

T.C  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALFA SÜBSTİTÜE S KÖPRÜLÜ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Şerife ÇETİN**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Enstitü Billim Dalı : ANORGANİK KİMYA**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR**

**Mayıs 2018**

T.C  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALFA SÜBSTİTÜE S KÖPRÜLÜ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU

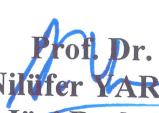
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Şerife ÇETİN


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Billim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 28.05.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr.  
M. Nilüfer YARASIR  
Jüri Başkanı

  
Doç. Dr.  
Gülnur ARABACI  
Jüri Üyesi

  
Dr. Öğr. Üyesi  
Sezen SİVRİKAYA  
Jüri Üyesi

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Şerife ÇETİN

28.05.2018

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmamın deneysel kısmı Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmamı büyük bir hassasiyetle yöneten, manevi desteğiyle bilgi ve tecrübeleriyle ufkumu genişleten saygıdeğer hocam Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR ‘a; teşekkür ederim.

Çalışmamda büyük desteği olan bilgi ve teknik donanımını benden esirgemeyen ve çalışmalarımda bana her türlü desteği sağlayan sayın hocam Doç. Dr. Ahmet Turgut BİLGİŐLİ’ye; laboratuvar çalışmamda engin bilgilerini bana sunan her türlü çalışmalarda yardımcı olan sayın hocalarım Arő. Gör. Dr. Armağan GÜNSEL ve Emre GÜZEL’e; benimle birlikte azimle çalışıp her türlü bilgilerini benimle paylaşan arkadaşlarım yüksek lisans öğrencileri Nurdan YILDIRIM ve Sevde BEYLİK’e çok teşekkür ederim.

Eğitimimiz boyunca bizlere sadece ders anlatmakla kalmayıp, deneyimlerini ve gözlemlerini aktaran Kimya Bölümü’nün tüm öğretim üyelerine; ve en önemlisi desteğini hiç esirgemeyen Canım Aileme ayrı ayrı teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET .....	ix
SUMMARY .....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Ftalosiyeninlerin Tarihçesi ile Keşfi.....	3
2.2. Ftalosiyeninlerde Numaralandırma .....	5
2.3. Ftalosiyeninlerde Adlandırma .....	6
2.4. Ftalosiyeninlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	6
2.4.1. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri .....	6
2.4.2. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri .....	10
2.5. Ftalosiyeninlerin Türleri .....	12
2.5.1. Metal içeren ftalosiyeninler (MPc).....	12
2.5.2. Metal içermeyen ftalosiyeninler (H <sub>2</sub> Pc).....	13
2.5.3. Polimer ftalosiyeninler .....	14
2.5.4. Naftaftalosiyeninler (NPc) .....	15
2.5.5. Subftalosiyeninler (SubPc).....	16
2.5.6. Süperftalosiyeninler (Süper Pc).....	17

2.5.7. Çözünür ftalosiyaninler .....	18
2.5.8. Asimetrik ftalosiyaninler .....	19
2.6. Ftalosiyaninlerin Sentezi .....	20
2.6.1. Süstitüe olmamış ftalosiyaninlerin sentezi .....	20
2.6.1.1. Metalsiz ftalosiyanin ( $H_2Pc$ ) sentezi .....	20
2.6.1.2. Metalli ftalosiyanin (MPc) sentezi .....	22
2.6.2. Süstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin sentezi .....	23
2.6.2.1. Eksenel süstitüe ftalosiyaninler .....	23
2.6.2.2. Benzo süstitüe ftalosiyaninler .....	23
2.6.2.3. Tetra süstitüe ftalosiyaninler .....	24
2.6.2.4. Okta süstitüe ftalosiyaninler .....	26
2.6.2.5. Sandviç ftalosiyaninler .....	27
2.6.2.6. Genel sentez yöntemleri .....	27
2.7. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri .....	28
2.7.1. Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektroskopisi .....	28
2.7.2. Ftalosiyaninlerin NMR spektroskopisi .....	30
2.7.3. Ftalosiyaninlerin infrared (FT-IR) spektroskopisi .....	31
2.7.4. Ftalosiyaninlerin kütle (MALDI-TOF) spektroskopisi .....	31
2.8. Ftalosiyaninlerin Manyetik Özellikleri .....	32
2.9. Ftalosiyaninlerin Molekül Ağırlığı .....	32
2.10. Ftalosiyaninlerin Genel Saflaştırma Metodları .....	33
2.11. Ftalosiyaninlerin Agregasyon (Kümelenme) Özellikleri .....	34
2.12. Ftalosiyaninlerde Uygulama Alanları .....	36
2.12.1. Boyama .....	36
2.12.2. Reaksiyon katalizleme .....	37
2.12.3. Analiz .....	38
2.12.4. Kromatografik ayırma .....	38
2.12.5. Nükleer kimya .....	38
2.12.6. Fotodinamik terapi .....	38
2.12.7. Elektrokromik görüntüleme .....	39
2.12.8. Optik veri depolama .....	39
2.12.9. Kimyasal sensör yapımı .....	40

2.12.10. Diğer alanlar .....	40
<b>BÖLÜM 3.</b>	
<b>DENEYSEL KISIM.....</b>	<b>41</b>
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	41
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler .....	41
3.1.2. Kullanılan cihazlar .....	41
3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Tip Ftalosiyanın Sentezi.....	41
3.2.1. 3-(4-(Metiltiyo)feniltiyo) ftalonitril (1).....	41
3.2.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)- tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) metalsiz ftalosiyanın (2).....	43
3.2.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)- tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) çinko (II) ftalosiyanın sentezi (3) .....	43
3.2.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) kobalt (II) ftalosiyanın (4) .....	44
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>SONUÇLAR.....</b>	<b>48</b>
4.1. 3-(4-(metiltiyo)feniltiyo) ftalonitril (1).....	56
4.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) metalsiz ftalosiyanın (2).....	57
4.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) çinko (II) ftalosiyanın (3).....	57
4.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) kobalt (II) ftalosiyanın (4).....	58
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>59</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>67</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>73</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Å	: Angstrom
Ac	: Antresen
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4.3.0] non -5-en
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undeka-7-en
DMF	: Dimetil formamid
FT-IR	: Fourier transform infrared
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HRM	: Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi
MASS	: Maldi-Toff Spektrometre
MPc	: Metalli ftalosiyenin
Nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
NP	: Non-periferel
NPc	: Naftaftalosiyenin
°C	: Santigrat derece
P	: Periferel
Pc	: Ftalosiyenin
PcH <sub>2</sub>	: Metalsiz ftalosiyenin
Phc.	: Fenantresen
SPc	: Süper ftalosiyenin
STM	: Taramalı tünellemeli mikroskopisi
THF	: Tetra hidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
UV-vis	: Ultraviloye görünür bölge
α	: Alfa
β	: Beta



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi.....	3
Şekil 2.2. Ftalosiyanın bileşiğinin şematik gösterimi .....	4
Şekil 2.3. Ftalosiyanın numaralandırma .....	5
Şekil 2.4. Ftalosiyanın adlandırma .....	6
Şekil 2.5. Ftalosiyanın alt molekül çözünürlüğündeki resimleri .....	7
Şekil 2.6. Metalli ftalosiyanın kristal yapıları.....	8
Şekil 2.7. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterilişi .....	9
Şekil 2.8. Ftalosiyanın en düşük enerjideki rezonans yapısı .....	10
Şekil 2.9. Metalli ftalosiyanın.....	12
Şekil 2.10. Metalsiz ftalosiyanın.....	14
Şekil 2.11. Polimer ftalosiyanın.....	14
Şekil 2.12. Naftaftalosiyanın örnekleri.....	15
Şekil 2.13. Subftalosiyanın.....	16
Şekil 2.14. Süperftalosiyanın sentez reaksiyonu.....	18
Şekil 2.15. Çözünür Ftalosiyanın.....	18
Şekil 2.16. Asimetrik ftalosiyanın örneği .....	19
Şekil 2.17. H <sub>2</sub> Pc'nin sentez şeması.....	21
Şekil 2.18. Metalli ftalosiyanın genel sentez yöntemleri .....	22
Şekil 2.19. Eksenel süstitüe SiPc ftalosiyanın .....	23
Şekil 2.20. Pc'nin süstitüsyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması .....	24
Şekil 2.21. Tetra süstitüe ftalosiyanın sentezi.....	25
Şekil 2.22. Periferel ve non-periferel okta-süstitüe ftalosiyanın .....	26
Şekil 2.23. Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı.....	27
Şekil 2.24. Ftalosiyanın sentez yöntemleri.....	28
Şekil 2.25. Ftalosiyanın enerji diyagramı .....	29
Şekil 2.26. Metalli-metalsiz ftalosiyanın UV-Vis spektrumları.....	30

Şekil 2.27. H ve J tipi agregasyon sonucu Q bandındaki spektral değişim.....	35
Şekil 2.28. Kare düzlem ve oktahedral ftalosiyanimlerde agregasyon eğilimi .....	36
Şekil 3.1. (1) Maddesinin sentezi.....	42
Şekil 3.2. Metalli-metalsiz ftalosiyanimlerin sentezi .....	45
Şekil 3.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)- tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo)metalsiz ftalosiyanim (2) .....	46
Şekil 3.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)- tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo)çinko ftalosiyanim (3) .....	46
Şekil 3.5. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)- tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo)kobalt ftalosiyanim (4) .....	47
Şekil 4.1. Metalli-metalsiz ftalosiyanimlerin genel moleköl gösterimi .....	49
Şekil 4.2. (2-4) nolu ftalosiyanimlerin UV-Vis spektrumu .....	51
Şekil 4.3. Metal içermeyen ftalosiyanimin (2) toluen (a), THF (b) ve DMSO (c) 'de elektronik absorpsiyon, uyarma ve emisyon spektrumu (konsantrasyon: $\sim 1 \times 10^{-5}$ mol dm <sup>-3</sup> , uyarma dalga boyu = 645 nm).....	53
Şekil 4.4. Çinko ftalosiyanimin (3) toluen (a), THF (b) ve DMSO (c) içindeki elektronik soğurma, uyarma ve emisyon spektrumu 639 nm) (yoğunlaşma: $\sim 1 \times 10^{-5}$ mol dm <sup>-3</sup> , eksitasyon dalga boyu = 1).....	55
Şekil 4.5. Floresans emisyon yoğunluğundaki değişiklikler (2) (a), (3) (b) çözücüler (toluen, THF ve DMSO) .....	56

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Ftalosiyeninlerin moleköl ağırlıkları .....	33
Tablo 3.1. (1)'e ait elementel analiz sonuçları.....	42
Tablo 3.2. (2)'ye ait elementel analiz sonuçları.....	43
Tablo 3.3. (3)'e ait elementel analiz sonuçları.....	44
Tablo 3.4. (4)'e ait elementel analiz sonuçları.....	45
Tablo 4.1. Bileşiklerin (2-3), toluen, THF ve DMSO çözücülerindeki spektral parametreleri.....	54

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyenin, çinko, kobalt, metalsiz, floresans, sülfür.

Tetrapirrol halkasının bir üyesi olan ftalosiyeninler yüksek teknolojik uygulama alanına sahip olması nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. Boya olarak kullanımının yanı sıra son zamanlarda yaygın olarak optikler, kimyasal sensörler, elektrokromik maddeler, sıvı kristaller, güneş enerjisi dönüşümü ve kanser için fotodinamik terapide (PDT) fotosensitizörler olarak birçok bilimsel alanda uygulamaları vardır.

Bu çalışmada M {1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (4-(metiltiyo) feniltiyo) ftalosiyenin} (M=2H, Zn, Co) elde edilmiştir. Bu ftalosiyeninler 3-(4-(metiltiyo)feniltiyo) ftalonitril'in uygun metal tuzlarıyla [MX<sub>2</sub>] ( X=Cl veya X=Ac) hegzanol ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undeka-7-en (DBU) ortamında reflux sıcaklığında siklotetramerizasyon reaksiyonuyla elde edilmişlerdir.

Ftalosiyeninler uygun metotlarla saflaştırıldıktan sonra IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR , MASS ve Floresans spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALPHA SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES CONTAINING SULFUR BRIDGE

## SUMMARY

Keywords: Phthalocyanines, zinc, cobalt, metal free, fluorescence, sulfur.

Phthalocyanines (Pcs) and related compounds are member of the tetrapyrrolic macrocycle family, which are worthy of attention due to having high technological applications. Apart from their use as traditional dyes, in recent years Pcs have been extensively studied since they have been applied to many scientific field applications such as nonlinear optics, chemical sensors, electrochromic agents, liquid crystals, solar energy conversion, and as photosensitizers for photodynamic cancer therapy (PDT).

In the present work, M {1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (4-(methylthio) phenylthio) phthalocyanine} (M=2H, Zn, Co) were obtained from cytotetramerization reaction of 3-(4-(methylthio)phenylthio) phthalonitrile with corresponding appropriate [MX<sub>2</sub>] (X=C lor X=Ac) in the presence of hexanol and 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undeka-7-ene (DBU) as a strong at reflux temperature.

All of the phthalocyanines were purified by chromatography. The elemental analysis, IR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR, MASS and fluorescence spectra confirm the proposed structures of the compounds.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son zamanlarda bilimsel ve uygulamalı çalışmalarda çokça önem verilip üzerinde durulan konulardan biri de tetraizoindol türevi olan ftalosiyanimler, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları, zengin koordinasyon kimyasıyla büyük ilgi odağı olmuştur [1-5].

20. yüzyıl başlarında rastgele bulunan ve 1934 yıllarında yapılarının aydınlatılması sonucu yayımlanan ftalosiyanim bileşiklerinin renklerinin iyi bir şekilde mavi-yeşil tonlarında olması sonucu uzun yıllar boyu boyar maddelerde kullanılmıştır.

Birçok uygulama alanına sahip olan ftalosiyanimler; kanser tedavilerinde ve tıp alanındaki diğer uygulama alanlarında fotodinamik eleman; fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman; lazer boyaları gibi uygulama alanlarına sahiptirler [6]. Ftalosiyanimlerin çok geniş uygulama alanlarının olması sentez ve ticari önemlerini de arttırmaktadır.

Ftalosiyanimlerin ısı, ışık ve kimyasal maddelere dayanıklı olduğu bilinir ve mavi ve yeşil tonları arasında renkleri mevcuttur. Metal içeren ve metalsiz olarak görülen ftalosiyanimler, porfirin bileşikleriyle de benzerlik gösterirler. Periferal konumlarına farklı süstitüentlerin eklenmesi sonucu istenilen özelliklere sahip ftalosiyanim bileşik sentezleri gerçekleştirilebilir [7].

Mavi-yeşil renklerinin keskinliği ve 18  $\pi$  delokalize elektronlarıyla ftalosiyanimler karakteristik absorpsiyon bandlarını ultraviyole görünür bölgede verir [8]. 230-270 nm aralığında L bandları, 285-330 nm aralığında N bandları, 320-420 nm aralığında B bandları ve soiret bandları, 600-720 nm aralığında Q bandları gözlenir.

Ftalosiyeninlerde çözünürlük ise merkezinde metalin bulunup bulunmamasına göre değişir. Aynı süstitüent bulundurmaları şartıyla eğer metal bulunduruyorsa ftalosiyenin çözünürlüğü daha çok, metal içermiyorsa çözünürlüğü daha azdır. Bunun nedeni merkezdeki metallerin yapıyı kararlı hale getirmesinden kaynaklanır [9].

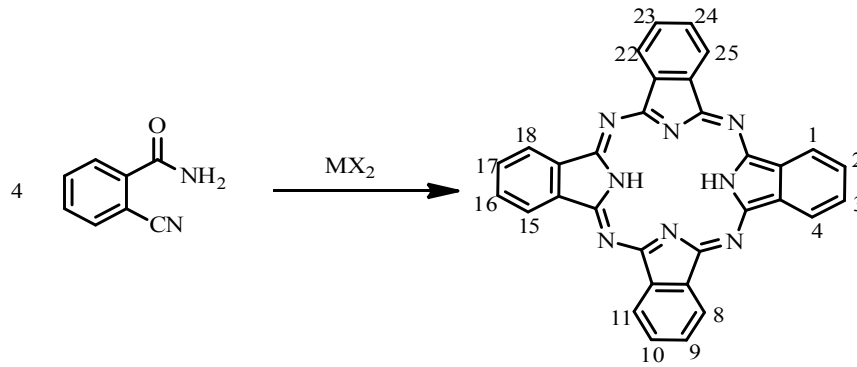
Paramanyetik metal iyonu barındıran ftalosiyeninler ışımada deaktivasyon ile hızlı bir şekilde sistemlerde geçiş gösterirler ve bu tür bileşikler floresans özellik göstermezler, diamanyetik metal iyonu barındıran ftalosiyeninler bu tür özellikleri gösterirler. Floresans özelliğinden etkilenen diğer özellik ise halka büyüklüğüdür. Merkezinde metal iyonu bulunan madde diamanyetik özellik göstermesi süstitüe palladyum ftalosiyeninlerde kısa floresans ömrü görülmüştür.

Çalışmaların çoğunda ftalosiyeninlerde violet emisyon özelliği görülmektedir. Bu sebepten ftalosiyenin türevleri ( $ZnTSPc$  ve  $\alpha-H_2Pc(OBu)_8$ ) üzerinde birçok çalışmalar yapılmış Q bandının uzun dalga boylarında uyarım gösterildiğinde floresans özelliklerinin gözlenmediği ancak B bandı uyarıldığında görünür bölgede emisyon verdiği gözlenmiştir [10].

## BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Ftalosiyanın Tarihçesi İle Keşfi

Ftalosiyanın Tcherniac ile Braun çalışmaları sonucunda ilk defa 1907 yılında, ftalimit ile asetik asitten yararlanarak o-siyanobenzamid sentezi esnasında çözünmeyen koyu renkli yan ürün oluşumuyla elde edilmiştir (Şekil 2.1.) [2].



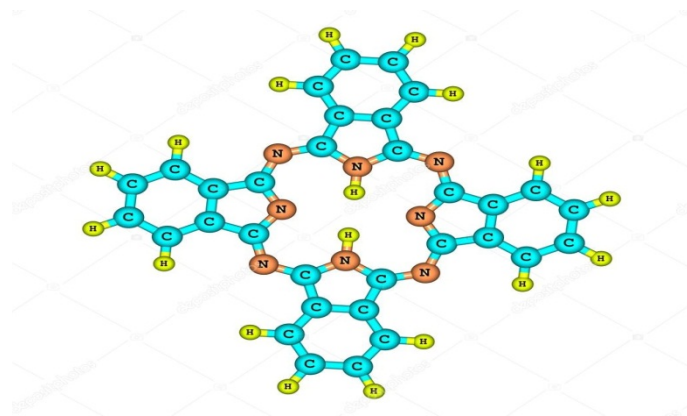
Şekil 2.1. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi [2].

Buna benzer olarak Fribourg üniversitesinde Von der Weid ile Diesbach 1927 yılında bakır siyanürle piridin içerisinde bulunan o-dibromobenzen'in 200°C ye kadar ısıtılarak mavi renge ftalosiyanın bileşiği elde edilmiş fakat tam olarak yapısı aydınlatılamamıştır [11].

Ftalosiyanın eldesi için birçok çalışma yapılmıştır bunlardan bir diğeri ise; 1928'de Grangemounth tesislerinde bulunan Scottish Dyes Ltd. Şirketindeki emaye kaplama ile bir reaktörde amonyak ile ftalik anhidritten ftalimid sentezi esnasında gerçekleştirilen ve safsızlık olarak belirtilen maddelerin reaktörün hasarlı kısımlarından demir metaliyle oluşan bir kompleks olduğunu Drescher ile Dunssworth belirtmiştir. Aynı firma



tarafından 1929 tarihinde metal tuzu, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalosiyanin sentez patentini almışlardır [12].



Şekil 2.2. Ftalosiyanin bileşiğinin şematik gösterimi [7,13-17].

Londra üniversitesindeki Linstead ve bunun grubunda bulunan kişilerin yapmış olduğu çalışmaların neticesinde ftalosiyaninin yapısıyla birlikte metallsiz ftalosiyaninin de yapısı 1929-1933 yılları arasında tamamen belli olmuştur (Şekil 2.2.) [7,13-17].

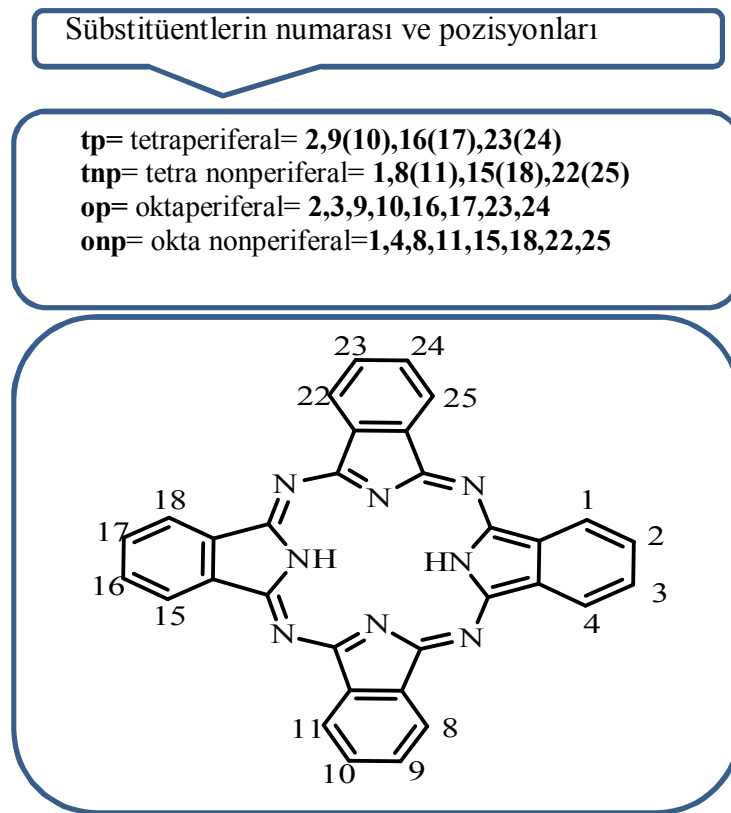
Bileşik çekirdeğin merkezinde 2 tane hidrojen atomunun çevresinde 16 hidrojen bulunan  $C_{32}H_{18}N_8$  ya da  $(C_8H_4N_2)_4H_2$  v.b kimyasal formüllerdir. Linstead, Yunancada asıl adı koyu renkli mavi anlamında cyanine ile mineral yağı anlamında bulunan naphtha kelimelerinin birleştirilmeleriyle meydana gelmiş ve ilk defa ftalosiyanin kelimesini bulmuştur. Robertson'un çalışmaları sonucunda, büyük yapıya sahip olan ftalosiyaninin kristal yapısı süstitüe olmayan demir ftalosiyanin üzerindeki X-ışını difraksiyon yöntemiyle aydınlığa kavuşturulmuştur [18-20].

Ftalosiyaninler, farklı ya da aynı grup taşımalarına göre asimetric yada simetric süstitüe olarak ayrılabilirler gibi başlangıç maddesi olarak bir ya da iki süstitüent olarak da adlandırılırlar. Dört yapısal izomerin karışımı halinde elde edilen tetra süstitüe olan ftalosiyaninler birbirleriyle nadiren ayrılırlar. Fakat okta süstitüe olan ftalosiyaninler organik çözücülerde tetra süstitüe olan ftalosiyaninlerden daha düşük çözünlük gösterirler. Bunun sebebi izomerlerin karışımından ötürü süstitüentlerin simetric olmayan düzenlenmelerinden ve katı fazdaki daha az düzenli yapılarından dolayı yüksek dipolmoment içermeleridir. Uzun alkiltiyo ya da alkoksi, okta veya tetra alkil süstitüentlerinin ftalosiyaninlere periferel şekillerde bağlanmasıyla polar olmayan

çözücüde çözünürlüklerini artırır. Amonyum gruplarından olan sülfü ile kuartermer, ftalosiyanınlerin sudaki çözeltilerinin çözünürlüğünü geniş Ph aralığında sağlar. Ftalosiyanınler farklı metal yükleri yardımıyla multi nükleer yapılar oluşturabilmeleri için periferel konumlarında diazaditiye, tetraaza, tetratiya, tetraolsamonoaza ve pentaoksa v.b ilave makro halkalar bulundurmaları gerekir [21-26].

## 2.2. Ftalosiyanınlerde Numaralandırma

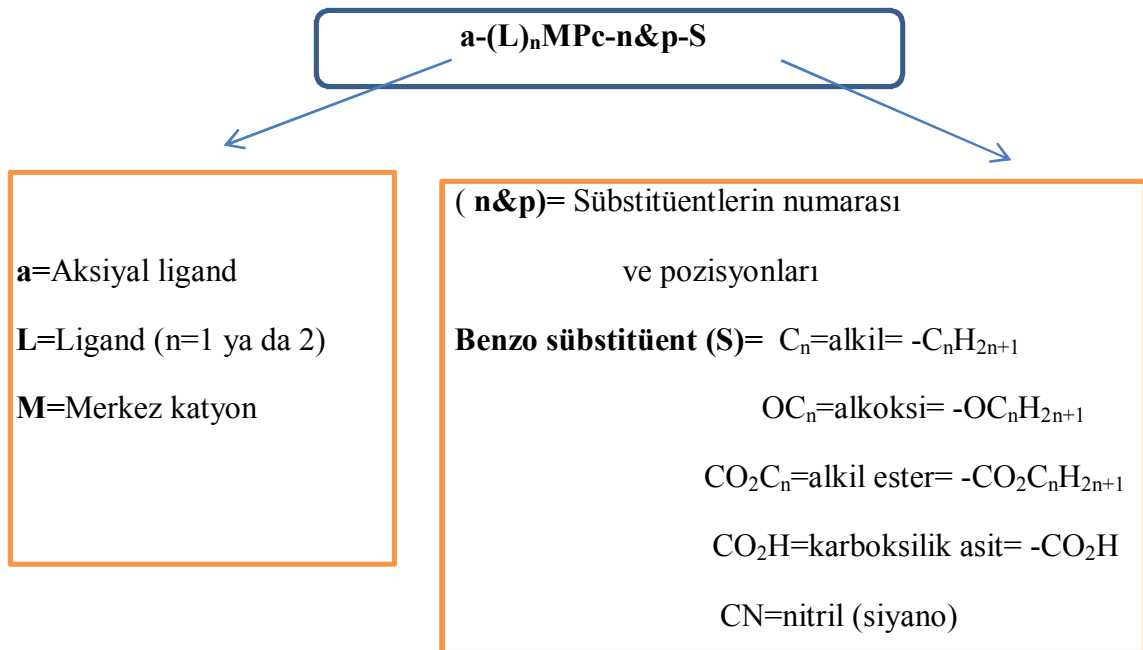
Makrosiklik halkalı ftalosiyanın bileşğinde 8'i periferel diğerkalan 8'i ise nonperiferel olmak üzere sübtitüsyon yapılabilecek toplam pozisyon sayısı 16'dır (Şekil 2.3.). Ftalosiyanın bileşğinin periferel pozisyonlarının yarısı [2(3), 9(10), 16(17), 23(24) pozisyonları ] ya da nonperiferel pozisyonlarının yarısı [1(4), 8(11), 15(18), 22(25) pozisyonları] doluyrsa tetra sübtitüe ftalosiyanın; periferel pozisyonlarının (2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24) ya da nonperiferel pozisyonlarının (1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25) hepsi sübtitüentlerle doluyrsa okta sübtitüe ftalosiyanın olarak adlandırılır (Şekil 2.3.) [3].



Şekil 2.3. Ftalosiyanınlerde numaralandırma [3].

### 2.3. Ftalosiyanimlerde Adlandırma

Ftalosiyanimlerde adlandırma yaparken birden fazla değişken göz önünde bulundurulup bu değişkenlere göre adlandırma kolay bir şekilde yapılır ( Şekil 2.4.) [27].



Şekil 2.4. Ftalosiyanimlerde adlandırma [27].

### 2.4. Falosiyanimlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

#### 2.4.1. Ftalosiyanimlerin fiziksel özellikleri

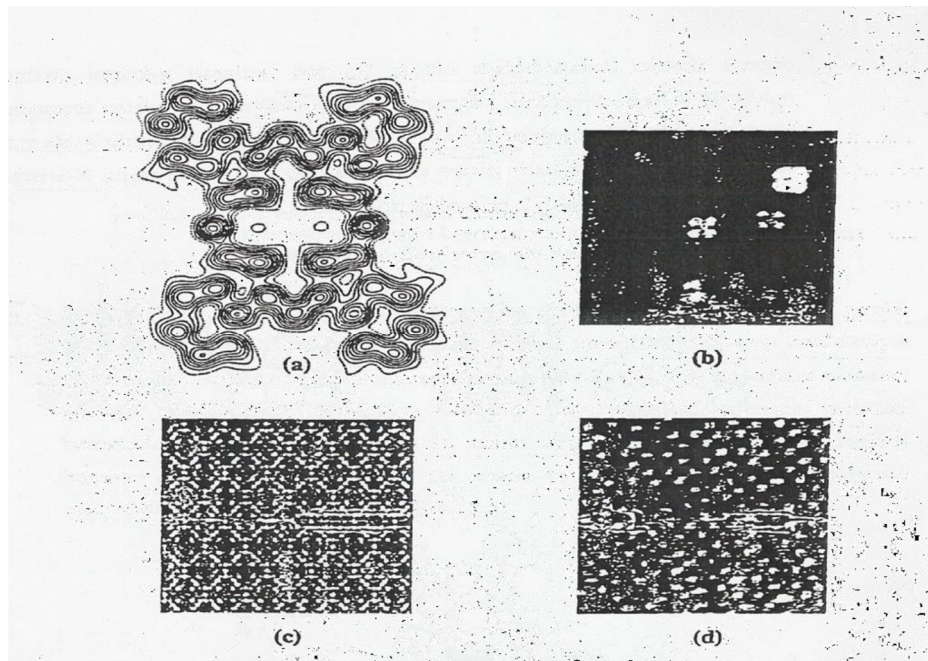
Linstead birden fazla metal içeren ftalosiyanimlerle beraber metallsiz ftalosiyanimlerin vakum eşliğinde süblimleşme yoluyla kocaman tek kristaller meydana getirip saflaştırılabileceğini kanıtlamıştır. X ışın analizi organik yapı olarak ilk kez metallsiz ftalosiyanimlere yapılmıştır [6]. Linstead'ın önerdiği yapılarla uyuşan sonuçlar elde edilip aromatik ftalosiyanimin  $\pi$  elektron sisteminin elektronik yer değişimi gözlenir (Şekil 2.5. (a)).

1950 tarihinde Müller ince platin elektrot üzerine sıvı azot sıcaklığı eşliğinde vakum yardımıyla süblimleştirilmiş CuPc (bakır ftalosiyanim) molekülleri ile yüksek voltaj

eşliğinde floresan ekranında şekil oluşturmuştur. Dört yapraklı yonca şeklinin aynısı olduğu görülmektedir. Bu aşamanın sonucunda Müller ftalosiyanın molekülünün resmini ‘dört yapraklı yonca’ alan emisyon mikroskopisi ile bulmuştur (Şekil 2.5. (b)).

Kristal yapıların belirlenmesinde HREM (yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi) daha uygundur. Klorlanmış ftalosiyanın yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi ile resmini ilk defa elde eden arkadaşlarının yardımıyla Uyeda olmuştur. Bu tür bileşiklerin kararlılığı ve yüksek çözünürlüklerin sağlanabilmesi yönünde gereken elektron ışınının malzemeyi hasarlamadan resminin çekilmesi sağlanıp ilerleyen senelerde en düşük poz teknikleri uygulanıp ftalosiyanın molekül yapılarının filmlerinde sorunsuz bir şekilde uygun resimleri alınmıştır (Şekil 2.5. (c)) [28].

Son zamanlarda geliştirilen STM (taramalı tünellemeli mikroskopisi) tekniğiyle metalik yüzeylerde adsorplanan ftalosiyanın moleküllerinin farklı ilgi çekici resimleride ortaya konmuştur (Şekil 2.5. (d)) [28].



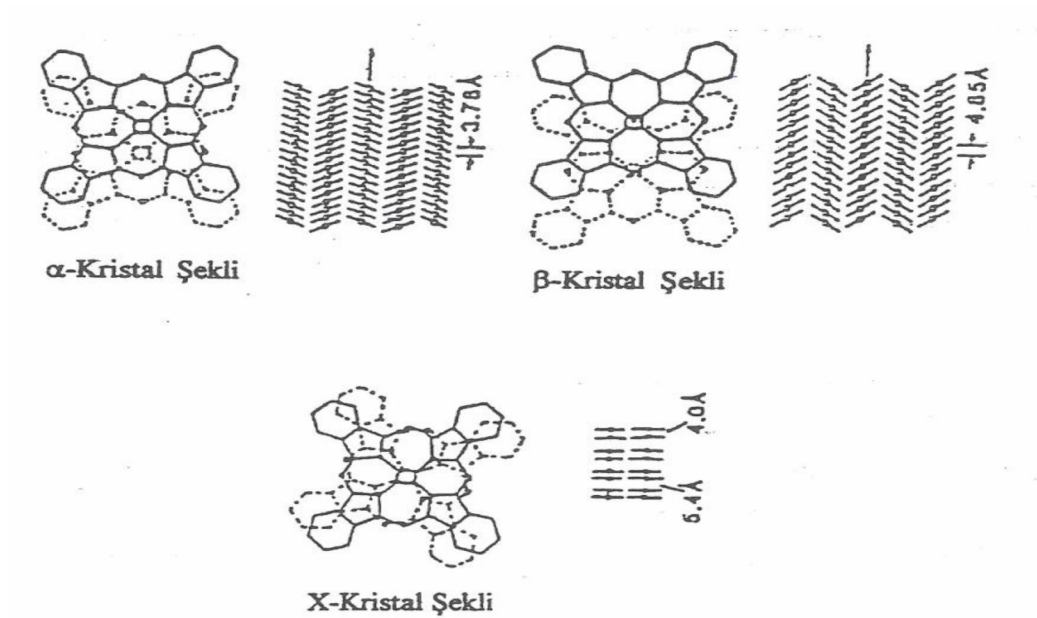
Şekil 2.5. Ftalosiyanın alt molekül çözünürlüğündeki resimleri [28].

- a) Metalsiz tek  $\beta$ -kristal yapıdaki ftalosiyanın X- ışını kırınım yoluyla meydana gelmiş elektron yoğunluğu haritası.

- b) İnce yapıdaki tungsten ucun üzerine adsorplanan (CuPc) bakır ftalosiyaninin alan emisyon mikroskopisi resmi.
- c) Yüksek çözünürlüklü klorlanan bakır ftalosiyaninin (CuPc) süblimleşmiş filminin elektron mikrografi.
- d) Bakır ftalosiyaninin (CuPc) süblimleşmiş filminin taramalı tünellemeli mikroskopisi resmi.

Üretim şekillerine göre kristal şekilleride ortaya çıkar. Termodinamik olarak  $\alpha$  -kristal şeklinden  $\beta$ -kristal şekli daha yüksek kararlılık gösterir ve  $\beta$ -kristal halindeki metal atomu, ikisi komşu molekülde bulunan azot ile oktahedral yapı göstererek sentez esnasında organik çözücü kullanıldıklarında oluşur.  $\alpha$  -kristal halinde ise ftalosiyanin molekülleri üst üste daha sık halde dizilmiştir ve polar çözücüler yardımıyla sentez esnasında elde edilmektedir.

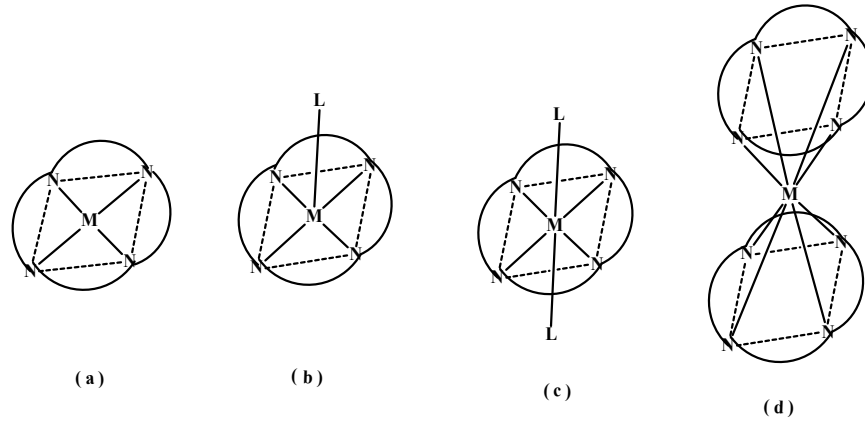
$\alpha$  -kristaller organik çözücülerde işleme tabii tutulur veya yüksek sıcaklıklarda ısıtılırsa  $\beta$ -kristaller,  $\alpha$  -kristali öğütülerek x-kristalin şekli oluşur (Şekil 2.6.) [29].



Şekil 2.6. Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapıları [29].

Metalli ftalosiyaninlerde (Cu, Ni, Pt gibi) şelatların koordinasyon sayısı 4 olup düzlemsel kare yapıya sahiptirler.

Metalli ftalosiyenin  $D_{4h}$  simetrisine sahip olup düzlemsellikten sapma  $0,3 \text{ \AA}$ 'dur. Çok çeşit içeren moleküller aksenal şekilde metale bağlanmasıyla kare düzlemsel, yapı 5 koordinasyonlu piramit yapıya ya da 6 koordinasyonlu oktahedral sistemlere dönüşürler (Şekil 2.7.) [30].



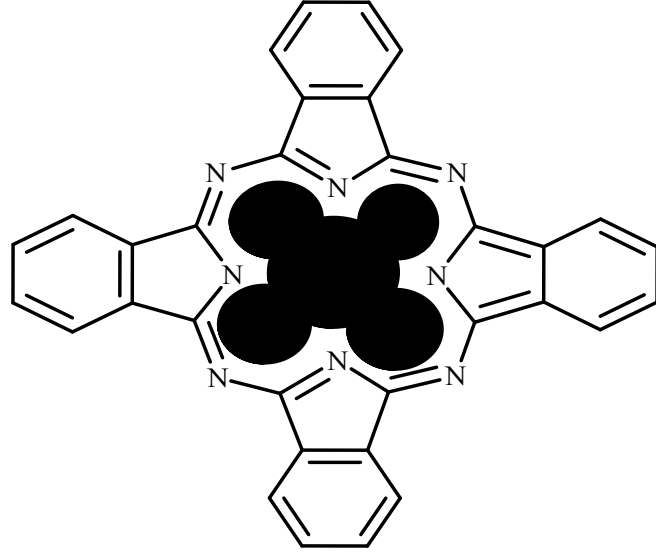
Şekil 2.7. Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterilişi [30].

- Dört koordinasyonlu, kare düzlemsel
- Beş koordinasyonlu, kare tabanlı piramit
- Altı koordinasyonlu, oktahedral
- Sekiz koordinasyonlu

Metal içeren ftalosiyeninlerin bir kısmı kare düzlem yapıya sahiptir. Farklı türden moleküllerin aksenal halde metale bağlanmasıyla kare düzlemsel yapıdan altı koordinasyonlu sistemlere ya da beş koordinasyonlu (piramidal) yapıya dönüştürülürler. Değerliği iki olan geçiş metalleri metalle aynı düzlem üzerine dizilirken yarıçapı biraz daha büyük metaller ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) makrohalka düzlemi dışına çıkar [17]. Ftalosiyenin kompleksleri değerliği üç veya üzeri metal iyonlarıyla yapıldığında metalin (-2) değerlik ftalosiyeninle karşılanırken diğer kalan bağlar ise ortamdaki anyonlar ile doldurulur.

X ışın analizi yardımıyla, porfirin ile sübstitüenti bulunmayan (CoPc) kobalt ftalosiyenin moleküllerinde pirolük  $\alpha, \beta$ -karbon bağının  $\beta, \beta$  karbon bağına kıyasla daha uzun olduğu bulunmuştur. Bu sayede  $\pi$  elektronlarıyla varlıklı olan ftalosiyenin

ligandının rezonans özelliği bulunmuştur. Makrohalkanın nötrallığı ise bir metal iyonu bağlanması veya iki proton ile sağlanır (Şekil 2.8.) [30].



Şekil 2.8. Ftalosiyanın en düşük enerjideki rezonans yapısı [30].

Kimyasal kristal yapısına göre ftalosiyanın çoğunun renginde çeşitlilik gözlenir. Mesela; mavi renginden yeşile dönen yüzeydeki süstitüe klor atomlarının artması sonucu bakır ftalosiyanınin (CuPc) rengindeki değişimdir.

Ftalosiyanınin çoğunda belli erime noktası gözlenmez. 400-500°C'ye kadar ki sıcaklıkta bozunma meydana gelmez. 900°C'den önce vakumlu ortamda metal komplekslerinin çoğunluğunda dekompoze gözlenmez [31].

#### 2.4.2. Ftalosiyanınin kimyasal özellikleri

Merkez atomu ve süstitüentleri ftalosiyanınin kimyasal özelliklerinde önemli yere sahiptir. Kararlılığı etkileyen husus ftalosiyanınin ortasında bulunan oyuğun çapının metal içeren iyonun çapına uygunluğudur. Eğer bu uygunluk sağlanıyorsa molekül kararlı yapıdadır. Metal atomlarının kolay bir şekilde ayrılabilmesi için metal iyon çapı 1.35Å olan boşluk çapından büyük veya küçük olması gerekir. Mesela; ftalosiyanınin oyuk çapı 1.35Å, magnezyum çapı 1.18Å ve kurşunun çapı 1.75Å'dur [32].

Ftalosiyenin molekülü gergin yapıya sahip olup dört izoiminoindolin çekirdeğinden meydana gelir. Metalli ftalosiyenin eldesinde ortamdaki metal iyonunun template etkisi ürünün verimini yükseltir. Bu yüzden metalli ftalosiyenin eldesindeki ürünlerin verimi metal içermeyen ftalosiyenlere göre daha yüksektir.

Ftalosiyenin molekülünün ortasındaki izoiminoindolin hidrojen atomları metal iyonuyla yer değiştirip metalli ftalosiyenin oluştururlar [33].

Metal içeren ftalosiyeninler kovalent ile elektrovalent olarak ikiye ayrılır.

Elektrovalent olan ftalosiyeninler;

- a) Genellikle organik çözücülerde çözünmezler.
- b) Toprak alkali ile alkali metallerini içerirler.
- c) Vakumla sıcaklığı yüksek ortamlarda süblime olmazlar.
- d) Sulu alkol, seyreltilmiş anorganik asitler, su ile muamelesi esnasında kolay bir şekilde metal içeren iyonlar ayrılıp metal içermeyen metalsiz ftalosiyeninler ortaya çıkar.

Kovalent olan ftalosiyeninlerin kompleksleri ise;

- a) Elektrovalent olan ftalosiyeninlere göre kararlı yapıdadırlar.
- b) Organik çözücülerde çözünürler.
- c) Yapılarında nitrik asit haricinde başka anorganik asitlerle muamelesinde değişiklik gözlenmez.
- d) Vakumlu ortamda 200°C 'nin üzerindeki sıcaklıkta bazı türleri bozulmadan süblime olurlar.

Tüm bunların asıl nedeni; ftalosiyeninle metalin arasındaki bağ kuvvetliliğidir.

Porfirinlere nazaran ftalosiyeninler kolay bir şekilde indirgenip yükseltgenebilirler. Metal atomunda yükseltgenme ile indirgenme olduğu gibi tersinir ya da tersinmez

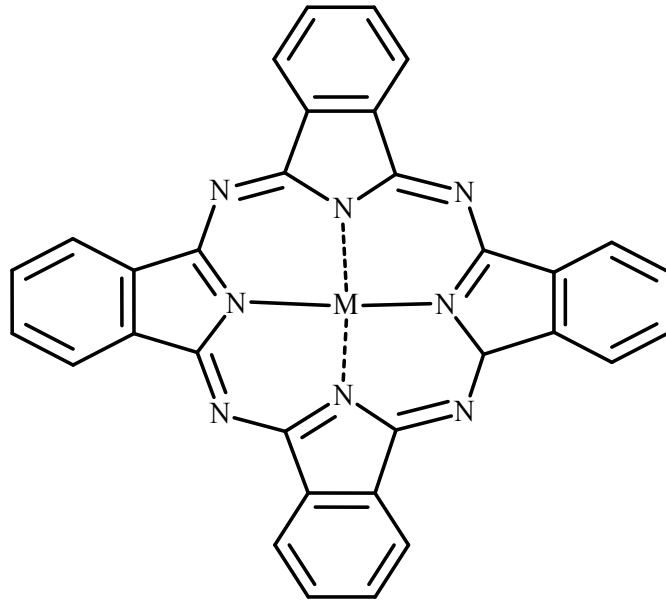


şekilde ftalosiyenin halkasında da meydana gelebilir. Ftalosiyenlerin her çeşidi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle ftalimide yükseltgenirler.

## 2.5. Ftalosiyenlerin Türleri

### 2.5.1. Metal içeren ftalosiyenler (MPc)

Metal içeren ftalosiyenler geniş kapsamlıdır. Bunun nedeni kaliteli ince film oluşturmaları ve elektriksel özelliği bakımından çok avantajlıdır ve nonlineer optik (NLO) Langmuir-Blodgett (LB) filmlerde kullanılır. Kristal yapısıyla birlikte moleküler yapılarda kolay bir şekilde değiştirilip hangi tür özelliklere sahip olduğu belirlenebilir (Şekil 2.9.) [34].



Şekil 2.9. Metalli ftalosiyenin [34].

Metal içeren ftalosiyenlerin maliyetlerinin düşük olması, sentezlenmelerinin kolaylığı, yüksek ısı ve kimyasal kararlılığı sebebinden dolayı farklı tiyollerin, fenollerin, alkan, alkenlerin oksidasyonunda katalizör görevi görürler. Metal içeren ftalosiyenler birçok kez indirgenip yükseltgenebildikleri gibi çok hızlı bir şekilde eletron transferi yaparlar. Bu sebepten metalli ftalosiyenler oksijeni aktif hale getirdikten sonra organik substratın yükseltgenmesini katalizleyebilirler [3].

Çözünürlüğü kolay olan ftalosiyanimler çözünürlüğü az olan ftalosiyanimlere kıyasla ılıman ortamlarda reaksiyon gerçekleştirirler. Bunun sebebi süstitüentlerin termal kararlılığıyla ilgilidir. Yeni araştırmalara göre ftalosiyanimlerin sentez reaksiyonlarında ılıman ortam koşullarından yararlanılmaktadır. Buna benzer reaksiyonlarda günümüz koşullarında pentanol veya daha uygun alkolü kaynatma sıcaklığında kolay bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

Baz olarak DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7en) metal içeren ftalosiyanimlerin reaksiyon aşamalarında kullanılmaktadır. Uygun metal tuzu eklenmesi sonucu Linstead metodunda bulunan lityum alkoksidler diğer metalli ftalosiyanim çeşitleri içine çok basit bir şekilde taşınabilen bir lityum ftalosiyanim intermediat oluşumuna sebep olmuştur. Sülfürik asit ilavesiyle ( $H_2Pc$ ) metallsiz ftalosiyanim meydana gelmiştir [35].

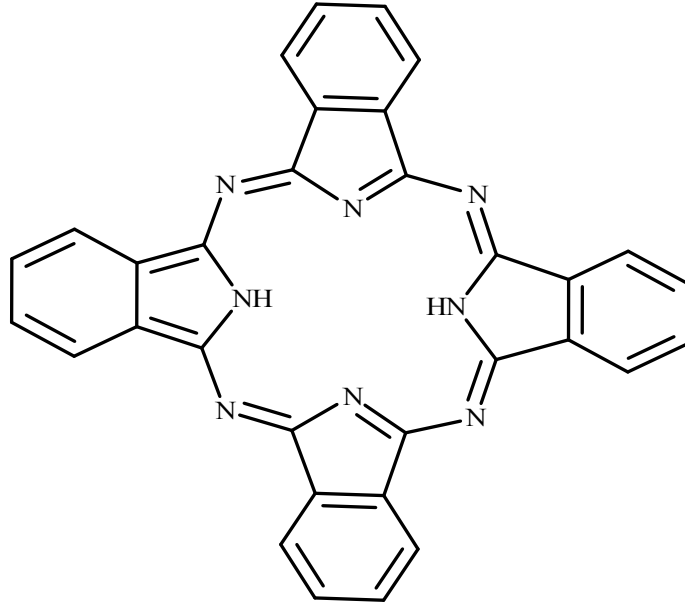
Üst kısımda belirtilen yöntemler merkez atomu (Ni, Zn, Pt, Cu, Lu v.b.) farklı ftalosiyanim türevlerinin sentezinde kullanılabilir. Fakat bu yöntemler tüm metal içeren ftalosiyanimlerde kullanılmaz. Şiddeti daha büyük şartlar gerektiren rutenyum ftalosiyanim, silikan ftalosiyanim ve bor ftalosiyanim gibi sentezlerde kullanılmaz [36].

### 2.5.2. Metal içermeyen ftalosiyanimler ( $H_2Pc$ )

Metal içermeyen ftalosiyanimler renklerinden dolayı otomobil sanayilerinde boyada kullanılabilirler gibi laser printerler için kondüktör olarak da kullanılırlar [37].

Metal içermeyen ftalosiyanimlerin sentezinde ftalonitril ve diiminoizoindol kullanılabilir. Çözücü olarak 2-(dimetilamino)etanol (DMAE) ile pental-1-ol kullanılır. Yüksek verimli reaksiyon elde etmek için DBU gibi baz içeren katalizörler uygundur. Fakat lityum veya sodyum alkoloidler gibi baz içeren reaktifler kullanılırsa metalli ftalosiyanimler elde edilir. Bununla beraber eldeki ürün su ve asitle yıkanırsa metal içermeyen ftalosiyanim kolay bir şekilde oluşur Şekil (2.10.) [38].

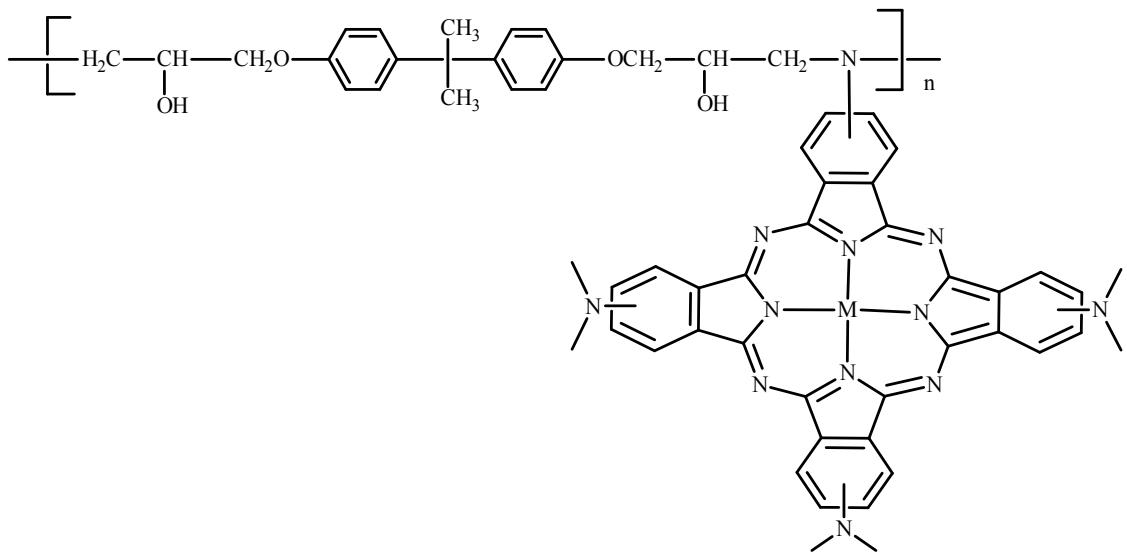
Reaksiyon oluşması için şartların şiddetli olması gerekirse hidrokinon çözücü olarak kullanılabilir [39].



Şekil 2.10. Metalsiz ftalosiyenin [38].

### 2.5.3. Polimer ftalosiyeninler

Bu tür ftalosiyeninlerin diğer ftalosiyenin türlerine göre molekül ağırlıkları daha büyüktür. Polimer ftalosiyeninlerin sentezinde bazı yöntemler göze çarpmaktadır. En basit yöntemlerden birisi yan grup sayesinde ftalosiyenin polikondenze yan gruplara veya polisitiren gibi normal bir polimer zincire bağlanmasıdır Şekil (2.11.) [40].



Şekil 2.11. Polimer ftalosiyenin [40].

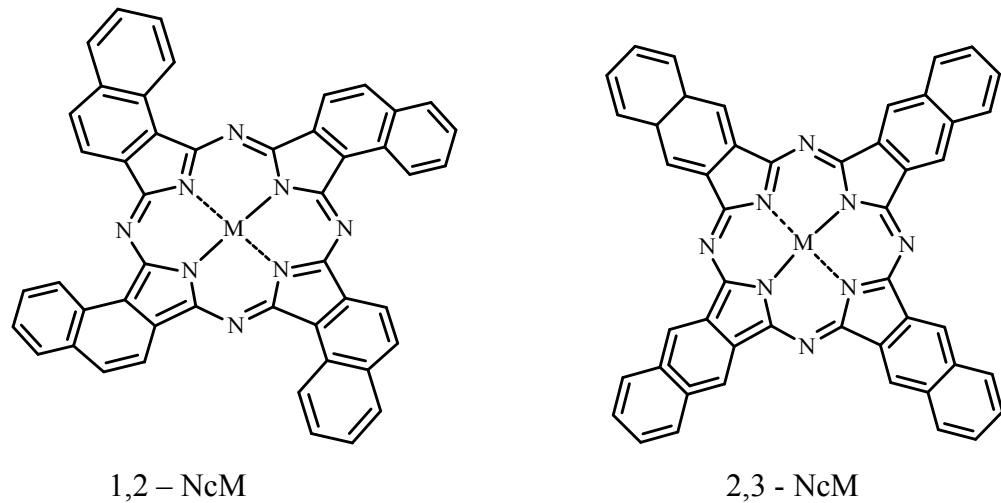
Polimer ftalosiyanimler bazı önemli özelliklerinden ötürü çevreye dayanıklı elektriksel iletken malzemelere uygunluk gösterirler. Bu özellikleri; elektriksel özellikleri, konjuge yapıları, havaya, sıcaklığa, neme ve ışığa karşı dayanıklı olmasına dayanır [41].

İnce polimerli filmlerde elektrokimyasal özellikleri yanında fotoelektrokimyasal özellikleride geliştirmiştir. Bu tür ftalosiyanimlerin termal kararlılıkları 500°C'ye kadar iyidir. Bu tip yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyanimlerden daha yüksektir.

Polimerik ftalosiyanimler organik çözücülerde çözünmeyip bazı zamanlarda konsantre edilmiş sülfürik asitte az da olsa çözünürler. Bundan dolayı istenmeyen yan ürünlerinden monomer türevlerinden ve metal tuzlarından organik çözücüler yardımıyla sokslet cihazında veya seyreltilmiş asit çözeltileriyle saflaştırılırlar. Polimer ftalosiyanim özellikleri ile sentezi yayın olarak kıyaslandığında diğer ftalosiyanim türlerinden daha azdır [42].

#### 2.5.4. Naftaftalosiyanimler (NPc)

Naftaftalosiyanimlerin rengi genelde koyu yeşil renkte olup kristal bileşikler içerirler. Şu zamana kadar 1,2 ile 2,3 sübtitüe naftaftalosiyanimlerin yapısı aydınlatılabilmıştır (Şekil 2.12.) [43].



Şekil 2.12. Naftaftalosiyanim örnekleri [43].

Naftaftalosiyaninler ışık spektrumunda yaklaşık olarak 740-780 nm dalga boyunda Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler ve herbir izoindol alt birimlerine bir benzo halkası eklenmesiyle oluşurlar.

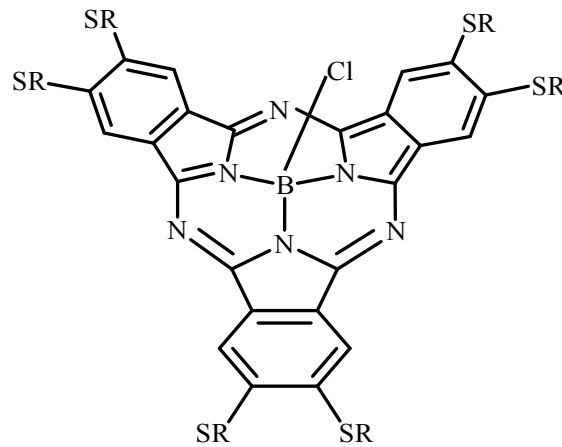
Naftaftalosiyaninler ilave  $\pi$ -elektron sistemi redoks potansiyellerini, katalitik aktivitelerini, elektriksel iletkenliklerini ve foto iletkenliklerini etkiler. Bu sebepten naftaftalosiyaninler (NPc) ilave  $\pi$ -elektron sistemleri sebebiyle ilgi çekici bileşiklerdir [44].

### 2.5.5. Subftalosiyaninler (SubPc)

Ftalosiyaninlerin diğer bir türevi de subftalosiyaninlerdir. Ossa ile Meller tarafından 1972 yılında düzlemsel olmayan kase biçiminde aromatik makrosiklik yapıları ftalonitril ve bor halojenürlerin reaksiyonu yardımıyla elde etmişlerdir [45].

Subftalosiyaninler hem katı fazda hem de çözücü ortamındayken parlak renklidirler. Optik ve elektriksel özellik gösterirler ve non-lineer optik özelliklerine ve çok büyük absorpsiyon katsayısına sahip olduklarından diğer ftalosiyaninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için uygundur (Şekil 2.13.) [45].

Şekildeki yapıda aksiyal konumda bulunan ligand kasesinin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır.



Şekil 2.13. Subftalosiyaninler [45].

Bu ftalosiyeninler 14-  $\pi$  elektronlu  $C_{3V}$  koni şekline sahip olup aromatik homolog yapıdadırlar [46]. Bileşiklerin doğrusal olmayan optik ve fotonik cihazlarda kullanılan değişik fotofiziksel özellikleri vardır [47]. UV-Vis spektrumunda subftalosiyeninler delokalize olmuş 14- $\pi$  elektronu içerdikleri için şiddetli pikler verirler ve bu pikler 30-565 nm civarında olup soret bandı ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir [45].

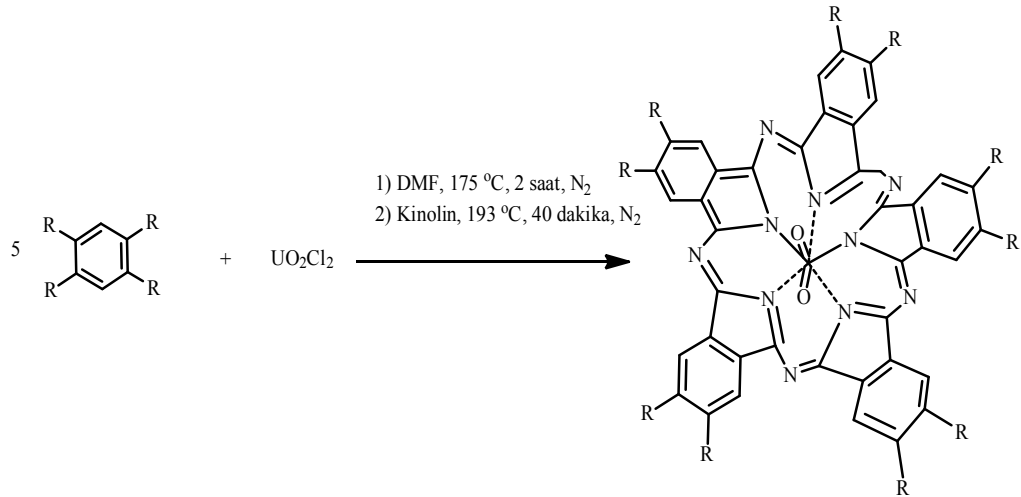
Ftalosiyeninler düzlemsel yapılara sahiptirler. Subftalosiyeninler ise koni şekilleri nedeniyle yüksek çözünürlük özellikleri gösterirler ve bu sebepten agregasyon yetenekleri zayıftır [48].

### 2.5.6. Süperftalosiyeninler (Süper Pc)

Süperftalosiyeninler konjuge makrosiklik olup 22  $\pi$  elektron ( $4n+2$ ) yapısına sahiptirler. a-disiyanobenzenin susuz uranyum klorürle olan reaksiyonu dört alt birime sahip siklik yapıda normal ftalosiyenin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Beş tane siklik alt birim içeren süperftalosiyenin 2-iminoizindol (pentakis) elde edilir (Şekil 2.14.) [49].

Süperftalosiyeninler, metal içeren ftalosiyeninlerin daha kolay demetalasyon reaksiyonu şartlarında asitlerle reaksiyonu sonucu ftalosiyenin çekirdeğinin süperftalosiyeninden dört tane iminoizindol birimi içeren diğer ftalosiyenlere dönüşmesine sebep olur [50].

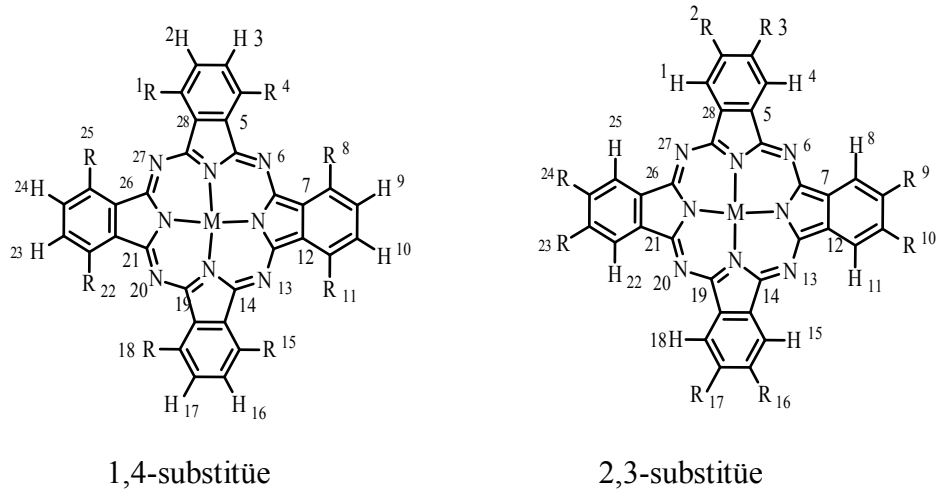
Elektronik spektrumunda 914 nm arasında yoğun band, 810 nm civarında omuz ile 420 nm 'de ise tekrar yoğun bir band belirir. Süperftalosiyeninlerin  $^1H$ -NMR spektrumlarında diğer ftalosiyenlere kıyasla düzlemsellikten uzaklaştıkları göze çarpar [51].



Şekil 2.14. Süperftalosiyanın sentez reaksiyonu [49].

### 2.5.7. Çözünür ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin çekirdeğinin etrafındaki periferal süstituentlerinin büyük hacimli gruplar içermesi veya uzun zincirli olması ve metal içeren ftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlarıyla uyumlu bir halde etkileşimine izin verilmesi sonucunda ftalosiyaninlerdeki çözünürlük arttırılabilir (Şekil 2.15.) [49].



Şekil 2.15. Çözünür ftalosiyaninler [49].

Ftalosiyaninler kendi aralarında güçlü bir etkileşimi söz konusudur ve bu sebeple süstitüentsiz ftalosiyaninlerin birçoğu organik çözücülerde çözünmezler. Çözünürlüğü

arttırmak için ftalosiyanin makro molekülünün perifer konumlarına hacimli hidrofobik gruplar takılmalıdır.

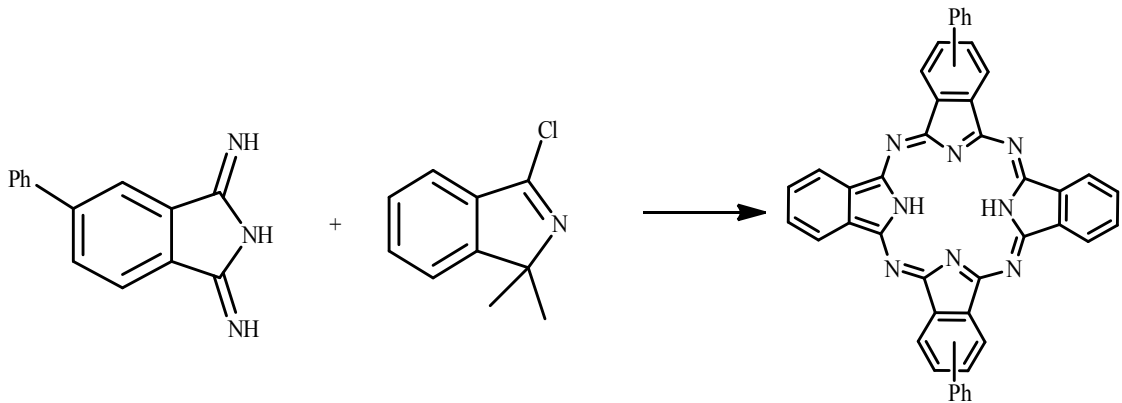
Çözünürlüğü arttırmak için başka bir yol ise; metal atomuna aksiyal ligand takmaktır. Ftalosiyanin halkalarına farklı sübstitüentler takılarak fiziksel ve elektriksel özellikleri ölçülüp geliştirilebilir. Bu şekilde ftalosiyanin özellikleri daha iyi hale gelmiş olup kullanım alanlarında da genişlemesine sebep olunur. En iyi çözünür türleri tetra- ile okta- sübstitüe olanlarıdır [52].

Genellikle tetra- sübstitüe ftalosiyaninler daha fazla çözünürlüğe sahiptirler. Bunun sebebi ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin karışımı ile eldesinden kaynaklanır [53].

### 2.5.8. Asimetrik ftalosiyaninler

Bu tür ftalosiyanin sentezi için iki farklı yöntem kullanılır. Bu yöntemlerden birincisi; iki ya da daha çok farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomerlerin karışımları sonucu meydana gelir. Bu tarz izomerleri birbiriyle ayırmak güçtür [3].

Bu yöntemlerden ikincisi; iki farklı sübstitüe grup barındıran ftalonitrilin ya da iminozoidolinin değişik oranlarda (1:3) karıştırılması sonucu elde edilir. Reaksiyonları sonunda minimum altı tane farklı ftalosiyanin oluşup bunları birbirinden ayırmak oldukça güçtür (Şekil 2.16.) [54].



Şekil 2.16. Asimetrik ftalosiyanin örneği [54].



## 2.6. Ftalosiyanın Sentezi

### 2.6.1. Süstitüe olmamış ftalosiyanın sentezi

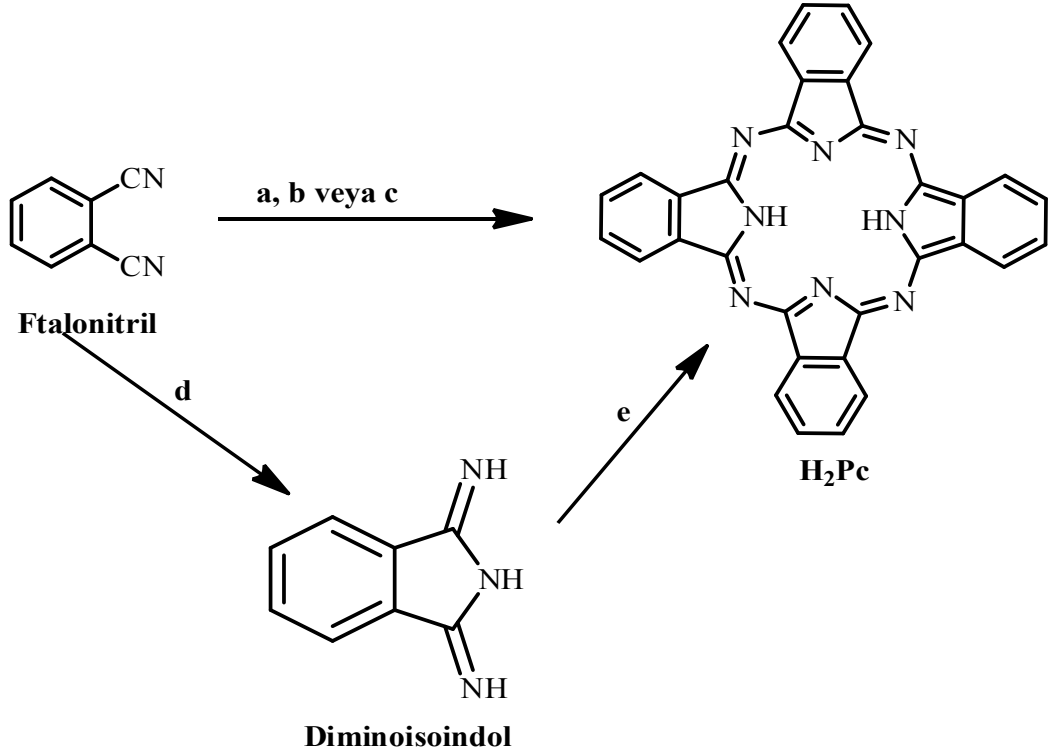
#### 2.6.1.1. Metalsiz ftalosiyanın ( $H_2Pc$ ) sentezi

Ftalosiyanınlar farklı ftalik asit türevlerinden meydana gelebilirler, fakat endüstriyel olarak ftalik anhidritten meydana gelmesi biraz daha maliyeti düşük olsa da ftalonitril kullanımıyla daha saf ürünler kolay bir şekilde elde edilebilir. Bu sebepten; genel olarak 1,2-disiyanobenzen (ftalonitril)'den ftalosiyanın sentez yöntemi tercih edilir.

Ftalonitrilden metalsiz ftalosiyanın ( $H_2Pc$ ) elde etmek için farklı metodlar mevcuttur (Şekil 2.17.). Ftalonitril amonyak ile muamelesi sonucu reaksiyonda diiminoisoindolin oluşmaya başlar. Metalsiz ftalosiyanın diiminoisoindolin oluşturur.

İndirgemek için hidrokinonun içerisinde eritilmiş ftalonitril (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile da metalsiz ftalosiyanın hazırlanabilir ancak ortamdaki çok az metal iyonunda dahi metalli ftalosiyanın safsızlığı meydana gelir. Aynı şekilde DBU veya DBN gibi bazlarla daha yüksek verimli metalsiz ftalosiyanın elde edilir.

Diğer yöntem ise; ftalonitrilin 135-140°C'de n-pentanol ya da farklı türde alkollerde lityum ya da sodyum muamelesi ile disodyum ftalosiyanın elde edilmesini sağlar. Eldeki metalli ftalosiyanine direkt  $H_2SO_4$  ilave edilmesiyle metalsiz ftalosiyanın oluşabilir [55].



Şekil 2.17. H<sub>2</sub>Pc'nin sentez şeması [55].

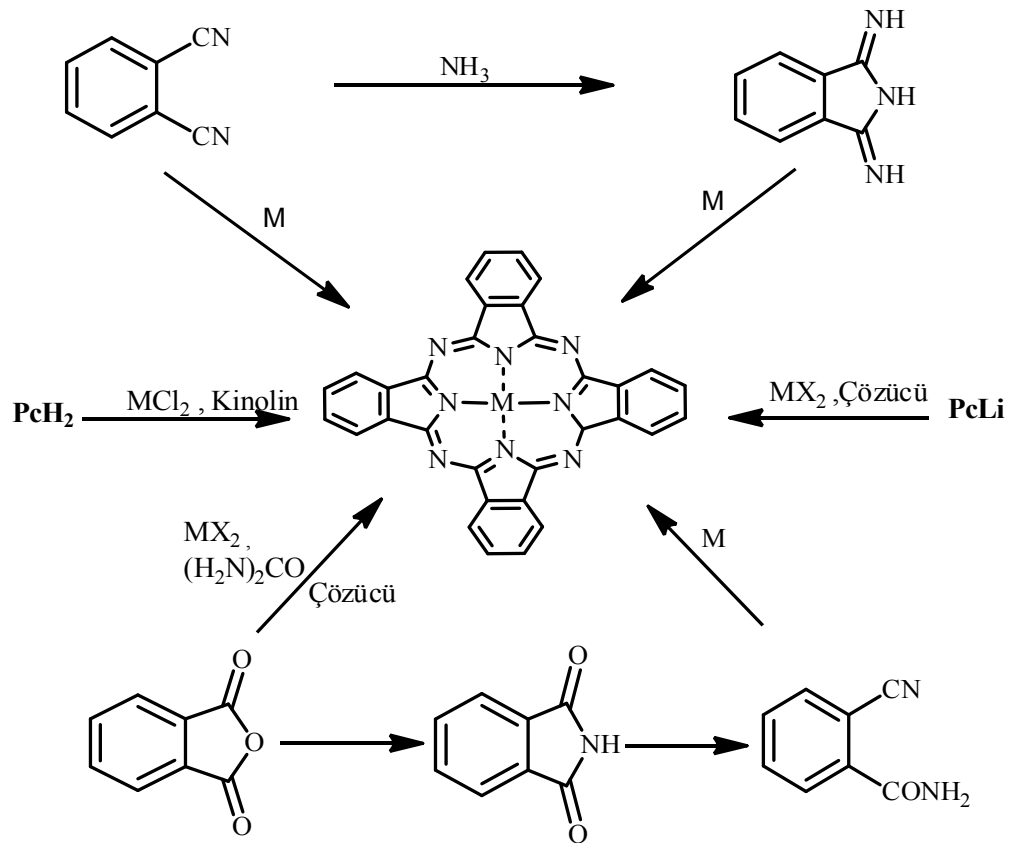
Başlangıç maddeleri ve şartları;

- Lityum, pentanolde geri soğutucuda kaynatma,
- Hidrokinon yardımıyla eritme,
- Pentanol çözücüsünde ya da eritme usulüyle DBN ile ısıtma,
- Amonyak (NH<sub>3</sub>), sodyum metoksid ve metanolde geri soğutucuda kaynatma,
- Kaynama noktası yüksek olan alkol içinde geri soğutucuda kaynatma [55].

### 2.6.1.2. Metalli ftalosiyanin (MPc) sentezi

Metalli ftalosiyanin, bakır(II) asetat gibi metal tuzu veya nikel (II) klorür ve üre gibi azot kaynağı olan ortamda ftalik anhidrit ya da ftalimid yardımıyla sentezlenebilir. Bunun dışında; template etkisi olan bir metal iyonu kullanılıp ftalonitril veya diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonunda sentezlenebilir.  $\text{Li}_2\text{Pc}$  veya  $\text{H}_2\text{Pc}$  ve metal tuzu arasında oluşan reaksiyonu sonunda da metalli ftalosiyanin oluşturulabilir.

Metalsiz ftalosiyaninlerin birçoğu organik çözücülerde çözünmemesi kinolin ya da klonaftelen gibi kaynama noktası yüksek olan aromatik çözücülerin varlığını gerektirir (Şekil 2.18.) [56].

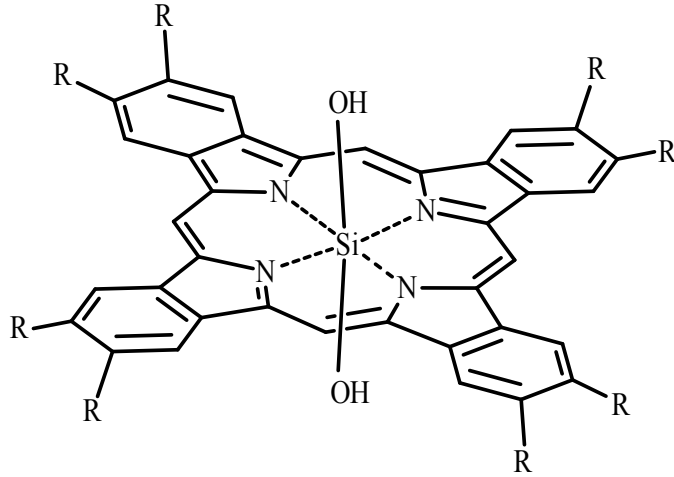


Şekil 2.18. Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri [56].

## 2.6.2. Sübstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin sentezi

### 2.6.2.1. Eksenel sübstitüe ftalosiyaninler

Metalli ftalosiyanin merkezindeki metal iyonuna eksenel ligand bağlanması mümkündür (Şekil 2.19.). Bu şekilde moleküller arasındaki etkileşim azalır ve çözünürlüğü artmış olur. Molekülleri bu sayede optik açıdan ve optoelektronik açıdan ilginç özelliklere sahip olduğu gözlenir. Genelde kovalent olarak bağlı aksiyal ligandlar +3 veya +4 oksidasyona sahip merkezdeki metallerin iyonlarını gerektirir. SiPc, SnPc ve GePc'nin eksenel sübstitüe edilmiş çok fazla örnekleri mevcuttur. Piridin gibi uygun olan ligandlar çok fazla merkezi metal atomlarıyla koordinasyon bağları yaparlar [57]. Piridin ile kinolin içinde metalli ftalosiyaninlerin çözünürlüğünün yükselmesinin sebebi de bu şekilde açıklanır.

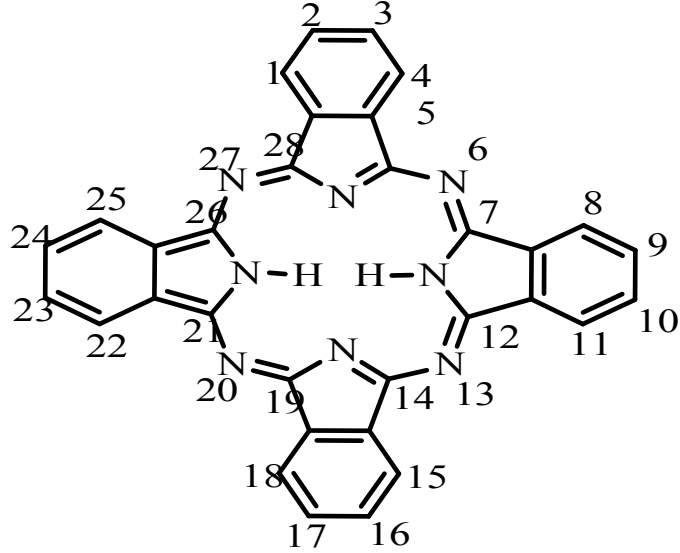


Şekil 2.19. Eksenel sübstitüe SiPc ftalosiyanin [57].

### 2.6.2.2. Benzo sübstitüe ftalosiyaninler

Sübstitüe olan birkaç ftalosiyanin ( $\text{Li}_2\text{Pc}$ ,  $\text{MgPc}$  ve aksiyal olarak) hariç, metalli ve metalsiz ftalosiyanin benzen üzerinden sübstitüenti olmayan pek çok organik çözücülerde çözünmezler. Sadece kaynama noktası yüksek olan 1-kloronaftelen v.b aromatik çözücülerde yüksek sıcaklıklarda ısıtılırsa ya da derişik halde sülfürik asitte protonlanmış halde çözünürler. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü arttırmak için; ( $p=2, 3,$

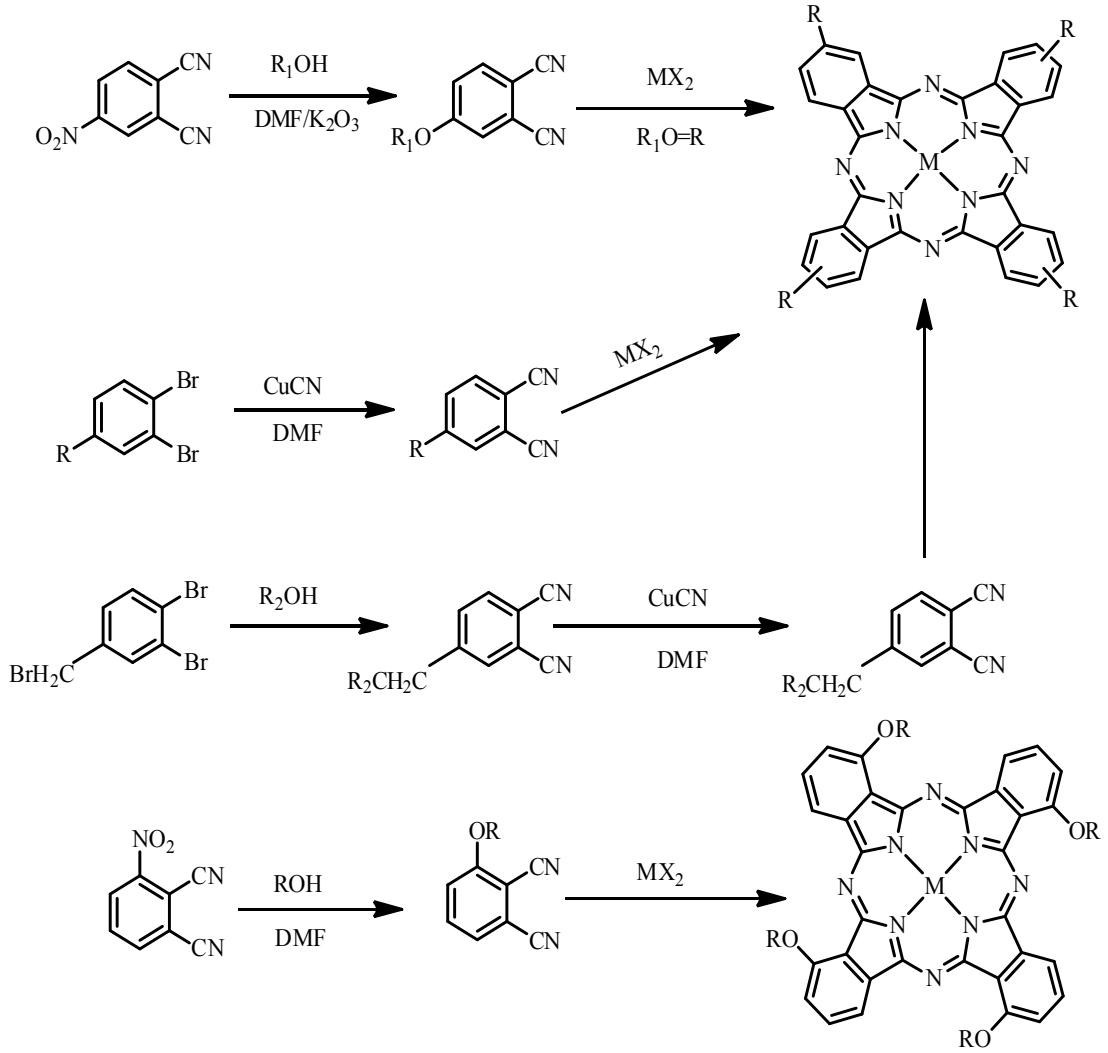
9, 10, 16, 17, 23, 24) periferel halka ile (np=1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25) periferel olmayan halka konumlarındaki benzen halkalarına ilavesi yapılabilir (Şekil 2.20.).



Şekil 2.20. Pc'nin süstitüsyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması [57].

### 2.6.2.3. Tetra süstitüe ftalosiyeninler

Tetra süstitüe ftalosiyeninler konumlarına göre periferel ve non-periferel olarak ayrılır. Periferel pozisyona sahip ftalosiyeninlerin sentezi 4-süstitüe ftalonitrilden başlanırken non-periferel pozisyona sahip ftalosiyeninlerde ise 3-süstitüe ftalonitril türevleri kullanılmaktadır (Şekil 2.21.).



Şekil 2.21. Tetra süstitüe ftalosiyanınların sentezi [57].

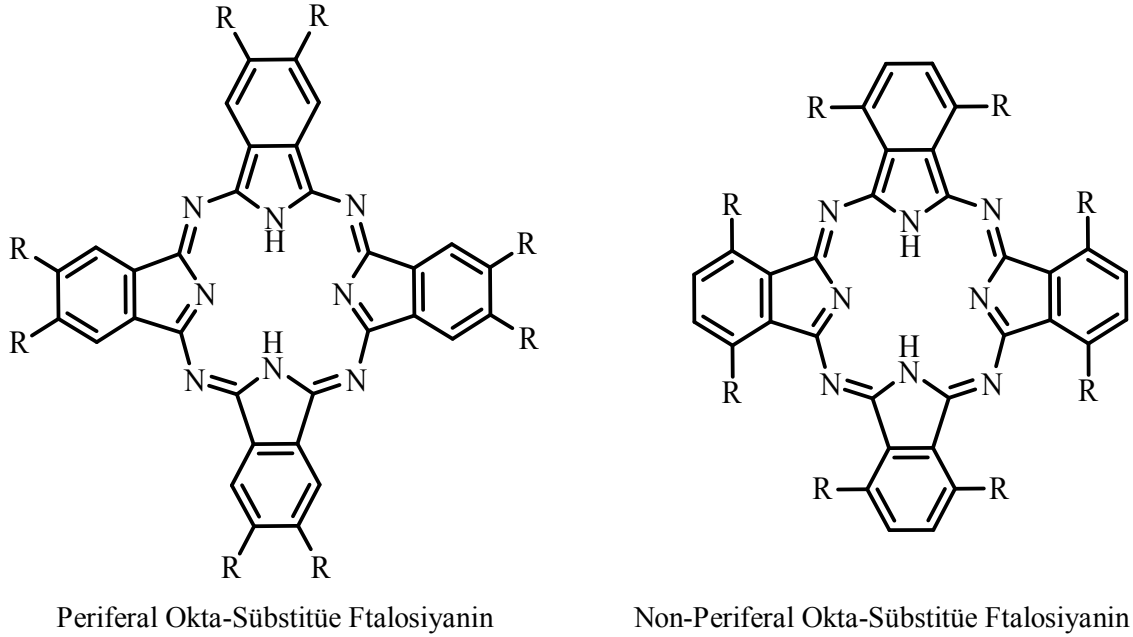
Bu sentez sırasında dört yapısal izomerden oluşmuş bir karışım meydana gelir. Bu izomer yapıdaki karışımları ayırmak için iki yöntem kullanılır. Birincisi; karışımın kromatografik şekilde ayrılması [57] ikincisi ise; seçici sentezle tek izomerin sentezlenmesidir [58].

İzomerler kristallerin düzenli bir şekilde dağılmasını olumlu yönde etkilerken çözünürlüğünde artmasını sağlar. Fakat düzenli hacimli malzeme veya ince film oluşması isteniyorsa bunun dezavantajı vardır.

#### 2.6.2.4. Okta süstitüe ftalosiyeninler

Tetra süstitüe ftalosiyeninlerdeki bağlanma şekli okta süstitüe ftalosiyeninlerde de gözümüze çarpmaktadır. Periferal ve non-periferal süstitüe olmak üzere iki gruba ayırmak mümkündür. Periferal okta (op)-süstitüe ftalosiyeninler tek izomerli yapıdadırlar. Beş karbondan daha uzun zincirli olması birçok organik çözücülerde çözünmelerine sebep olur.

Tetra süstitüe ftalosiyeninler, okta süstitüe ftalosiyeninlere nazaran genelde çözünlüğü daha yüksektir. Bu davranışın sebebi; tetra süstitüe ftalosiyeninlerin dört izomer karışımı simetrik okta süstitüe ftalosiyeninlerle kıyaslandığında katı fazla düzenlilikleri daha düşüktür. Diğer sebep ise; tetra süstitüe ftalosiyeninler makrosiklik çevresindeki süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmeleri nedeniyle daha yüksek dipol moment içerirler (Şekil 2.22.).

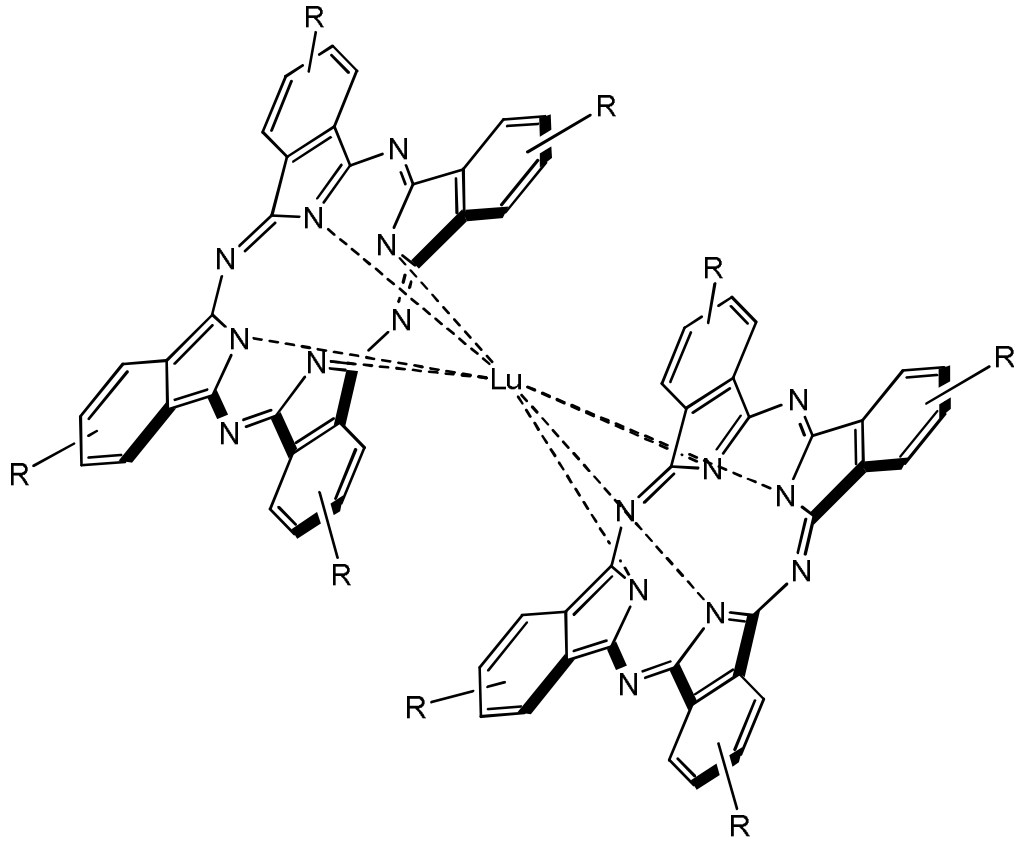


Şekil 2.22. Periferal ve Non-Periferal Okta-Süstitüe ftalosiyeninler [58].

### 2.6.2.5. Sandviç ftalosiyanimler

Bu tip ftalosiyanimler çok az bulunup çift katlı kompleks şeklindedir. Moleküler elektronik, iyono-elektronik ve opto-elektronik cihazlarda potansiyel uygulamaları için çalışılmıştır [59].

Ftalosiyanimler iki ftalosiyanim halkalı lantanit ve aktinitler olmak üzere kompleks oluşturup sandviç kompleks adı verilir. İki ftalosiyanim halkasının sekiz tane azot atomuyla koordine edilmiş merkez metal atomu bulunur [60-61] (Şekil 2.23.).



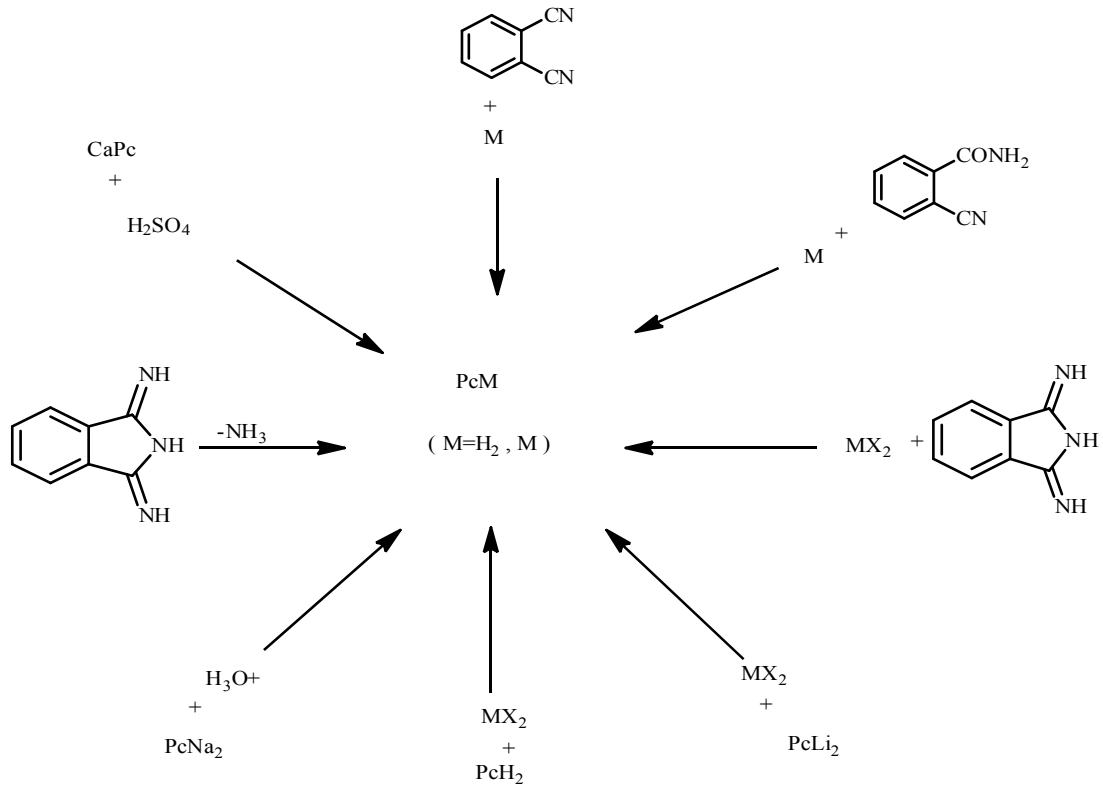
Şekil 2.23. Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı [60-61].

### 2.6.2.6. Genel sentez yöntemleri

Ftalonitril ile aminlerin, fenollerin ya da alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlar sonucu metalsiz ftalosiyanimler meydana gelir. Başka bir yöntem ise elektrovalent metal içeren ftalosiyanimlerin komplekslerinden metal çıkarılmasıdır. Bu yöntemle metalsiz ftalosiyanim elde edilir.



Ftalosiyeninlerin genel olarak toplu sentez yöntemleri Şekil 2.24.'de görüldüğü gibidir [62].



Şekil 2.24. Ftalosiyenin sentez yöntemleri [62].

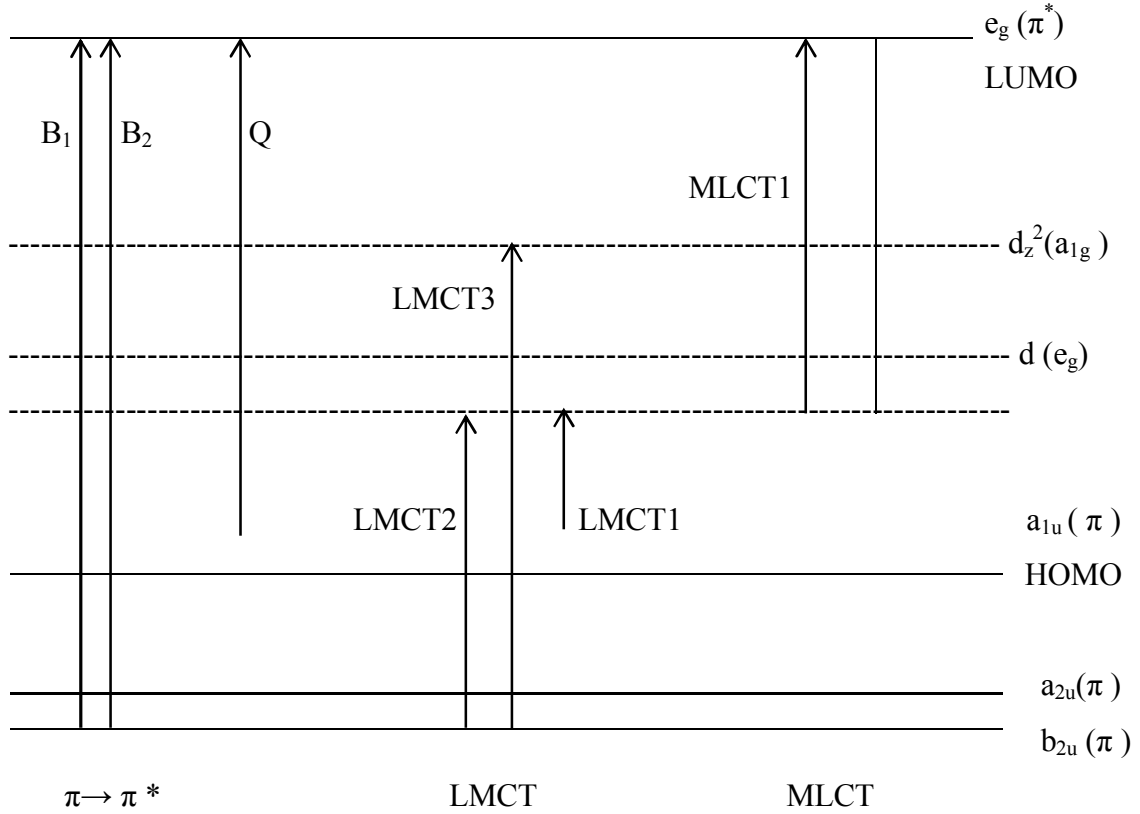
## 2.7. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

### 2.7.1. Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektroskopisi

Ftalosiyeninler renkli olmalarından dolayı hemde  $18 \pi$  elektron yapılarından dolayı UV-Vis spektrumunda Q bandı ve B (soret) bandı olmak üzere iki adet karakteristik band gözlenmektedir.

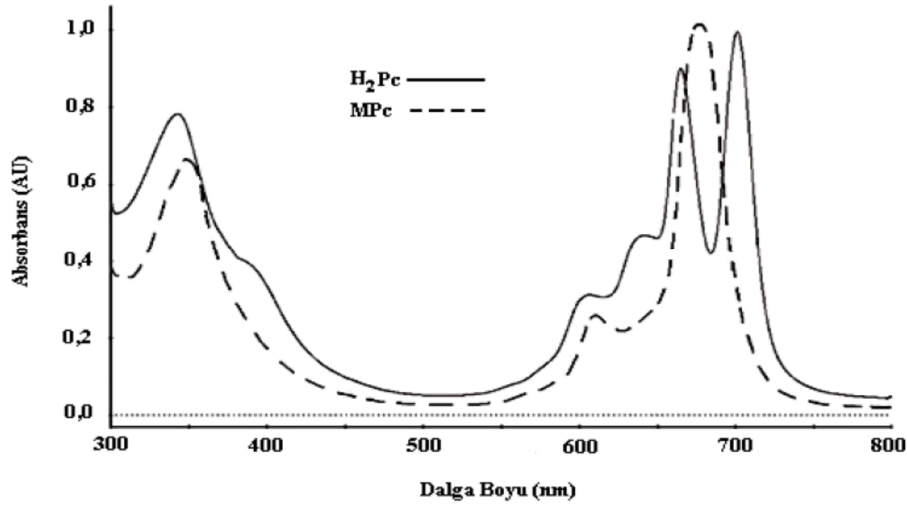
B bandı  $300-420 \text{ nm}$ 'de gözlenirken, Q bandı  $505-720 \text{ nm}$  arasında şiddetli olup, absorpsiyonu en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) geçişle gerçekleşir [63,64].

Metal içermeyen ftalosiyanimler düzlemsel geometriye sahip olup  $D_{2h}$  simetrisi gözlenir. Ftalosiyanimlerin merkezinde bulunan boşluğa metal bağlandığında düzlemsellik devam edip simetri olarak  $D_{2h}$  'dan  $D_{4h}$  'a kadar yükselme gösterirler [65].



Şekil 2.25. Ftalosiyanimlerin enerji diyagramı [63,64].

Q bandı metalli ya da metallsiz ftalosiyanimin olup olmadıkları hakkında bilgilendirirken  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelirler. Metal içeren ftalosiyanimler 650-720 nm civarında  $D_{4h}$  simetrisine sahip olduklarından çok şiddetli tek band veririrken, metal içermeyen ftalosiyanimler polarite, konsantrasyon ve moleküler simetri gibi özelliklerden ötürü iki yarılmış çift band verirler (Şekil 2.25.) [66].



Şekil 2.26. Metalli-Metalsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları [66].

Spektral özelliklerini etkileyen hususlar; konjugasyon, merkez metal atomu, agregasyon, çözücü, molekül yapısı, halkadaki periferal, non-periferal ve aksenal gibi grupların bağlanması göze çarpar [67].

Polar türdeki çözücülerde veya yüksek derişime sahip çözücülerde agregasyon yükselir. Bu sebepten Q bandındaki şiddet azalır ve böylece sol tarafta omuz meydana gelir [64, 68, 69].

Ftalosiyeninlerde konjugasyon etkileşimi Q bandında kırmızıya kaymaya sebep olur. Periferal süstitüsyonun Q-bandının konumuna etkisi az olduğundan kayma meydana gelmez fakat non-periferal süstitüsyonun konumunda bulunan elektron verici gruplar Q bandında kırmızıya kayma gözlenir [70].

### 2.7.2. Ftalosiyeninlerin nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (1956) daha çok yeni bir dal olmasına rağmen uygulama alanı oldukça fazla ilgi görür. Metal içermeyen ftalosiyeninlerde <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki farklı bir özellik de, yapısı düzlemsel olan 18  $\pi$  elektron sisteminin etkisiyle, çekirdeğinde bulunan NH protonlarının TMS'den çok fazla kuvvetli bir alan kaymasıdır. Yani diamanyetik halka kayması gözlenmektedir [71].

Aromatik halkanın pikleri ise daha düşük alanda gerçekleşir. Aksiyal bağlı olan ligandların protonlarının eklenmesi sonucu daha yüksek alana kayma gerçekleşir.

Protonların mesafesine ve relatif pozisyonlara göre yüksek alana kayma gözlenir. Farklı sıcaklıklarda ve konsantrasyonlarda merkezi ve aromatik halka protonları planar ftalosiyanınların  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu agregasyondan ötürü geniş kayma gerçekleştirir. Agregasyonun önlenmesi ise aksiyal ligand ya da 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirlerin eklenmesi sonucu gerçekleşir [71].

### 2.7.3. Ftalosiyanınların infrared (FT-IR) spektroskopisi

Ftalosiyanınlarında infrared spektrumlarındaki  $3289\text{ cm}^{-1}$  de bulunan pikin metal içermeyen ftalosiyanine ait olduğunu gösterip merkezinde bulunan  $-\text{N-H}$  bandına tekabül ettiğini gösterir. Ftalosiyanınlarında metal atomuna bağlı olmayan farklı bağlara ait titreşim bandlarının yapıda bulunması, ftalosiyanın yapılarının karmaşık olması içerdiği tüm bandların karakterini güçleştirir [72].

Ftalosiyanınlarında bulunan FTIR spektrumlarına ait termal pikler,  $600$  ve  $475\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-C gerilme pikine,  $760-800\text{ cm}^{-1}$  arasındaki düzlem dışı C-H gerilme pikine,  $1215-1235\text{ cm}^{-1}$  aromatik eter pikine,  $1450-1600\text{ cm}^{-1}$  aromatik halka iskeletine ait C=C titreşim pikine ve  $3010-3100\text{ cm}^{-1}$  'deki ise aromatik C-H titreşim gerilme pikine ait olduğunu gösterir. Burada bulunan tüm pikler aromatik ftalosiyanın halkasını içerir [73].

Infrared spektrumları bir tek ftalosiyanınlara ait fonksiyonel grupları hakkında bilgi vermeyip tek başlarına da ftalosiyanın yapı özelliklerinde yeterli değildir.

### 2.7.4. Ftalosiyanınların kütle (MALDI-TOF) spektroskopisi

Numunelerin gaz halindeki iyonik yapıları örnek alınarak kütle yük oranıyla ayrıştırılması esasına dayanan yöntemlere denir. Kütle spektroskopisi (MALDI-TOF)

molekül ağırlıkları çok büyük ve makro halkalı bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılır [74,75].

MALDI prensibi;

- a) İyonizasyon tekniğinden yararlanılır.
- b) Büyük çaplı biyomoleküller ile organik moleküllerin tayininde kullanılır.
- c) İyonizasyon lazer atışı sonucu gerçekleşir.
- d) Matris, lazer atışındaki enerji tahribinden korumak ve iyonizasyonun kararlılığı sebebiyle değerlendirir [76].

## 2.8. Ftalosiyanınların Manyetik Özellikleri

Ortaklaşmamış elektronu olan ftalosiyanınlar mıknatıs gibi ve paramanyetik davranışları olan bileşikler iki farklı türe sahiptirler. İlk olarak ferromanyetik ikincisi ise tek-molekül manyettir.

Bazı paramanyetik metal içeren ftalosiyanınlar katı hallerinde ferromanyetik molekül içi etkileşimlerin olduğu görülmüştür. B kristal şeklindeki MnPc kritik sıcaklığın üzerinde sadece paramanyetik özellik gösteren bir ferromanyettir. Tetrasiyanoeten ile MnPc ferromanyetik yük aktarım kompleksi gösterir [77].

Tek-molekül manyetler, kendi kendilerine mıknatıslanma özelliği gösterirler. İlk ftalosiyanın bazlı olan ferromanyetik  $\beta$ -formunda mangan (II)'dir [78].

## 2.9. Ftalosiyanınların Molekül Ağırlığı

Maksimum molekül ağırlığı tayininde Robertson, Linstead ve Dent ftalosiyanın kristalinin hücre boyutlarını ele almışlardır.

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

Bileşikte bulunan elementel analiz yöntemiyle belirlenen metal yüzdesindeki bilgi kristale ait olan değerle birleştirilerek asıl molekül ağırlığı kesin olarak belirlenebilir. Sonuçların önemi bu yapıların belirlenmesinde kanıtlanmıştır. Çünkü çözünürlüğün az olması molekül tayininde kullanılan diğer yöntemleri kullanılabilirliğini ya zorlaştırmakta ya da imkansızlaştırmaktadır.

Bileşikte bulunan metal yüzdesi minimum molekül ağırlığını elementel analizle tespit eder. İki yöntemde de tespit edilen molekül ağırlıkları uyum içinde olduğundan Tablo 2.1'deki rakamlar da gerçek molekül ağırlıklarını göstermektedir.

Tablo 2.1. Ftalosiyanınların molekül ağırlıkları

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

Çok önceleri Linstead ile Lowe, MgPc'nin molekül ağırlığı tespitinde, ebülyoskopik yöntem ile hassas platin rezistanslı termometreyi kullanmışlardır.

Günümüzde sentezlenen ftalosiyanınların molekül ağırlıkları tespitinde kütle spektroskopisi en iyi yöntemdir [79].

## 2.10. Ftalosiyanınların Genel Saflaştırma Metodları

Metalli ve metalsiz olan ftalosiyanınlar derişik  $H_2SO_4$  ve soğuk ortamda çözünmeleri yanı sıra buz dolu kapta tekrar çöktürölüp veya süblimasyon ile saflaştırılabilir.

Ftalosiyanınlar yüksek sıcaklıklarla beraber asitlere karşı kararlı olmalarından bu yöntemler saflaştırmalarda kullanılırlar [80]. Bazı ftalosiyanınlar (örnek; tetra-t-butil

ftalosiyanin ve 2,3-naftaftalosiyanin) derişik sülfürik asitte bozunurken, bazı ftalosiyaninlerin benzen halkaları sülfolamakta ya da çözünmektedirler. Bu sebepten süstitüe olan ftalosiyaninler derişik sülfürik asitte çözünp tekrar çöktürme işlemlerinde sonuç vermezler [81]. Çözünürlükleri zor olan ftalosiyaninlerin kromatografi ya da kristallenme gibi saflaştırma seçenekleri yoktur. Fakat çözünebilen ftalosiyaninler kristallenme ile ekstraksiyon işlemleri yardımıyla saflaştırılabilirler. Yüksek çözünürlüklü olmaları için yan grupların ilavesiyle ftalosiyanin bileşiklerine bir takım saflaştırma metodları uygulanabilir. Bu metodlar aşağıda belirtildiği gibi;

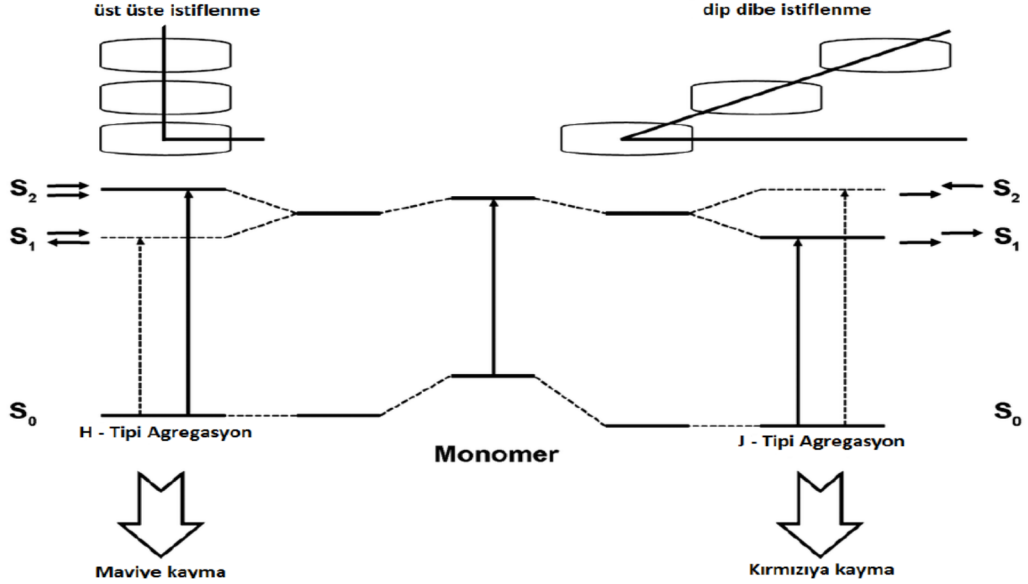
- a) Konsantre sülfürik asitte çözmek ve buzlu suda çöktürmek,
- b) Amino grup barındıran ftalosiyaninler konsantre HCl'de çözüdürüp seyreltilmiş baz ile çöktürmek,
- c) Kristallendirmek ya da çözücüyü alümina kolon yardımıyla uzaklaştırmak,
- d) Jel geçirgenlik yöntemi ile,
- e) Çözünmesi zor olan ftalosiyaninleri farklı çözücü yardımıyla yıkayıp safsızlıkların giderilmesi yöntemiyle,
- f) Çözünürlüğü iyi olan ftalosiyaninleri çözünmeyen kısımdan ayırmak için ekstraksiyon yapıp çözücünün buharlaştırılma yöntemi veya ekstraksiyon işlemi sonucu ftalosiyaninin kristallendirilmesi ile,
- g) Süblimasyon ile,
- h) İnce tabaka kromatografisi (TLC) ile yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi yöntemlerle saflaştırılabilir [82].

### 2.11. Ftalosiyaninlerin Agregasyon (Kümelenme) Özellikleri

Ftalosiyaninlerde üst üste istiflenme sonucu H tipi agregasyon gözlenirken az da olsa J tipi agregasyon oluşumu da gözlenir. H tipi agregasyon spektrumunda Q bandının maviye doğru kaydığı gözlenirken J tipi agregasyonda ise kırmızıya kayma gözlenir (Şekil 2.27.).

Ftalosiyaninler düzlemsel yapılarından dolayı organik solventlerde ve suda agregasyon eğilimi gösterirler [83]. pH, derişim, iyonik şiddet, sıcaklık, çözeltilinin türü ve içerdiği

elektrolit miktarı, merkez metalin koordinasyon sayısı gibi etkenler agregasyon oluşumunu etkilerler (Şekil 2.28.) [84].

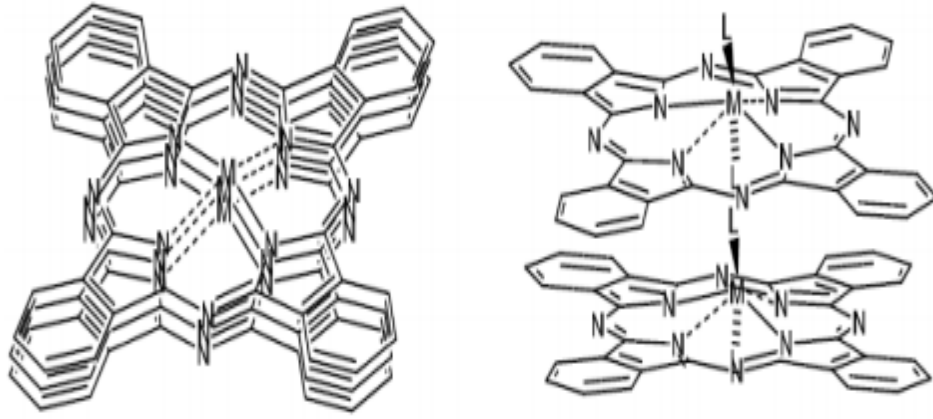


Şekil 2.27. H ve J tipi agregasyon sonucu Q bandındaki spektral değişim [83].

Bazı faktörler ftalosiyanın agregasyon oluşumuna neden olur. Bunlar;

- Çözücünün etkisi
- Faz hali (katı, sıvı, gaz)
- Konsantrasyon etkisi
- Sıcaklık
- Merkezdeki metal iyonunun atom ağırlığının artması
- Merkezdeki iyonun ambidentat ligandların aksiyal konumlara bağlanması
- Ftalosiyanınin metalli ya da metallsiz ftalosiyanınlerin oluşumu makrosiklik grup içeren ftalosiyanınlerden ötürü çözültideki ortama eklenen toprak alkali veya alkali tuzların etkisi [10].





Şekil 2.28. Kare düzlem ve Oktahedral ftalosiyanimlerde agregasyon eğilimi [84].

## 2.12. Ftalosiyanimlerde Uygulama Alanları

### 2.12.1. Boyama

Ftalosiyanimin üstün özellikleri olduğuna Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında tespit etmişlerdir. 1935 yıllarında ilk defa bakır ftalosiyanimin ticari ismiyle Monastral Blue üretimine başlanmıştır [85].

Sülfürik asit yardımıyla çöktürülen  $\beta$ -tipi küçük taneciklerin üretimi sonucu bakır ftalosiyanim pigmentinin parlaklığı artırılmış olur. Bu tip taneciklerin büyük ve mat  $\beta$ -tipi taneciklerin oluşumunu engellemek için daha kararlı yapı oluşturmaları halojenlenmiş ftalosiyanim kullanımıyla gerçekleşir. Bir süre sonra suda çözünür boyalar, tekstilde kullanılmak üzere daha kalıcı boyalar bulunmuştur [78]. Yeşil ve mavi renk tonlarını içeren ftalosiyanimler boyar madde olarak; plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesi, dolma kalem gibi mürekkeplerde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstrinin ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla yüzlerce ton ftalosiyanim üretimi gerçekleştirilmektedir [6].

### 2.12.2. Reaksiyon katalizleme

Merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimlerden özellikle redoks aktif olanlar kimyasal tepkimeyi katalizlemede birçok öneme sahiptir. Biyolojik olarak sitokrom P450'ye

benzer gerekli porfirin barındıran metal içeren enzimlerle sık sık karşılaştırılırlar. Birden fazla reaksiyon metal içeren ftalosiyanın katalizörüyle reaksiyona giren maddelerin çözelti halinde olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Katı halde heterojen olan metal içeren ftalosiyanınlar katalizör geri dönüşüm ile kazanımının kolaylığından dolayı farklılık gösterir. En çok üzerinde durulan heterojen katalitik sistemlerde maliyeti az yakıt hücrelerinin gelişmesi amacıyla oksijeni indirgemektir. Platin metal elektronlarının pahalı olmasından dolayı Lever ile arkadaşları MPC ile kaplanmış daha yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafit kullanarak maliyeti daha düşük araştırmalar yapmışlardır.

Birden fazla MPC oksijenin suya dört elektronlu şekilde indirgenmesiyle olmayıp hidrojen peroksit iki elektronlu şeklinde indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme çalışmalarında ise periferel süstitüentleri bulunan FePc ve CoPc benzer türevlerinin daha iyi ve etkili olduğu gözlemlenmiştir. Suyun yakıt olarak yararlı olan hidrojenle metal içeren ftalosiyanınların yardımıyla indirgenmesini fotohissecilerde önermektedir. Ftalosiyanınlar birden fazla oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Oksijenin reaktifliği uygun metal içeren ftalosiyanınle kompleksi sonucunda artar. Parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen ham olan petrolünde içerisinde yer alan kokulu tiyollerin giderilmesinde kristal olan CoPc veya FePc gibi heterojen yükseltici katalizör olarak kullanılır. Merox işlemi de denilen bu tip işlemin biraz daha iyi olması için çözünmeyen polimere MPC bağlanıp silika jel içeren kolloid parçacıklar kullanılır. Metal içeren ftalosiyanınlar kendilerini yükseltgeyemediklerinden zeolit içine barındırılmış ftalosiyanınlar yükseltgenme reaksiyonu için önemli yere sahiptir.

### 2.12.3. Analiz

Birden fazla poliaromatik içeren hidrokarbonlar kanser yapıcı olarak kullanılırlar. Endüstride kullanılan reaktif boyama metoduyla pamuğa bağlı olan ftalosiyanın boyalarının bu tür maddeleri absorplama gibi özellikleri göze çarpar. Bu sebepten suların kirliliği analizinde sıkça kullanılır.

#### 2.12.4. Kromatografik ayırma

Ftalosiyanimlerin aromatik bileşikler üzerine absorplandığı tespit edilmiştir. Bu tür özelliğinden dolayı ftalosiyanimlerin silika jel ile kaplanması sonucu oluşan sabit faz içeren aromatik bileşiklerin yardımıyla kromatik yöntemle ayrılırlar.

#### 2.12.5. Nükleer kimya

Ftalosiyanimlerin nükleer kimyada birçok alanda kullanımı vardır. Bunun sebebi iyonlaştırıcı radyasyona karşı kararlı yapı göstermeleridir. Nötronlar ile ışınlanan metal içeren ftalosiyanimler sonuç olarak merkez metal atomundan zenginleşmiş ( $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{99}\text{Mo}$  vb.) radyonükleoidler elde edilir. Elde edilen nükleoidler ftalosiyanim ile şelat oluşturmazlar ve karışımları  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile çözüldükten sonra su yardımıyla çöktürülüp süzülen ve arta kalanlar MPC'den ayrılırlar.

#### 2.12.6. Fotodinamik terapi

Fotodinamik tedavi yöntemi tümörün iyileştirilmesinde yeni ve umut vadeden bir tekniktir. Bu tedavi yöntemi; fotosensör olarak periferel süstitüe olan ftalosiyanim komplekslerinde önemli yere sahiptirler. Maddenin tümörlü kısmına fotosensör yerleşerek oksijen bulunan ortamda lazer ışınının etkisiyle aktifleşerek meydana gelen singlet oksijen tümörlü olan dokuyu ortadan kaldırır. Oksijen spinleri temel halde aynı yönde iki elektron taşırken oksijen spinleri uyarıldığında farklı yönlerde iki elektron taşır ve böylece uyarılmış hali temel haldekenden daha kısa ömürlü ve yüksek enerjili olur. Ftalosiyanimler porfirinlerin absorpladıkları ışınların görünür bölgede yer alması birkaç kısıtlamalar getirmektedir. Kendilerine fototerapi uygulanan kişilerin uzun süre güneşten korunması gerekmektedir. Vücuda giren fotosensör maddenin yayılmasını engellemek amacıyla farklı ve yeni izotiyosiyanat grup bulunduran fotosensör madde geliştirilmiştir. Kanser hücrelerine uyumlu bir şekilde tercih edilen bu yeni tip maddeler antikorun amin grubuna bağlanıp fotosensör antikor ile adreslenmektedir. Tüm vücuda yayılmadan fotosensörlü antikoru tümörlü hücreye toplamaktır. Bu kısma gerekli dalga

boylarında lazer ışını yollandığında meydana gelen singlet tümörlü hücreleri ortadan kaldırarak güneşin etkisinde dahi kalırsa diğer hücrelerde herhangi bir sorun oluşmaz.

### 2.12.7. Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm çift yönlü işlemlerde kullanılan elektrik alana maruz kalındığında malzemenin renk değiştirdiği anlamına gelen bir terimdir. Elektrokromik olarak adlandırılırlar ve uygulama alanları; görüntü panolarından akıllı malzeme yapımına kadar birçok alanda tercih edilir. Göze çarpan elektrokromik ftalosiyanimler az da olsa toprak metallerinin bisftalosiyanimleridir.

Bu tür komplekslerle yeşil bir ürün elde edilip ve genel formülü  $\text{LnPc}_2$  olan nötral ile mavi bir ürün olup genel formülü  $\text{LnHPc}_2$  yapı elde edilir. Nötral olan mavi ürün,  $\text{LnPc}_2$ 'nin elektrokimyasal çalışmaları sonucunda indirgenme ürünü olarak göze çarpan  $[\text{Pc}^{2-} \text{Ln}^{+3} \text{Pc}^{2-}]$  anyonudur.

Lantanid bisftalosiyanimin dianyon halindeki yapısıyla elektrokromik manyetik, spektral, yapısal ve elektrokimyasal halde çok fazla özellik elde edilir. Bu tür özelliğin sebebi her iki ftalosiyanim halkasında bulunan  $\pi$  elektron sistemleri arasında meydana gelen düzlemler arası etkileşimle molekülün sandviç yapısından dolayıdır.

### 2.12.8. Optik veri depolama

Yaklaşık son on yılda kompakt diskler (CD) ilgi odağı olmuştur çünkü; yüksek yoğunlukta veri depolama bilgisayar, telefon gibi teknolojik alanda ve müzik endüstrisinde sıkça kullanılmaktadır. Bu alanda yapılan araştırmalar sonucunda , maliyeti düşük yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uyumlu IR absorplayan boyların geliştirilmesinde odak konusu olmuştur [86]. Kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için uyumluluğu kanıtlanmış ftalosiyanimler, bir kez yazıldıktan sonra sürekli okunan diskler (WORM) uzun vadeli optik veri depolanmasında ilgi çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film halindeki ftalosiyanimler malzemeyi yansıtılan

noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal halde süblimleştirir. Bu şekilde meydana gelen delik optik olarak dikkat çekip okuma veya yazma gibi işlerde kullanılır.

### **2.12.9. Kimyasal sensör yapımı**

Metal kompleksleri ve ftalosiyanimler tekli veya çoklu halde kristal tabakalı sensör cihazlarında uygulandıklarında ( $\text{NO}_x$ ) azot oksitleri vb. gazlar ve organik çözücü buharlarını hissedebilirler [87].

### **2.12.10. Diğer alanlar**

Metal içeren ftalosiyanimler, moleküllerin paralel dizilimi sonucu oluşan kristaller iyot ile uyumlu bir şekilde doplama sonucu ‘moleküler metaller’ meydana getirir.

Kızılötesi (IR) ışını geçirip görünür bölge ışınını tutan optik filtreler metal içeren veya metal içermeyen ftalosiyanimler yardımıyla yapılır. Havadaki istenilmeyen pis kokuları giderici filtrelerde, sıcaklık yardımıyla çalışan katı yağcılarda, sıvı kristal göstergelerde fotovoltaj hücrelerde yük ayırımında, non-lineer optik malzeme yapımında, fotoiletken olarak kırmızıya hassas lazer boyalarda ve fotokopi uygulamaları ile ilgili de araştırmalar devam etmektedir.

## **BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM**

### **3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar**

#### **3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler**

3-Nitroftalonitril, 4-(metiltiyo) benzentiol, kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), tetrahidrofuran (THF), dimetil sülfoksit (DMSO), dimetil formamid (DMF), hekzanol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ , metanol, hekzan, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undeka-7-ene (DBU), silika jel, potasyum karbonat, sodyum sülfat, propanol.

#### **3.1.2. Kullanılan cihazlar**

FT-IR (ATR örnekleme aksesuarı) spektrometre : Perkin Elmer

Ultraviolet- visible spektrofotometre : Shimadzu UV-1800

MASS : MALDI SYNAPT G2-Si Mass Spektrometre

$^1\text{H}$ -NMR : Bruker 300

$^{13}\text{C}$ -NMR : Bruker 300

Floresans: Hitachi S-7000 floresans spektrofotometre

### **3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Tip Ftalosiyanın Sentezi**

#### **3.2.1. 3-(4-(metiltiyo)feniltiyo) ftalonitril (1)**

4-(metiltiyo) benzentiol (0.9 g, 5.8 mmol) üzerine 1.4 g ince öğütülmüş susuz potasyum karbonat 10 ml DMSO içerisinde çözüldü. Azot gazı altında 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiye 1 g (5.8 mmol) 3-nitroftalonitril eklendi. Reaksiyon karışımı 48 saat  $\text{N}_2$  atmosferi altında  $50^\circ\text{C}$ 'de tutulup oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 100 ml buzlu

suya döküldü. Elde edilen çözelti süzüldü, su ile yıkandı ve susuz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Ürün  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / etanol 100:1 çözücüsü kullanılarak silika jel üzerinden kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

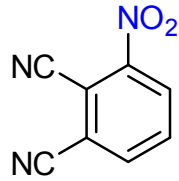
Verim = %78 (1.27g)

E.N = 119°C

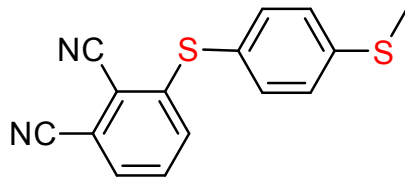
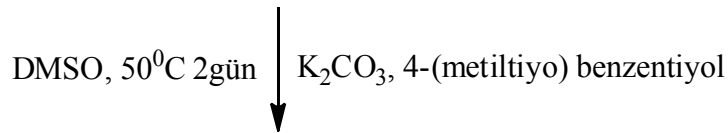
MA( $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ ) = 282.38 g/mol

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

Elementel	C	H	N
Analiz (%)			
Teorik	63.8	3.57	9.92
Deneysel	63.31	3.46	9.62



3-Nitroftalonitril



1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (4(metiltiyo)feniltiyo)ftalosiyenin (**1**)

Şekil 3.1. (1) Maddesinin Sentezi

### 3.2.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo)metalsiz ftalosiyanin (2)

3-(4-(metiltiyo)feniltiyo) ftalonitril'den 0.100 g (0.354 mmol) (1) nolu madde hekzanol içerisinde çözülüp, ortama 1-2 damla DBU ilave edildi. Daha sonra bu karışım, şilifli kapalı bir cam tüp içinde azot atmosferi altında 12 saat boyunca 160°C'de reaksiyona sokuldu. Bir süre sonra karışım rengi yeşil-mavi tonlarını aldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, dietil eter, hekzan ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Organik ve inorganik safsızlıklarından kurtarmak için metanol ile berrak süzüntü elde edilinceye kadar yıkandı. Yeşil ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-etanol (50:1) ile silika jel üzerinden kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Elde edilen ürün THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO, DMF'de yüksek oranda çözünmektedir.

Verim = %28 (0.028 g)

E.N >200°C

MA(C<sub>60</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>S<sub>8</sub>) = 1131.55 g/mol

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

Elementel			
Analiz (%)	C	H	N
Teorik	63.69	3.74	9.90
Deneysel	64.09	4.14	9.58

### 3.2.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo)çinko ftalosiyanin (3)

0.1g (0.354 mmol) (1) nolu madde ve 0.020 g (0.110 mmol) Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> tuzu hekzanol içerisinde çözülüp, ortama 1-2 damla DBU ilave edildi. Daha sonra bu karışım şilifli kapalı bir cam tüp içinde azot atmosferi altında 12 saat boyunca 160°C'de reaksiyona sokuldu. Bir süre sonra karışımın rengi yeşil-mavi tonlarını aldı. Reaksiyon sonunda elde edilen bu ham yeşil-mavi ürün oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra dietil eter, heksan ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Organik ve inorganik safsızlıklarından kurtarmak için metanol ile berrak süzüntü elde edilinceye kadar yıkandı. Ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-etanol (50:1) ile silika jel üzerinden kolon kromatografisiyle



saflaştırıldı. Elde edilen ürün THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO, DMF’de yüksek oranda çözünmektedir.

Verim = %36 (0.038 g)

E.N > 200°C

MA(C<sub>60</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>S<sub>8</sub>Zn) = 1194.94 g/mol

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

Elementel			
Analiz (%)	C	H	N
Teorik	60.31	3.37	9.38
Deneysel	61.09	3.17	9.20

### 3.2.4. 1(4),8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo)kobalt ftalosiyenin(4)

0.1 g (0.354 mmol) (1) nolu madde ve 0.015 g (0.110 mmol) CoCl<sub>2</sub> tuzu hekzanol içerisinde çözülüp, ortama 1-2 damla DBU ilave edildi. Daha sonra bu karışım şilifli kapalı bir cam tüp içinde azot atmosferi altında 12 saat boyunca 160°C’de reaksiyona sokuldu. Bir süre sonra karışımın rengi yeşil-mavi renk tonlarını aldı. Reaksiyon sonunda elde edilen bu ham yeşil-mavi ürün oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, dietil eter, heksan ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Organik ve inorganik safsızlıklarından kurtarmak için metanol ile berrak süzüntü elde edinceye kadar yıkandı. Ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-etanol (50:1) ile silika jel üzerinden kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Elde edilen ürün THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO, DMF’de yüksek oranda çözünmektedir ( Şekil 3.2.).

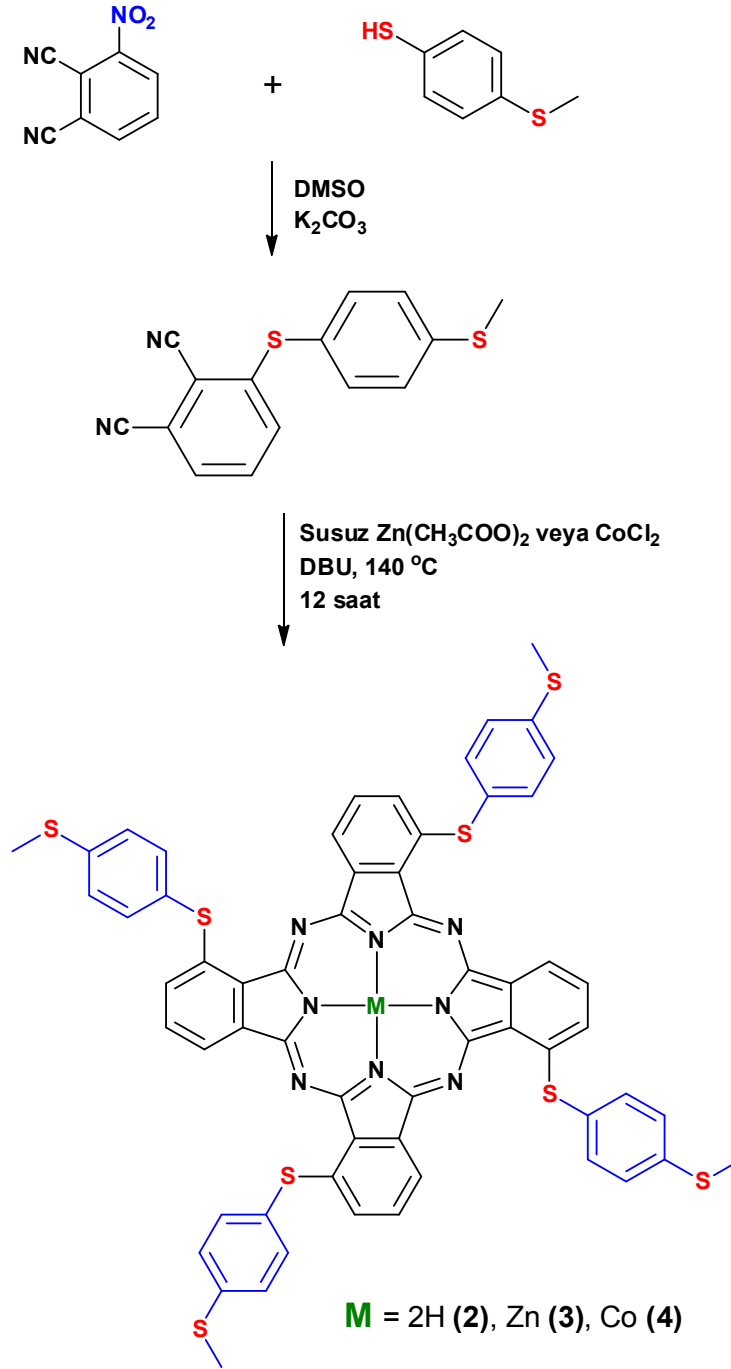
Verim = %34 (0.036 g)

E.N > 200

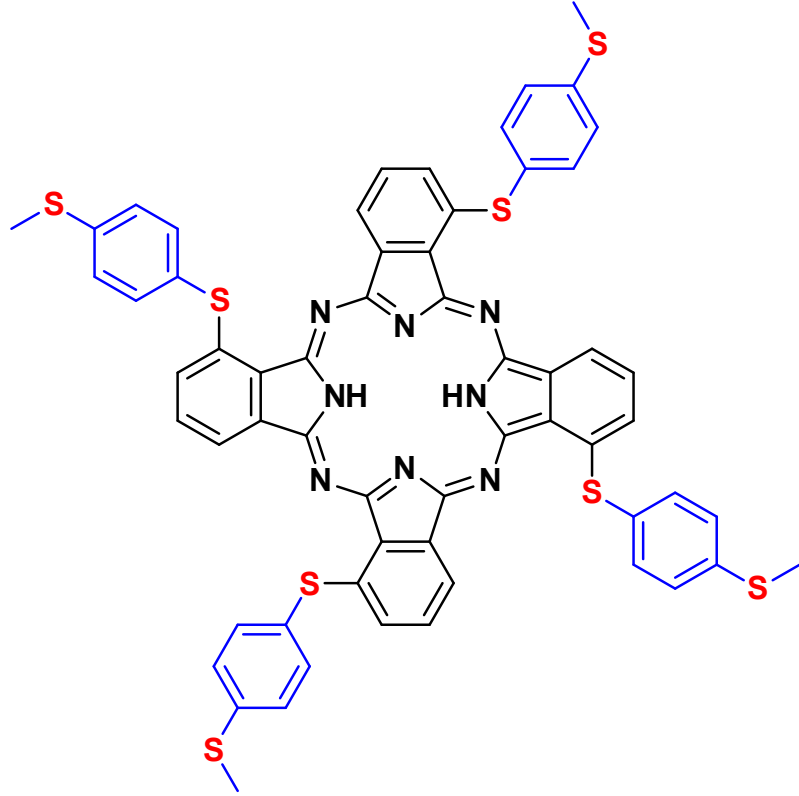
MA(C<sub>60</sub>H<sub>40</sub>CoN<sub>8</sub>S<sub>8</sub>) = 1188.47 g/mol

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

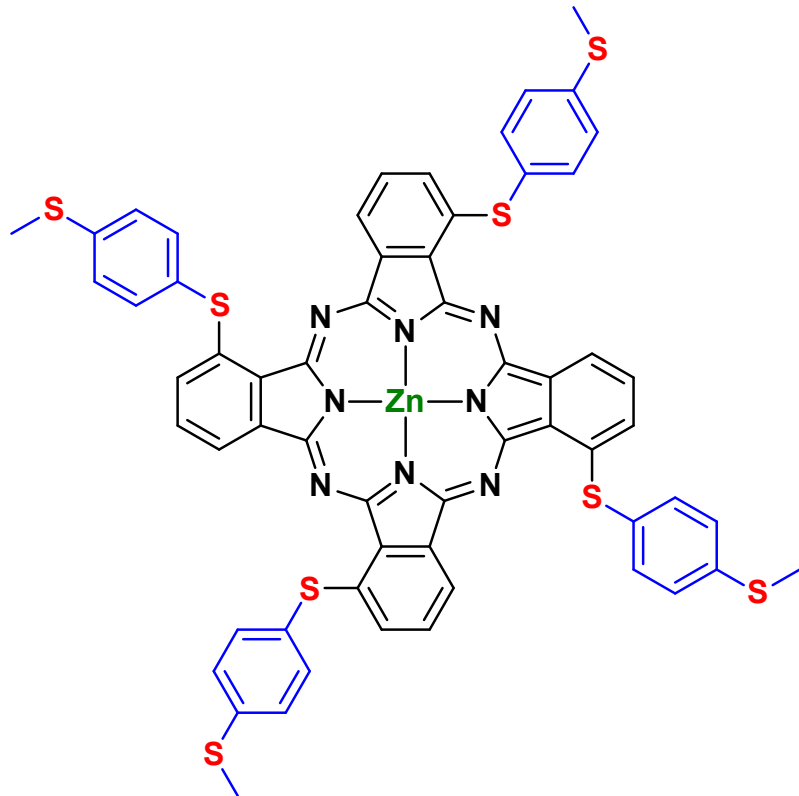
Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	60.64	3.39	9.43
Deneyisel	61.09	4.07	9.38



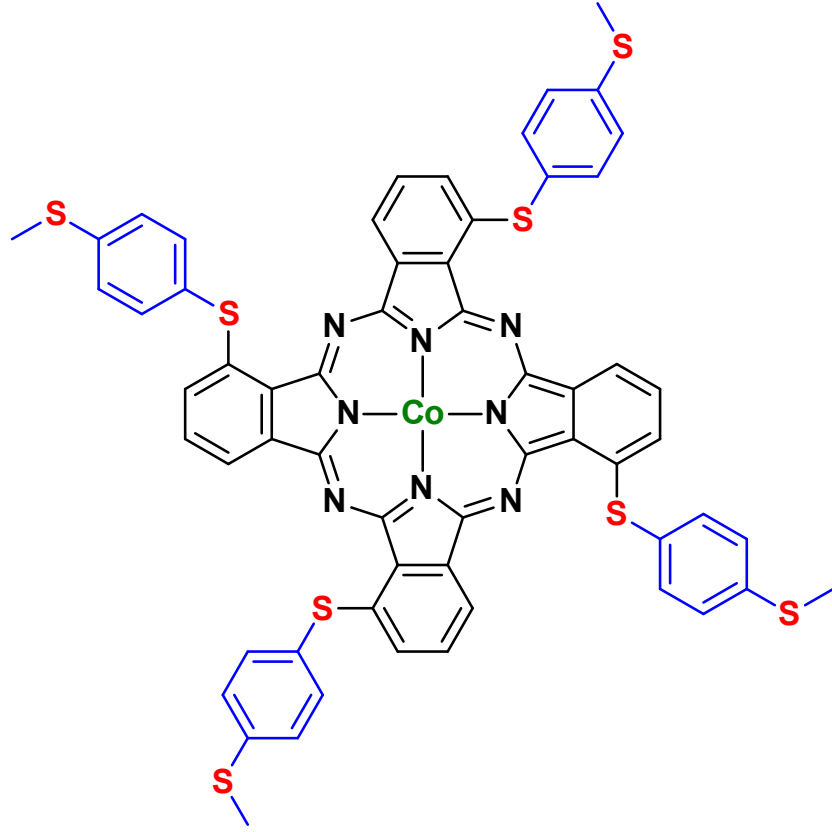
Şekil 3.2. Metalli-metalsız ftalosiyeninlerin sentezi



Şekil 3.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) metallsiz ftalosiyanın (2).



Şekil 3.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) çinko ftalosiyanın (3).



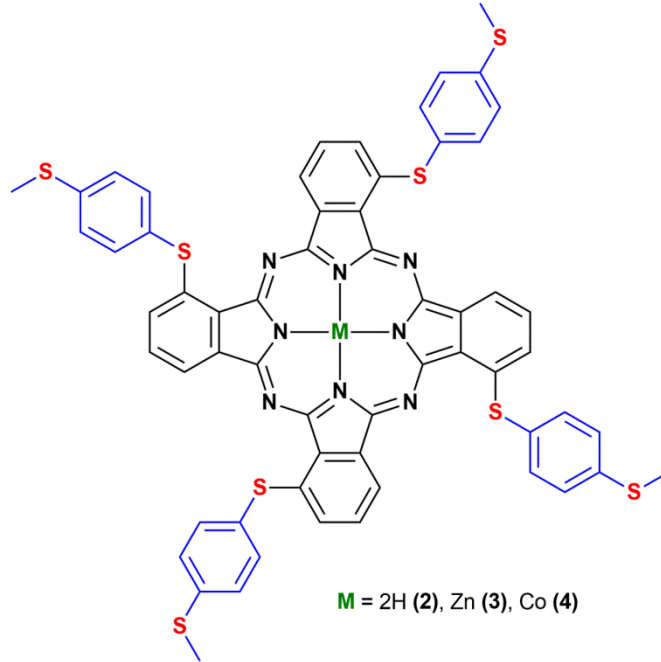
Şekil 3.5. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(metiltiy)feniltiy) kobalt ftalosiyenin (4).

## BÖLÜM 4. SONUÇLAR

Koordinasyon kimyası anorganik kimya dalında her geçen gün daha da gelişme göstermektedir. Koordinasyon kimyasının bir üyesi olan ftalosiyanimler dikkat çekmektedir. Ftalosiyanimler, merkezinde farklı metaller bulunduran ve 18  $\pi$  elektronuna sahip bileşiklerdir. Mavi-yeşil renklerine sahip olduklarından oldukça ilgi çekmektedir. Daha sonra yüksek sıcaklıklara karşı duyarlılıkları ve kararlı oldukları da yapılan çalışmalar sonucunda saptanmıştır. Kimyasal kararlılığına ve yüksek ısı değerlerine sahip olduklarından; fotovoltatik piller (güneş pilleri), fotodinamik terapi, elektrokromik gösterge ve malzemeler, fotokatalitik malzeme gibi birçok ileri teknoloji uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılır. Ftalosiyanimler periferal ve nonperiferal pozisyonlarına değişik gruplar takılarak ve merkezdeki metaller değiştirilerek farklı özelliklere sahip kompleksler elde edilir.

Bu çalışmada 3-nitroftalonitril ile 4-(metiltiyo)benzentiol; potasyum karbonat bulunan ortamda dimetil sülfoksit (DMSO) içinde 50°C'de reaksiyona sokulmuştur. Nükleofilik süstitüsyon (yerdeğiştirme) ile 3-(4-metiltiyo)feniltiyo)ftalonitril (**1**) sentezlenmiştir. Sentezlenen ligant kullanılarak metalli ve metalsiz ftalosiyanimler elde edilmiştir. 3-(4-metiltiyo)feniltiyo)ftalonitril (**1**)'in metal tuzları ve DBU ile n-hekzanol içinde ısıtılması ile metal içeren ftalosiyanimler (**3,4**) elde edilmiştir. Elde edilen reaksiyon  $\text{CHCl}_3$  / etanol (10:1) karışımı kullanılarak bir silika jel üzerinden kolon kromatografisiyle istenmeyen safsızlıklardan kurtarılmıştır. Bu yeni ftalosiyanim komplekslerinin diklormetan, THF ve etilasetat gibi organik çözücülerdeki çözünürlüğü oldukça yüksektir. Tüm ftalosiyanim kompleksleri, fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR), proton nükleer manyetik rezonans ( $^1\text{H-NMR}$ ), kütle ve UV-Vis spektroskopisi gibi spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir.

Bu çalışmada sentezlenen 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (4-(metiltiyo)feniltiyo)ftalosiyenin (M=2H (2), Zn (3), Co (4), ftalosiyenin moleküllerinin gösterimi şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Metalli-metalsiz ftalosiyeninlerin genel molekül gösterimi

Genellikle infrared spektroskopisi sonuçları, sentezlenen yapıların varlığını gösterir. IR spektrumunda 3-(4-metiltiyo)feniltiyo)ftalonitril (1) nolu maddedeki ftalonitrilin CN titreşimleri için keskin pik  $2230\text{ cm}^{-1}$  olup ftalosiyenin oluşumuna işaret eden komplekslere (2-4) dönüştürüldükten sonra kayboldu. Bu ftalosiyeninlerin (2-4) IR spektrumu birbirine çok benzerdir. Tüm bileşikler için aromatik -CH  $3060\text{ cm}^{-1}$  civarında C=C  $1600\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında karakteristik titreşimler gözlemlendi. Metil grupları için yaklaşık  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  civarında alifatik -CH uzamaları görüldü. İç boşluğun görünümü -NH,  $1086$  ve  $3274\text{ cm}^{-1}$ 'de gerildiğinde, metal içermeyen ftalosiyenin (2) komplekslerinin varlığını teyit etti.

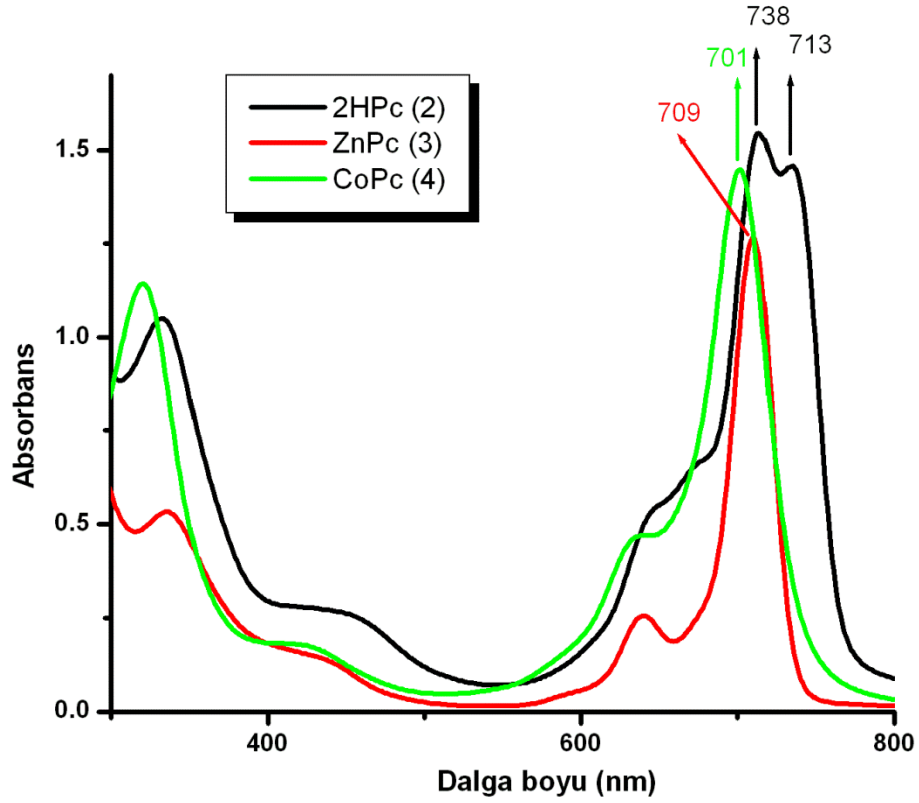
$^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, elde edilen ftalosiyenin (2) sinyalleri, başlangıç 3-(4-(metiltiyo)feniltiyo)ftalonitril (1) türevlerinin sinyalleriyle karşılaştırıldığında oldukça yayvandır. (2-3) nolu maddelerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki aromatik protonlar ve S- $\text{CH}_3$  protonları üzerindeki diğer rezonanslar, 3-(4-(metiltiyo)feniltiyo) ftalonitrilin

pikleriyle benzerdir. Paramanyetik davranışı sebebiyle ftalosiyanın merkezinde bulunan Co(II) metalinin H-NMR spektrumu alınmamıştır [88].

Sentezlenen bileşiğin (**1**)  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektral verileri beklenen yapıya uygun olduğu bulunmuştur. 3-(4-metiltiyo)feniltiyo)ftalonitril (**1**) nolu maddenin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda aromatik karbon atomları yaklaşık olarak 145-116 ppm aralığında gözlenmiştir.

$\pi$ -elektronlarınca zengin ve mavi-yeşil renklerinin çok belirgin olduğu ftalosiyanimler ultraviyole ile görünür bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri gösterirler.

Ftalosiyanimlerin metalli ya da metalsiz olduğu tespit etmek için UV-vis ölçümlerinden yararlanılır. Q bandları 600-700nm aralığında şiddetli  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişleri gözlemlenir. Q bandı metal içermeyen ftalosiyanim içerisinde  $D_{2h}$  simetrisinden dolayı ayrılır. Bu çalışmada metalsiz ftalosiyanim (**2**) UV-vis spektrumunda Q bandı 713-738nm'de gözlenirken B bandı 332nm'de gözlenir. Metal içeren ftalosiyanimlerde ise; (**3,4**) sırasıyla Q bandları 709 ve 701 nm'de iken B bandları 334 ve 320 nm'de gözlenir. Yoğunluğu yüksek olan ftalosiyanimlerde metalsiz olanlarda ikili pik, metallilerde ise tekli pik gözlenir. Şekil 4.2.'de sentezlenen (**2**), (**3**) ve (**4**) ftalosiyanimlerinin UV-Vis spektrumu birarada verilmiştir.



Şekil 4.2. (2-4) nolu ftalosiyanın UV-Vis spektrumu

$$\Phi_S = \Phi_{ref} \left( \frac{F_s}{F_{ref}} \right) \left( \frac{A_{ref}}{A_s} \right) \left( \frac{n_s^2}{n_{ref}^2} \right)$$

Burada,  $F_s$  ve  $F_{ref}$  numune ve standart olarak sırasıyla ölçülen floresans emisyon spektrumu altındaki alanlardır.  $A_s$  ve  $A_{ref}$  sırasıyla numunenin ve standartın aynı dalga boyundaki absorpsiyonlarıdır.  $n_s$  ve  $n_{ref}$  ise sırasıyla numune ve standart için kullanılan çözücünün kırılma indisidir ve  $\Phi_{ref}$ , değeri ise standart ZnPc'nin DMSO'da ( $\Phi_F = 0.20$ ) [89], THF'de ( $\Phi_F = 0.32$ ) [90] ve toluen içinde ( $\Phi_F = 0.07$ ) [91] ölçülen floresans kuantum verimleridir. Hem numune hem de standart aynı dalga boyunda uyarılmışlardır.

(2) ve (3) nolu ftalosiyanın komplekslerinin floresans davranışları toluen, THF ve DMSO çözücülerinde incelendi. (2) nolu ftalosiyanın kompleksinin absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon spektrumları Şekil 4.3(a-c)'de verilmiştir. (2) nolu ftalosiyanın kompleksinin floresans emisyonları toluende 749 nm, THF'de 749 nm ve

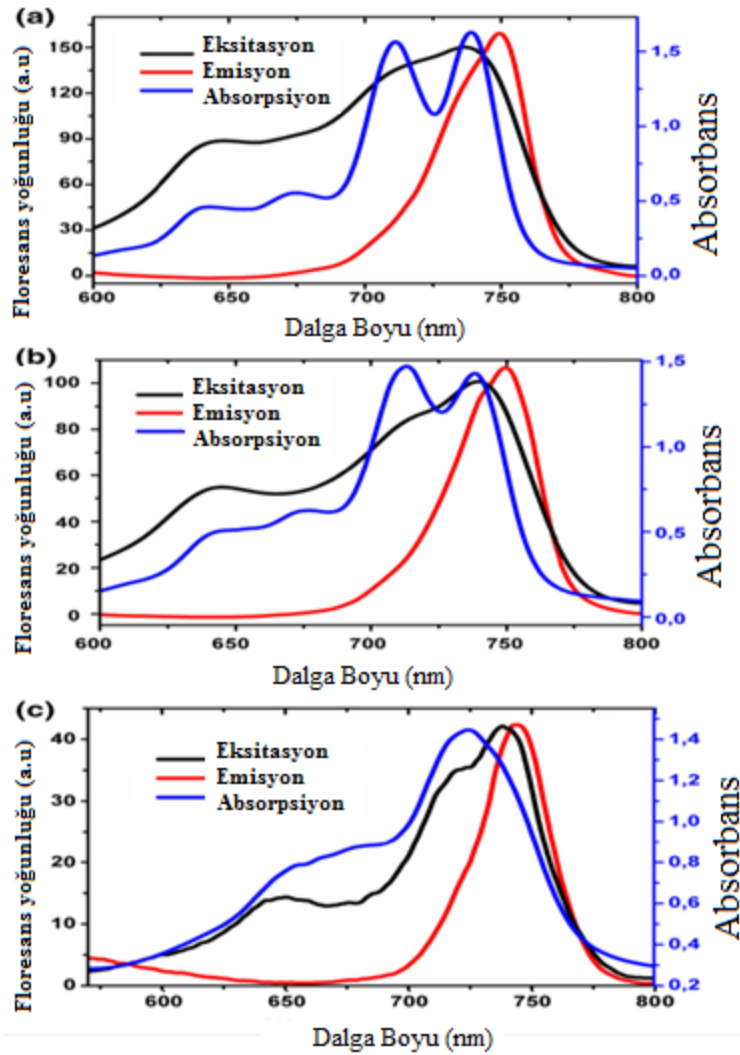


DMSO'da 745 nm'lerde gözlemlendi. **(2)** nolu ftalosiyanın kompleksinin floresans eksitasyonları toluen'de (714 ve 737) nm, THF'de (716 ve 739) nm ve DMSO'da 739 nm'lerde gözlemlendi. **(2)** nolu ftalosiyanın kompleksinin absorpsiyon spektrumu ise toluende ( $Q_x$ : 710 ve  $Q_y$ : 739) nm'lerde ve THF'de ( $Q_x$ : 713 ve  $Q_y$ : 738) nm'lerde oldukça karakteristik iki absorpsiyon bandı şeklinde gözlemlendi. **(2)** nolu ftalosiyanın kompleksinin absorpsiyon ve floresans eksitasyon spektrumları, toluen ve THF çözücülerindeki emisyon spektrumları açısından oldukça benzerdir fakat DMSO'da 724 nm'de metalleri ftalosiyanın benzer şekilde tek bir absorpsiyon bandı gözlemlendi. Bu olay DMSO'nun temel davranışı nedeniyle iç hidrojen atomlarının deprotonasyonundan kaynaklanmaktadır[92]. Q band maksimum absorpsiyon ve eksitasyon spektrumları DMSO da 15 nm kırmızıya kaymıştır (Şekil 3c ve Tablo 1). **(2)** nolu ftalosiyanın kompleksi için gözlenen Stokes kaymaları toluende (39 ve 10) nm, THF'de (36 ve 11) nm ve DMSO'da 21 nmlerde gözlemlendi. Tüm çözücülerdeki floresans emisyonu ve eksitasyon maksimumları Tablo 1'de verilmiştir.

Çözücü etkisinden oluşan  $\Phi_F$  değerlerini karşılaştırdığımızda en yüksek  $\Phi_F$  değeri (0.071) toluende ve en düşük değer (0.025) DMSO'da bulunmuştur.  $\Phi_F$  değeri THF çözücüsünde ise (0.056) olarak bulunmuştur. THF ve DMSO'da, **(2)** nolu ftalosiyanın kompleksi için elde edilen  $\Phi_F$  değerlerinin, toluen, THF ve DMSO'da ölçülen unsüstitue çinko (II) ftalosiyanın kompleksi için (ZnPc) değerlerinden daha düşük olduğu bulunmuştur fakat **(2)** nolu ftalosiyanın kompleksinin toluende ölçülen  $\Phi_F$  değeri, unsüstitue çinko (II) ftalosiyanın kompleksinin toluen içinde ölçülen  $\Phi_F$  değeri ile hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir.

**(3)** nolu ftalosiyanın kompleksinin absorpsiyon floresans emisyon ve eksitasyon spektrumları şekil 4.4(a-c)'de gösterilmiştir. **(3)** nolu ftalosiyanın kompleksi için floresans emisyon maksimumları toluen'de 728 nm, THF'de 725 nm ve DMSO'da 733 nmler'de gözlenmiştir. **(3)** nolu ftalosiyanın kompleksi için floresans eksitasyon maksimumları ise toluen'de 715 nm, THF'de 712 nm ve DMSO'da 719 nmler'de gözlenmiştir. **(3)** nolu ftalosiyanın kompleksinin absorpsiyon spektrumu, toluen'de 714 nm, THF'de 709 nm ve DMSO'da 715 nmler'de karakteristik olarak tek bir absorpsiyon bandı şeklinde gözlenmiştir ve bu sonuçlar metalleri ftalosiyanın özgü bir davranıştır.

(3) nolu ftalosiyenin kompleksi için gözlenen stokes kaymaları toluen'de 14 nm, THF'de 16 nm ve DMSO'da 18 nm olarak gözlemlendi. Tüm çözücülerdeki floresans emisyonu ve eksitasyon maksimumları Tablo 1'de verilmiştir. (3) nolu ftalosiyenin kompleksinin floresans eksitasyon spektrumu, absorpsiyon spektrumu ile oldukça uyumlu olup, (3) nolu ftalosiyenin kompleksinin ortamda monomerik davranış gösterdiğini kanıtlamıştır. (3) nolu ftalosiyenin kompleksi için absorpsiyon ve eksitasyon spektrumlarının maksimum piklerinin yakınlığı, uyarılmış ve temel hal konfigürasyonlarının benzer olduğunu ve kullanılan tüm çözücülerde uyarılmadan etkilenmediğini gösterir. Kullanılan tüm çözücülerde (3) nolu ftalosiyenin kompleksinin emisyon spektrumlarında kırmızıya kayma gözlenmiştir.

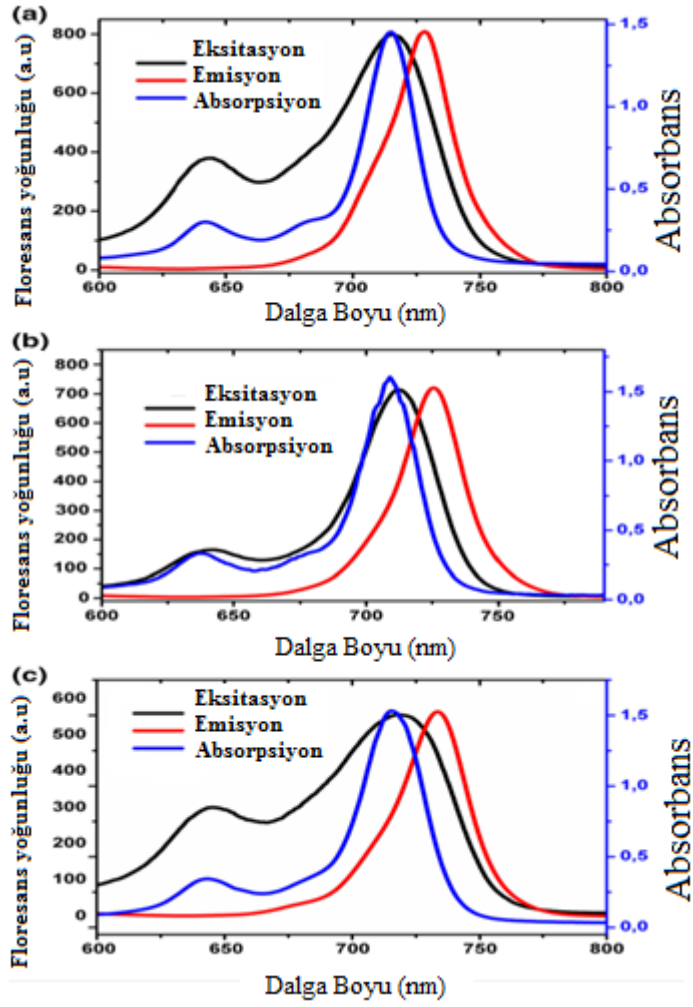


Şekil 4.3. Metal içermeyen ftalosiyenin (2) Toluen (a), THF (b) ve DMSO (c) 'de elektronik absorpsiyon, uyarma ve emisyon spektrumu (Konsantrasyon:  $\sim 1 \times 10^5$  mol  $\text{dm}^{-3}$ , uyarma dalga boyu = 645 nm)

Tablo 4.1. Bileşiklerin (2-3), Toluene, THF ve DMSO çözücülerindeki spektral parametreleri

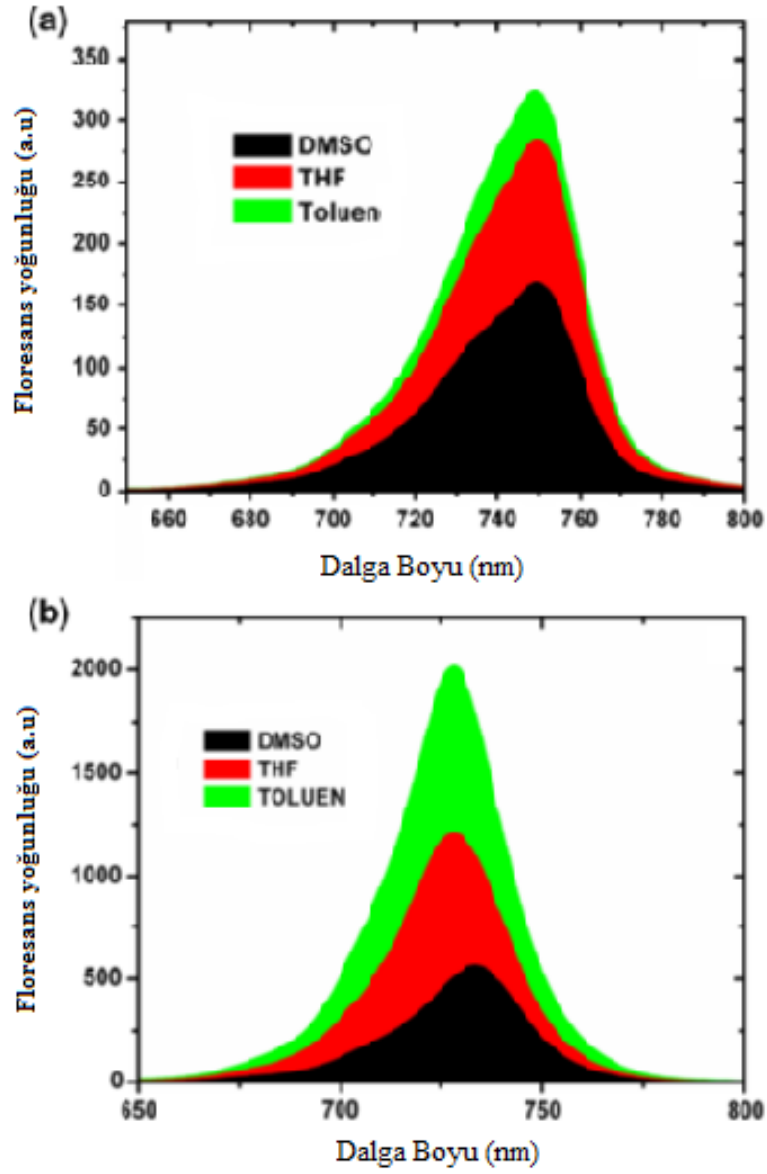
Solvent	Bileşikler	Q band, $\lambda_{max}$ , (nm)	$\log \epsilon$	Eksitasyon, $\lambda_{Ex}$ , (nm)	Emisyon, $\lambda_{Ex}$ , (nm)	Stokes değişimi, $\Delta_{Stokes}$ , (nm)	Floresans ve kuantum, $\Phi_F$
Toluene	(2)	710,739	4.14,4.06	714,737	749	39,10	0.07
	(3)	714	4.36	715	728	14	0.33
THF	(2)	713,738	4.43,4.41	716,739	749	36,11	0.06
	(3)	709	4.70	712	725	16	0.22
DMSO	(2)	724	4.60	739	745	21	0.03
	(3)	715	4.23	719	733	18	0.20

Çözücü etkisini analiz etmek için toluene, THF, ve DMSO'da elde edilen  $\Phi_F$  değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek  $\Phi_F$  değeri (0.320) toluende ve en düşük  $\Phi_F$  değeri (0.200) DMSO'da bulundu. THF çözücüsünde ise  $\Phi_F$  değeri (0.220) olarak bulundu. Kullanılan tüm çözücülerde, (3) nolu ftalosiyanın kompleksi için elde edilen  $\Phi_F$  değerleri, (2) nolu ftalosiyanın kompleksi için elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Metalsiz ftalosiyanın daha düşük  $\Phi_F$  değeri verdiğini ve  $\Phi_F$  değerinin ftalosiyanın merkezine bir diyamanyetik metalin eklenmesiyle arttığı bilinmektedir [92]. Toluene ve THF'de, (3) nolu ftalosiyanın kompleksi için elde edilen  $\Phi_F$  değerlerinin, toluene, THF ve DMSO'da ölçülen unsubstitue çinko (II) ftalosiyanın kompleksi için ölçülen  $\Phi_F$  değerlerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur fakat DMSO'da bulunan (3) nolu ftalosiyanın kompleksinin  $\Phi_F$  değeri, DMSO içinde ölçülen unsubstitue çinko (II) ftalosiyanın kompleksi ile hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.4. Çinko ftalosiyanınin (3) Toluen (a), THF (b) ve DMSO (c) içindeki elektronik soğurma, uyarma ve emisyon spektrumu 639 nm) (Yoğunlaşma:  $\sim 1 \times 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ , Eksitasyon dalga boyu = 1)

Özellikle merkezinde  $\text{Zn}^{2+}$  gibi diyamanyetik iyonları ihtiva eden ftalosiyaninler,  $\text{Zn}^{2+}$ 'nin  $d^{10}$  konfigürasyonundan dolayı floresans şiddetini artırmaktadır [93, 94]. (2) ve (3) nolu ftalosiyanin komplekslerinin floresans emisyon yoğunluğundaki değişimleri Şekil 4.5. (a ve b)'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Floresans emisyon yoğunluğundaki değişiklikler (2) (a), (3) (b) çözücüler (Toluen, THF ve DMSO).

#### 4.1. 3-(4-(metiltiy)feniltiy)ftalonitril (1)

FT-IR ( $\nu_{\max}$  /  $\text{cm}^{-1}$ ): 3083,3062 (Ar-H), 2982.1, 2917 (Alif.C-H), 2230.9 (-CN), 1532, 1453.91, 1099.41, 808, 727 (-C - S), 490.42, 436.67.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO)  $\sigma$  ppm: 7.91 (d, 1H, ortho to CN), 7.72 (t, 1H, meta to Ar-S-Ar and CN), 7.50 (d, 1H, ortho to Ar-S-Ar), 7.40-7.09 (m, 4H, S-Ar-S), 2.41 (s, 3H  $\text{CH}_3\text{-SAr}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz, DMSO)  $\sigma$  145.52, 142.42, 135.45, 133.19, 132.01,

131.97, 129.77, 127.66, 124.78, 116.87, 114.87, 114.12 14.87. MS [m / z]: 283.42 [M + H]<sup>+</sup>.

(1) Maddesine ait IR spektrumu Ek A şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesinin DMSO-d<sub>6</sub>'da alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek B şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesinin DMSO-d<sub>6</sub>'da alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek C şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek D şeklinde gösterilmiştir.

#### **4.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo)metalsiz ftalosiyanın (2)**

FT-IR ( $\nu_{\max}$  / cm<sup>-1</sup>): 3274.8 (N-H), 3044 (Ar-H), 2956, 2913.8, 2848.8 (Aliph. C-H), 1720.3, 1629.3 (C = C), 1570.7, 1470, 1307.3, 1076.4 (N-H), 1011.52, 745.28 (C - S). UV-Vis (THF):  $\lambda_{\max}$  / nm: 738, 713, 332 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDC<sub>13</sub>)  $\sigma$  ppm: 7.89-7.62 (m, 12H, Pc-H), 7.57-7.17 (m, 16H, Ar-H), 2.26 (s, 12H CH<sub>3</sub>-SAr). MS (MALDI-TOF, 2,5-dihidroksibenzoik asit matris olarak): m / z 1132.62 [M+ H]<sup>+</sup>.

(2) Maddesine ait IR spektrumu Ek E şeklinde gösterilmiştir.

(2) Maddesinin DMSO-d<sub>6</sub>'da alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek F şeklinde gösterilmiştir.

(2) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek G şeklinde gösterilmiştir.

#### **4.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)- tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) çinko ftalosiyanın (3)**

FT-IR ( $\nu_{\max}$  / cm<sup>-1</sup>): 3053.7 (Ar-H), 2952.8, 2920.3, 2852 (Aliph. C-H), 1700.8, 1616.3 (C = C), 1561, 1470, 1430.9, 1310.6, 1102.37, 741.03 (C - S). UV-Vis (THF):  $\lambda_{\max}$  / nm: 709, 334. <sup>1</sup>HNMR (300 MHz, CDC<sub>13</sub>)  $\sigma$  ppm: 7.80-7.59 (m, 12H, Pc-H), 7.42-7.01 (m, 16H, Ar-H), 2.22 (s, 12H CH<sub>3</sub>-SAr). MS (MALDI-TOF, matris olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit): m/z 1195.50 [M + H]<sup>+</sup>.

- (3) Maddesine ait IR spektrumu Ek H şeklinde gösterilmiştir.
- (3) Maddesinin DMSO-d<sub>6</sub>'da alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek I şeklinde gösterilmiştir.
- (3) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek J şeklinde gösterilmiştir.

**4.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) kobalt ftalosiyanın (4)**

FT-IR ( $\nu_{\max}$  /  $\text{cm}^{-1}$ ): 3060 (Ar-H), 2920.3, 2852 (Aliph. C-H), 1704, 1639, 1605 (C = C), 1470, 1430, 1310.36, 1229.3, 1102.62, 913.82, 744.90 (C - S). UV-Vis (THF):  $\lambda_{\max}$  / nm (log  $\epsilon$ ): 701 (5.11), 320 (5.04). MS (MALDI-TOF, 2,5-dihidroksibenzoik asit matris olarak): m / z 1189.55 [M + H]<sup>+</sup>.

- (4) Maddesine ait IR spektrumu Ek K şeklinde gösterilmiştir.
- (4) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek L şeklinde gösterilmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Moser, F.H., Thomas, A.L., Phthalocyanine Compounds, Chapman and Reinhold Publishing Cor., New York, 1963.
- [2] Braun, A. and Tcherniac, J., Uberdie Producte der Einwirkung Von Acetanhydrid auf Phtalamid, Ber. Deutsch Chem. Ges., 40, 2709-2714, 1907.
- [3] McKeown, N.B., Phthalociyanine Materials: Synthesis, Structure and Function. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [4] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.D., Phthalociyanines: Properties and Applications, VCH, Weinheim, Vol. L., 1989.
- [5] Moser F.H., Thomas A.L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, 11, 1983.
- [6] Bekaroğlu, Ö., Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles, Appl. Organometallic Chem., 10, 605-622, 1996.
- [7] Byrne, G.T., Linstead, R.P. ve Lowe, A.R., Phthalocyanines. Part II. The preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From o-cyanobenzamide and Phthalimide. J. Chem. Soc., 1017-1022, 1934.
- [8] Çamur, M., Özkaya, A.R., Bulut, M., Polyhedron, 26, 12, 2638-2646, 2007.
- [9] Çamur, M., Durmuş, M., Bulut, M., Polyhedron, 30, 12, 1935-1944, 2011.
- [10] Sielcken, O.E., Van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W., Notle, R.M.J., "Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits", J. Am. Chem. Soc., 109: 4261-4265, 1987.
- [11] De Deisbach, H. ve Von der Weid, E., Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, Helvetica Chimica Acta, 10, 886-888, 1927.
- [12] Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E and Thomas, A.L. (ICI), , United Kingdom Patent, No: GB322169, Scottish Dyes, 1929.
- [13] Linstead, R.P., Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, J. Chem. Soc., 28, 1016-1017, 1939.



- [14] Linstead, R.P., Lowe, A.R., Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile, *J. Chem. Soc.*, 1022-1027, 1934.
- [15] Dent, C.E., Linstead, R.P., Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1027-1031, 1934.
- [16] Linstead, R.P., Lowe, A.R., Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, 1031-1033, 1934.
- [17] Dent, C.E. Linstead, R.P., Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1033-1037, 1934.
- [18] Robertson, J.M., An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, 29, 615-621, 1935.
- [19] Robertson, J.M., An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound, *J. Chem. Soc.*, 1195-1209, 1936.
- [20] Robertson, J.M., Woodward I., An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, 219- 230, 1937.
- [21] Clarkson, G.J., McKeown, N.B., Treacher, K.E., Synthesis and Characterization of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains – Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 14, 88, 1817-1823, 1995.
- [22] Duro, J.A., Torre de la, G., Barbera, J., Serrano, J.L., Torres, T., Synthesis and Liquid Crystal Behaviour of Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines Substituted with Long-Chain Amide Groups, *Chem. Mater.*, 8, 1061-1066, 1996.
- [23] Arslanoğlu, Y., Hamuryudan, E., Synthesis and derivatization of near-IR absorbing titanylphthalocyanines with dimethylaminoethylsulfanyl substituents, *Dyes and Pigments*, 75, 150-155, 2007.
- [24] Hamuryudan, E., Bayır, Z.A., Bekaroğlu, Ö., Dioxadiaza Macrocyclic-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 43, 77-81, 1999.
- [25] Calvete, M., Hanack, M., A Binuclear Phthalocyanine Containing Two Different Metals, *Eur. J. Org. Chem.*, 11, 2080-2083, 2003.
- [26] Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Octakis(Hydroxyl-ethylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1, 349-353, 1997.

- [27] Lee C.H., "Design and Synthesis of Advanced Organic Materials with Phthalocyanines", PhD Thesis, Illinois Institute of Technology, 2008.
- [28] Smyth, W.F., Ramachandran, V.N., Hack, C.J., Joyce, C.; O'Kane, E., "A Study of The Analytical Behaviour of Selected Synthetic and Naturally Occurring Coumarins Using Liquid Chromatography, Ion Trap Mass Spectrometry, Gas Chromatography and Polarography and The Construction of an Appropriate Database for Coumarin Characterisation", *Analytica Chimica Acta*, 564, 201–210, 2006.
- [29] Derkacheva, V.M. ve Luk'yanets, E.A., *Zh. Obshch. Khim.*, 50, 2313, *J. Gen. Chem.*, USSR, 50, (1974), 1980.
- [30] Buchholz, J.C. ve Sorjai, G.A., "The Surface Structures of Phthalocyanine Mono- Layers and Vapor Grown Films: A Low-Energy Electron Diffraction Study", *J. Chem. Phys.*, 66, 573-580, 1977.
- [31] Summimoto, M.; Kawashima, Y.; Hori, K.; Fujimoto, H.: "Theoretical Investigation of The Molecular, Electronic Structures and Vibrational Spectra of a Series of First Transition Metal Phthalocyanines", *Spectrochimica Acta Part A*, 67, 1232- 1246, 2007.
- [32] Durmuş, M.; Nyokong, T.: "Synthesis Photophysical and Photochemical Properties of Tetra- and Octa Substituted Gallium and Indium Phthalocyanine", *Polyhedron*, 26, 3323-3335, 2007.
- [33] Leznoff, C. C., Lever, A. B. P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, 1989.
- [34] Hanack, M., Renz, G., Ströhle J., Schmid, S., Synthesis and characterization of substituted (1,2-Naphthalocyaninato)iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, 56, 3501-3509, 1991.
- [35] Kim, S.J., Matsumoto, M., Shigehara, K., Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M:Fe,Co), *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 41, 36-144, 2000.
- [36] Kobayashi, N., Lever, A.B.P., Cation or solvent induced süper molecular phthalocyanine formation: crown ethers substituted phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 7433-7441, 1987.
- [37] Matsumoto, S., Matsuhama, K., Mizuguchi, J. *Acta Crystallographica Section C Crystall Structure Communication  $\beta$  Metal-free phthalocyanine*. Vol.55, Part 1, 1999.
- [38] Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R., Leznoff, C.C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octa alkyl phthalocyanines and the effect of concentration and temperature on their  $^1\text{H-NMR}$  spectra, *J.Org. Chem.*, 61, 3034-3040, 1996.

- [39] Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of a novel soluble crown ether containing phthalocyanines, *J.Chem.Soc. Dalton Trans*, 401-406, 1988.
- [40] Quia, L., Zhaia, J., Shena, Y., Guob, L., Mab, G., Lüob, Y., Mib, J., Qianb, S. Preparation of A Novel Class of Phthalocyanine Containing Cross-Linked Polymers and Their Thin Films., *Thin Solid Films*, 471, 96-99, 2005.
- [41] Saranavan, S., Mathai, C.J., Anantharaman, M.R., Venkatachalm, S., Prabhakarn, P. V. J. Dielectric and conductivity studies on tetrameric cobalt phthalocyanines, *Appl Polym Sci.* 91, 2529, 2004.
- [42] Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T.B., Synthesis of Structually Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J.Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 491-497, 2000.
- [43] Ali, H., Van Lier, J.E. Metal complexes as photo- and radio sensitizers. *Chem.Rev.*, 2379-2450,1999.
- [44] Günsel, A., Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyeninlerin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tez, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf.11, Mayıs 2008.
- [45] Zyskowski, C.D., Kennedy, V.O., Compuonds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine. *J. Pprphyrins Phthalocyanines.* 4,707-712, 2000.
- [46] Rauschnabel, J., Hanack, M., *Tetrahedron Lett.* 36, 1629-1632, 1992.
- [47] Del Rey, B., Keller, U., Torres, T., Rojo, G., Agullo-Lopez, F., Nonell, S., Marti, C., Brasslet, S., Ledoux, I., Zyss, J. *Am. Chem. Soc.* 120, 12808-12817, 1998.
- [48] Materials Sciences Division Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720.
- [49] Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H., Kalz W., Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by mössbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements. *Inorg. Chem.*, 25, 2539-2545, 1986.
- [50] Day, V.W., Harks, T.J. ve Wachter, W.A., Large metal ion-centered Template Reactions. Uranyl complex of Cyclopentakis (2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, 97,4519-4527, 1975.
- [51] Marks, T.J. ve Stojakovic, D.R., Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis(1- iminoisoindolate)Uranium(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 100,1695-1705 55, 1978.

- [52] Hanack, M., Lang, M. "Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds", *Adv. Mater.*, 6 1, 819, 1994.
- [53] Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M., Hanack, M. In *Phthalocyanines: Properties and Applications: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds., VCH: New York*, 4, 1-18, 1996.
- [54] Thompson, J.A., Murata, K., Miller D.C., Stanton J.L., Broderick W.E., Hoffman B.M. ve Ibers J.A., *Synthesis of High-Purity Phthalocyanines(Pc) Intrinsic Conductivities in The Molecular Conductors H<sub>2</sub>(PC)I AND NI(PC)I*, *Inorg. Chem.*, 32,3546-3548,1993.
- [55] Dulog L. ve Gittinger A. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics*, 194: 394, 1993.
- [56] Wöhrle D., Meyer G., ve Wahı B., *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistan Physics*, 181:2127, 1985.
- [57] <http://www.scienceinafrica.co.za/2001/july/pdt.htm>, Erişim Tarihi:20.01.2017.
- [58] Sharp, J. H., Lardon, M. J. *Phys. Chem.*,72: 3230, 1968.
- [59] Moser, F.H., Thomas, A.L. *The Phthalocvanines, Manufacture and Applications*. CRC, Boca Raton, Florida, Vol. II, 1983.
- [60] Jiang, J., Kasuga, K., Arnold, D.P., Nalwa, H.S. *Supramolecular Photosensitive and Electro-active Materials*, Academic Press, New York, p. 113, 2001.
- [61] Turek P., Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B., Gillaud G., Maitrot M., J. *Am. Chem. Soc.*, 109, 5119, 1987.
- [62] Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D., Pecaut J., *Inorg. Chem.*, 40, 18, 4793, 2001.
- [63] Gürek, A.G., "Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler", *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye*, 33-77, 1996.
- [64] Tarakçı, D.K., "Titanyum (IV) Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye*, 2012.
- [65] Karaoğlu, Pekbelgin, H.R., "Dietilaminofenoksi Grupları İçeren Oktasüstitüe Ftalosiyeninler", *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye*, 2012.

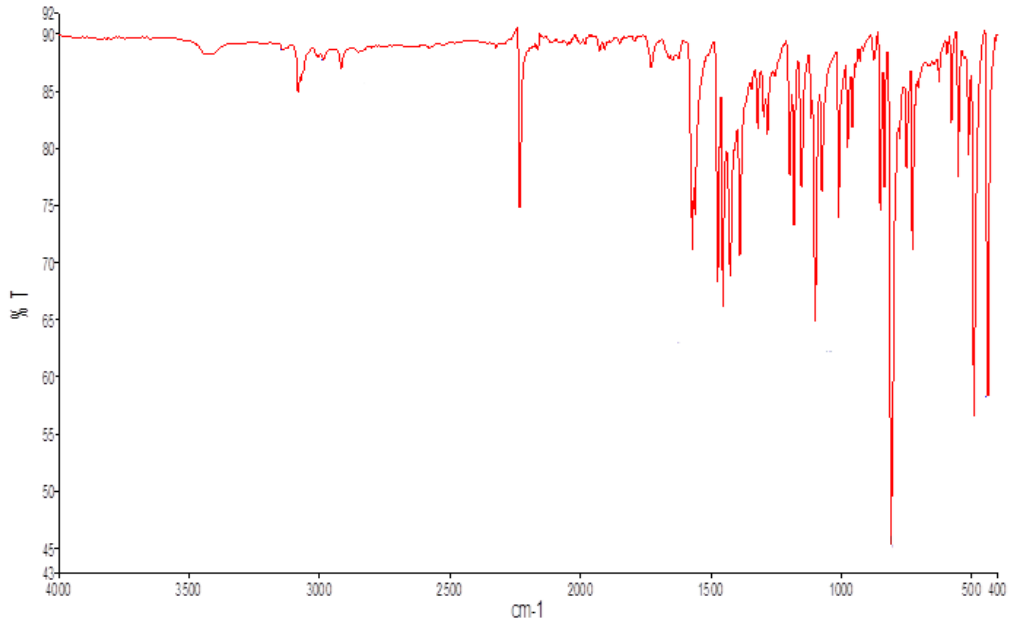
- [66] Chauke, V.P., "Synthesis, Photochemical and Photophysical Properties of Gallium and Indium Phthalocyanine Derivatives", Yüksek Lisans Tezi, Rhodes University, 2008.
- [67] Çamur, M., Bulut, M.F., Kandaz, M., Güney, O., "Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents", *Polyhedron*, 28, 233-238, 2009.
- [68] Charlesworth, P., Trusscott, T.G., Brooks, R.C. ve Wilson, B.C., "The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanines", *J. of Photochem and Photobiol*, 3, 277, 1994.
- [69] Özçeşmeci, İ., Okur, A.İ., Gül, A., New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthio) functionalities, *Dyes and Pigments*, 75, 3, 761-765, 2007.
- [70] Yanik, H., Aydın, D., Durmuş, M., Ahsen, V., Peripheral and non-peripheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 206, 1, 18-26, 2009.
- [71] Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Willams, A.L., *Methods of organic chemistry*. New York, 9, 717-833, 1998.
- [72] Thompsan, J.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hoffmann, B.M., Ibers, J.A., Synthesis of High Purity Phthalocyanines. *Inorganic Chem.*, 32 (16), 3546-3533, 1993.
- [73] Hanack, M., Haberoth, K., Rack, M., Synthese und charakterisierung. von substituierten nickelhemiporphyrinen. *Chem. Ber.*, 126, 1021-1024, 1993.
- [74] Achar, B.N., Lokesh, K.S., Studies on tetra- amine phthalocyanines. *J. Organomet. Chem.*, 689 (21), 3357-3361, 2004.
- [75] Leznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B., Lever, A.B.P., The synthesis of mono- and disubstituted phthalocyanines using a dithioimide. *Can. J. Chem.*, 65, 1075-113, 1987.
- [76] Katz, H.E., Lovinger, A.J., Johnson, J., Kloc, C., Siegrist, T., Li, W., Lin, Y.Y., Dodabalapur, A., A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility. *Nature*, 404 (6777), 478-481, 2000.
- [77] Miller, J.S., Vazquez, C., Calabrese, J.C., Mclean, R.S. ve Epstein, A.J., "Cooperative Magnetic Behavior of Manganese(III) and Manganese(II) phthalocyaninetetracyanoethenide (1/1)", *Adv. Mat.*, 6, 217-221, 1994.

- [78] Ishikawa, N., Phthalocyanine-Based Magnets, In: Jiang, J., (Ed.), *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, 135, Structure and Bonding, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany, 211-228, 2010.
- [79] Yılmaz, S., Ftalosiyeninlerin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları, Bitirme Ödevi, SAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Shf. 21-22, 2002.
- [80] Barrett, P.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1, 1719-1723, 1936.
- [81] Elvidge, J.A. ve Golden, J.H., Conjugated Macrocycles. Part XXVIII. Adducts from Diiminoizoindoline and Arylene-m-diamines, and a New Type Cross-conjugated Macrocycle with Three-quarters of the Chromophore of Phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, 700-709, 1957.
- [82] Nevin, W.A., Liu, W., Hempstead, M.R., Marcuccio, S.M., Melnik, M., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 26, 891-895, 1987.
- [83] Isago H. Spectral properties of a novel antimony(III)-phthalocyanine complex that behaves like J-aggregates in non-aqueous media, *Chem. Commun.*, 15, 1864–1865, 2003.
- [84] Lever, A.B.P., Milaeva, E.R., Speier, G., The redox chemistry of metallophthalocyanines. In C.C. Leznoff & A.B.P. Lever (Eds.), *Solution phthalocyanines: properties and applications*. New York, USA: VCH Publishers Inc, 5-57, 1993.
- [85] Cronshaw, C.J.T., “Les Phthalocyanines”, *Endeavour*, 1, 79-89, 1942.
- [86] Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollmann, H.W., “Materials for Optical Data Storage, *Angewandte Chem., Int. Ed.*, 28, 1445-1470, 1989.
- [87] Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. ve Bekaroglu Ö., “Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors”, *Appl. Organometallic Chem.*, 10, 557-577, 1996.
- [88] Karadeniz, H., Acar, I., Biyiklioglu, Z., Agın, F., Kantekin, H., *Coord. J. Chem.* 63, 1411–1417, 2010.
- [89] Ogunsipe, A., Chen, J., Nyokong, T., *New J. Chem.* 28, 822–827, 2004.
- [90] Zimcik, P., Novakova, V., Kopecky, K., Miletin, M., Uslu Kobak, R.Z., Svandrlikova, E., Va’chova’, L., Lang, K. *Inorg. Chem.* 51, 4215–4223, 2012.

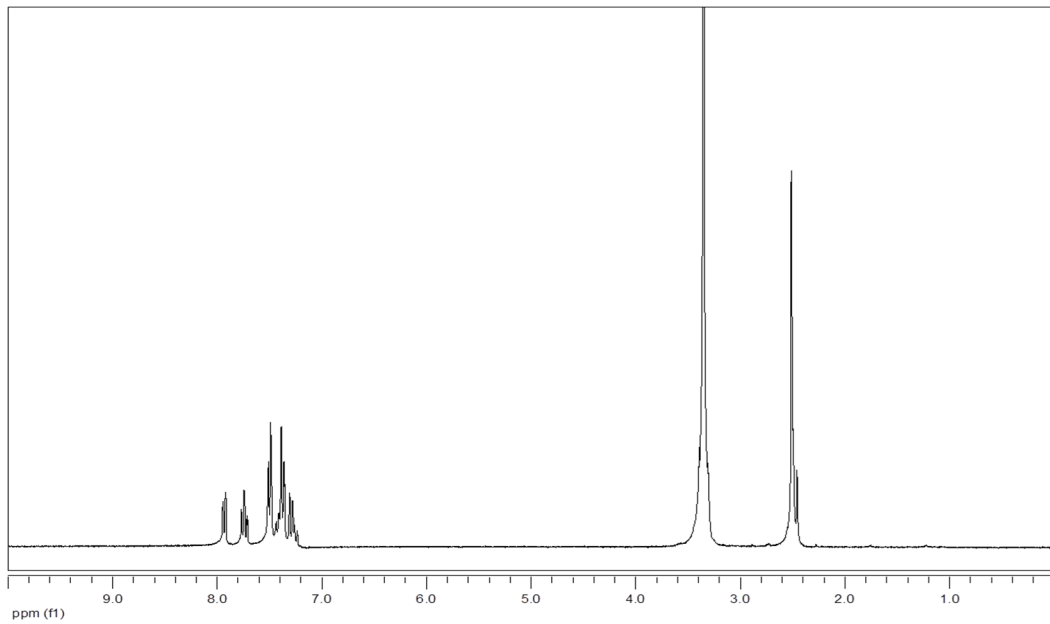
- [91] Zhao, Z., Ogunsipe, A.O., David Maree, M., Nyokong, T., Porphyr, J. Phthalocyanines 9, 186–197, 2005.
- [92] Çamur, M.J., Durmus, M., Bulut, M. Polyhedron 30, 1935–1944, 2011.
- [93] Acar, I., Bıyıklıoğlu, Z., Durmus, M., Kantekin, H., Organomet, J. Chem. 65, 708–709, 2012.
- [94] Konami, M., Hatano, M., Tajiri, A. Chem. Phys. Lett. 166, 605–608, 1990.

## EKLER

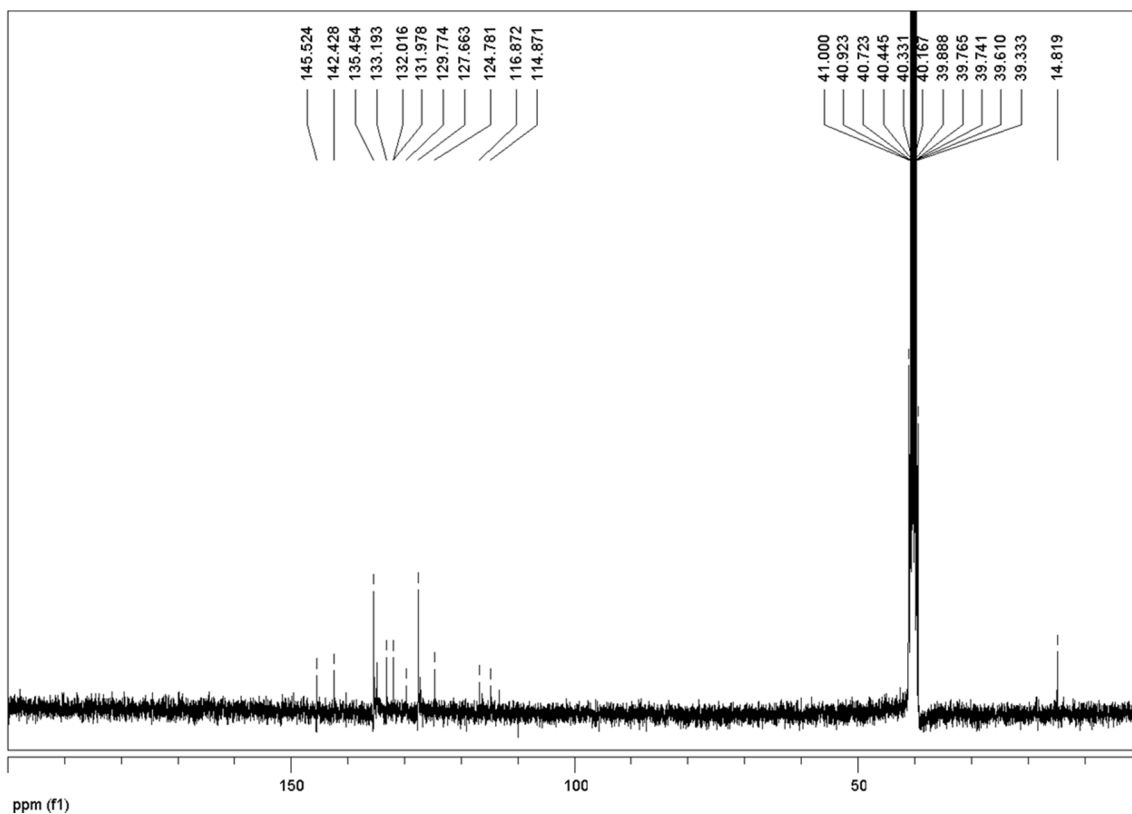
Ek A: (1) Maddesinin IR spektrumu



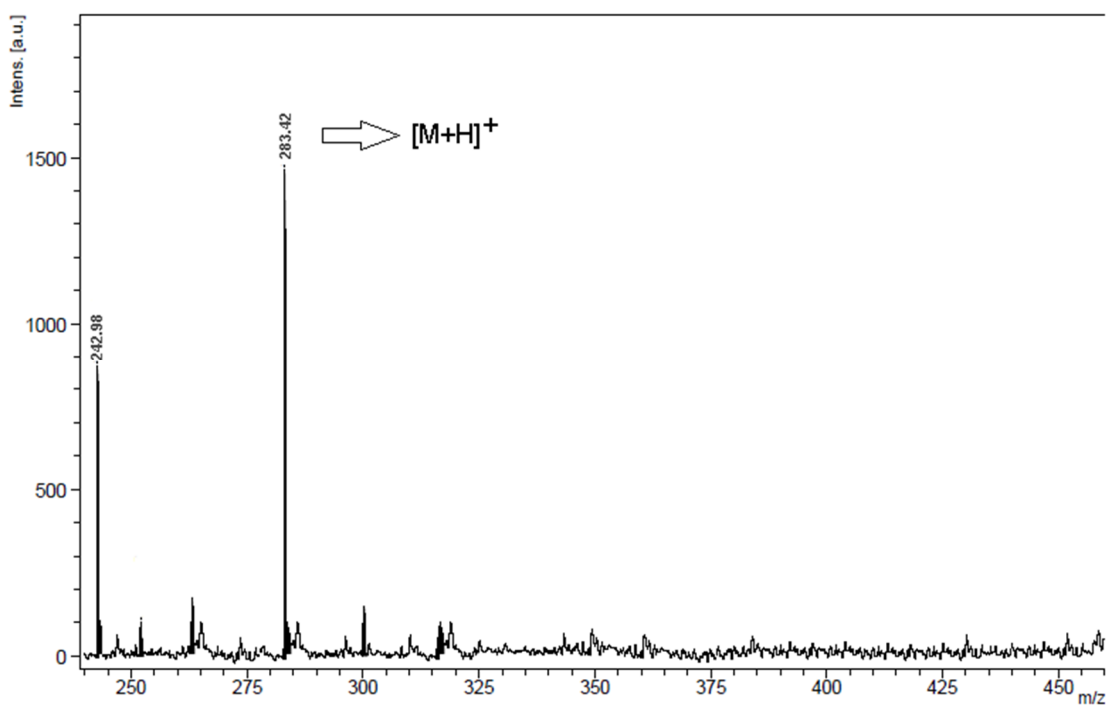
Ek B: (1) Maddesinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

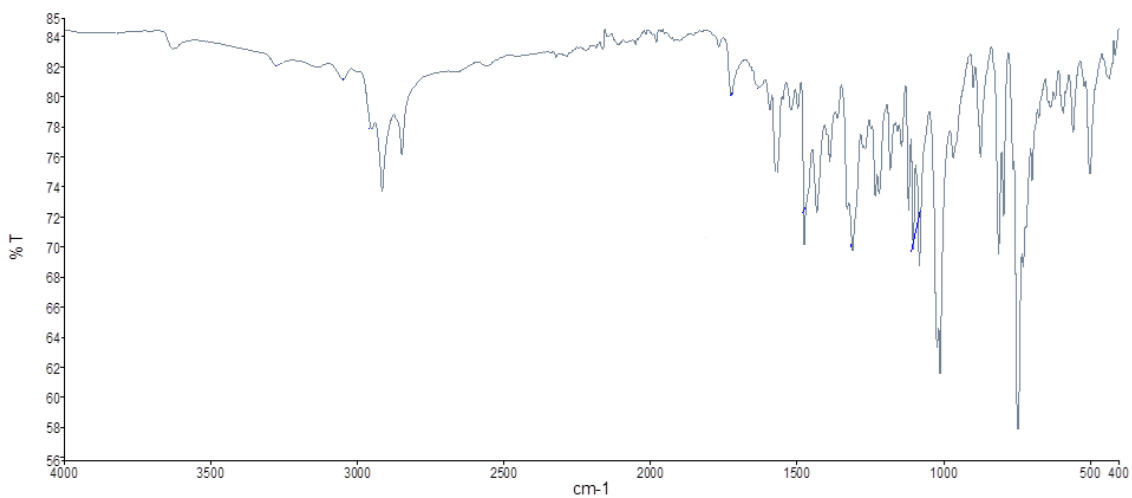
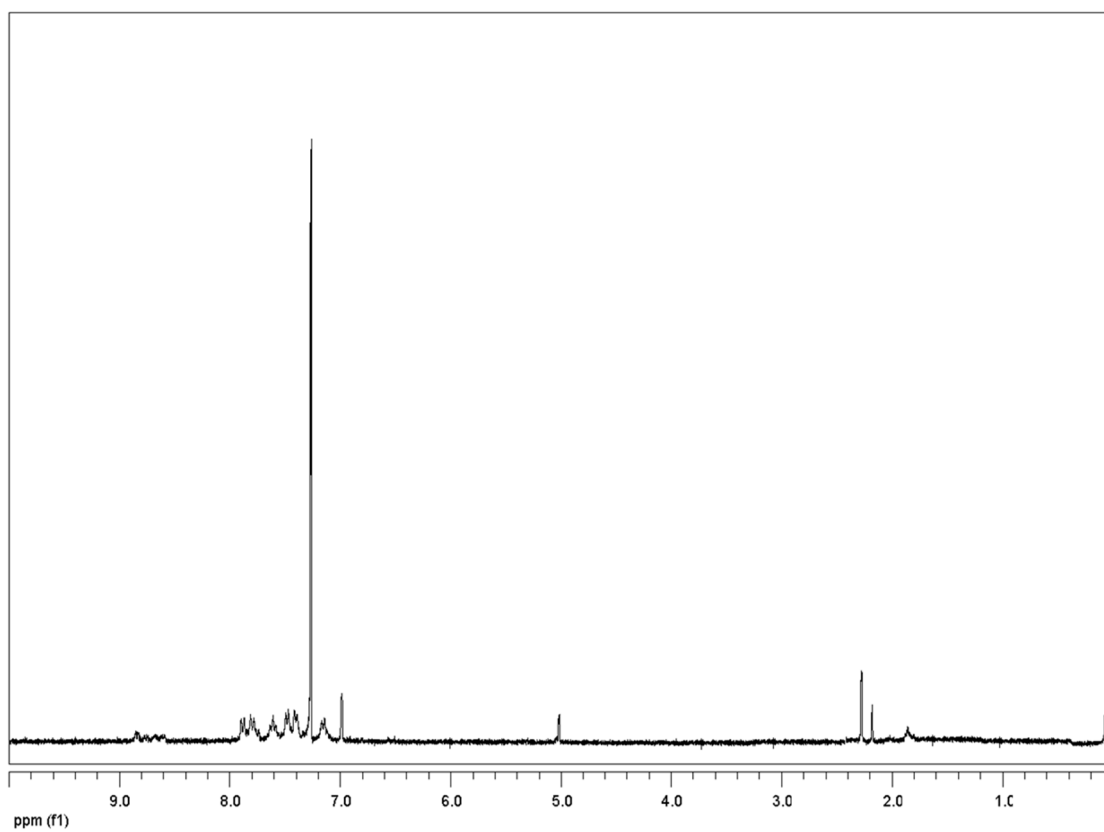


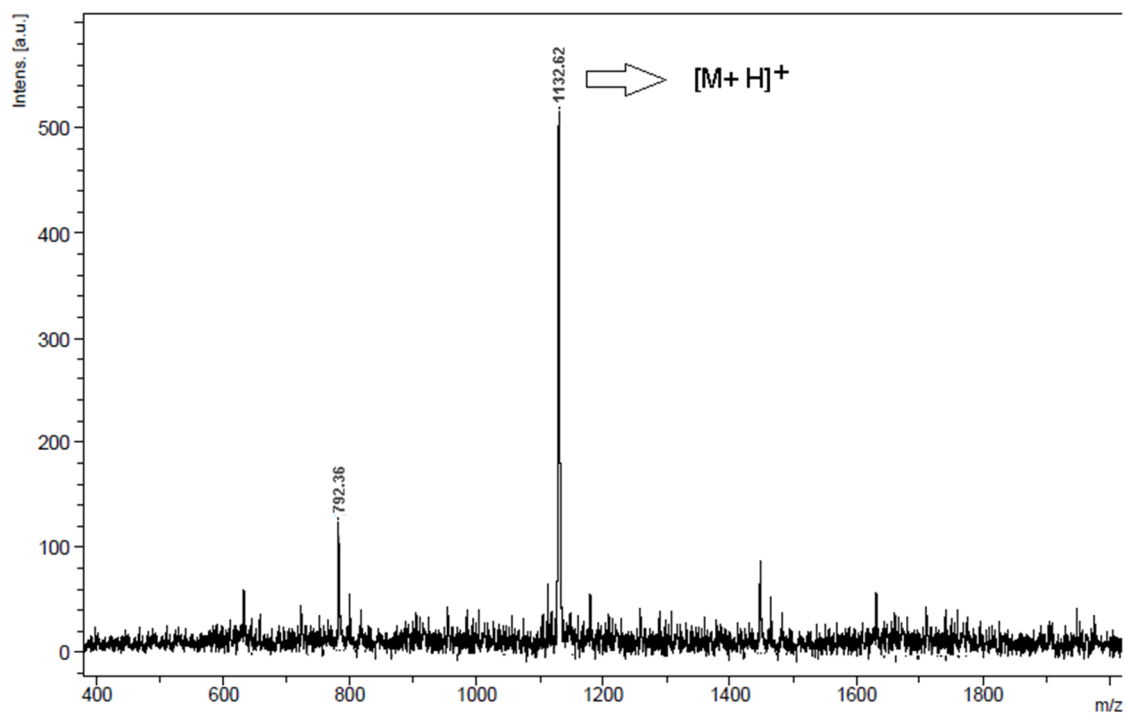
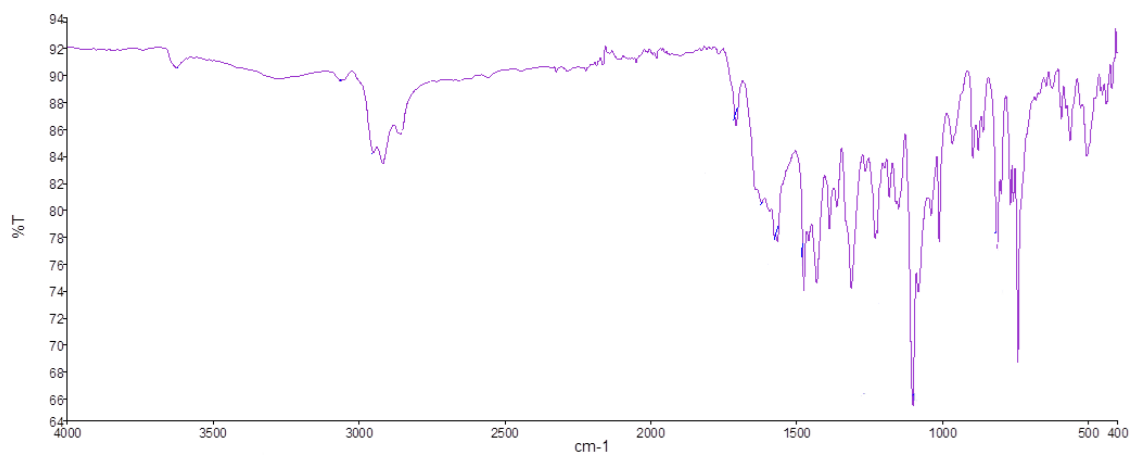


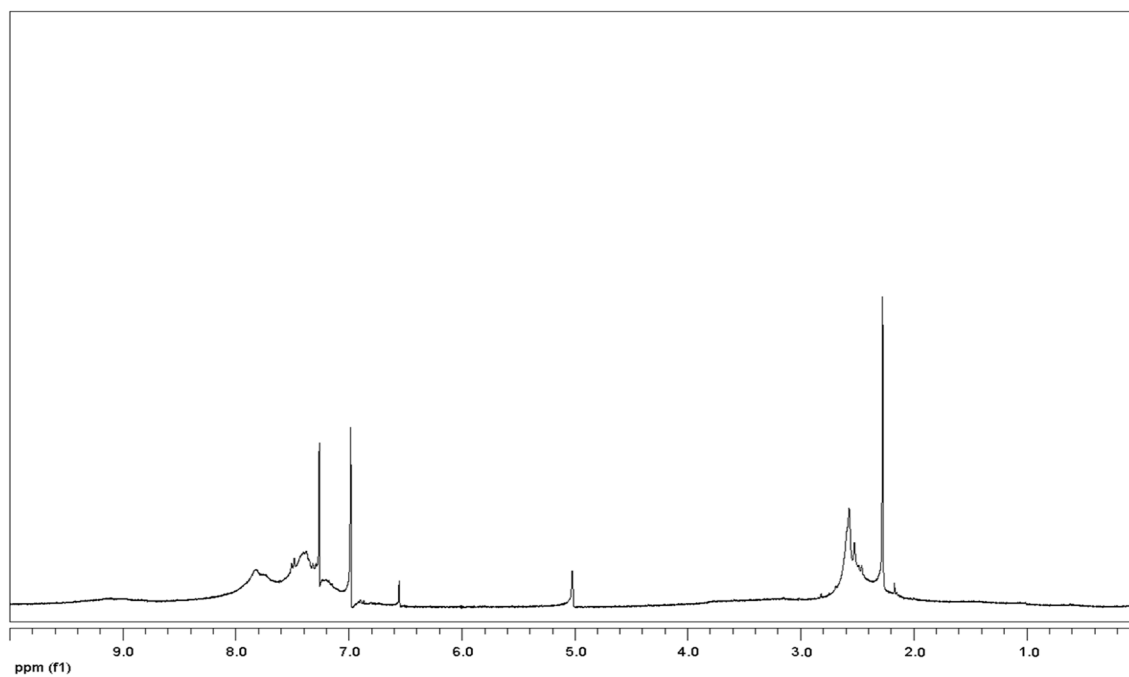
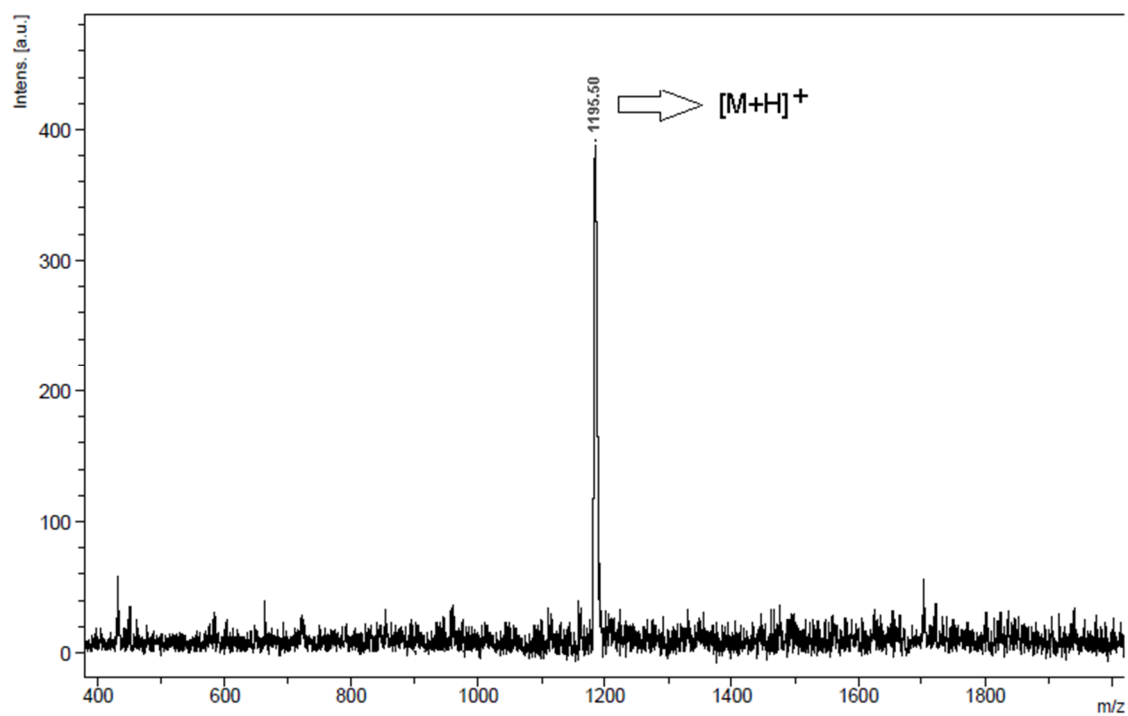
Ek C: (1) Maddesinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

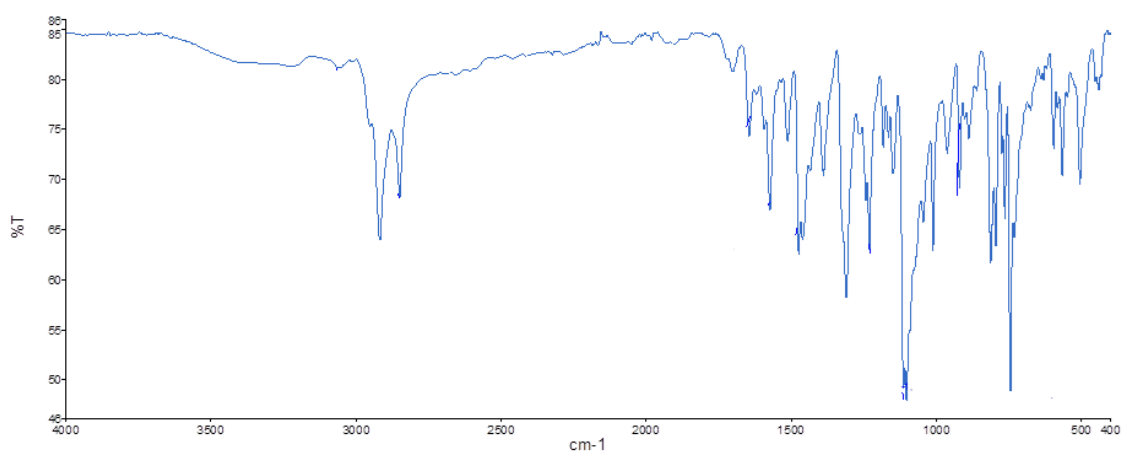
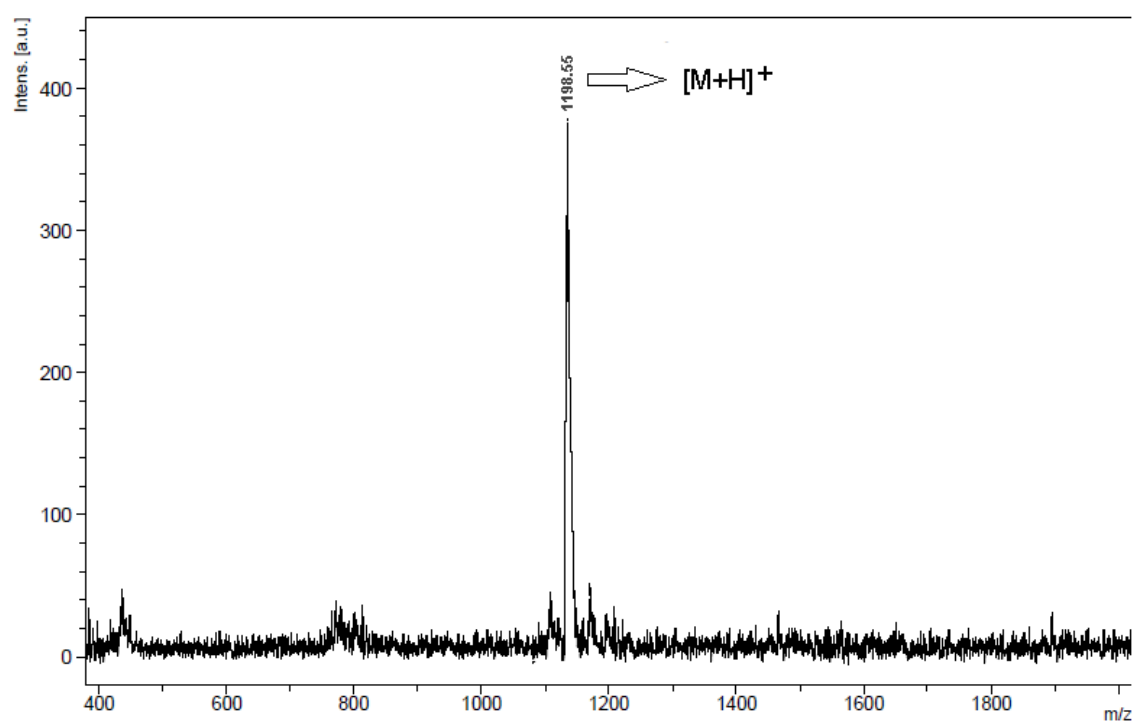
Ek D: (1) Maddesinin MASS spektrumu



**Ek E: (2) Maddesinin IR spektrumu****Ek F: (2) Maddesinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu**

**Ek G:** (2) Maddesinin MASS spektrumu**Ek H:** (3) Maddesinin IR spektrumu

**Ek I:** (3) Maddesinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu**Ek J:** (3) Maddesinin MASS spektrumu

**Ek K:** (4) Maddesinin IR spektrumu**Ek L:** (4) Maddesinin MASS spektrumu

## **ÖZGEÇMİŞ**

1993 yılında doğdu. İlköğretim ve Liseyi Sakarya'da tamamladı. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Fen –Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında halen Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir.