

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

**OKSİJEN KÖPRÜLÜ FENİL TRİFLORO
METİL SÜLFİT BAĞLI TETRA
FTALOSİYANİNLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdullah KOBAYOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR

Mayıs 2019

T.C
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSİJEN KÖPRÜLÜ FENİL TRİFLORO
METİL SÜLFİT BAĞLI TETRA
FTALOSİYANİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Abdullah KOBAYOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Prof. Dr.
M. Nilüfer YARAŞIR
Jüri Başkanı

Jüri Üyesi

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.

Abdullah KOBAYOĞLU

10.05.2019

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmamda bana maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilgisiyle ve tecrübesiyle bana yol gösteren çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR'a en kalbi duygularıyla teőekkürlerimi sunuyorum.

Laboratuvar çalıőmalarımnda bana engin bilgilerini sunan hiçbir konuda benden yardımını esirgemeyen Arő. Gör. Dr. Armağan GÜNSEL hocama teőekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Doç. Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ'ye teşekkür ederim.

Sentezlenen maddelerin antioksidan ve anti bakteriyel aktivite ölçümlerini alan baőta Doç. Dr. Gülnur ARABACI hocam olmak üzere ekibine de teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri bulunan, hayatım boyunca yanımda olan bana güvenen sevgisini hissettiren, maddi ve manevi her daim yanımda olan çok değerli aileme ve niőanlım Sevgi KARAVAR'a teşekkür ediyorum.

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 | 2 |
| 2.1. Ftalosiyanın Keşfi ve Tarihsel Gelişimi | 2 |
| 2.2. Ftalosiyanın Türleri | 6 |
| 2.2.1. Metalli ftalosiyanınlar..... | 6 |
| 2.2.2. Metalsiz ftalosiyanınlar(PcH ₂)..... | 8 |
| 2.2.3. Polimer ftalosiyanınlar | 9 |
| 2.2.4. Naftaftalosiyanınlar | 10 |
| 2.2.5. Subftalosiyanınlar | 10 |
| 2.2.6. Süper ftalosiyanınlar (SüperPc)..... | 11 |
| 2.2.7. Çözünebilir ftalosiyanınlar | 12 |
| 2.3. Ftalosiyanınların Adlandırılması..... | 13 |
| 2.4. Ftalosiyanın Özellikleri | 14 |
| 2.4.1. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri..... | 14 |
| 2.4.2. Ftalosiyanınların fiziksel özellik | 15 |

| | |
|--|----|
| 2.5. Ftalosiyeninlerin Sentezi | 18 |
| 2.5.1. Metalsiz ftalosiyenin (H ₂ Pc) sentezi | 21 |
| 2.5.2. Metalli ftalosiyeninlerin (MPc) sentezi | 21 |
| 2.5.3. Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi | 23 |
| 2.5.4. Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi | 25 |
| 2.5.6. Sandviç ftalosiyenin sentezi (MPc ₂) | 27 |
| 2.6. Ftalosiyeninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri | 30 |
| 2.7. Ftalosiyeninlerin Manyetik Özellikleri | 31 |
| 2.8. Ftalosiyeninlerin Molekül Ağırlığı | 32 |
| 2.9. Ftalosiyeninlerin Floresans Özellikleri | 33 |
| 2.10. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri | 33 |
| 2.11. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları | 35 |
| 2.11.1. Reaksiyon katalizleme | 35 |
| 2.11.2. Analiz | 36 |
| 2.11.3. Boyama | 36 |
| 2.11.4. Kromatografik ayırma | 37 |
| 2.11.5. Nükleer kimya | 37 |
| 2.11.6. Fotodinamik terapi | 37 |
| 2.11.7. Elektrokromik görüntüleme | 38 |
| 2.11.8. Optik veri depolama | 38 |
| 2.11.9. Kimyasal sensör yapımı | 39 |
| 2.11.10. Gelecekteki alanlar | 39 |

BÖLÜM 3.

| | |
|---|----|
| DENEYSEL KISIM | 40 |
| 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler | 40 |
| 3.2. Kullanılan cihazlar | 40 |
| 3.3. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi | 40 |
| 3.3.1. 3-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi) ftalonitril(1) | 40 |
| 3.3.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)çinko(II) ftalosiyenin (2). | 41 |

| | |
|--|----|
| 3.3.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)bakır(II) ftalosiyenin (3)..... | 43 |
| 3.3.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)kobalt(II) ftalosiyenin (4)..... | 44 |
| BÖLÜM 4. | |
| SONUÇLAR | 46 |
| 4.1. 3-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)ftalonitril (1) | 49 |
| 4.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)çinko(II) ftalosiyenin (2)..... | 50 |
| 4.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)bakır(II) ftalosiyenin (3)..... | 50 |
| 4.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)kobalt(II) ftalosiyenin (4)..... | 50 |
| 4.5. Sentezlenen (2-4) Ftalosiyeninlerin Antioksidan aktiviteleri | 51 |
| 4.5.1. DPPH serbest radikali giderim aktivitesi tayin sonuçları..... | 51 |
| 4.5.2. İndirgeme kapasitesi tayini sonuçları | 52 |
| 4.5.3. Demir (II) iyonlarını şelatlama aktivitesinin tayini sonuçları | 53 |
| 4.6. Antibakteriyel Aktivite Tayini..... | 53 |
| 4.6.1. Antibakteriyel aktivite tayini sonuçları | 54 |
| KAYNAKLAR | 55 |
| EKLER | 61 |
| ÖZGEÇMİŞ | 75 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|------------------|---|
| Å | : Angstrom |
| DBU | : 1,8-diazabisiklo [5,4,0] undeka-7-ene |
| DMAE | : 2-(dimetilamino) etanol |
| DMF | : Dimetil formamid |
| HOMO | : Highest Occupied Molecular Orbital |
| HPLC | : Yüksek performanslı sıvı kromatografisi |
| IR | : Kıızıl ötesi |
| LUMO | : Lowest Occupied Molecular Orbital |
| M | : Molarite |
| mg | : Miligram |
| MPc | : Metalli ftalosiyenin |
| NLO | : Non-Lineer Optik |
| Nm | : Nanometre |
| NMR | : Nükleer manyetik rezosans |
| °C | : Santigrat derece |
| Pc | : Ftalosiyenin |
| PcH ₂ | : Metalsiz ftalosiyenin |
| TBAP | : Tetrabutilamonyumperklorat |
| THF | : Tetra hidrofuran |
| TLC | : İnce tabaka kromatografisi |
| UV-vis | : Ultraviloye görünür bölge |
| α | : Alfa |
| β | : Beta |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Ftalosiyanın sentez reaksiyonu | 2 |
| Şekil 2.2. a. Porfirin b. Porfirizin c. Tetrabenzoporfirin d. Ftalosiyanın | 4 |
| Şekil 2.3. a. Metil grubu b. Aza grubu | 4 |
| Şekil 2.4. Naftalofталosiyanın, Antrasenftalosiyanın ve Fenantroftalosiyanınlar | 6 |
| Şekil 2.5. Metalli ftalosiyanın (MPc)..... | 7 |
| Şekil 2.6. Metalsiz ftalosiyanın..... | 8 |
| Şekil 2.7. Polimer ftalosiyanın | 9 |
| Şekil 2.8. 1,2-Nc ve 2,3-Nc naftalftalosiyanın..... | 10 |
| Şekil 2.9. Subftalosiyanın | 11 |
| Şekil 2.10. Süper ftalosiyanın | 12 |
| Şekil 2.11. 1,4-süstitüe Ftalosiyanın; 2,3- süstitüe Ftalosiyanın..... | 13 |
| Şekil 2.12. Ftalosiyanınların adlandırılması..... | 14 |
| Şekil 2.13. Metalli ftalosiyanınlarınde kristal yapıların şematik gösterimi | 17 |
| Şekil 2.14. Ftalosiyanınların genel elde edilme yolları [47] | 19 |
| Şekil 2.15. Ftalosiyanınların genel elde edilme yolları (Devamı) | 20 |
| Şekil 2.16. H ₂ Pc hazırlanma yöntemi | 21 |
| Şekil 2.17. Metalli ftalosiyanın (MPc) sentez yöntemleri..... | 22 |
| Şekil 2.18. Metalli ftalosiyanın oluşma mekanizması | 23 |
| Şekil 2.19. Tetrasüstitüe ftalosiyanınların sentezi..... | 24 |
| Şekil 2.20. Oktasüstitüe ftalosiyanın sentezi | 25 |
| Şekil 2.21. Nonperiferal okta-substitue ftalosiyanın sentezi..... | 26 |
| Şekil 2.22. Sandviç ftalosiyanın örneği..... | 28 |
| Şekil 2.23. Sandviç ftalosiyanın sentezi..... | 29 |
| Şekil 2.24. a. Metalli ftalosiyanın UV-vis b. Metalsiz ftalosiyanın UV-vis | 30 |
| Şekil 2.25. Süstitüe olmayan ftalosiyanının moleköl ağırlıkları (g/mol) | 32 |
| Şekil 3.1. 3-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi) ftalonitril (1) sentezi | 41 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi) çinko(II) ftalosiyanin (2) | 42 |
| Şekil 3.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi) bakır(II) ftalosiyanin (3) | 44 |
| Şekil 3.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi) kobalt(II) ftalosiyanin (4) | 45 |
| Şekil 4.1. Atomların% 5 olasılık ile düzenlenmesi ve numaralandırma şeması | 48 |
| Şekil 4.2. Birim hücre (100) ve olası Van Der Waals bileşik için bağlar(1) | 48 |
| Şekil 4.3. Sentezlenen (2), (3) ve (4) ftalosiyaninlerinin UV-Vis spektrumu..... | 49 |
| Şekil 4.4. (2-4) Ftalosiyaninlerin DMF çözeltilisindeki DPPH Serbest Radikali Giderim Aktivitesi Grafiği | 51 |
| Şekil 4.5. (2-4) Ftalosiyaninlerin DMF çözeltilisindeki İndirgenme Kapasitesi Grafiği..... | 52 |
| Şekil 4.6. (2-4) Ftalosiyaninlerin DMF çözeltilisindeki Demir (II) İyonlarını Şelatlama Aktivitesi Grafiği | 53 |

TABLolar LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Tablo 3.1. (1)'ye ait elemental analiz sonuçları | 41 |
| Tablo 3.2. (2)'ye ait elemental analiz sonuçları | 42 |
| Tablo 3.3. (3)'e ait elemental analiz sonuçları | 43 |
| Tablo 3.4. (4)'e ait elemental analiz sonuçları | 45 |
| Tablo 4.1. Metalli ftalosiyenin ve standart antibiyotiğın antibakteriyel aktivite sonuçları | 54 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin, çinko, kobalt, bakır, oksijen köprülü ftalosiyenin

Ftalosiyeninler dört pirol halkası içeren koyu mavimsi veya yeşilimsi makro halkalı bileşiklerdir. Elektronik spektrumlarında yoğun absorpsiyonlar gösterirler. Ftalosiyanini oluşturmak için molekülün merkezindeki iki imino hidrojeni periyodik tabloda bulunun çoğu metal ile yer değiştirebilmektedir.

Bu çalışmada oksijen köprülü fonksiyonel feniltrifloro metil sülfid süstitüe ftalosiyeninler sentezlenip, karakterize edilmiştir. α - pozisyonundan oksijen köprüsü ile süstitüe edilmiş ligantlar ve onların çinko, kobalt ve bakır ftalosiyenin kompleksleri sentezlenip ve ardından çeşitli saflaştırma yöntemleri (çeşitli sıcak ve soğuk organik veya inorganik çözücüler ile yıkama, kolon kromatografisi v.b.) uygulanmıştır. Sonrasında saflaştırılan maddelerin elementel analiz, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS(Maldi-TOF) ve UV-Vis spektral teknikler yardımıyla karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Karakterize edilen maddelerin antioksidan aktiviteleri, üç farklı antioksidan analiz yöntemiyle ve antibakteriyel aktivitleri ise disk difüzyon yöntemi kullanılarak Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü Biyokimya Anabilimdalı laboratuvarında Doç. Dr. Gülnur ARABACI ve ekibi tarafından yapılmıştır.

TETRA SUBSTITUED PHTHALOCYANINES CONTAINING PHENYL TRIFLUOROMETHYL SULFIDE GROUPS WITH OXYGEN BRIDGE

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanine, zinc, cobalt, copper, oxygen bridged phthalocyanine

Phthalocyanines are dark-bluish or greenish macro-ring compounds containing four pyrrole rings. They show intense absorption in their electronic spectra. Two imino hydrogen in the center of the molecule can be replaced with almost any metal in the periodic table to form compounds known as phthalocyanine.

In this study, oxygen bridged functional phenyl trifluoromethyl sulfide substituted phthalocyanines were synthesized and characterized. Ligands and their zinc, cobalt and copper phthalocyanine complexes are synthesized from the α -position by the oxygen bridge and followed by various purification methods (washing with various hot and cold organic or inorganic solvents, column chromatography etc.). Then, elemental analysis, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS (Maldi-TOF) and UV-Vis spectral techniques were used to characterize the purified substances. Antioxidant activities of the characterized substances were determined by three different antioxidant analysis methods and determination of antibacterial activities were made by using agar well diffusion method with the help of Doç. Dr. Gülnur ARABACI and her research groups in Sakarya University at Department of Biochemistry Laboratory.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler (Pc) birçok ilginç kimyasal ve fiziksel özelliğe sahip fonksiyonel bileşiklerdir. Bu benzersiz özellikler, bu malzemelerin yarı iletken malzemeler [1], floresans ve kimyasal foto dinamik [2], organik güneş pilleri [3], foto dinamik tedavi (PDT) [4,5], DNA bölünmesi [3] ve anti kanser aktivitesi [6] gibi birçok alanda kullanılmasını sağlar [7].

Özellikle bilim adamları son yıllarda bu maddelerin araştırılmasında antioksidan ve anti bakteriyel faaliyetler olarak önemli ilerleme kaydetmiştir [8-10].

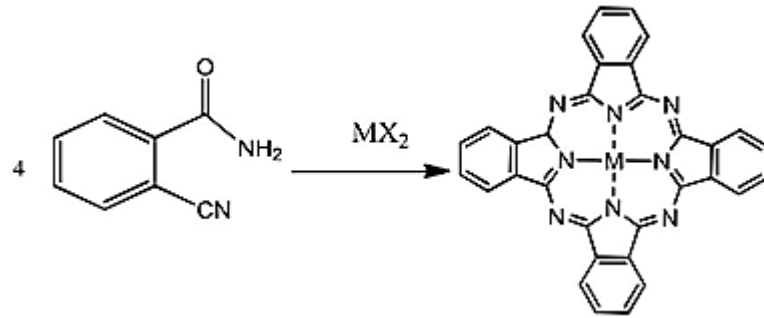
Hem sentetik hem de doğal antioksidanlar, insan vücudunda oluşan serbest radikalleri yok ederek sağlığın korunmasına yardımcı olur. Oksidatif hasara neden olan serbest radikallere reaktif oksijen türleri denir. Bu zararlı türler birçok hastalığa (kanser, vb.) neden olur [11,12]. Hem iyi çözünürlük hem de toplanmamış ftalosiyanimler, iyi bir antioksidan ajan için aday olabilir. Ftalosiyanimlerin birbirleriyle ve çözücü ile etkileşimleri, topaklanmayı ve çözünürlüğü etkiler. Ftalosiyanimlerin (Pc) çözünürlüğü, ftalosiyanim halkasına çeşitli fonksiyonel gruplar eklenerek ve / veya iç çekirdekte bulunan metal atomun değiştirilmesiyle iyileştirilebilir.

Yeni flor içeren bileşiklerin geliştirilmesi, tıpta antibiyotikler, anti-kanser ve anti bakteriyel maddeler olarak ve birçok başka uygulamada önem kazanmaktadır. Flor yapısının varlığı, emilimini, fotostabilitesini, yüksek düzeyde singlet oksijen üretimi ve lipofilikliğini etkileyebilir. -F, -CF₃ ve -SCF₃ gibi elektron çeken süstitüentler biyolojik olarak aktif bileşikler olarak kullanılabilirliklerini kuvvetle artırır [13].

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanın Keşfi ve Tarihsel Gelişimi

Phthalocyanine (Pc) ‘cyanine (koyu mavi)’ ve ‘naphtha (kaya yağı)’ sözcüklerinin Yunanca karşılığından türetilmiştir. Braun ve Tscherniac tarafından ilk olarak 1907 yılında ftalimid ve asetik anhidritten ortosiyanobenzamid’in oluşturulması sırasında çözünür olmayan koyu renkli bir madde olarak tesadüf eseri bulunan metallsiz ftalosiyanın pek fazla ilgi çekmemiştir [14].



Şekil 2.1. Ftalosiyanın sentez reaksiyonu.

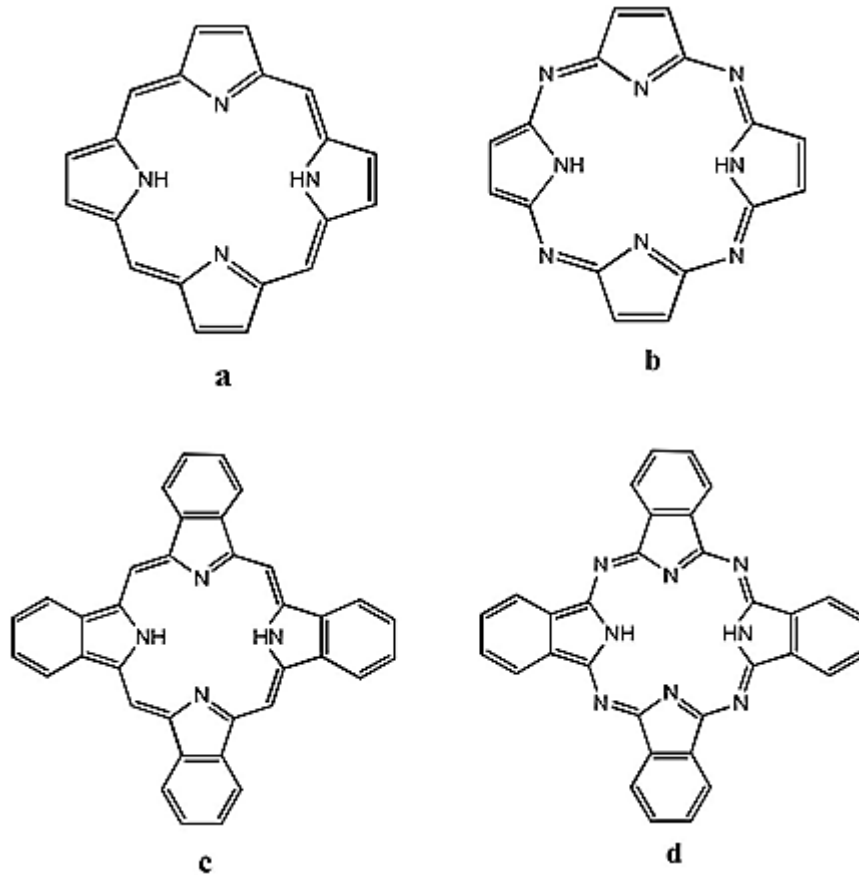
1927’de Von Der Weid ve De Diesbach bakır siyanür ile o-dibromoksileni ve dibromobenzen’i ısıtmaları sonucunda koyu mavi renkli bir bileşik görmüşlerdir. Başlangıçta bu maddenin yapısı aydınlatılmamış ve araştırmalarda asit, baz ve ısıya karşı dirençliliği anlaşılmamıştır [15].

En önemli boyar madde gruplarından olan ve sentetik bir makro halka olarak bulunan ftalosiyanın yapısının tam olarak değerlendirilmesi İskoçya’da 1928 yılında ftalik anhidritten ftalimidin endüstriyel olarak hazırlanması sırasında reaksiyonun gerçekleştiği cam kaptaki çatlaktan dışarıdaki çelik kısma sızmış olan reaksiyon karışımı mavi-yeşil bir maddenin oluşumuna neden olmuştur.

Oluşan bu yapıyı Dunsworth ve Dandridge isimli iki çalışan incelenmiştir. Dunsworth ve Dandridgenin ilk olarak çalışmalarında demir bulunduran bu yan ürünü çözünür olmayan ve oldukça kararlı yapıda pigment olarak bir potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir [16,17]. Bu çözünür olmayan ve kararlı yapıdaki pigmentlerin üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış ve 1929 yılında maddenin özellikleri içeren patent alınmıştır [18].

1935 yılında endüstriyel olarak üreilmeye başlanmış ve ilk defa büyük ölçüde üretilerek piyasaya sürülmüştür. Elde edilen ve patenti alınan bu metal iyonu ilk defa ftalosiyanın halka düzleminden çıkarak makro halkadaki oyuğa uyum sağlamıştır ve bu yapı, ftalosiyanın halkaları arasında moleküller arası etkileşimlere sebep olup polar organik çözücülerde yapının çözünürlüğünün artırılmasına sebep olur [19].

Ftalosiyanınlar düzlemsel bir makro halkadan ve 18 π elektron bulunduran sistemden oluşmaktadır. Ftalosiyanınlar yapısı itibariyle porfirinlere benzer olmalarına karşın hemoglobin, klorofil-A ve vitamin-B12 gibi doğal halde bulunmamaktadırlar. Ftalosiyanınlar dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünü ve tetrabenzotetraazo porfirinlerdir [20].



Şekil 2.2. a. Porphirin b. Porphirizin c. Tetrabenzoporphirin d. Ftalosiyenin

Ftalosiyeninler porfirinden farkı olarak yapı itibariyle; benzo biriminden dört adet ve mezo konumunda dört azot grubu bulunduran atomdurlar. Porfirinde bulunan aza köprüleri metil gruplarıyla yer değiştirmişlerdir [21].

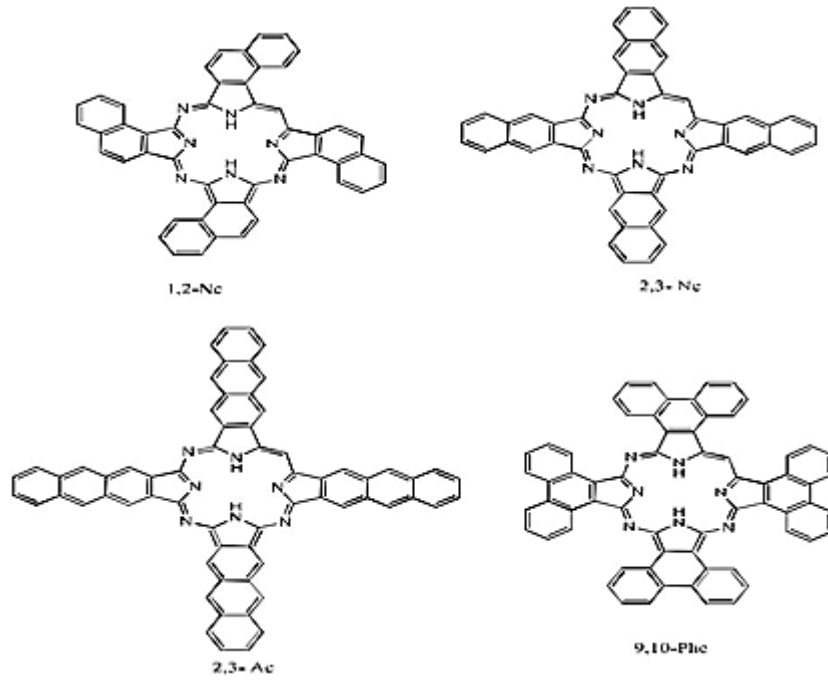


Şekil 2.3. a. Metil grubu b. Aza grubu

Düzlemsel bir makro halkadan ve 18π elektronda oluşan ftalosiyenin ve türevleri dört izoindolin grubunun 1,3-konumları üzerinden azo köprüleri ile bağlanmasıyla oluşmaktadır [22].

Ftalosiyeninlerin düzlemsel ve ayrıca D_{2h} simetrisinde olduğunu Rebertson, metalsiz ftalosiyeninlerle yaptığı çalışmada göstermiştir. Porfirinler den farklı olarak komşu mezo azotlar ile oluşturulan açılar arası tetragonal simetriden dolayı farklılıktan ortaya çıkmaktadır. İç makro haldeki halkanın 16 üyeli bağları porfirinlere göre kısadır ve bundan dolayı mezo-azot atomlarıyla gerçekleşen köprü ara bağlar ciddi derecede küçülmüştür. Bağ açılarındaki ve uzunluklarındaki bu azalma ftalosiyenin porfirin merkezindeki boşluğuna nazaran daha da küçük hale getirir [23]. Ayrıca ek olarak yapıya eklenen azo nitrojenleri porfirine kıyasla, molekülü oksidasyona ve ısıya çok daha dayanıklı hale getirir [24].

Fakat artan π -konjugasyonu ftalosiyenin halkaları arasında agregasyonu artırmakta ve bundan dolayı molekülün organik çözücüler ve sudaki çözünürlüğünü azalmaktadır. Benzen çekirdeğinin bulunduğu yere genişletilmiş olan π -sistemleri içeren farklı ilave olarak bulunan türevleri fenantren (9, 10-Phc) Pc, naftalen Pc ve antrasen (2,3 -Ac)'de ftalosiyeninler ailesine mensuptur. Naftalen sistemi iki farklı makro halka, 2,3-naftalosiyenin (2,3-Nc) ve 1,2-naftalosiyenin (1,2-Nc) olarak bulunmaktadır (Şekil 2.4.).

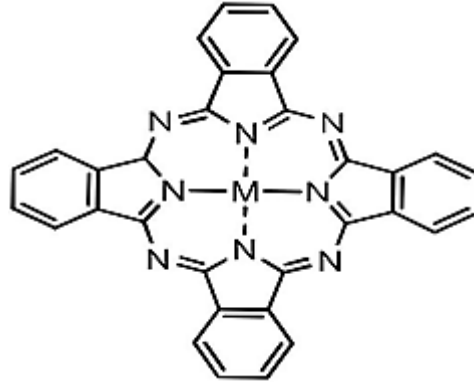


Şekil 2.4. Naftaloftalosiyenin, Antrasenftalosiyenin ve Fenantroftalosiyeninler.

2.2. Ftalosiyenin Türleri

2.2.1. Metalli ftalosiyeninler

Ligant bazlı metal kompleks ftalosiyeninler genel olarak yeşil ya da mavi renklidir ve merkez metal atom etrafında makro halkasının düzlemsel bir yapıda olduğunu X-ray çalışmaları göstermektedir. Bu ftalosiyeninlerin basitçe sentezlenebilmeleri, maliyeti düşük, ısıl kararlılık, yüksek kimyasal olmaları nedeniyle çeşitli alkan, alken, fenol ve tiyollerin oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmışlardır. Bu ftalosiyeninler elektron transferini hızlıca yapabilen katalizörler olduğundan tekrar tekrar yükseltgenip indirgenebilirler. Bu sebeple oksijeni aktif hale getirip organik bir substratın yükseltgenmesini katalizleyebilirler [25].



Şekil 2.5. Metalli ftalosiyenin (MPc).

Ayrıca Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinde, elektrokimyasal cihazların yapımında ve non-lineer optik (NLO)'de ince kaliteli film oluşturup elektriksel özelliği iyi gösterirler [26].

Daha ılımlı şartlar altında az çözünürlüğü olanlara göre kolay çözünebilen ftalosiyeninler reaksiyon verir. Bu olay substitüentlerin termal olarak kararlılığıyla alakalıdır. Ftalosiyeninlerin sentez reaksiyonları ile ilgili daha ılımlı koşullar son zamanlarda araştırılmaktadır ve reaksiyon sıcaklığını düşürmekle ilgili özellikle çalışmalar başarılı olmuştur. Bu şekildeki reaksiyonlar uygun bir alkol veya pentan-1-ol kaynama sıcaklığında basitçe gerçekleştirilmiştir.

Katalitik miktarda baz olarak metalli ftalosiyeninlerin reaksiyonlarında DBU kullanılmaktadır. Linstead yönteminde uygun bir metal tuzu ile kullanılan lityum alkoksidler diğer metalli ftalosiyenin çeşitleri içerilerine taşınabilen ara ürün (intermediat) yani lityum ftalosiyenin oluşumuna sebep olmaktadır. Eğer sülfürik asit eklenip reaksiyon gerçekleştirilirse metalsiz ftalosiyenin (PcH_2) elde edilmektedir [27].

Verilen metotlar merkezinde farklı atomların olduğu (Zn, Ni, Lu, Cu, Pt vb.) ftalosiyenin türevleri eldesinde kullanılabilir. Fakat bütün metalli ftalosiyeninlere bu metotlar uygulanamaz çünkü rutenyum ftalosiyenin, silisyum ftalosiyenin ve bor subftalosiyenin eldesinde şartların daha şiddetli olması gerekmektedir [28].

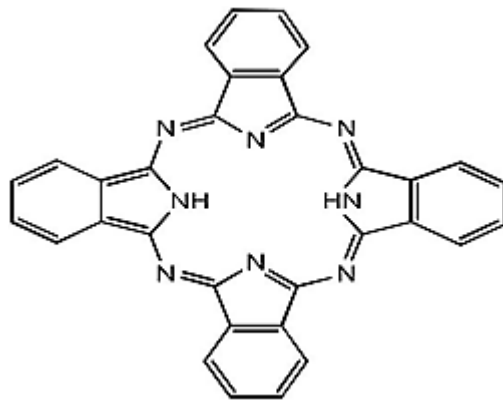
Bu güne kadar 70'den fazla farklı elementlerin merkez atoma bağlı olmasının nedeni ftalosiyanın ligantının çoğu metalle koordine olmasıdır. Bu durumda farklı ftalosiyanınların sentezlenmesine sebebiyet vermiştir [29].

2.2.2. Metalsiz ftalosiyanınlar(PcH₂)

Diiminoizindol, ftalonitril ya da diğer başlangıç maddelerinden (PcH₂) metalsiz ftalosiyanınlar sentezlenip elde edilebilir. Bu maddelerin oluşmasında kullanılan çözücüler 2-(dimetilamino) etanol (DMAE) ve pentan-1-ol gibi hidrojen donörlü çözücülerdir ve verimin artması için bazik katalizörler olan 1,8-diazabisiklo [5.4.0]undek-7-en tercih edilebilir.

Tercih olarak sodyum ya da lityum gibi bazik reaktif olan alkoloidler kullanılırsa metalli ftalosiyanın yani alkali metal kompleksleri elde edilir ve elde edilen bu madde su ve asitle yıkanırsa metalsiz ftalosiyanine dönüştürülür [30].

Reaksiyon için şiddetli şartlar gerekirse çözücü olarak hidrokinon tercih edilebilir [31].

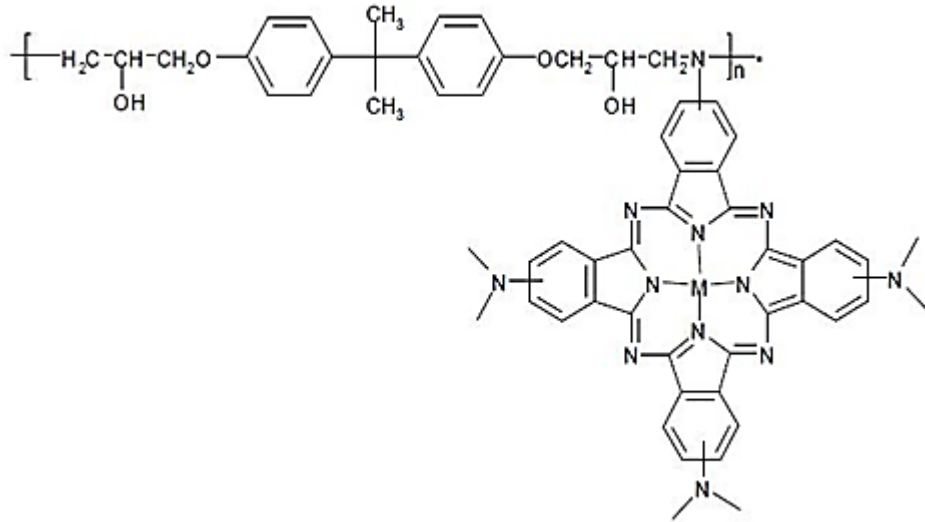


Şekil 2.6. Metalsiz ftalosiyanın Metalsiz ftalosiyanın.

Bu ftalosiyanınlar renklerinden dolayı otomobil ve boya sanayinde kullanılır ve lazer printerler için foto kondüktör amaçlı kullanılması ilgi çekmektedir [32].

2.2.3. Polimer ftalosiyeninler

Diğer ftalosiyeninlere göre molekül ağırlıkları büyüktür. Polimer ftalosiyeninlerin sentezinde normal polimer zincir olan polikondenze ya da polisitiren yan grup vasıtası ile yan gruplara bağlanarak oluşabilmektedir [33].



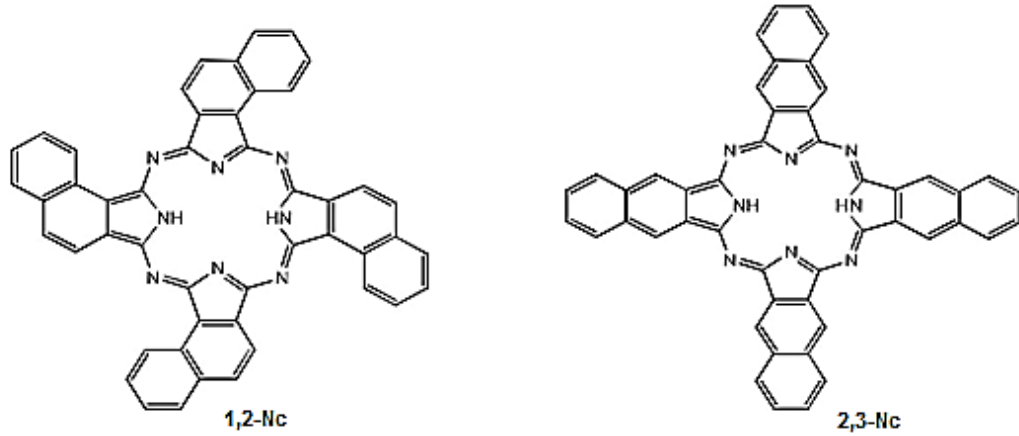
Şekil 2.7. Polimer ftalosiyenin.

Polimer ftalosiyeninlerin konjuge yapıları ve elektriksel özellikleri ışığa, sıcaklığa, havaya ve neme karşı dayanıklıdır ve bundan dolayı dayanıklı elektriksel iletken malzemeler için adaydır [34].

Termal kararlılıkları 500°C'ye kadar oldukça iyi ve iletkenliği yarı olan polimerler düşük molekül ağırlıklı olanlara göre iletkenlikleri yüksektir. İnce film şeklindeki polimerler ftalosiyeninler foto elektrokimyasal ve elektrokimyasal özellikler gösterir. Konsantre sülfürik asitte kısmen çözünen polimer ftalosiyeninler organik çözücülerde çözünmezler ve bundan dolayı reaksiyon vermeyen metal tuzları, monomer türevleri ya da seyreltilmiş asit çözeltileri ile saflaştırılabilirler. Diğer ftalosiyenin türleri polimer ftalosiyenin türlerine göre yayınlarının sayısı özellikleriyle alakalı olarak daha fazladır [35].

2.2.4. Naftaftalosiyaninler

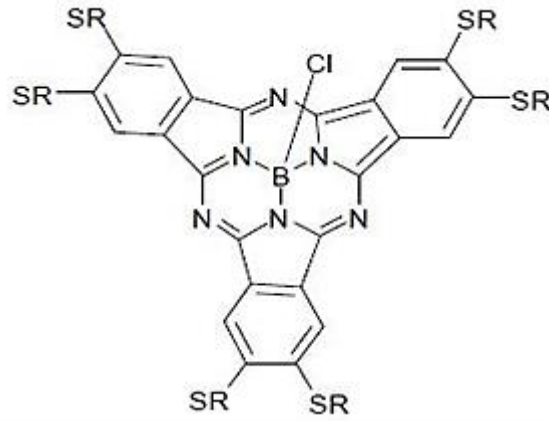
Benzo halkasının her bir izoindol alt birimine eklenmesiyle ftalosiyaninlerin türevi olan naftaftalosiyaninler oluşur. Bu koyu yeşil renge sahip kristal bileşiklerin tekrar kristallendirip saflaştırılması için kaynama noktaları genelde yüksek olan çözücüler tercih edilir ve süblimleşmesi kolay olmayan yapılar olarak bilinirler. Q bandına ait şiddetli absorpsiyon pikini ışık spektrumunda 740-780 nm'de verirler ve ilave π -elektron sistemi sebebinden dolayı dikkat çekmişitirler. İlave π -elektron sistemleri naftaftalosiyaninlerde elektriksel iletkenliklerini, redoks potansiyellerini, katalitik aktivitelerini ve foto iletkenliklerini etkilemektedir. Naftaftalosiyaninler 2,3-Nc ve 1,2-Nc şeklindeki yapıları aydınlatılabilmıştır [36].



Şekil 2.8. 1,2-Nc ve 2,3-Nc naftaftalosiyanin.

2.2.5. Subftalosiyaninler

Osska ve Meller 1972'de bor halojenür ile ftalonitril reaksiyonundan kase biçimli aromatik makro siklik ve düzlemsel olmayan bir yapı olarak elde etmişlerdir. Şekilde aksiyel konumda ligandın kaseye açık yönünden merkezinde bulunmakta olan bor atomuna doğru uzanmasıyla oluşur.

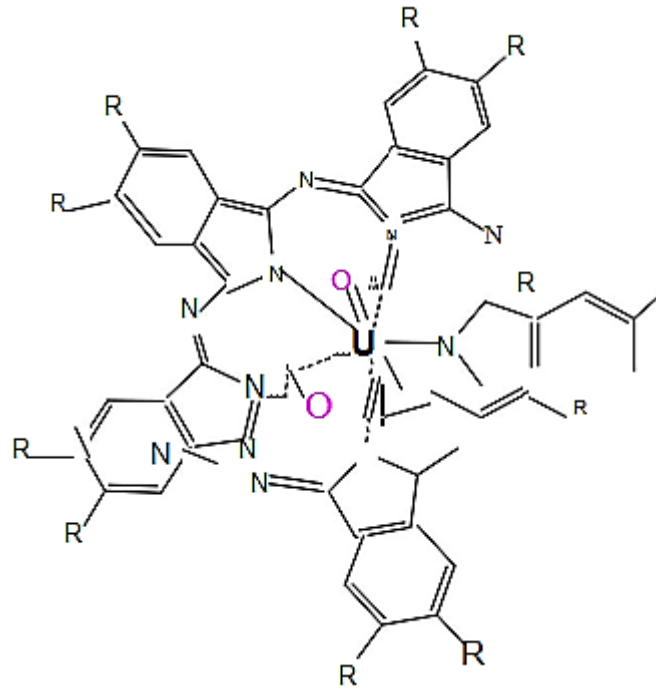


Şekil 2.9. Subftalosiyenin.

Bu yapılar $14-\pi$ elektronu bulundurdukları için UV-Vis spektrumunda pikleri şiddetli verirler. 305-563 nm de ve Q bandı ile Soret bandına benzer absorpsiyon pikleri verirler. Katı halde ve çözücünde renkleri parlak, elektriksel ve optik özellik gösteren maddelerdir. Büyük absorpsiyon katsayılı ve non-lineer optik özellikleri nedeniyle ışıklı cihazlar için uygun tercih olmaktadır [37].

2.2.6. Süper ftalosiyaninler (SüperPc)

Elde edilme yöntemi o-disiyanobenzen ile susuz uranyum klorürün tepkimesi sonucunda pentakis (diiminoizoindol) kompleksi yani beş siklik alt birim bulunduran yapı süper ftalosiyanin oluşur.



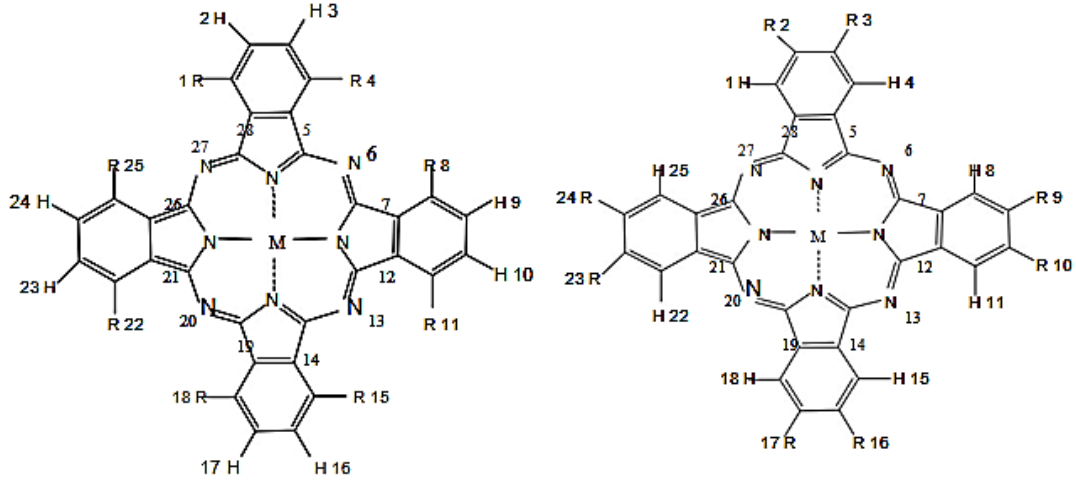
Şekil 2.10. Süper ftalosiyanın.

Süper ftalosiyanınlar $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında düzlemsellikten uzaklaştıklarını gösterir. Demetalasyon reaksiyonu kolayca veren metalli ftalosiyanınların şartları süper ftalosiyanınlarda beklenmedik sonuçlar verir. Asitle tepkimeye sokulmasıyla süper ftalosiyanın çekirdeğinin iminoizoinol birimi bulunduran diğer türlere dönüştüğü görülür. Yapıda bulunan uranyumun Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} ile yer değiştirmeleri metalli ftalosiyanınların elde edilmesine sebep olur ve ayrıca Pb^{2+} ve Sn^{2+} gibi büyük iyon çaplı maddelerde aynı sonucu vermişlerdir [38, 39].

2.2.7. Çözünabilir ftalosiyanınlar

Ftalosiyanın büyük hacimli gruplar bulundurması ile çekirdeği çevresindeki periferik süstituentlerin uzun zincirli olması ve metalli ftalosiyanınlarda ki aksiyal ligandlar olan merkezdeki metal ile etkileşmesi sonucunda ftalosiyanınların çözünürlüğü artırılabilir [39].

Moleküller arasındaki güçlü etkileşimler süstitüentsiz ftalosiyanın organik çözücülerde çözünmemesine sebebiyet verir. Çözünürlüğün artırılması ftalosiyandeki makro molekülün periferel konumlarına hacim olarak büyük hidrofik grupların takılmasıyla sağlanabilir.

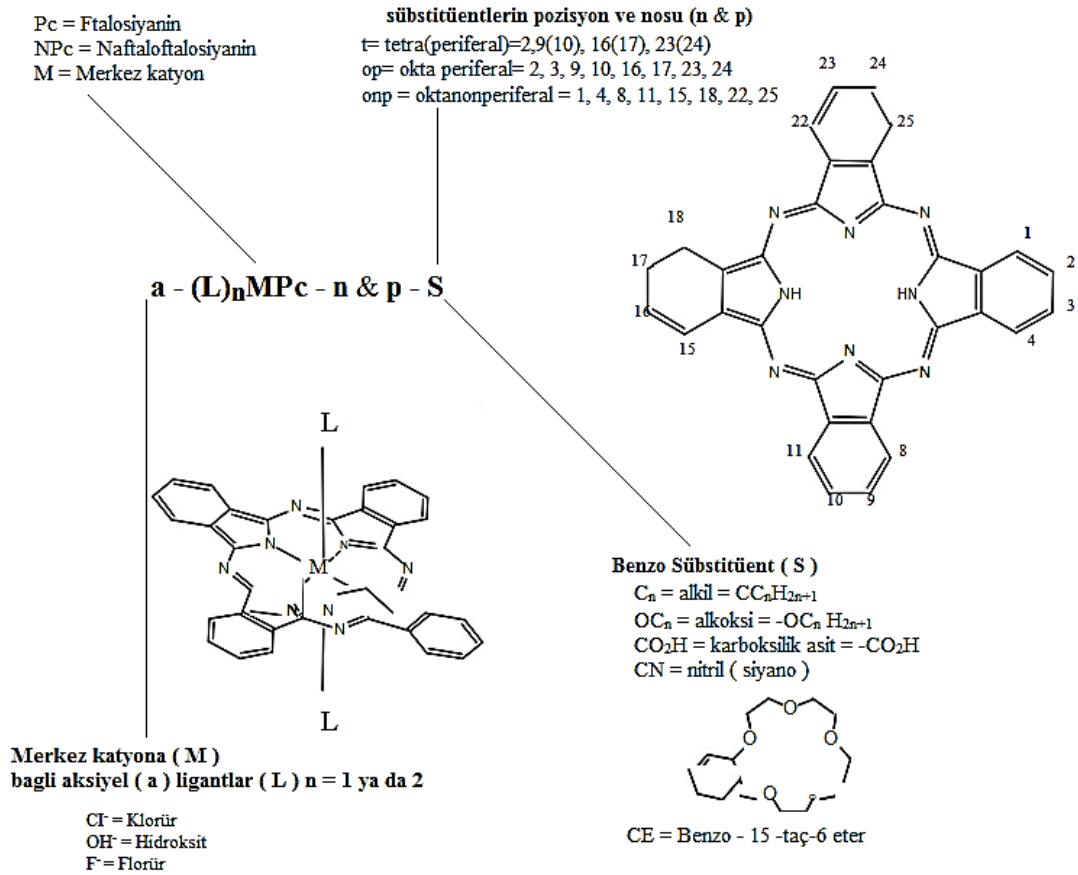


Şekil 2.11. 1,4-süstitüe Ftalosiyanın; 2,3- süstitüe Ftalosiyanın.

Ayrıca merkez atoma aksiyel bir grup olan ligant takıldığında çözünlük artırılabilir. En iyi çözünlür türleri okta- ve tetra-süstitüe olanlarıdır. Tetrasüstitüe olanları daha fazla çözünlür bu durum yapısında dört izomerin karışımı şeklinde olmasından kaynaklıdır. Farklı süstitüentleri ftalosiyanın halkasına takarak fiziksel ve elektriksel özellikleri geliştirilerek ölçülebilir. Böylece kullanım alanlarının artması da sağlanmış olur [40, 41].

2.3. Ftalosiyanın Adlandırılması

Makro halkada süstitüsyon için 16 tane uygun konum benzen üniteleri üzerinde bulunur. Periferel olan yerler 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları ve periferel olmayan (nonperiferel) olan yerler 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomlarıdır. Dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüe ftalosiyanınlar genelde t-kısaltması olarak ifade edilirler. Pc kısaltma formundan sonra makro halkaya bağlı süstitüentler yer alır. Periferel ve periferel olmayan okta (o)-süstitüe ftalosiyanınlardan oluşan süstitüentler bulunmakta olup Op ve Onp şeklinde kısaltılarak ifade edilir.



Şekil 2.12. Ftalosiyeninlerin adlandırılması.

2.4. Ftalosiyenin Özellikleri

2.4.1. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri

Ftalosiyeninlerin gergin yapıya sahip olmaları moleküldeki dört izoiminoindolin grubundan oluşmaktadır. Metalli olmayan ftalosiyenin eldesinde üründeki verimin metallilere kıyasla düşük olmasının nedeni olarak metalli ftalosiyenin elde edilmesi esnasında ortam bulunan metal iyonunun template etkisinin ürünü yüksek çıkarmasıdır.

Metal iyonları molekülün merkezindeki izoiminoindolin hidrojen atomlarıyla yer değiştirerek metalli ftalosiyenin oluşmasına sebep olurlar. Kimyasal özellikleri ise sübstitüentlere ve merkez atoma büyük oranda bağlıdır [42].

Kovalent ve elektrovalent şeklinde iki tip metalli ftalosiyanın bulunmaktadır. Kovalent kompleksler elektrovalentlere göre daha kararlı yapıda olup organik çözücüde çözünür ve vakumda 200°C'nin üstündeki sıcaklıkta bazı çeşitleri bozunmadan süblime olabilir. Nitrik asit ise bu yapıların değişmesine sebebiyet verebilir nitrik asit haricindeki asitlerde ise yapılarda değişiklik olmamaktadır bunun nedeni ise ftalosiyanın ve metal arasında kuvvetli bir bağ oluşmasından ileri gelir. Kararlı yapıda olmaları ise metalin çapının ortamdaki oyuk çapıyla uygun olmasından kaynaklıdır. Eğer oyuk çapı yani ftalosiyanın halkasının çapı ile metal çapı değerleri diğerine göre küçük veya büyük olması durumunda metal ftalosiyaninden ayrılabilir.

Elektrovalent ftalosiyanınlar ise toprak alkali ve alkali metalleri içermektedirler. Organik çözücülerde çözünmeyip vakumlu ortamda yüksek sıcaklıkta süblime olmayıp seyreltik organik asit, su, sulu alkolle merkezdeki metal iyonlarını kaybederek metalsiz ftalosiyanınları oluştururlar.

Porfirinlere göre daha kolay yükseltgenme veya indirgenme eğilimi gösteren ftalosiyanın ve türevleri kuvvetli oksit özelliği gösteren HNO₃ (Nitrik asit) ve KMnO₄ (Potasyum permanganat) şeklindeki maddeler ile ftalimide yükseltgenebilir. İndirgenme ve yükseltgenme metal atomu haricinde ftalosiyanın halkasında tersinir ve tersinmez olarak şartlara göre durum alabilir.

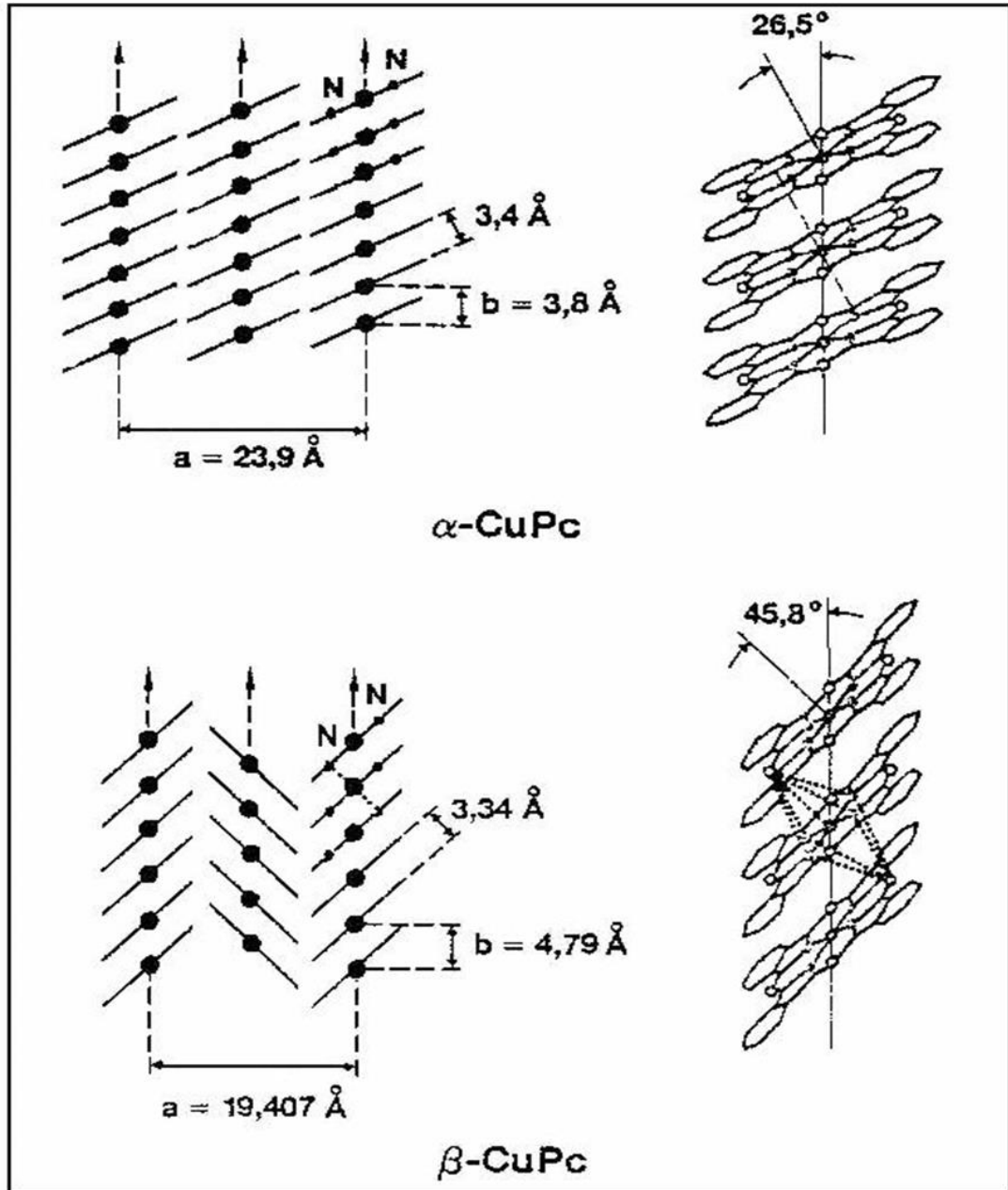
2.4.2. Ftalosiyanınların fiziksel özellik

Yüksek kararlılık ve renk ftalosiyanın için iki önemli özelliktir. Kristal yapıya ve kimyasal özelliğe göre renk mavi ve yeşile doğru çeşitlilik gösterir. Üretiminde bir çok kristal yapı gözlemlenmiş ve örnek olarak bakır ftalosiyanınındaki renk süstitüe klor atomlarının sayısının artması sebebiyle mavi olan renk yeşile kaymıştır [43].

Termodinamik olarak kararlı β -formu ve α -formu en önemli kristal yapılarındandır ve α -formu sık ve üst üste istiflenmiş moleküller bulunduran şekilde β -formu ise metal olarak bulunan atomun iki komşu molekülde bulunan azotla oktahedral yapıda

bulunmaktadır. α formu ondan kararlı bulunan β formuna 200°C 'nin üzerinde ısıtmayla dönüştürür. Diğer görünen kristal yapı ise x-formudur ve bu form düzlemsel metalli ftalosiyanimler de metalsiz ftalosiyanimler de görünmektedir.

Metalli olan x-formu α -formu öğütülmesiyle oluşur ve infrared bölgede şiddetli absorpsiyon olması ile optoelektronik uygulamalarda fotoduyarlılığının çoğalmasıyla ilgi çekici bulunmuştur [44].



Şekil 2.13. Metalli ftalosiyanimlerde kristal yapıların şematik gösterimi.

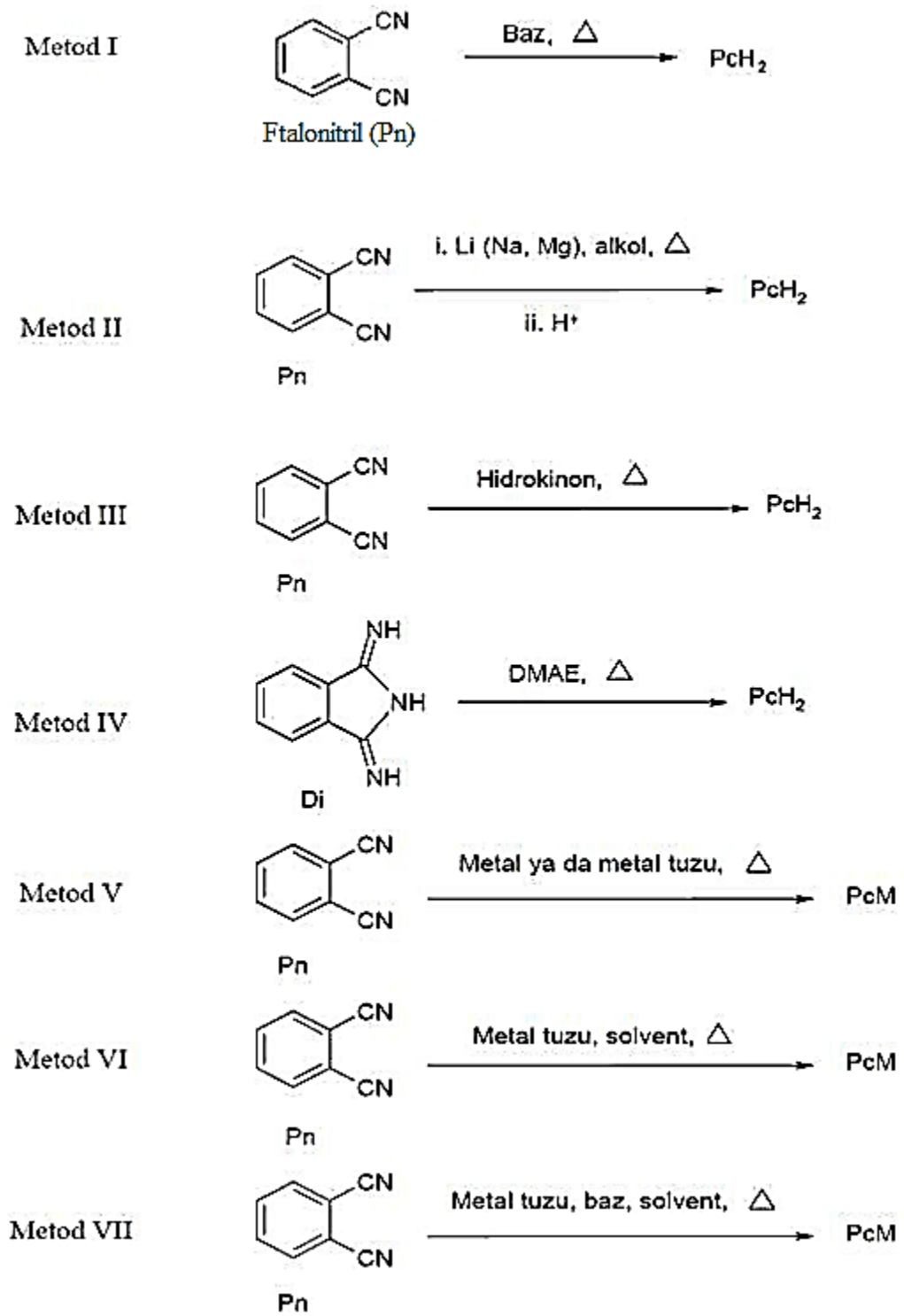
Ftalosiyanimlerde makrosiklik halka düzlemsel haldedir, sapma gösterir ve bu sapma değeri ise $0,3 \text{ \AA}$ 'dur. Molekülde kalınlıkta mevcuttur ve bu kalınlık $3,4 \text{ \AA}$ 'dur. Simetri düzeni D_{4h} metalli ftalosiyanimde, D_{2h} düzeni ise metallsiz ftalosiyanimde görülmektedir. Metal atomuna bağlı olarak farklı koordinasyon sistemleri görülebilir.

Bunlar 4 koordinasyon sisteminde kare düzlemsel yapılar, 5 koordinasyon sisteminde çeşitli moleküllerin metale aksiyel konumda bağlanması ile oluşan düzlemsel piramidal, 6 koordinasyon sistemli tetragonal simetride bulunan yapılardır.

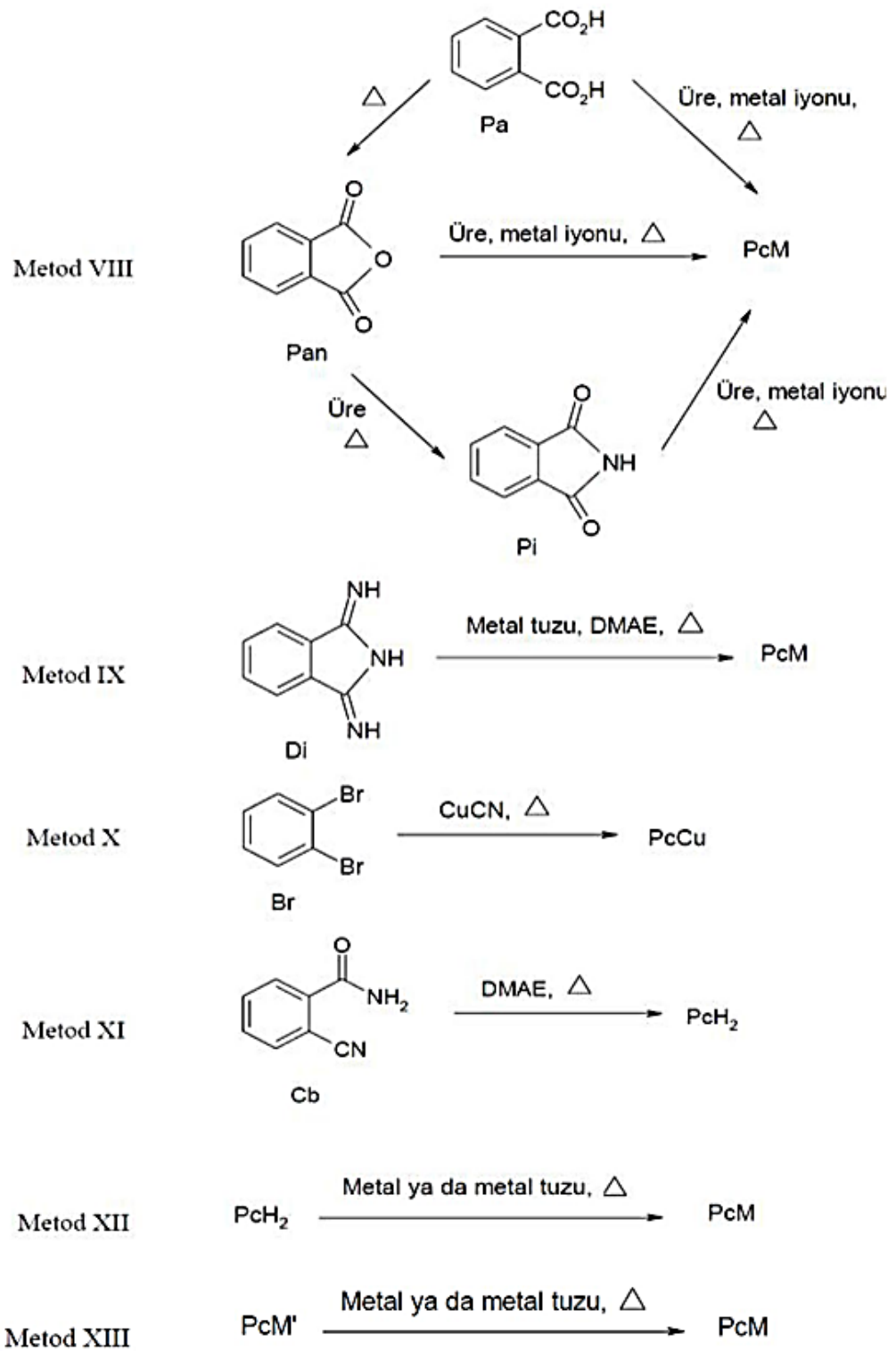
İyonik yarıçapı 0,7 ve 0,8 Å olan yapılar iki değerlik bulunduran geçiş metalleridir ve bu metaller ftalosiyanın molekülünün ortasındaki kaviteye oturabilirler. İyonik yarıçap büyük olduğu zamanda yani 2 Å'luk iyonik yarıçapına sahip Pb^{2+} metal iyonu için geçerli olan bir durumdur ve Pb^{2+} makrosiklik düzlem dışına çıkarak yapıyı oluşturur [45,46].

2.5. Ftalosiyanın Sentezi

Ftalosiyanın sentezinde kullanılan genel yöntemler.



Şekil 2.14. Ftalosiyanimlerin genel elde edilme yolları [47].

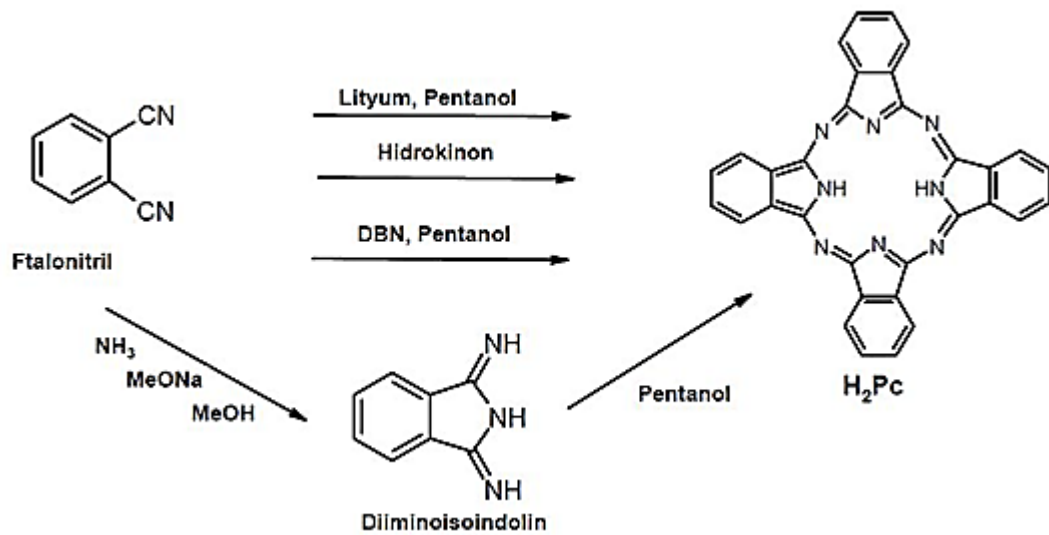


Şekil 2.15. Ftalosiyanınların genel elde edilme yolları (Devamı).

2.5.1. Metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) sentezi

Ftalosiyenler disiyano türevlerinin veya ftalik asitin yüksek sıcaklıkta siklotetramerizasyonu ile hazırlanırlar. Diiminoisoindolin ftalonitrilin amonyakla tepkimesinden elde edilerek metalsiz ftalosiyenini oluşturur [42].

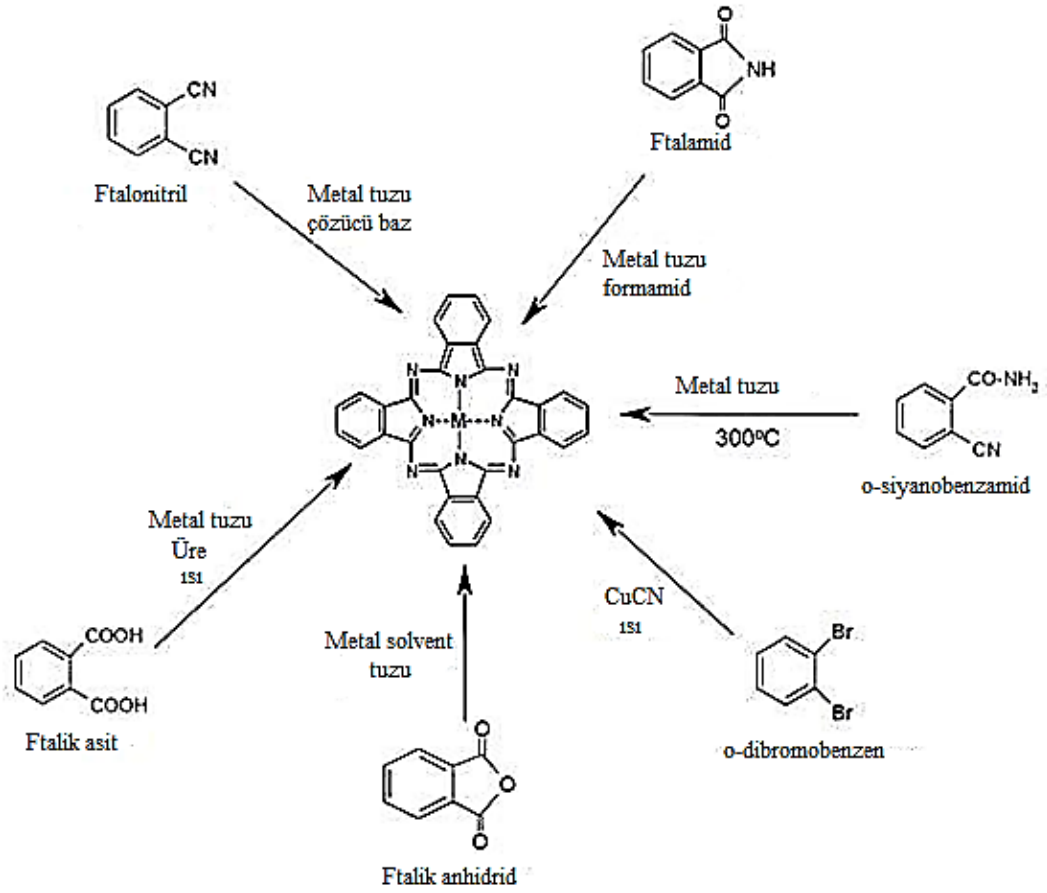
Hidrokinon indirgeyici olarak kullanılır ve içinde eritilmiş olarak bulunan ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyenler hazırlanabilir fakat metal iyonun ortamda azda olsa varlığı, metali ftalosiyenin safsızlığı oluşmasına neden olur [48].



Şekil 2.16. H_2Pc hazırlanma yöntemi.

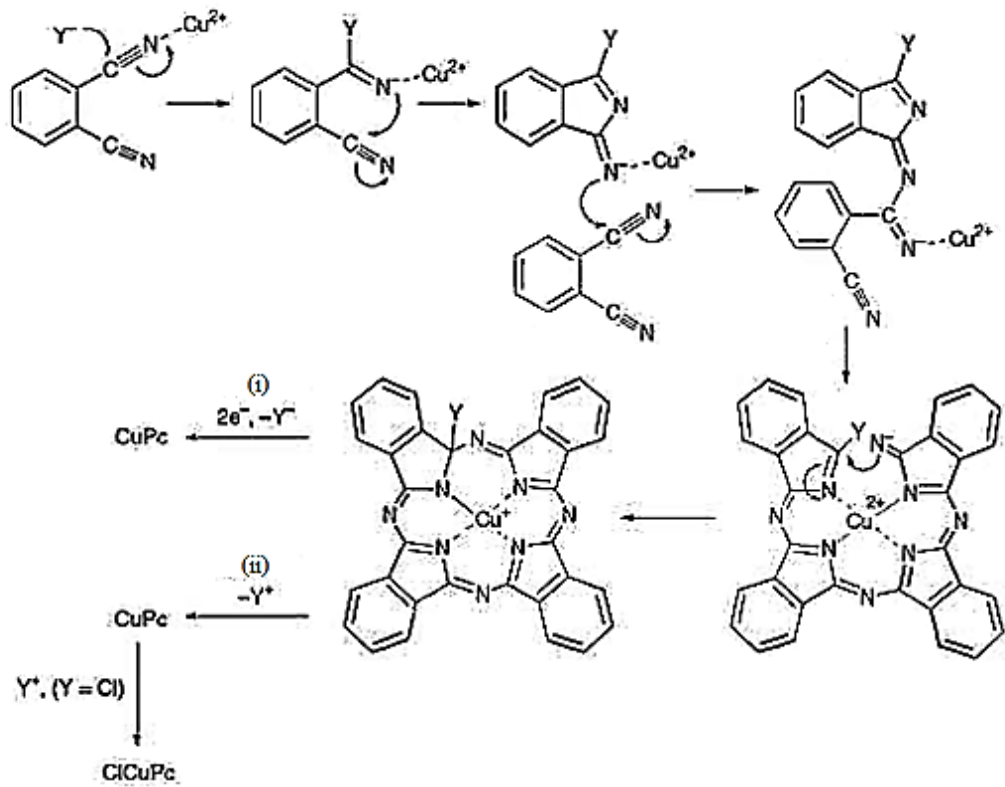
2.5.2. Metalli ftalosiyenlerin (MPc) sentezi

Siklotetramerizasyon tepkimeleriyle metal bulunduran ftalosiyenler elde edilebilirler. Ftalonitril, ftalik asit, ftalimid, ftalik anhidrid, o-siyano benzamid ve o-dibromobenzen tipik öncüleri olarak gösterilir.



Şekil 2.17. Metalli ftalosiyanın (MPc) sentez yöntemleri.

Reaksiyonda ftalonitril başlangıç maddesi olarak kullanıldığında metal tuzu anyonu nitril karbonuna atak yaparak üçlü bağdaki π -elektronlarının ikisi azot üzerine çıkarak metal katyonun buraya atak yapması ile eksi yük yanındaki C atomuna geçer ve üçlü bağın π -elektronlarının ikisi azot atomuna doğru çıkarak tepkime gerçekleşir.

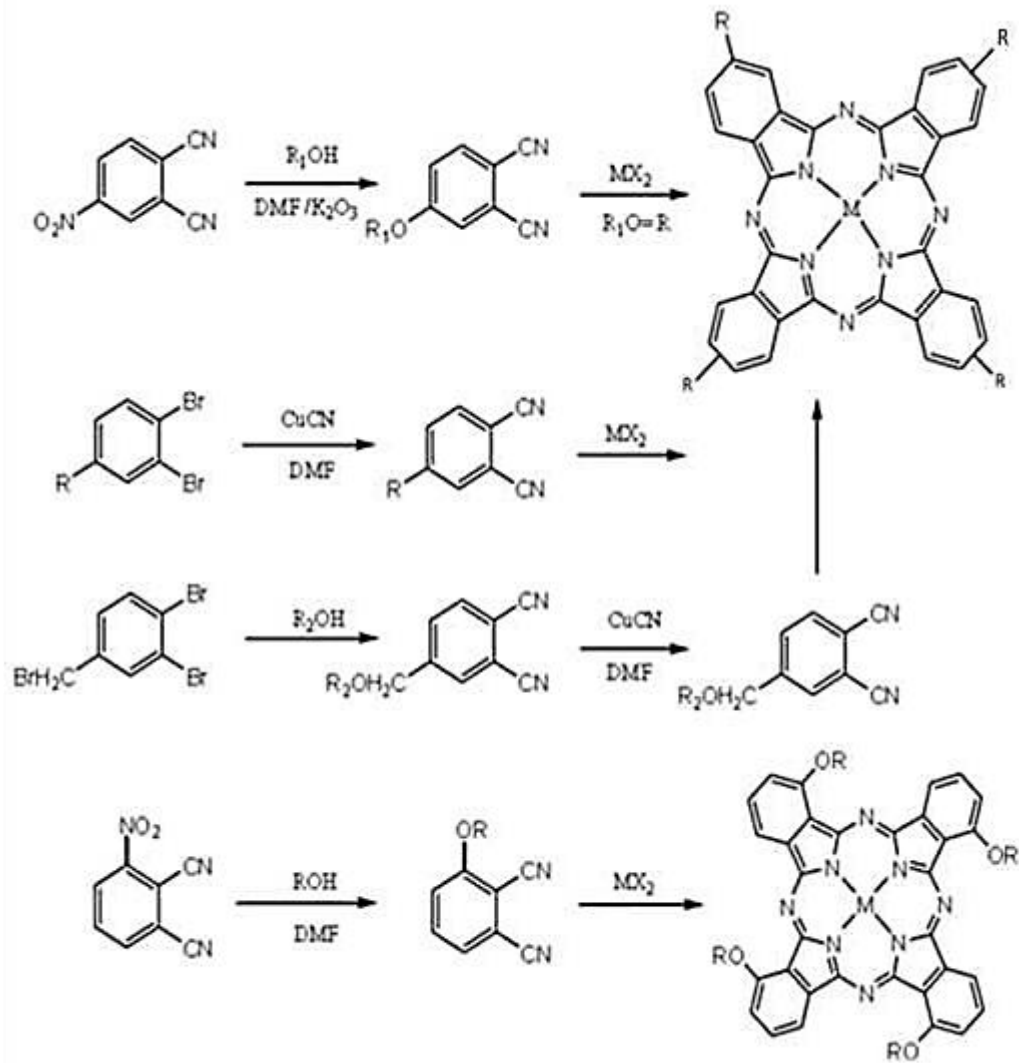


Şekil 2.18. Metalli ftalosiyanın oluşma mekanizması.

Metal ftalosiyanın oluşması ise yanındaki ftalonitrilin nitril karbonuna atılması sonucunda zincirleme gerçekleşen tepkimesiyle gerçekleşir ve bu tepkime SN^2 tipindeki mekanizma sonucunda meydana gelir [49].

2.5.3. Tetrasüstitüe ftalosiyanın sentezi

Non-periferal ve periferal olmak üzere süstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki durumlarına göre tetrasüstitüe ftalosiyanın iki grupta bulunurlar. 4-süstitüe ftalonitrillerden başlanarak periferal süstitüe ftalosiyanın sentezlenir. Periferal olmayan süstitüe ftalosiyanın ve türevleri ise 3-süstitüe ftalonitriller ile başlangıç maddelerinden yararlanılarak elde edilirler.

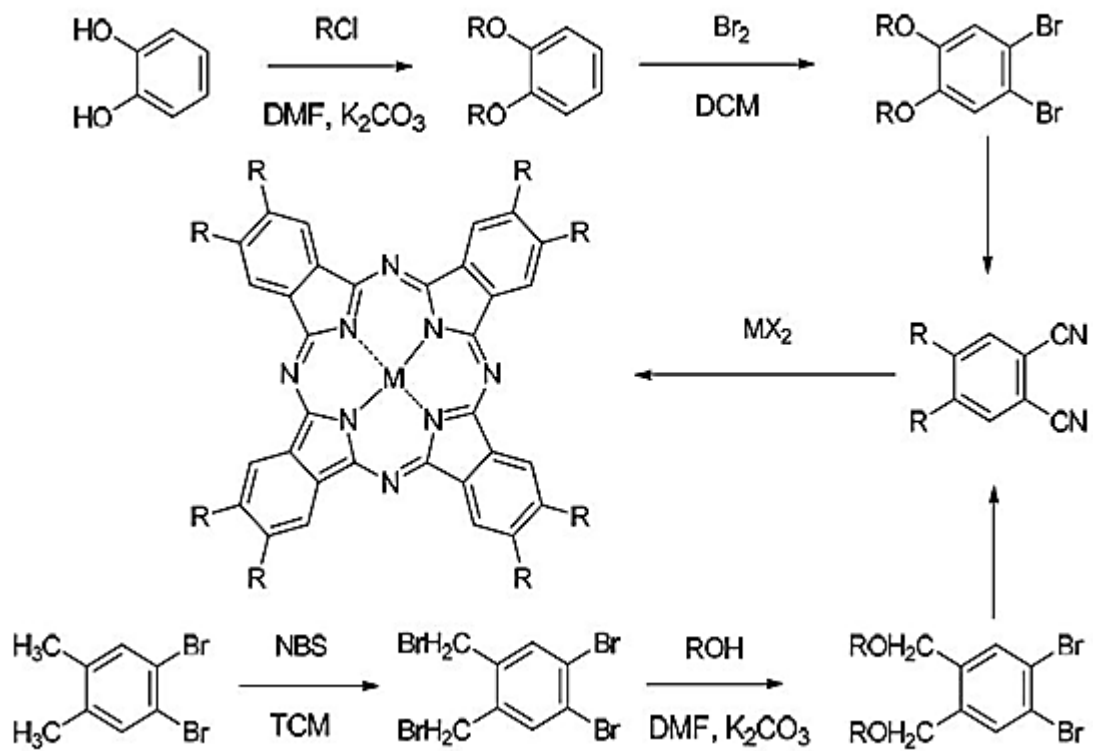


Şekil 2.19. Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

Bu yapıların sentezi sırasında dört yapı izomerinden oluşan karışım elde edilmiş olur ve izomer karışımları iki yöntemle birbirinden ayrılır bunlar ise kromotografik olarak ayırma ve tek izomerinin seçici sentez ile sentezlenmesidir [44].

2.5.4. Oktasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

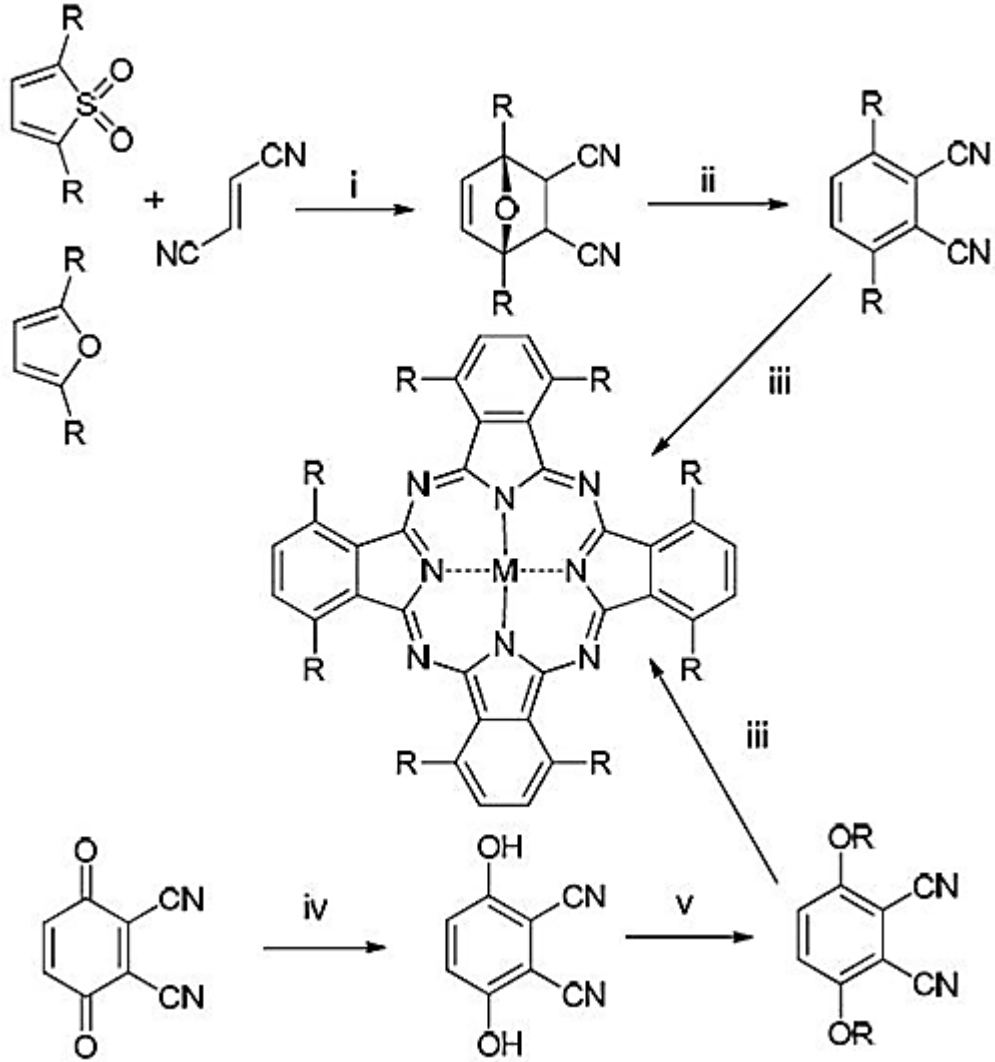
Sentez esnasında iki farklı ürün elde edilir. Bu ürünler 2,3,9,10,16,17,23,23 ve 1,4,8,11,15,18,22,25 konumlarında substituent bulunduran periferel 2,3-oktasubstitue ve non-periferel 1,4-Pc'leridir. 1,4-substitueelerin sentezi 2,3-oktasubstitue makrosiklilerinin sentezine göre daha zordur bunun sebebi ise sterik engelden dolayıdır verimi ise düşüktür [50].



Şekil 2.20. Oktasüstitüe ftalosiyenin sentezi.

Cook ve arkadaşları başlangıç maddesi olan 3,6-dialkilftalonitriller 2,5-dialkilfuran (veya tiyofen) tepkimesi sonucunda 1,4-okta süstitrue ftalosiyeninleri elde etmişlerdir. Reaksiyon ise fumaronitril ile 5-üyel heterosiklik yapı arasında gerçekleşen Diels-Alder siklo katılma tepkimesi sonucudur.

Cook ve arkadaşları 2,3-disiyano-1,4- benzokinon'u elde ederek bu molekül üzerinden başka yöntem geliştirmişlerdir.



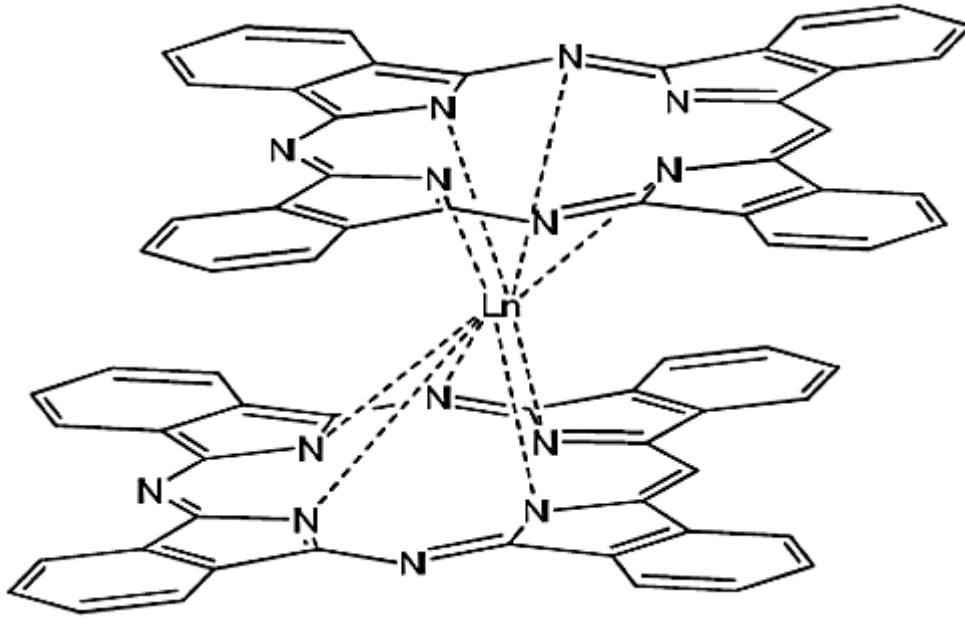
Şekil 2.21. Nonperiferal okta-substitue ftalosiyanın sentezi.

Uygun şartlar ve ilk çıkış maddeleri:

- a. 0 °C, C₃H₆O (Aseton)
- b. Sulu çalışma, -78 °C, THF, Lityum bis (trimetilsilil) amit
- c. Lityum, pentanol içerisinde reflüks ve ardından hidroliz,
- d. Sodyum metabisülfiti sulu çözelti içinde indirgeme,
- e. Aseton içinde uygun alkil halojenürün reflüks edilmesi [25].

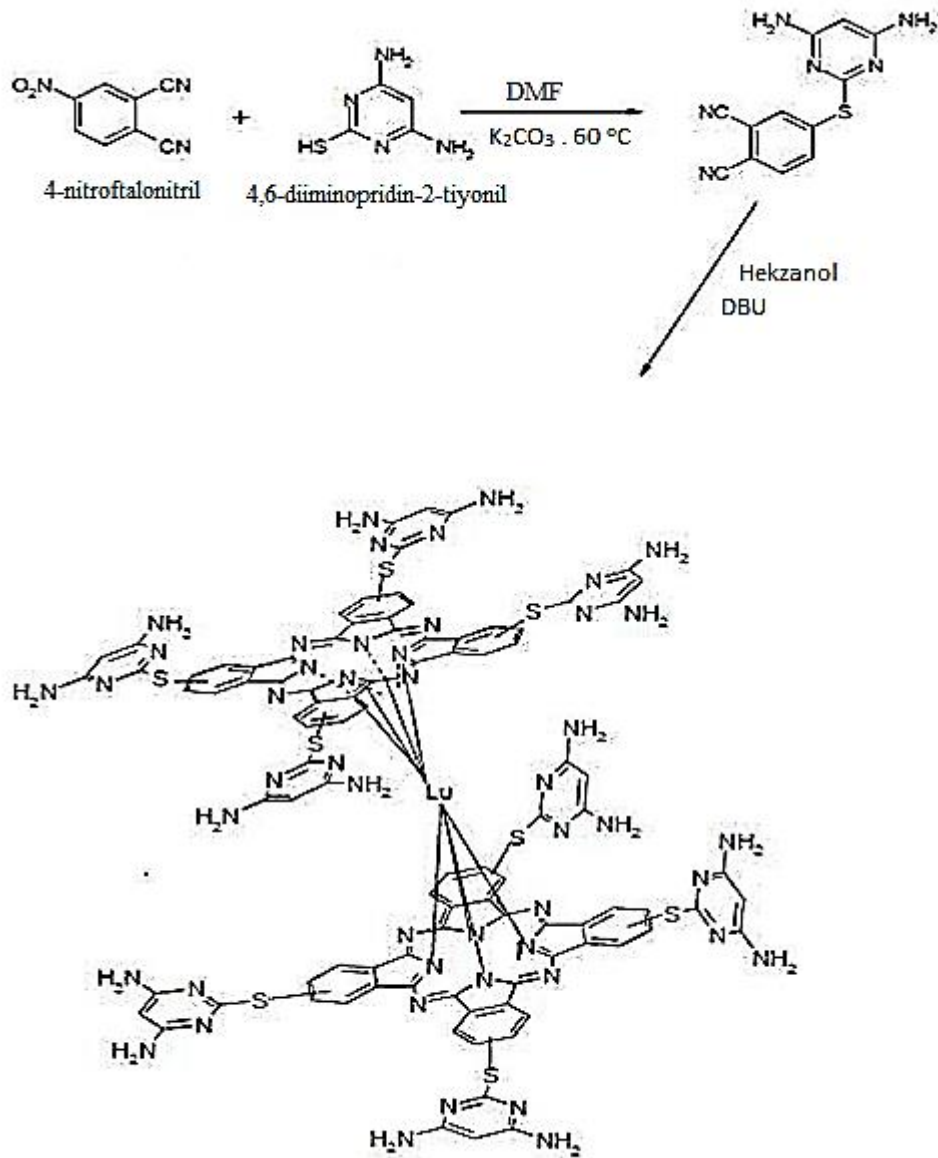
2.5.5. Sandviç ftalosiyanın sentezi (MPC₂)

Bu yapılar çift katlı kompleksler şeklinde nadir bulunmaktadır. Potansiyel uygulamaları iyono-elektronik, elektronik ve opto-elektronik cihazlarda çalışılmıştır [51]. Lantanit metalinin yönlendirilmesi 4-ftalonitril başlangıç maddesinin ile yapılır ve tepkime ligantın geri soğutucu altında lantanit tuzu ile 1-kloronaftalen gibi kaynama noktası yüksek çözücülerde kaynatılması ile gerçekleştirilir. Farklı bir metotta ise amil alkol içinde serbest ftalosiyanınin potasyum amilat ile de protonlanmasıyla elde edilen di anyon lantanit tuzu ile Pc₂Ln kompleksi oluşturulur [47].



Şekil 2.22. Sandviç ftalosiyenin örneği.

Bu tür ftalosiyaninlerin metal iyonları ile konjuge π sistemleri arasında etkileşim bulunmaktadır ve bu sistemler kendi aralarında güçlü etkileşimlere, içsel gelişmiş iletkenliğe, renk ranjı ile gelişmiş elektromizime sebep olurlar [52].

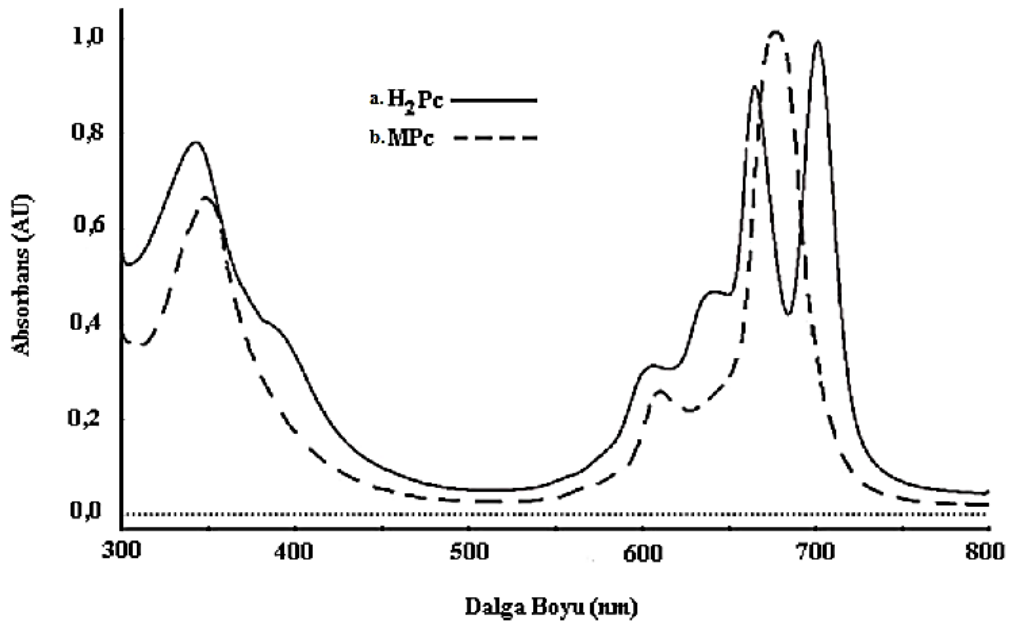


Şekil 2.23. Sandviç ftalosiyanın sentezi.

Reaksiyonda 4-nitroftalonitril, potasyum karbonat varlığında 60°C’de, DMF içerisinde 4,6-diiminopridin-2-tiyonil ile tepkimesi sonucunda sandviç Lu-ftalosiyanın elde edilmiştir [53]. Bu yapılar elektrokromik malzemeler olarak çalışılmış ve genel olarak kullanılan organik solventler ile çözünür durumda olmaları sublimasyon ve kromatografik saflaştırma ile istenen ürünle birlikte yan ürünlerde içerisinde bulundurabilmektedir [54].

2.6. Ftalosiyeninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri

Ultraviyole ve görünür bölgede π -elektronlarınca zengin ve keskin renkli ftalosiyenler karakteristik absorpsiyon pikleri verirler ve 0,0001-0,00001 M derişimde organik çözücülerde uygulanan UV-vis ölçüm hesapları şiddetli π - π^* geçişleri (Q bantları) 600-700 nm'de görülmektedir. Metalli ve metallsiz ftalosiyenleri ayırt etmede bu aralıkta karakteristik bölgede kabul edilir ve 600-700 nm arasında metallsiz ftalosiyenler eşit iki bant oluştururlar fakat polarite ve çözücünün derişimine göre spektrumlarında farklılıklar oluşmaktadır.



Şekil 2.24. a. Metalli ftalosiyenin UV-vis b. Metallsiz ftalosiyenin UV-vis.

Aynı bölgede metal bulunduran ftalosiyenin ve türevleri şiddetli tek bant oluştururlar ve π - π^* geçişleriyle polarite, çözücünün derişimi ve iyonik haldeki metale bağlı olarak değişim göstermektedirler. UV-vis spektrumunda metalli ftalosiyenler 610 nm civarında zayıf tek bant, 675 nm civarında şiddetli tek bant ve 640 nm civarında tek omuz meydana getirirler. Bu bantların nedeni ise monomerik ftalosiyeninden ileri gelmektedir.

Polar çözücü metanolde spektrum 675 nm'de Q bandında şiddetinin azaldığı, 630 nm'de yeni bir bandın oluştuğu görülmektedir. Ftalosiyanın iyonların kararlılığı, moleküler parçalanmaları kütle spektrumlarına bakılarak bilgi sahibi olunabilmektedir ve genel olarak $[M(Pc)]^{++}$ ve $[M(Pc)]^+$ iyonları şeklinde görülmektedirler. Zn^{2+} , Pt^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} olması durumunda molekülün parçalanması veya metalin ayrılması gerçekleşmemektedir buna karşı Mn^{2+} kullanıldığında parçalanma gözlenmektedir ayrıca $[M(Pc)]^{++}$, $[M(Pc)]^+$ iyonlarının kararlı olmadığı gözlemlenmiştir. Kütle spektrumunda üç değerli metal kompleksleri kararlı iyonlar oluşturur $[M=Al^{3+}$, $Mn^{3+}]$ gibi ve metalin farklılığına göre kararlılık değişmektedir.

2.7. Ftalosiyanın Manyetik Özellikler

Komşu radikal konumları olan polimer yapılar ve organometalik kompleksler incelendiğinde ftalosiyanın ferromanyetlere geliştirilmesi ilgi çekmiştir. Katı fazlı paramanyetik metali ftalosiyanın molekül içi etkileşimler oluşturduğu görülerek kritik sıcaklığın üstünde β -kristal şekli paramanyetik özellik gösteren bir ferromanyetik yük aktarım kompleksinin oluşturulduğu rapor edilmiştir.

Lee ve arkadaşları tarafından manyetik etkileşimler β -CuPc'nin kristallerinde incelenmiştir. Sandviç ftalosiyanın komplekslerinde kristallendirme çözücüsü olarak diklorometan kullanılarak elde edilen kristal şekiller ferromanyetik zincirler oluşturduğu belirlenmiştir. Manyetik özellik gösterenler ise sodyum metali kullanılarak indirgenmiş olan ftalosiyanindir. Demir, mangan ve kobalt ftalosiyanın azda olsa polarizlenmesi onların benzer özellik göstermesine ve farklı organik sistemlere göre kritik sıcaklıkları daha yüksek çıkmasına sebep olduğu görülmüştür. Çözünürlük, optik saydamlık, işlenebilirlik gibi özellikler haricinde farklı özelliğe sahip malzemelerle manyetiği birleştirilmiş mıknatıslar oluşturmak için çalışmalar devam etmektedir [55].

2.8. Ftalosiyenin Molekül Ağırlığı

Ftalosiyenin kristalinin hücre boyutlarını kullanarak maksimum molekül ağırlıklarını Linstead, Robertson ve Dent arkadaşlar hesaplamışlardır.

$$\text{Yoğunluk} \times \text{Hücre hacmi} / \text{Hücre başına düşen molekül sayısı} = \text{Molekül Ağırlığı}$$

Molekül ağırlığının gerçek değeri elementel analizle bileşikteki metal yüzdesinin belirlenmesi ve kristalin değeriyle kombine edilerek kesin olarak hesaplanabilir. Fakat molekül tayininde yöntemlerin kullanılabilirliğini zorlaştıran, imkansız kılan çözünürlüğün az olmasından kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin metal yüzdesi minimum molekül ağırlığı elementel analizle belirlenerek iki metotlarda bulunan molekül ağırlığı uyum içinde görülmektedir ve tespit edilen değerler gerçek molekül ağırlığını yansıtır ve gösterir.

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

Şekil 2.25. Süstitüe olmayan ftalosiyenin molekül ağırlıkları (g/mol).

Ebülyoskopik yöntem ve hassas platin rezistanslı termometre ile magnezyum Pc'nin molekül ağırlığını Lowe ve Linstead arkadaşlar kullanarak tayin etmişlerdir.

Çözücü olarak sülfürik asidin kullanıldığı ve aside dayanıklı olan ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları kriyoskopik yöntemle tayin edilmiştir. Birçok farklı ftalosiyaninin molekül ağırlığı tayininde günümüzde kullanılan kütle spektroskopisi yöntemi [53].

2.9. Ftalosiyaninlerin Floresans Özellikleri

Ftalosiyaninlerin foto fiziksel özelliklerini etkileyen porfirazin türevlerindeki merkeze bağlı metal iyonunun farklılığıdır. Diyamanyetik metal iyonu içerenler floresans özelliği gösterirler fakat paramanyetik metal iyonu içerenler ise bu özelliği göstermezler. Ayrıca diyamanyetik metal iyonu içerenler sistemler arası geçiş göstererek çok hızlı ışımaz deaktivasyon oluştururlar. Halkanın büyüklüğüne göre floresans özelliği değişmektedir. Süstitüe palladyum diyamanyetik metal iyonu içerenler ftalosiyaninlerde ise çok kısa floresans ömrü gözlemlenmiştir.

Farklı substitüentler içeren ftalosiyanin türevleri (ZnTSPc ve α -H₂Pc(OBu)₈) üzerlerinde yapılan çalışmalarda sadece uzun dalga boyunda Q bandı uyarıldığında floresans gözlenmediği, görünür bölgede B bandı uyarıldığında emisyon verdiği görülmüştür [53].

2.10. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyaninlerin süstitüe olmamış olanları ve bunların metalli türevleri saflaştırılırken derişik nitrik asit ya da derişik sülfürik asitte çözülüp süzülür veya süblimasyon işlemi yapılır daha sonra buzlu su ile etkileşerek çöktürülür ve saflaştırılır. Ftalosiyaninlere bu yöntemlerin uygulanabilirliği yüksek sıcaklıklara ısıtılarak kararlılık göstermelerine ve dayanıklı olmalarına bağlıdır. Aside karşı dayanıklılığı az olduğu için süstitüe ftalosiyaninler sülfürik asitle saflaştırma yöntemi yapılmamalı ve önerilmemektedir [56].

Süblimasyon yöntemi sübstitüe ftalosiyeninler için uygun bulunmamaktadır ve bunun nedeni olarak sübstitüe gruplar arası dipol girişimlerden dolayı açıklanmaktadır [57].

Saflaştırma yöntemleri;

- a. Buzlu ve ya soğuk suda tekrar çöktürmeden önce derişik H_2SO_4 'de çözüp süzmek,
- b. Seyreltik bazla çöktürme yapmadan önce konsantre hidroklorik asit ile amino sübstitüe ftalosiyeninleri suda çözünür hale getirerek organik kirlilikleri ekstrakte yapma,
- c. Çözücü uzaklaştırılmadan önce alümina üzerinden kolon kromatografisi uygulama,
- d. Çözücü uzaklaştırılmadan önce vakum ya da flaş yöntemleri kullanılıp silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapma,
- e. Çözünmeyen sübstitüe ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerle yıkamadan önce safsızlıkları uzaklaştırma,
- f. Jel-geçirgenlik yöntemi.
- g. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC),
- h. İnce tabaka kromatografisi (TLC),
- i. Süblimasyon yöntemi,

Saflaştırılmada kullanılan en iyi yöntem ekstraksiyon yöntemi iyi çözünen ftalosiyeninler için önerilmektedir [56].

2.11. Ftalosiyenin Uygulama Alanları

2.11.1. Reaksiyon katalizleme

Biyolojik olarak gerekli olan sitokrom P450 gibi porfirin içeren metalli enzimlerle özellikle aktif-redoks merkez iyonu ihtiva eden ftalosiyaninler çok sık karşılaştırılır. Homojen katalik işlemleri birçok reaksiyonu, metalli ftalosiyani, reaksiyona giren maddeleri katalizörün çözelti fazında olduğu işlemler olarak ifade edilebilir ve katalizör geri dönüşümü, geri kazanımı kolaylığı nedeniyle ftalosiyaninin katı fazında olduğu heterojen işlemlerden dolayı oldukça ilgi çekicidir.

Oksijen indirgenerek maliyet olarak uygun bulunan yakıt hücrelerinde oluşturulması üzerinde durulan heterojen katalitik sistemlerinden biri olarak bulunur. Yüksek fiyatı olan platinden yapılmış metal elektrotlar yerine yüksek oriyantasyonlu pirolitik olan grafit kullanarak MPc ile kaplayan Lever ve arkadaşları incelemelerde bulunmuşlardır. Birçok MPc H_2O_2 'e iki elektronun indirgenmesiyle katalizleyip oksijenin suya dört elektronu indirgenmesiyle katalizleyememesi üzerinde durmuş ve bir çalışmalarında bu durumun periferal şeklinde görülen bazı kobalt ve demir ftalosiyaninlerin süstitüentleri etkili olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Foto hissediciler olarak metalli ftalosiyaninler suyun hidrojene indirgenmesiyle faydalı bir yakıt olarak önerilmektedir.

Oksidasyon reaksiyonunu katalizleyen birçok ftalosiyanin bulunmaktadır ve metal bulunduran ftalosiyaninler ile kompleks oluşturulduğunda oksijenin reaktif oluşu artış göstermektedir. Kristal kobalt ve demir ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör şeklinde parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen, ham petrolün içinde bulunan kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar ve bu işlemi Merox işlemi olarak bilinir ve çözünmeyen bir polimere MPc bağlanarak silikajelden oluşan kolloid tanecikler Merox işlemi iyileştirilmesinde kullanılmaktadır.

Metalli ftalosiyeninler kendileri yükselgenemez ve zeolit içinde hapsedilmiş ftalosiyeninler kullanılarak yükseltgenme reaksiyonları gerçekleştirilir.

2.11.2. Analiz

Kanser yapıcı poliaromatik hidrokarbonlar reaktif boyama metoduyla endüstride uygulanan pamuk üzerine bağ yapmış boya ftalosiyeninlerinin bu tür yapıları adsorblama özelliğini üzerinde bulundurmaktadır ve kirli suları analiz yaparken bu özelliklerinden dolayı kullanılmaktadırlar.

2.11.3. Boyama

Ftalosiyenin üstün pigment özelliğinin farkına varılması Imperial Chemical Industries çalışanları tarafından dikkat çekmiştir. İlk olarak 1935 tarihinde Monastral Blue (Manastır Mavisi) olarak endüstriyel sektörde çoğaltılmıştır. CuPc pigmentlerinin küçük alfa-tipi taneciklerinin sülfürik asit ile yeniden çöktürülmesiyle parlaklığı artırılmış ve bu tanecikler kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyeninler kullanılarak daha mat ve büyük beta-tipi taneciklere dönüşmesi önlenmiştir.

Tekstilde kullanmak için kalıcı boyalar ve suda çözünür boyalar sülfolanmış ftalosiyeninler olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yeşil ve mavi boyar maddeler olarak tekstil haricinde metal yüzeylerin parlatılması, plastik ve mürekkeplerde kullanılmaktadır. Bugün ise endüstrinin taleplerini karşılamak için bir yılda tonlarca üretilmeye başlanmıştır.

2.11.4. Kromatografik ayırma

Aromatik bileşikler silikajelin ftalosiyanimlerle kaplanmasıyla meydana gelen sabit faz üzerinde kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler ve bu özelliğin sebebi ise ftalosiyanimlerin üzerinde aromatik bileşiklerin çok iyi bir şekilde adsorplanmasından ileri gelmektedir.

2.11.5. Nükleer kimya

Ftalosiyanimlerin nükleer kimyada radyasyona karşı kararlı olduklarından dolayı kullanım alanı oldukça geniştir. ^{64}Cu , ^{60}Co , ^{99}Mo gibi merkez atomundan zenginleşmiş radyo nükleoidler metalli ftalosiyanimlerin nötronlarla ışınlaması sonucunda meydana gelmişlerdir ve oluşan bu nükleoidler ftalosiyanimle şelatlanmadan karışımın suda çöktürme işleminden önce sülfirik asitle çözülüp filtrelenmesi sonucunda metalli ftalosiyaniminden ayrılır.

2.11.6. Fotodinamik terapi

Fotodinamik tedavide foto hissedici olarak kullanılan periferik sübtitüe ftalosiyanimler tümör iyileştirilmesinde ve kontrolünde kullanılan umut verici bir yöntemdir. Oksijenli ortamda tümörlü doku üzerine yerleştirilen foto hissedici madde lazer ışını demeti yardımıyla aktive edilen singlet oksijeni hastalıklı dokuyu yok eder. Singlet oksijeni daha kararlı ve yüksek enerjili bir yapıdır bunun nedeni ise temel halde bulunan oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşıırken uyarılmış oksijen farklı yönde spinleri olan elektronları taşımasından kaynaklanmaktadır.

Foto terapi gören hastaların kendini uzun süreli güneş ışınlarından korumaları gerekmektedir çünkü ftalosiyanın ve porfirin tarafından absorplanan ışınlar görünür dalga boyu aralığındadır ve foto hissedici madde vücuda yayılmaktadır ama bu yayılmayı önlemek için yeni maddeler sentezlenmiş ve izotiyosiyanat grupları bulunan maddeler kullanılmaya başlanmıştır. Bu maddeler uygun olarak seçilen kanserli hücredeki antikorun yapısındaki amin gruplarına bağlanıp vücuda ya da bölgeye yayılan tümör hücrelerinin yayılmadan toplanması sağlanmıştır. Toplanan tümör hücreleri üzerine uygulanan lazer ışını ile oluşan singlet oksijeni hastalıklı hücreleri yok ederek diğer hücrelerde de bir hasar oluşması engellenmiştir.

2.11.7. Elektrokromik görüntüleme

Çift yönlü işlemler için kullanılan bir terim olan elektrokromizm elektrik alan kullanılarak malzeme renginin değişmesinde kullanılır. Elektrokromik bileşikler ftalosiyanınların redoks özelliklerinden dolayı akıllı malzeme olarak görüntü panolarında kullanılmaktadır. En iyi bilinenleri lantanitlerin yani nadir toprak metallere oluşturduğu bisftalosiyanınlarıdır. Bu yapıların sentezlenmesinden direk olarak nötral özellikteki yeşil ve mavi renkte LnPc_2 , LnHPc_2 ürünler elde edilir. Mavi ürünlerdeki $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ iyonlar indirgenme ürünü olarak görülür. Yapısal, spektral, elektromik ve manyetik olarak birçok özelliği lantanit bisftalosiyanine dianyon şeklindeki yapısıyla kazandırmaktadır. Bu özelliklerin nedeni ise molekülün sandviç yapısı ile π elektronları arasındaki etkileşimlerden dolayı oluşmaktadır.

2.11.8. Optik veri depolama

CD' ler müzik ile bilgisayar endüstrilerinde ilerleme kaydedip bu alandaki araştırmalar sonucu diod lazerler kullanılıp ucuz ve yarı iletken özellikte olarak kullanılmak üzere IR absorban boyalar geliştirilmesine odaklanılmıştır.

Bu özellikleri taşıyan ftalosiyanın ve türevleri bir kez yazılarak birden fazla okunabilen disk olarak bilinen WORM malzemeleri ilgi odağı haline gelmiştir. Lazerle malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir ve ince bir film haline gelmiş olan

ftalosiyanin üzerinde oluşan deliğin optik özelliği kullanılarak verilerin yazma ve okuma işlemleri gerçekleştirilmektedir.

2.11.9. Kimyasal sensör yapımı

Metalli ve metalsiz ftalosiyanin türleri sensör cihazlarında tekli ya da çoklu kristallerin tabakaları halinde kullanıldıklarında organik çözücü buharlarını ve azot oksitleri (NO) gibi gazları tespit ederek hissederler.

2.11.10. Gelecekteki alanlar

Son zamanlarda redoks aktif bölümler ftalosiyanin halkasına bağlanarak çalışmalar yapılmaktadır ve bunların içinde ferrosan, tetratiyafulvalen, fenoller, sterik olarak engellenmiş olarak bulunmaktadır. Hedef olarak kovalent bağlı bir sistem sentezi bulunmakta olup yüksek iletkenlik, yük aktarımını molekül içerisinde sağlayan hem elektron çekici hemde verici özellikte olan yapı düşünülür. Ftalosiyanin türevleri tasarlaması molekül modelleme programları geliştirildikçe artacaktır ve tek kristal düzenli filmlerin yapılması devam edecektir ve bu yapıların foto iletkenlik, anizotropik iletkenli incelemelerine yararlı olacaktır. Kompozit malzemeler yapımı aşamasında özellik olarak moleküler yarı iletken ve ya anorganik özellikteki başarılı fotovoltaiik cihaz oluşturulmasında önem arz etmektedir ve çoklu tabaka şeklindeki değişken malzemeler ileriki yıllarda dikkat çekecektir. Kompozitler yarı iletken olan elektron çekici fullerenleri içermekte ve bu alanda araştırmalar devam etmektedir. Metal ya da yarı iletken maddelerin ftalosiyanin ile nanometre boyutlarında birleşmesi optoelektronik etkiler verir ve bu parçalar küçülmüştür. Gelecekte bilgisayarların parçaları ftalosiyanin malzemesi olarak üretilecektir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tetrahidrofuran (THF), kloroform (CHCl_3), asetonitril (CH_3CN), metilen klorür (CH_2Cl_2), potasyum karbonat, 3-nitroftalonitril, sodyum bikarbonat, sodyum sülfat, 4-triflorometiltiyo fenol, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , CoCl_2 , hekzanol, metanol, izopropil alkol, silika jel, DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0]undeka-7-ene), DMF (Dimetil formamid), DMSO.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Ultraviyole-visible spektroskopisi: UNICOM UV-2

MASS : MALDI SYNAPT G2-Si Mass Spektrometre

Infrared spektroskopisi : ANTI UNICOM-Mattson 1000

^{13}C -NMR : Bruker 300

^1H -NMR : Bruker 300

3.3. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.3.1. 3-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi) ftalonitril(1)

4-(triflorometiltiyo) fenol (1,23 g, 63.58 mmol) üzerine yaklaşık 2.50 g ince öğütülmüş susuz potasyum karbonat 10 ml DMF içerisinde çözüldü. Daha sonra bu çözeltiye (1 g, 5.78 mmol) 3-nitroftalonitril eklendi. Reaksiyon karışımı 3 gün boyunca N_2 atmosferi altında $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığına kadar soğutulup, 200 ml buzlu suya döküldü. Oluşan kremi çökelti süzülme ve suyla yıkandı. Ham ürün CHCl_3 içerisinde çözülüp, reaksiyona girmemiş

bileşikleri uzaklaştırmak için % 5 NaHCO₃ ile muamele edildi. Son olarak ürün CHCl₃/metanol (100:2) çözücüsü kullanılarak silika jel üzerinden kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (Şekil 3.1.).

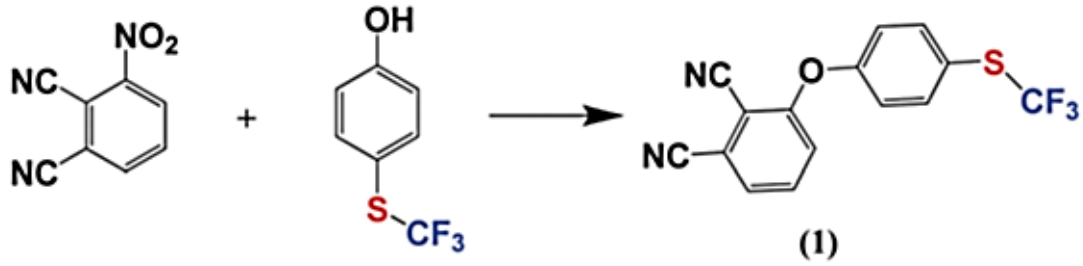
Verim = %85 (1.57g)

E.N = 124 °C

MA(C₁₅H₇F₃N₂OS) = 320 g/mol

| Elementel Analiz (%) | C | H | N |
|----------------------|-------|------|------|
| Teorik | 56.25 | 2.20 | 8.75 |
| DeneySEL | 56.08 | 2.17 | 8.67 |

Tablo 3.1. (1)'ye ait elemental analiz sonuçları.



Şekil 3.1. 3-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi) ftalonitril (1) sentezi.

3.3.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)çinko(II) ftalosiyanın (2)

3-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi) ftalonitril (1) (0.100 g, 0.312 mmol) ve 0.016 g, 0.090 mmol susuz Zn(CH₃COO)₂ içerisinde 0.05 ml DBU bulunan 2.00 ml hekzanolde çözüldü. N₂ atmosferi altında 8 saat süreyle şilifli kapalı cam bir tüp içerisinde 130 ° C' de karıştırıldı. Elde edilen yeşilimsi mavi ürün oda sıcaklığına soğutulup, ilk önce hekzan ile ardından MeOH, i-PrOH ve CH₃CN ile yıkandı.

Son olarak, elde edilen ürün, kolon kromatografisiyle CH₂Cl₂-THF (10:4) çözücüsü kullanılarak saflaştırıldı (Şekil 3.2.).

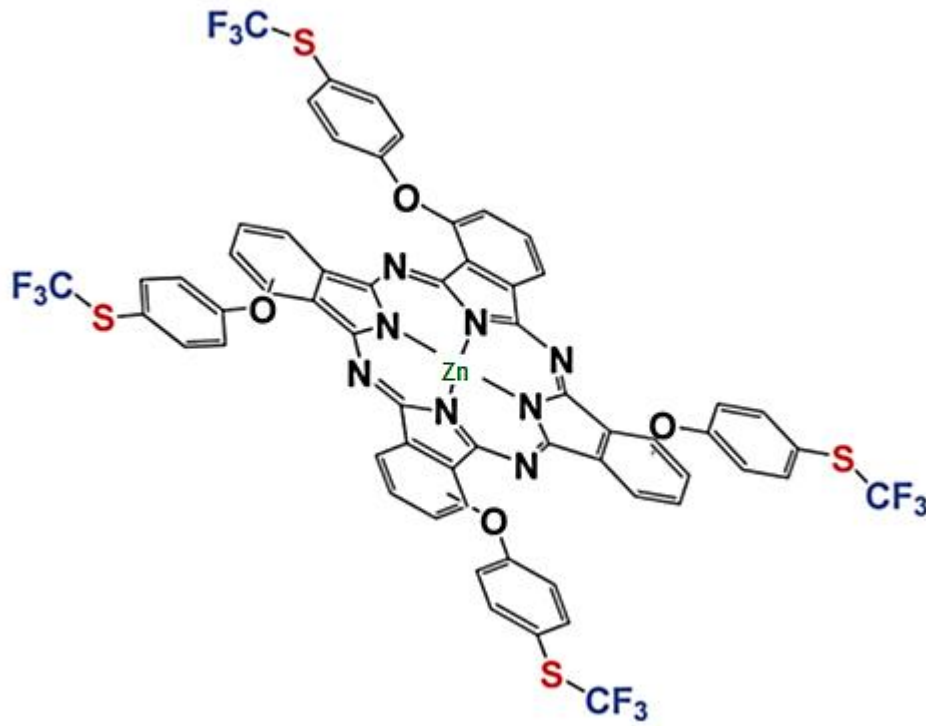
Verim = 30% (30 mg)

E.N > 200 °C

MA(C₆₀H₂₈F₁₂N₈O₄S₄Zn) : 1346.57 g.mol⁻¹

| Elementel Analiz (%) | C | H | N |
|----------------------|-------|------|------|
| Teorik | 53.52 | 2.10 | 8.32 |
| Deneyisel | 53.50 | 2.09 | 8.31 |

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



Şekil 3.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi) çinko(II) ftalosiyanın (2).

3.3.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)bakır(II) ftalosiyenin (3)

3-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi) ftalonitril (1) (0.100 g, 0.312 mmol) ve 0.012 g, 0.090 mmol susuz CuCl_2 içerisinde 0.05 ml DBU bulunan 2.00 ml hekzanolde çözüldü. N_2 atmosferi altında 8 saat süreyle şilifli kapalı cam bir tüp içerisinde 130°C 'de karıştırıldı. Elde edilen yeşilimsi mavi ürün oda sıcaklığına soğutulup, ilk önce hekzan ile ardından MeOH, i-PrOH ve CH_3CN ile yıkandı. Son olarak, elde edilen ürün, kolon kromatografisiyle CH_2Cl_2 -THF (10:4) çözücüsü kullanılarak saflaştırıldı (Şekil 3.3.).

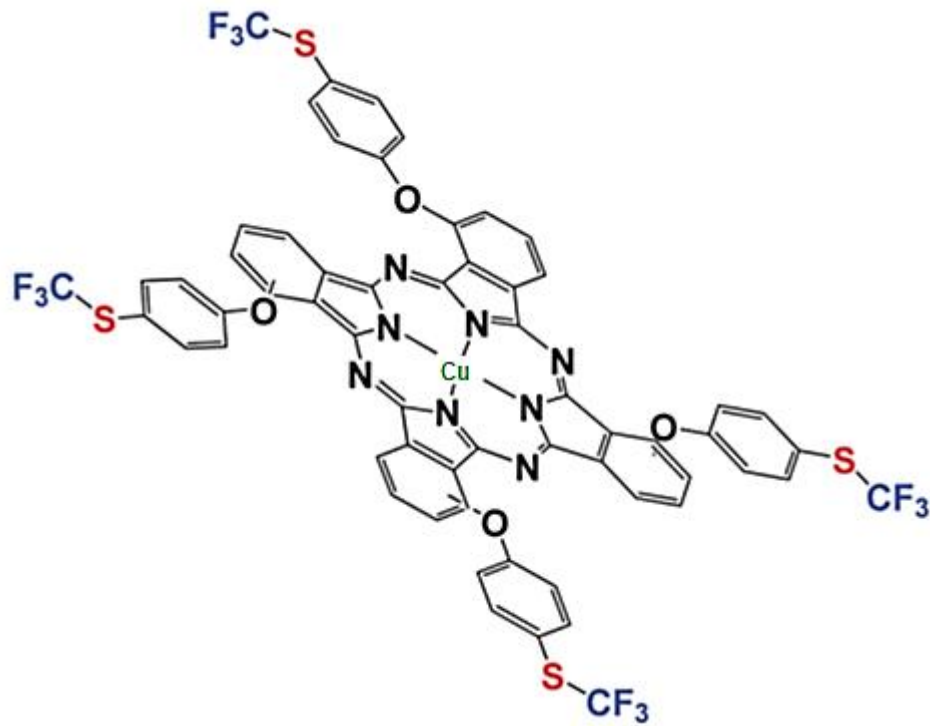
Verim = 20% (0.013 g)

E.N > 200°C

MA($\text{C}_{60}\text{H}_{28}\text{CuF}_{12}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4\text{O}_4$) : 1344 g.mol^{-1}

| Elementel Analiz (%) | C | H | N |
|----------------------|-------|------|------|
| Teorik | 53.59 | 2.10 | 8.33 |
| Deneysel | 53.28 | 2.08 | 8.25 |

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



Şekil 3.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi) bakır(II) ftalosiyanin (3).

3.3.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)kobalt(II) ftalosiyanin (4)

3-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi) ftalonitril (1) (0.100 g, 0.312 mmol) ve 0.011 g, 0.090 mmol susuz CoCl_2 içerisinde 0.05 ml DBU bulunan 2.00 ml hekzanolde çözüldü. N_2 atmosferi altında 8 saat süreyle şilifli kapalı cam bir tüp içerisinde 130°C 'de karıştırıldı. Elde edilen yeşilimsi mavi ürün oda sıcaklığına soğutulup, ilk önce hekzan ile ardından MeOH, i-PrOH ve CH_3CN ile yıkandı. Son olarak, elde edilen ürün, kolon kromatografisiyle CH_2Cl_2 -THF (10:4) çözücüsü kullanılarak saflaştırıldı (Şekil 3.4.).

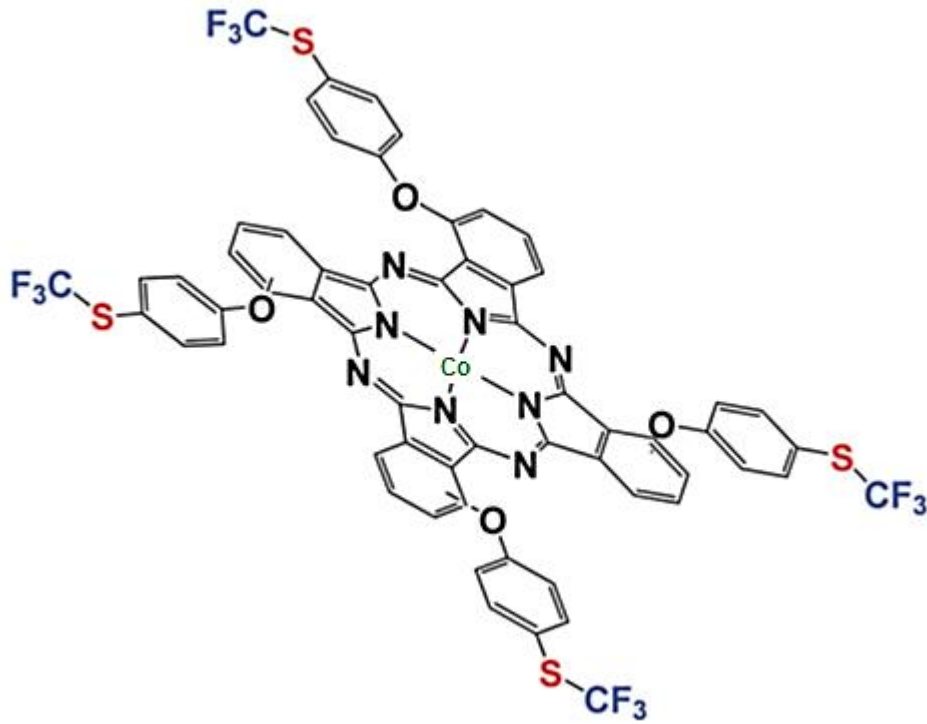
Verim : 28% (28 mg)

E.N > 200 °C

MA(C₆₀H₂₈CoF₁₂N₈O₄S₄) : 1340.09 g.mol⁻¹

| Elementel Analiz (%) | C | H | N |
|----------------------|-------|------|------|
| Teorik | 53.78 | 2.11 | 8.36 |
| Deneysel | 53.77 | 2.10 | 8.35 |

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



Şekil 3.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi) kobalt(II) ftalosiyanın (4)

BÖLÜM 4. SONUÇLAR

Ftalosiyanimler (Pc) birçok ilginç kimyasal ve fiziksel özelliğe sahip fonksiyonel bileşiklerdir. Bu benzersiz özellikler, bu malzemelerin yarı iletken malzemeler, floresans ve kimyasal sensörler, organik güneş pilleri, fotodinamik tedavi (PDT), DNA bölünmesi ve antikanser aktivitesi gibi birçok alanda kullanılmasını sağlar.

Özellikle bilim adamları son yıllarda bu maddelerin araştırılmasında antioksidan ve antibakteriyel faaliyetler olarak önemli ilerleme kaydetmiştir [58,59].

Hem sentetik hem de doğal antioksidanlar, insan vücudunda oluşan serbest radikalleri yok ederek sağlığın korunmasına yardımcı olur. Oksidatif hasara neden olan serbest radikallere reaktif oksijen türleri denir. Bu zararlı türler birçok hastalığa (kanser, vb.) neden olur. Hem iyi çözünürlük hem de toplanmamış ftalosiyanimler, iyi bir antioksidan ajan için iyi bir aday olabilir.

Yeni flor içeren bileşiklerin geliştirilmesi, tıpta antibiyotikler, anti-kanser ve antibakteriyel maddeler olarak ve birçok başka uygulamada önem kazanmaktadır. Flor yapısının varlığı, emilimini, fotostabilitesini, yüksek düzeyde singlet oksijen üretimi ve lipofilikliğini etkileyebilir. $-F$, $-CF_3$ ve $-SCF_3$ gibi elektron çeken süstitüentler biyolojik olarak aktif bileşikler olarak kullanılabilirliklerini kuvvetle artırır [60-61].

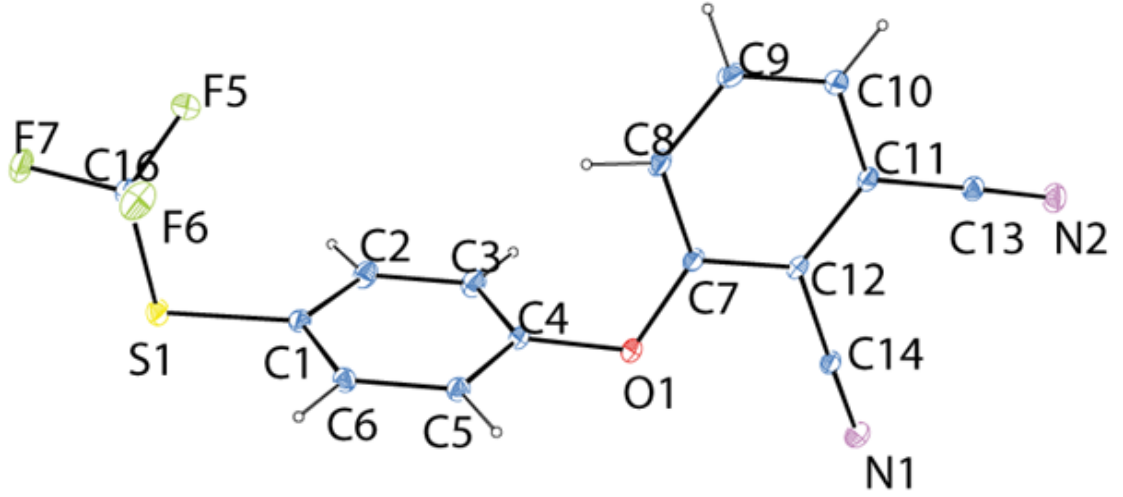
Bu çalışmada, non periferik pozisyonlarda 4-(triflorometiltilyo) fenoksi süstitüenti içeren yeni ftalosiyanimlerin (2), (3) ve (4) sentezini ve karakterizasyonunu yapıldı. Karakterize edilen maddelerin antioksidan aktiviteleri, üç farklı antioksidan analiz yöntemiyle Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü Biyokimya Anabilimdalı laboratuvarında Doç. Dr. Gülnur ARABACI ve ekibi tarafından yapıldı.

Sentezlenen ligand (**1**) ve metalli ftalosiyanimler (**2-4**) FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MALDI kütleli, element analiz ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri ile karakterize edildi. Elde edilen sonuçlar beklenen yapılarla oldukça uyumludur.

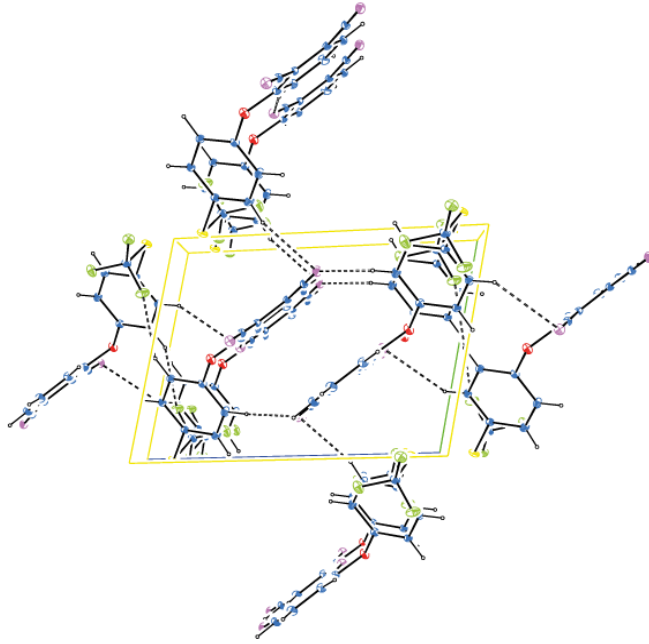
FT-IR spektrumunda, 4-(triflorometiltiyo) fenol maddesine ait 3218 cm^{-1} 'deki hidroksil grubuna ait titreşim band 3-(4-(triflorometiltiyo) fenoksi) ftalonitril (**1**) sentezlendikten sonra kayboldu. 3-(4-(triflorometiltiyo) fenoksi) ftalonitril (**1**)'in 2234 cm^{-1} 'deki keskin $\text{-C}\equiv\text{N}$ grubuna ait titreşim bandı metalli ftalosiyanimlerin (**2-4**) oluşumuyla birlikte kayboldu. Metalli ftalosiyanimlerin (**2-4**) FT-IR spektrumları küçük kaymalar haricinde benzer sonuçlar vermiştir. 3-(4-(triflorometiltiyo) fenoksi) ftalonitril (**1**)'in yapısındaki -C-F gerilme bandı 1481 cm^{-1} 'de çıkmıştır ve benzer şekilde sentezlenen metalli ftalosiyanimlerin (**2-4**) FT-IR spektrumlarında da ufak kaymalar haricinde benzer yerlerde gözlemlenmiştir.

3-(4-(triflorometiltiyo) fenoksi) ftalonitril (**1**) 'in $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları beklenen yapıyla çok uyumludur. SCF_3 grubunun karbon sinyalleri, $^{13}\text{C-NMR}$ 'de quartet olarak 136.2 , 132.2 , 128.1 ve 124.0 ppm'de gözlemlendi. $^1\text{H-NMR}$ Ek 1' da $^{13}\text{C-NMR}$ Ek 2 'de gösterilmiştir.

3-(4-(triflorometiltiyo) fenoksi) ftalonitril (**1**) 'in kristal dataları bir "Bruker APEX II Quazar threecircle diffractometer with monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$)" adlı cihaz kullanılarak toplandı. Analiz işlemi ($T = 296(2)\text{ K}$) oda sıcaklığında $0.084 \times 0.255 \times 0.32\text{ mm}$ boyutlardaki renksiz kristaller üzerinde gerçekleştirildi. Kristal sisteminin Triklirik şeklinde olduğu bulundu. Asimetrik birimin düzenlenme ve numaralandırma şekli % 5 olasılıkla ORTEP-3 grafikte verilmiştir (Şekil 4.1.). Kristal yapıda, olası van der waals bağları (4 \AA 'dan daha kısa mesafe) Şekil 4.2.'de verilmiştir. Mesafe uzaklıkları kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.

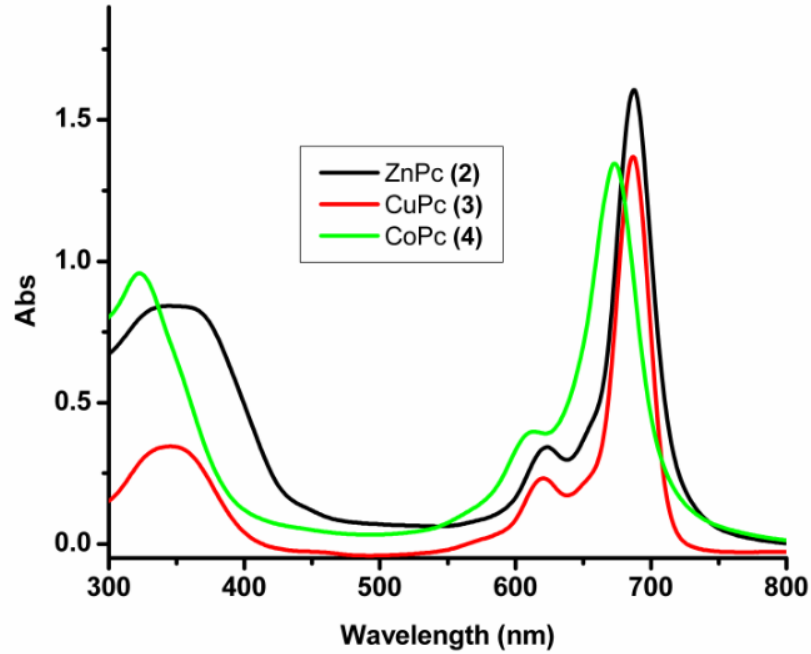


Şekil 4.1. Atomların% 5 olasılık ile düzenlenmesi ve numaralandırma şeması.



Şekil 4.2. Birim hücre (100) ve olası Van Der Waals bileşik için bağlar(1).

Metalli ftalosiyanimlerde, Q bantları 600 ve 700 nm arasında görünür bölgede, B(Soret) bantları 300 ile 350 nm arasında UV bölgesinde algılanır [65]. Metalli ftalosiyanimlerin (2-4) THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda Q bantları sırasıyla 688 nm (2), 686 nm (3) ve 673 nm (4) ve B (Soret) bantları ise 349 nm (2), 344 nm (3) ve 322 nm (4) gözlemlendi (Şekil 4.3.).



Şekil 4.3. Sentezlenen (2), (3) ve (4) ftalosiyanimlerinin UV-Vis spektrumu.

4.1. 3-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)ftalonitril (1)

FT-IR (cm^{-1}); 3078 (w, Ar-CH), 2233 ($\text{C}\equiv\text{N}$, st), 1610 ($\text{C}=\text{C}$), 1587 ($\text{C}=\text{N}$), 1464(st), 1268, 1116, 1076, 983, 815, 798.

^1H NMR (DMSO-d_6): δ , ppm 7.97-7.94 (dd, 1H, ortho to -CN), 7.92-7.85 (t, 1H, meta to -CN), 7.83-7.78 (dd, 2H, meta to -SCF₃), 7.51-7.47 (dd, 1H ortho to -OArSCF₃) and 7.38-7.32 (dd, 2H ortho to -SCF₃). ^{13}C -NMR (DMSO-d_6) δ : 158.8, 158.0, 139.4, 136.9, 132.2, 130.1, 124.5, 121.1, 119.8, 116.8, 116.2, 113.8, 107.3.

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

(1) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek 2 şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹³C-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek 3 şeklinde gösterilmiştir.

**4.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)çinko(II)
ftalosiyanın (2)**

FT-IR (cm⁻¹); 3077 (w, Ar-CH), 1611(C=C), 1579 (C=N), 1482(st), 1248, 1113, 1080, 978, 828, 765.

(2) Maddesine ait IR spektrumu Ek 4 şeklinde gösterilmiştir.

(2) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek 5 şeklinde gösterilmiştir.

**4.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)bakır(II)
ftalosiyanın (3)**

FT-IR (cm⁻¹); 3076 (w, Ar-CH), 1610(C=C), 1578 (C=N), 1481(st), 1245, 1108, 1078, 978, 827, 755.

(3) Maddesine ait IR spektrumu Ek 6 şeklinde gösterilmiştir.

(3) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek 7 şeklinde gösterilmiştir.

**4.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(4-(triflorometiltiyo)fenoksi)kobalt(II)
ftalosiyanın (4)**

FT-IR (cm⁻¹); 3075 (w, Ar-CH), 1612(C=C), 1580 (C=N), 1485(st), 1247, 1113, 1081, 979, 827, 746.

(4) Maddesine ait IR spektrumu Ek 8 şeklinde gösterilmiştir.

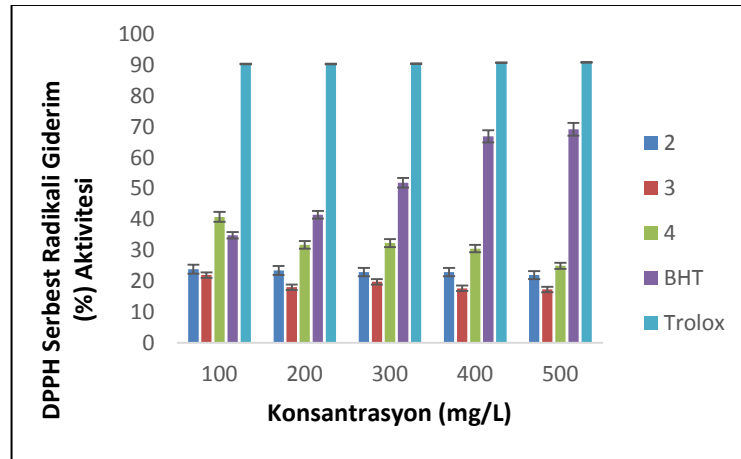
(4) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek 9 şeklinde gösterilmiştir.

4.5. Sentezlenen (2-4) Ftalosiyanın Antioksidan Aktiviteleri

Üç farklı antioksidan analiz yöntemiyle (DPPH serbest radikali giderim aktivitesi tayini, Demir (II) iyonlarını şelatlama aktivitesinin tayini ve İndirgeme kapasitesi tayini) Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü Biyokimya Anabilimdalı laboratuvarında Doç. Dr. Gülnur ARABACI ve ekibi tarafından yapılmıştır.

4.5.1. DPPH Serbest Radikali Giderim Aktivitesi Tayin Sonuçları

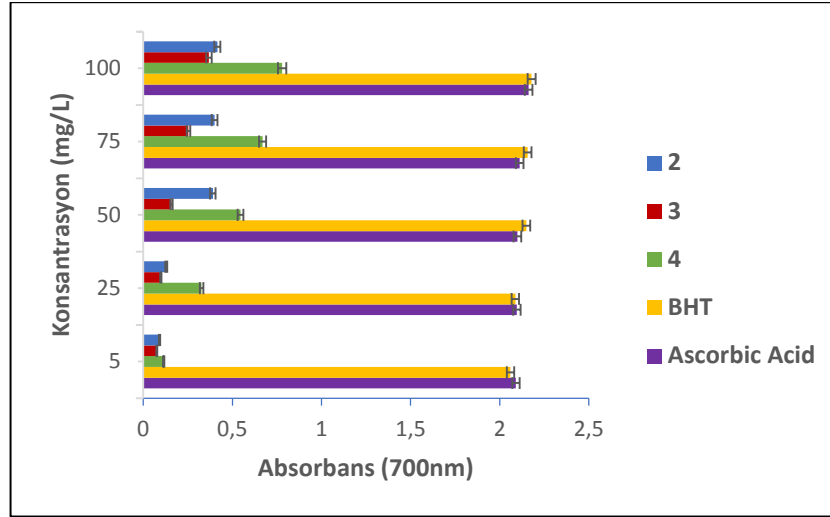
Sentezlenen üç ftalosiyanın (2-4) maddesinin DPPH serbest radikali giderim aktivitesi 100-200-300-400-500 µg/mL konsantrasyonlarında tayin edildi. DMF kullanılarak çözme işlemi yapıldı. Standart olarak kullanılan BHT ve Troloksa göre aktivite karşılaştırmaları yapıldı. Sonuçlar Şekil 4.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. (2-4) Ftalosiyanın DMF çözeltisindeki DPPH Serbest Radikali Giderim Aktivitesi Grafiği.

Analiz sonucunda en yüksek DPPH giderim aktivitesine sahip maddelerin sıralaması CoPc (4)> ZnPc (2)> CuPc (3) sıralaması şeklinde 500 mg/L konsantrasyonda bulunmuştur.

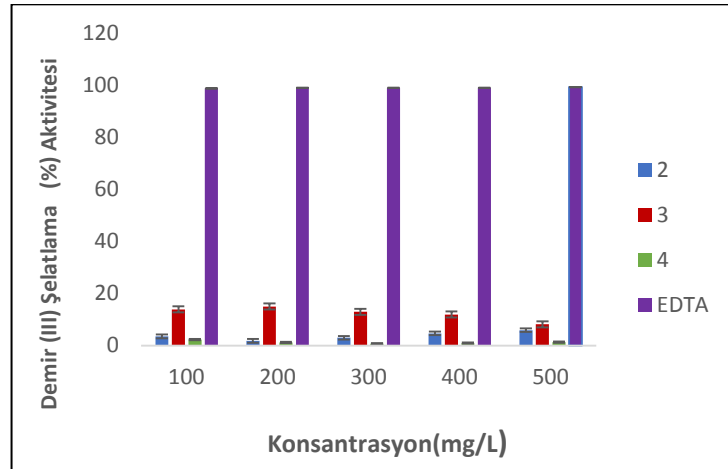
4.5.2. İndirgeme kapasitesi tayini sonuçları



Şekil 4.5. (2-4) Ftalosiyanınların DMF çözeltisindeki İndirgenme Kapasitesi Grafiği.

Şekil 4.5.'de görüldüğü üzere, Askorbik asit ve BHT pozitif kontrol olarak kullanıldı. (2-4) Ftalosiyanınların indirgeme gücü yetenekleri genel olarak CoPc (4)> ZnPc (2)> CuPc (3) sıralaması şeklinde 100 mg/L konsantrasyonda bulunmuştur.

4.5.3. Demir (II) iyonlarını şelatlama aktivitesinin tayini sonuçları



Şekil 4.6. (2-4) Ftalosiyanın DMF çözeltisindeki Demir (II) İyonlarını Şelatlama Aktivitesi Grafiği.

Şekil 4.6.'da görüldüğü üzere, (2-4) Ftalosiyanın Fe^{3+} 'ü indirgeme yetenekleri yönünden standartlarla (EDTA) karşılaştırıldığında çok yüksek aktiviteye sahip olmadıkları gözlemlendi. (2-4) Ftalosiyanın indirgeme gücü yetenekleri genel olarak CuPc (3) > ZnPc (2) > CoPc (4) şeklinde sıralanmaktadır.

4.6. Antibakteriyel Aktivite Tayini

Sentezlenen üç ftalosiyanın (2-4) maddesinin antibakteriyel aktiviteleri disk difüzyon yöntemi (Mueller-Hinton agar (MHA)) kullanılarak Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü Biyokimya Anabilimdalı laboratuvarında Doç. Dr. Gülnur ARABACI ve ekibi tarafından yapılmıştır.

Tez kapsamında agar disk difüzyon metodunda kullanılan kullanılan mikro organizmalar;

Escherichia coli (ATCC 25922)

Staphylococcus aureus (ATCC 25923)

Bacillus cereus (SBT8)

Bacillus subtilis (ATCC 6051)

Bacillus subtilis (ATCC 6633).

4.6.1. Antibakteriyel aktivite tayini sonuçları

ZnPc (2) yukarıda adı geçen bakterilere karşı en etkili antibakteriyel madde oldu (Tablo 4.1.). Özellikle, standart antibiyotik ve amfisiline kıyasla *Bacillus cereus* (SBT8) karşı oldukça iyi inhibitör etkisi gösterdi. Bu elde edilen pozitif sonuçlar test edilen bütün metalli ftalosiyanimlerin (2-4) iyi birer antibakteriyel ajan olarak ileride kullanılabileceğini gösterdi (EK:10-19).

| Bakteri | Metalli ftalosiyanimler ve standart antibiyotik* | | | |
|---|--|----------|----------|----|
| | ZnPc (2) | CuPc (3) | CoPc (4) | A |
| <i>Escherichia coli</i> (ATCC 25922) | 14 | 13 | 13 | 21 |
| <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 29213) | 13 | 8 | - | 25 |
| <i>Bacillus cereus</i> (SBT8) | 14 | 12 | 13 | 11 |
| <i>Bacillus subtilis</i> (ATCC 6051) | 17 | - | 12 | 36 |
| <i>Bacillus subtilis</i> (ATCC 6633) | 17 | - | 8 | 32 |

Tablo 4.1. Metalli ftalosiyanimlerin ve standart antibiyotiğin antibakteriyel aktivite sonuçları.

*İnhibisyon bölgesi çapı (mm). A = Amfisilin

KAYNAKLAR

- [1] Sithi Mgidlana, David O. Oluwole, Tebello Nyokong, Fabrication of efficient nonlinear optical absorber using Zn phthalocyanine-semiconductor quantum dots conjugates, *Polyhedron* 159, 102-115, 2019.
- [2] Armagan Günsel, Erkan Kırbaç, Burak Tüzün, Ali Erdoğmuş, Ahmet T. Bilgiçli, M. Nilüfer Yarasir, Selective chemosensor phthalocyanines for Pd²⁺ ions; synthesis, characterization, quantum chemical calculation, photochemical and photophysical properties, *Journal of Molecular Structure* 1180, 127-138, 2019.
- [3] Armagan Günsel, Emre Güzel, Ahmet T. Bilgiçli, Ilkay Şişman, M. Nilüfer Yarasir, Synthesis of non-peripheral thioanisole-substituted phthalocyanines: Photophysical, electrochemical, photovoltaic, and sensing properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 348, 57-67, 2017.
- [4] Ali Erdoğmuş, Tebello Nyokong, Synthesis of zinc phthalocyanine derivatives with improved photophysicochemical properties in aqueous media, *Journal of Molecular Structure* 977, 26-38, 2010.
- [5] Volkan Çakır, Meltem Göksel, Mahmut Durmuş, Zekeriya Biyiklioglu, Synthesis and photophysicochemical properties of novel water soluble phthalocyanines, *Dyes and Pigments* 125, 414-425, 2016.
- [6] Arzu Özel, Burak Barut, Ümit Demirbaş, Zekeriya Biyiklioglu, Investigation of DNA binding, DNA photocleavage, topoisomerase I inhibition and antioxidant activities of water soluble titanium(IV) phthalocyanine compounds, *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology* 157, 32-38, 2016.
- [7] Ceylan Hepokur, Armağan Günsel, M. Nilüfer Yaraşır, Ahmet T. Bilgiçli, Burak Tüzün, Gamze Tüzün, İlhan Yaylım, Novel type ketone-substituted metallophthalocyanines: synthesis, spectral, structural, computational and anticancer studies, *RSC Adv.* 7, 56296, 2017.
- [8] Mehmet Salih Ağırtaş, Derya Güngördü Solğun, Sadin Özdemir, Mehmet Sait İzgi, Synthesis of Tetra 3,4-dimethoxyphenethoxy Peripheral Substituted Metallophthalocyanines and Investigation of Some Properties, *ChemistrySelect* 3, 3523 – 3528, 2018.

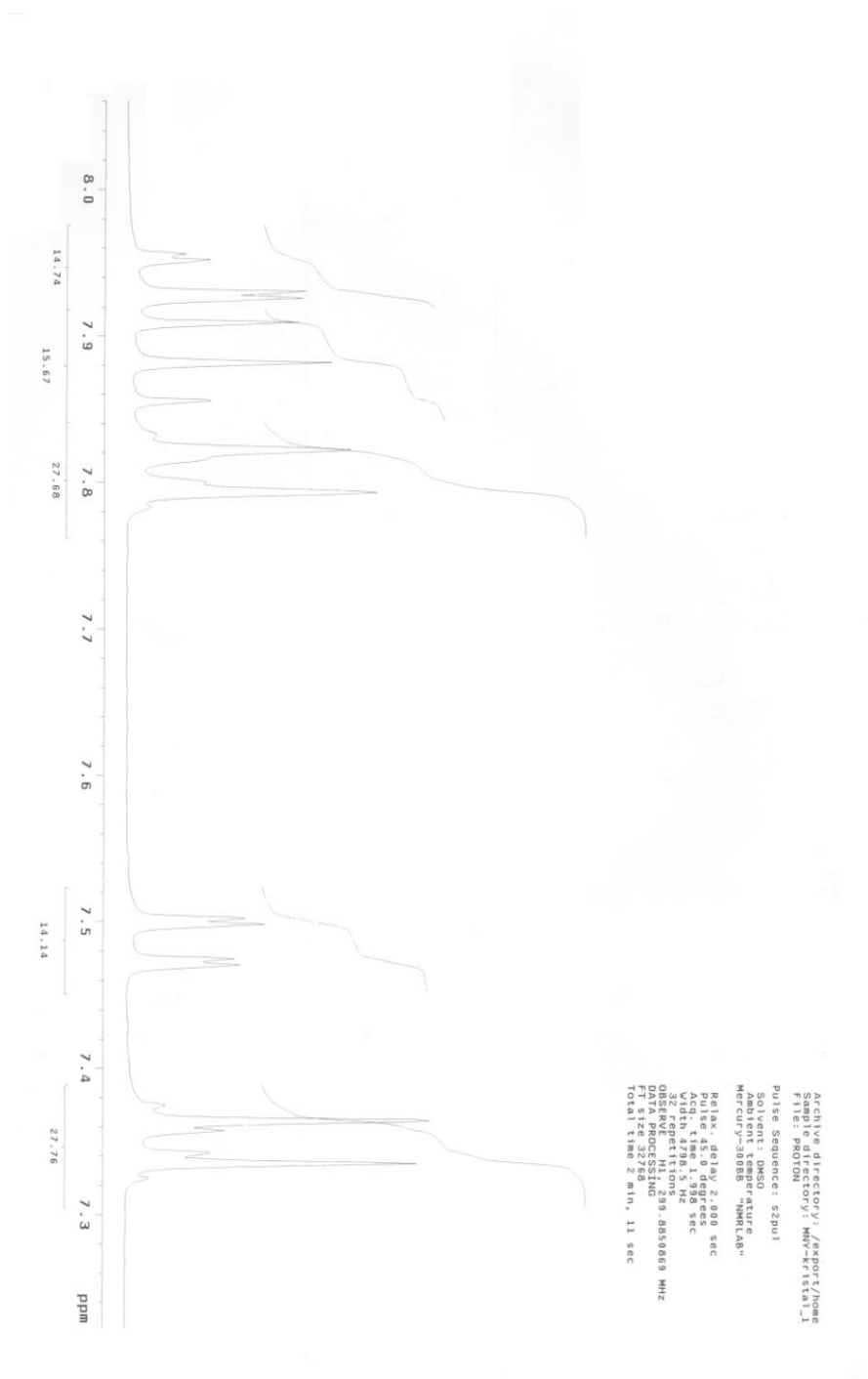
- [9] Melike Aydın, Esmâ Hande Alici, Ahmet T. Bilgiçli, M. Nilüfer Yarasir, Gulnur Arabaci, Synthesis, characterization, aggregation, fluorescence and antioxidant properties of bearing (4-(methylthio)phenylthio) tetra substituted phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta* 464, 1-10, 2017.
- [10] Esmâ Hande Alici, Armağan Günsel, Mustafa Akin, Ahmet T Bilgiçli, Gulnur Arabaci, M Nilüfer Yarasir, Synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial properties of non-peripherally and peripherally tetra-substituted phthalocyanines, 1-13, 2018.
- [11] Nahid Mehraban, Phillip R. Musich and Harold S. Freeman, Synthesis and Encapsulation of a New Zinc Phthalocyanine Photosensitizer into Polymeric Nanoparticles to Enhance Cell Uptake and Phototoxicity, *Appl. Sci.* 9, 401; doi:10.3390/app9030401. 2019.
- [12] M.A. Ebrahimzadeh, M.S. Nabavi, F.S. Nabavi, S. Eslami, Antioxidant and free radical scavenging activities of Culinary-Medicinal mushrooms, golden chanterelle *Cantharellus cibarius* and Angel's Wings *Pleurotus porrigens*, *Int. J. Med. Mushrooms* 265–272, 2010.
- [13] Nurdan Yıldırım, Ahmet T. Bilgiçli, Esmâ Hande Alici, Gulnur Arabacı, M. Nilüfer Yarasir, Formation, characterization, aggregation, fluorescence and antioxidant properties of novel tetrasubstituted metal-free and metallophthalocyanines bearing (4-(methylthio)phenoxy) moieties, *Inorganica Chimica Acta* 464, 1-10, 2017.
- [14] Braun, A., Tcherniac, J. Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phtalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 40:2709-2714, 1907.
- [15] De Diesbach, H., Von Der Weid, E. Quelques sels complex deso-dinitriles avec le cuivre la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, 10:886-887, 1927.
- [16] Gündüz, T. Koordinasyon kimyası, A.Ü.Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1994.
- [17] Smith, P. A. S. *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*, W.A.Benjamin, Vol. II, Second. Ed, New York, 1966.
- [18] Dandridge, A. G., Drescher, H.A.E., Thomas, J. British Patent, No:322 dated 16.09.1929. Dyes., 1929.
- [19] Ziolo, R. F., Günther, W. H. H., Troup, J. M. Planar,pleated and saddle-shaped structures of the phthalocyanines dianion in two novel multidentate oxygen-donor complexes of dipotassium phthalocyanine, *J.Am.Chem.Soc.*, 103-15:4629-4630, 1981.

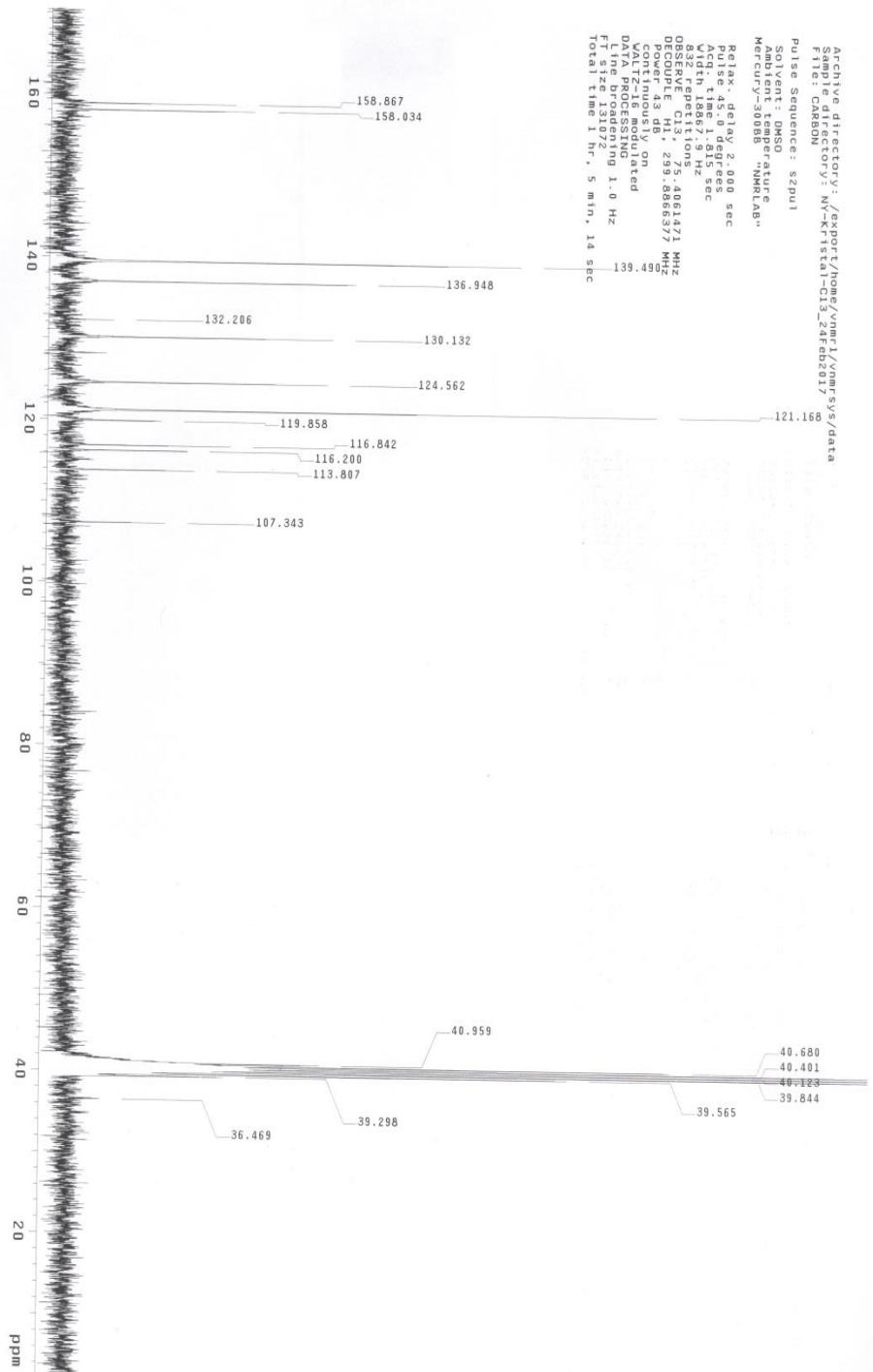
- [20] Ziolo, R. F., Extine, M. New alkali metal phthalocynine (Pc) complexes. Structure of the quasi-multimacrocycle $K_2Pc(DMF)_4$ and the KPcK template, *Inorg.Chem.*, 20-8:2709-2711, 1981.
- [21] Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroğlu Ö. *Journal of The American Chemical Society, Chemical Communications*, 127:932, 1986.
- [22] Wöhrle, D., Meyer, G., Wahi, B. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics*, 181:2127, 1985.
- [23] Dulog, L., Gittinger, A. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics*, 194:394, 1993.
- [24] Stillman, M. J., Thomson, A., Assignment of charge-transfer bands in some metal phthalocyanine-evidence for S:1 state of Iron (II) phthalocyanine in solution, *J.Chem.Soc.-Faraday Trans.*, 70-5:790-804, 1974.
- [25] Mckeown, N. B. *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*. Cambridge University Press: Cambridge, 1998.
- [26] Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J., Schmid, S., Synthesis and characterization of substituted (1,2-Naphthalocyanine) iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J.Org.Chem.*, 56:3501-3509, 1991.
- [27] 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.
- [28] Kobayashi, N., Lever, A. B. P., Cation or solvent induced super molecular phthalocyanine formation: crown ethers substituted phthalocyanines. *J.Am. Chem. Soc.*, 109:7433-7441, 1987.
- [29] Turek, P.; Petit, P.; Simon, J.; Even, R.; Boudjema, B.; Gillaud, G.; Maitrot, M.: "A new series of molecular semiconductors - phthalocyanine radicals .2." *J.Am. Chem. Soc.*, 109,5119-5122, 1987.
- [30] 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 1H -NMR spectra, *J.Org. Chem.*, 61:3034-3040, 1996.
- [31] 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.
- [32] Matsumoto, S., Matsuhama, K., Mizuguchi, J. *Acta Crystallographica Section C Crystall Structure Communication β Metal-free phthalocyanine*. Vol.55, Part 1, 1999.

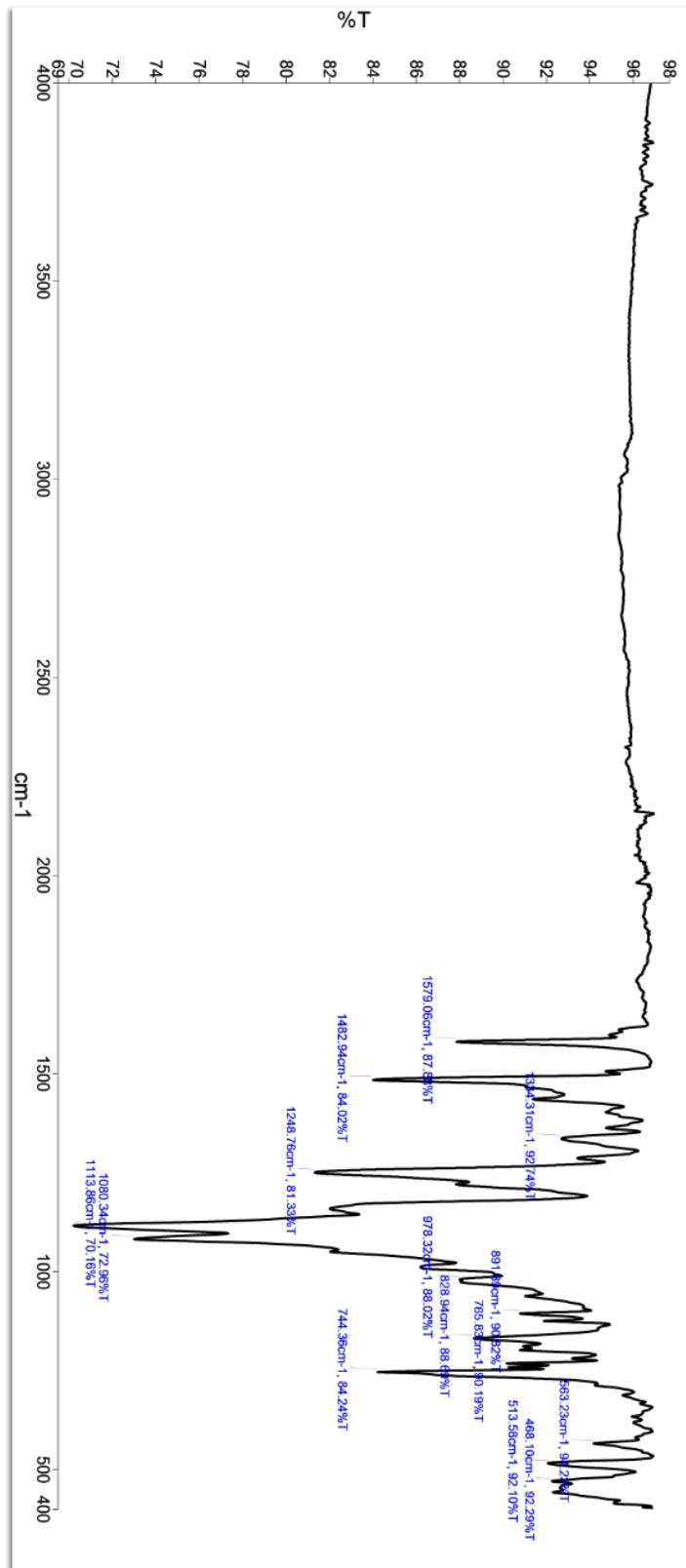
- [33] Quia, L., Zhaia, J., Shena, Y., Guob, L., Mab, G., Liub, Y., Mib, J., Qianb, S. Preparation of A Novel Class of Phthalocyanine Containing Cross-Linked Polymers and Their Thin Films., *Thin Solid Films*, 471,96-99, 2005.
- [34] Saranavan, S., Mathai, C. J., Anantharaman.M. R., Venkatachalm. S., Prabhakarn. P. V. J. Dielectric and conductivity studies on tetrameric cobalt phthalocyanines, *Appl Polym Sci*. 91, 2529, 2004.
- [35] Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, B., Synthesis of Structually Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 491-497, 2000.
- [36] Ali, H., Van Lier, J. E. Metal complexes as photo- and radio sensitizers. *Chem.Rev.*, 2379-2450,1999.
- [37] Zyskowski, C. D., Kennedy, V. O., Compuonds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine. *J. Pprphyrins Phthalocyanines*. 4:707-712, 2000.
- [38] Marks, T. J., 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, 1978.
- [39] Kennedy, B. J., Murray, K. S., Zwack, P. R., Homborg, H., Kalz, W. Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by mössbauer magnetic susceptibilitiyi and ESR measurements. *Inorg. Chem.*, 25:2539-2545, 1986.
- [40] Hanack, M., Lang, M. "Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds", *Adv. Mater.*, 6 1, 819, 1994.
- [41] 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.
- [42] Leznoff, C. C., Hall. T. W. *Terahedron Letters*.23:3023, 1982.
- [43] Leznoff, C. C., Lever, A. B. P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, 1989.
- [44] Robertson, J. M., *J. Chem. Soc.*, 615, 1935 .
- [45] Sharp, J. H., Lardon, M. J. *Phys. Chem.*,72: 3230, 1968.
- [46] Barret, P.A., Dent, C. E., Linstal, R. P. *Phthalocyanines Part VII., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of The Metallic Derivatives, J.Chem. Soc.* 1719-1736, 1936.

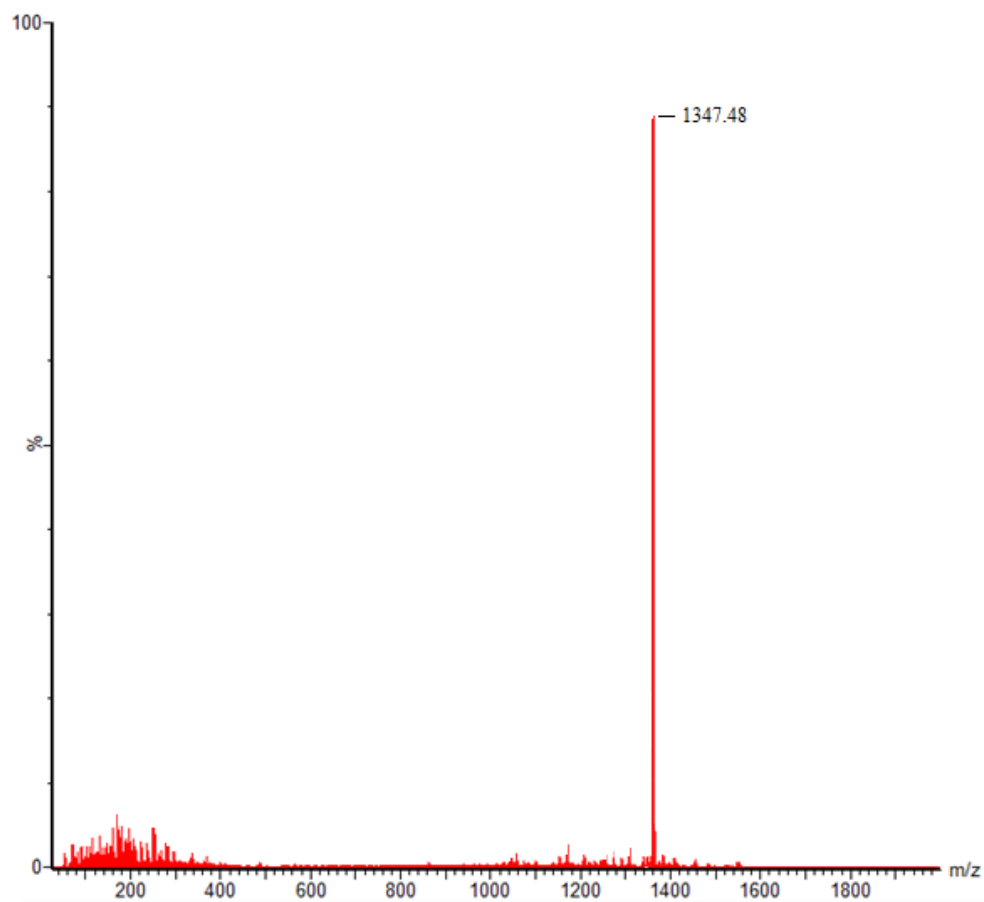
- [47] Gregory, P. High Tecnology Application of Organic Colorants, Part IV, pp.215-253, Plenum Press, New York, 1991.
- [48] Topal, T. Mikrodalga Enerjisi İle Yeni Ftalosiyanınların Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf 6, Gebze 2008.
- [49] Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderic, W.E., Hoffman, B. M., Ibers, J. A. Inorg. Chem. 32: 3546, 1993.
- [50] RSC Paperbacks Colour Chemistry CHRISTIE, R. M. Heriot-Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK., 2001.
- [51] Moustafa, T. E. Y. "Synthesis and Characterization of Some New Phthalocyanines for Potential Industrial Applications", Doktora Tezi, Eberhard Karls Universitat Tubingen, Germany, 1-10. 2004.
- [52] Jiang, J., Kasuga, K., Arnold, D. P., Nalwa, H. S. Supramolecular Photo-sensitive and Electro-active Materials, Academic Press, New York, p. 113 2001.
- [53] Günsel, A. Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyanınların Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf.29, 42, 43-44, Mayıs 2008.
- [54] Yağlıoğlu Gül, H., Arslan, M., Abdurrahmanoğlu, Ş., Ünver, H., Elmali, A., Bekaroğlu, Ö. "The nonlinear refraction and nonlinear absorption in 4-(4,6 diaminopyrimidin-2-ylthio) substituted double-decker Lu(III) phthalocyanine" Journal of Physics and Chemistry of Solids 69, 161–167, 2008.
- [55] Sheng, N., Pei-Hua, Zhu., Chang-Oin, Ma., Jian-zhuang, Jiang. "The synthesis, spectroscopy, electrochemistry and photophysical Properties of novel, sandwich europium(III) complexes with a porphyrin ligand bearing four pyrenyl groups in meso-positions" Dyes and Pigments 81, 91-96, 2009.
- [56] Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W., Nottle, R. M. J. "Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits", J. Am. Chem. Soc., 109: 4261-4265, 1987.
- [57] Altunbaş, A. K. Periferel Konumda Oksa-Aza Grubu Taşıyan Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karekterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf.28, Ocak 2012.
- [58] Mehmet Salih Ağırtaş, Derya Güngördü Solğun, Sadin Özdemir, Mehmet Sait İzgi, Synthesis of Tetra 3,4-dimethoxyphenethoxy Peripheral Substituted Metallophthalocyanines and Investigation of Some Properties, ChemistrySelect 3, 3523-3528, 2018.

- [59] Esmâ Hande Alici, Armağan Günsel, Mustafa Akin, Ahmet T Bilgiçli, Gulnur Arabaci, M Nilüfer Yarasir, Synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial properties of non-peripherally and peripherally tetra-substituted phthalocyanines 1-13, 2018.
- [60] C.Isanbor,D.O'Hagan,J.FluorineChem. 127, 303, 2006.
- [61] A. Ando, I. Kumadaki, J. Fluorine Chem. 100, 135, 1999.
- [62] Ahmet T. Bilgiçli, Yusuf Tekin, E. Hande Alici, M. Nilüfer Yaraşir, Gülnur Arabaci, Mehmet Kandaz, α - or β -Substituted functional phthalocyanines bearing thiophen-3-ylmethanol substituents: synthesis, characterization, aggregation behavior and antioxidant activity, Journal of Coordination Chemistry, 68-22, 4102-4116, 2015.

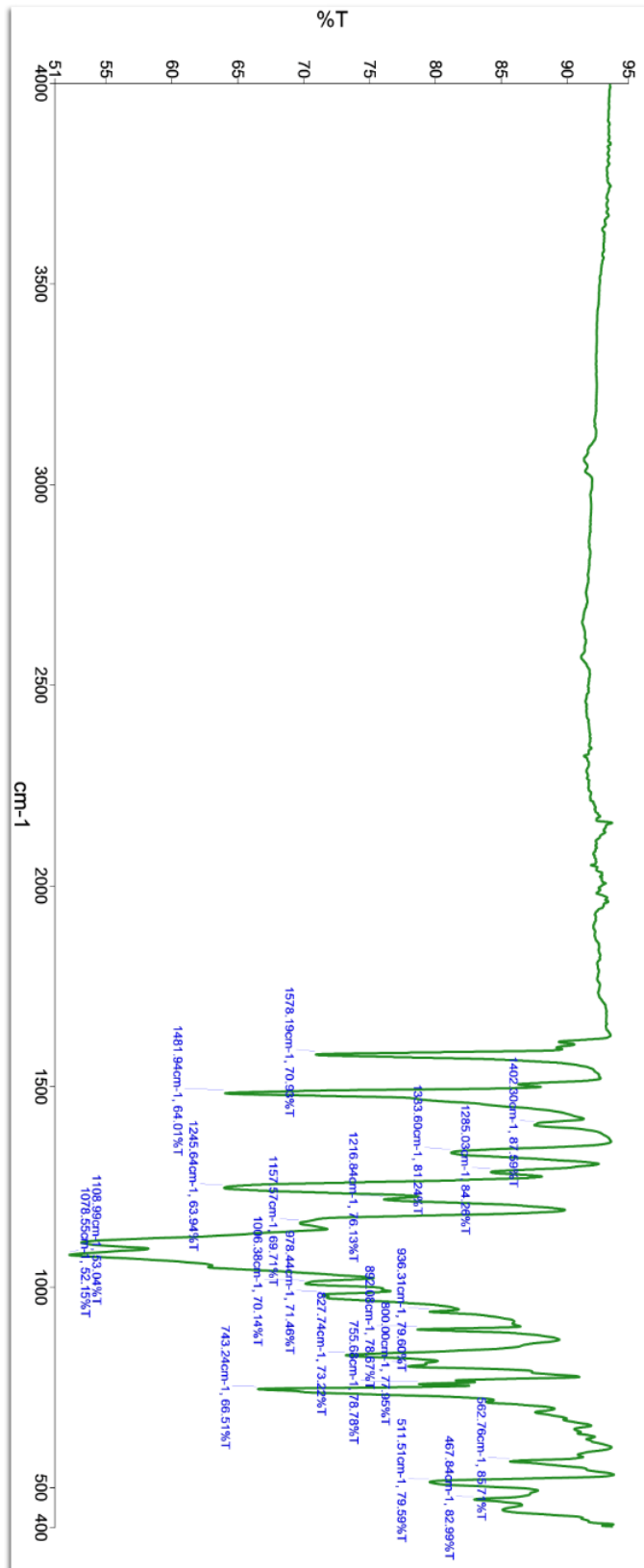
EK 2: (1) Maddesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

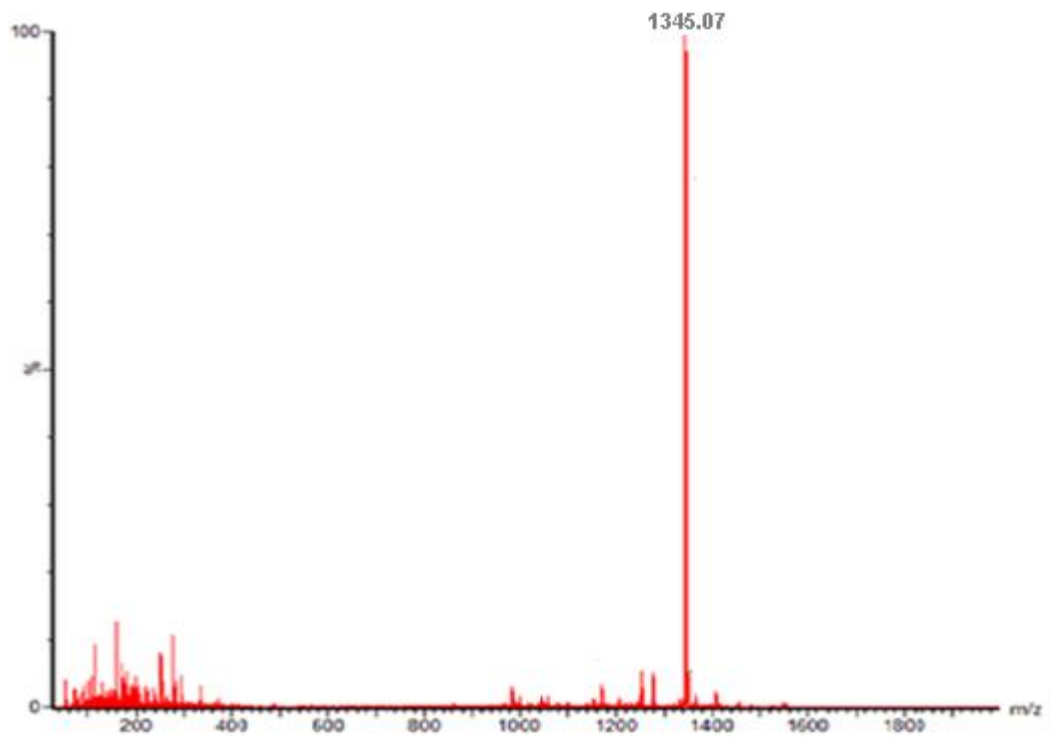
EK 3: (1) Maddesinin ^{13}C -NMR spektrumu

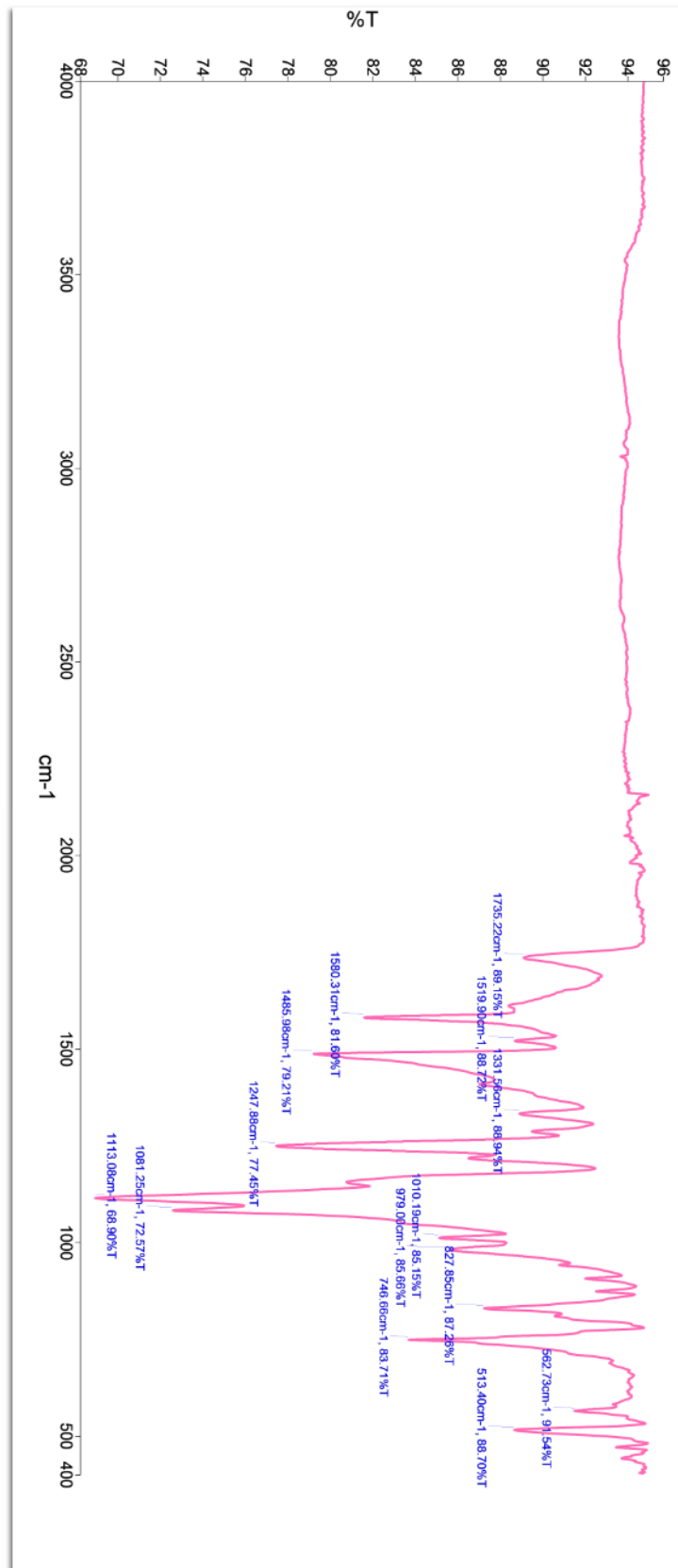
EK 4: (2) Maddesine ait IR spektrumu

EK 5: (2) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu

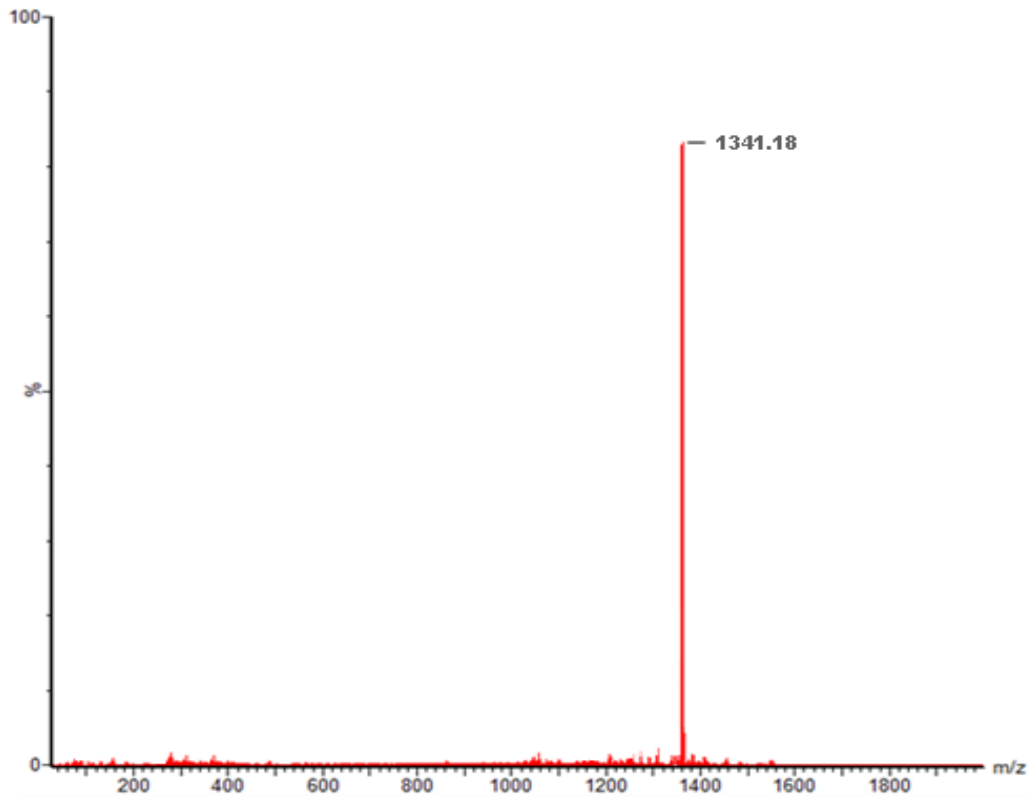
EK 6: (3) Maddesine ait IR spektrumu



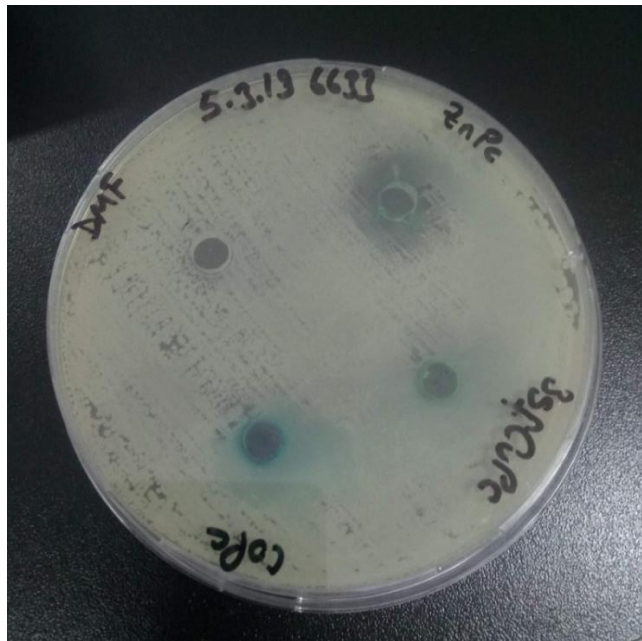
EK 7: (3) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu

EK 8: (4) Maddesine ait IR spektrumu

EK 9: (4) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu



EK 10: Metalli ftalosiyeninlerin ZnPc (2), CuPc (3) and CoPc (4) *Bacillus subtilis* (ATCC 6633) türüne karşı antibakteriyel etkisi.



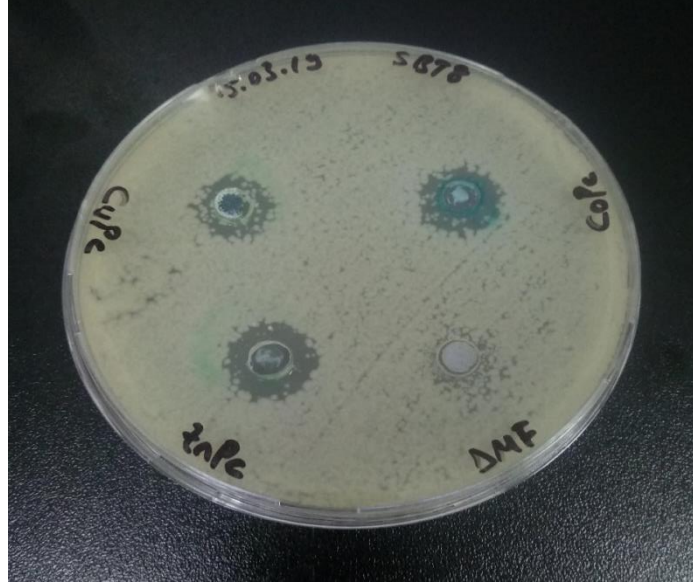
EK 11: Metalli ftalosiyeninlerin ZnPc (2), CuPc (3) and CoPc (4) *Bacillus subtilis* (ATCC 6051) türüne karşı antibakteriyel etkisi.



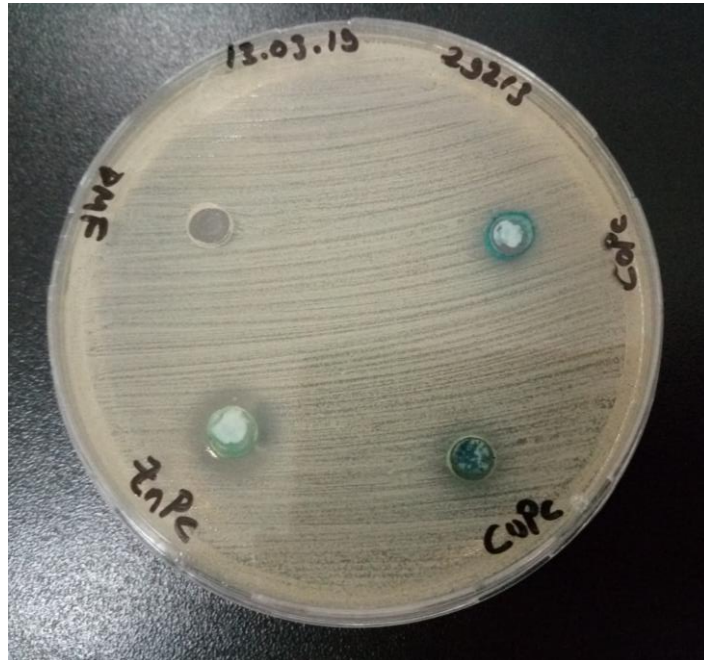
EK 12: Metalli ftalosiyeninlerin ZnPc (2), CuPc (3) and CoPc (4) *Escherichia coli* (ATCC 25922) türüne karşı antibakteriyel etkisi.



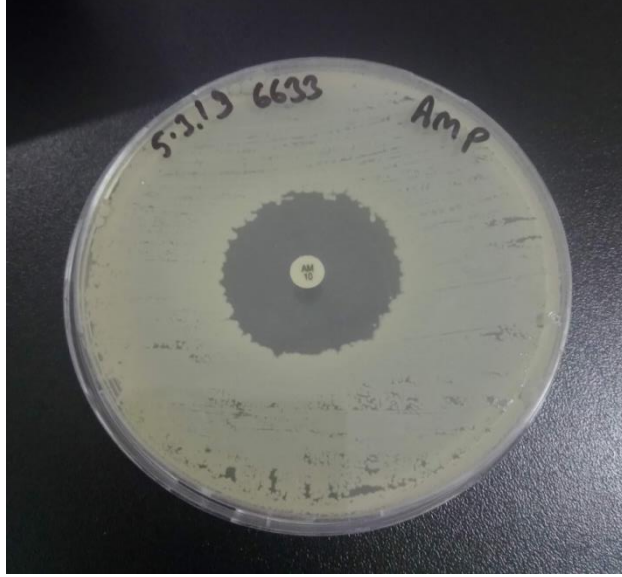
EK 13: Metalli ftalosiyeninlerin ZnPc (2), CuPc (3) and CoPc (4) *Bacillus cereus* (ATCC SBT8) türüne karşı antibakteriyel etkisi.



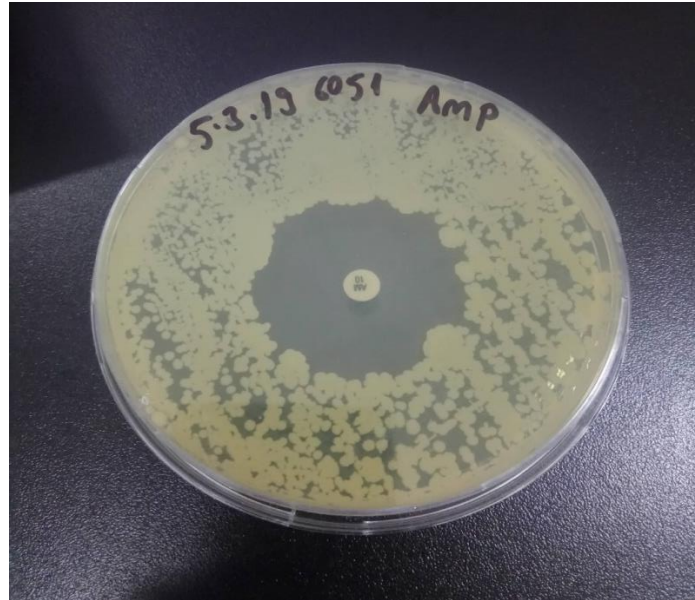
EK 14: Metalli ftalosiyeninlerin ZnPc (2), CuPc (3) and CoPc (4) *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213) türüne karşı antibakteriyel etkisi.



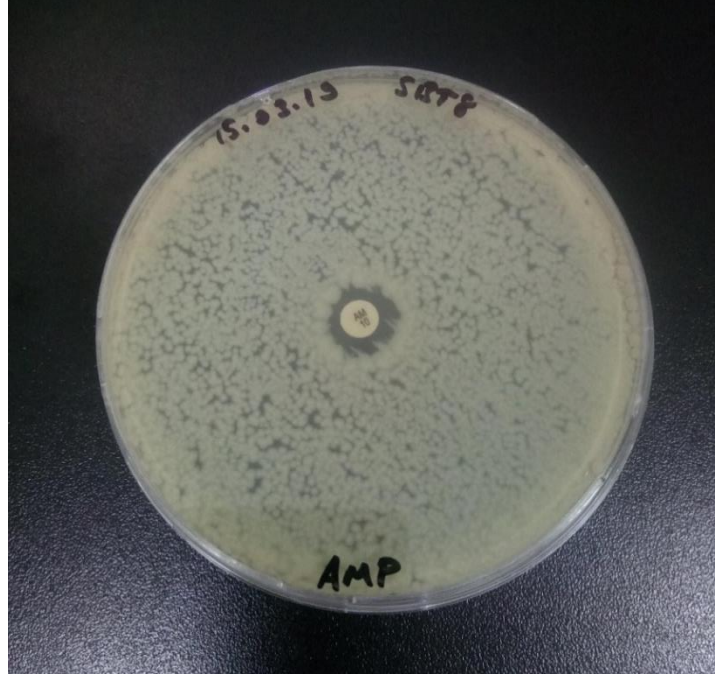
EK 15: Amfisilinin (AMP) standart *Bacillus subtilis* (ATCC 6633) türüne karşı antibakteriyel etkisi.



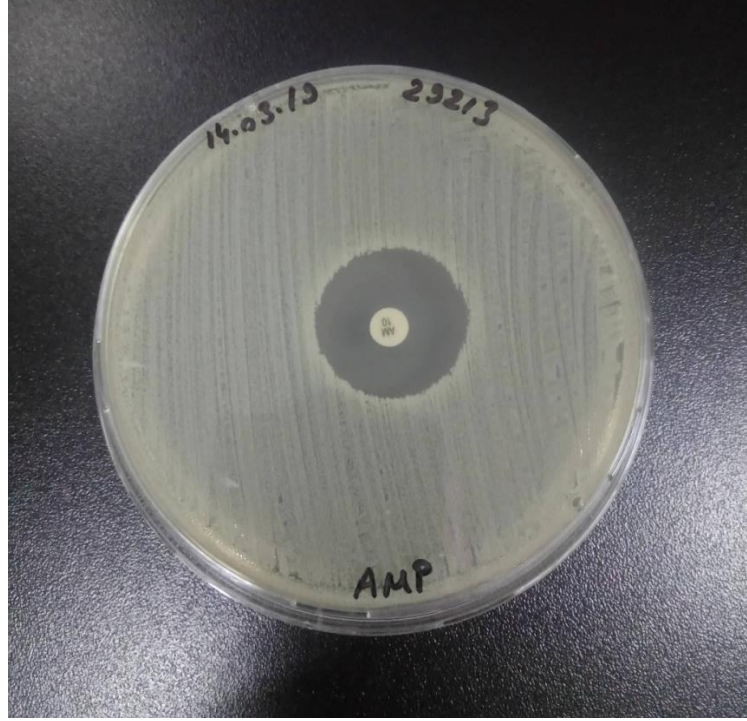
EK 16: Amfisilinin (AMP) standart *Bacillus subtilis* (ATCC 6051) türüne karşı antibakteriyel etkisi.



EK 17: Amfisilinin (AMP) standart *Bacillus cereus* (ATCC SBT8) türüne karşı antibakteriyel etkisi.



EK 18: Amfisilinin (AMP) standart *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213) türüne karşı antibakteriyel etkisi.



EK 19: Amfisilinin (AMP) standart *Escherichia coli* (ATCC 25922) türüne karşı antibakteriyel etkisi.



ÖZGEÇMİŞ

30.06.1989 yılında Sakarya'nın Akyazı ilçesinde doğdu. İlkokulu Akyazı J & J Konuralp İlköğretim Okulu ve Liseyi Akyazı Şehit Yüzbaşı Halil İbrahim Sert Lisesinde bitirdi. 2008 yılında Yozgat Bozok Üniversitesini Kimya Bölümüne girdi ve 2011 de tekrar sınava girip Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünü kazanarak 2014 yılında bu bölümü bitirdi. 2014 senesinde Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı ve öğretimine devam etmektedir.