular architecture of D- $\pi$ -A carbazole dyes: 9% PCE with a cobalt redox shuttle in dye sensitized solar cells .



## ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Fuat DAHİL

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2020, Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakülte, kimya Bölüm .
- **Yükseklisans** : 2023, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı .

### MESLEKİ DENEYİM:

- 2018-2019 yılları arasında Güney Çelik fabrikasında stajyer olarak çalıştı.
- 2019-2020 yılları arasında Oğuz Tekstil fabrikasında stajyer olarak çalıştı.

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- B. S. ARSLAN, İ. ŞİŞMAN, (2023). Ftalosiyanın ve Kinolinle birlikte duyarlılaştırılmasını içeren boyalara dayalı verimli boya güneş pilleri için üretim parametrelerinin optimizasyonu.