

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TİP PERİFERAL VE NON-PERİFERAL O-
KÖPRÜLÜ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sevde BEYLİK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR

Ocak 2021

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TİP PERİFERAL VE NON-PERİFERAL O-
KÖPRÜLÜ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sevde BEYLİK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 14/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

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.

Sevde BEYLİK

14.01.2021

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimin boyunca her türlü konuda desteğini, bilgi ve tecrubesini esirgemeyen tez konunun seğilmesinde, planlanmasında ve geręekleřtirilmesinde her türlü desteği gösteren ve yardımcı olan Anorganik Kimyayı bana sevdiren, öğrencisi olduğum için kendimi çok şanslı hissettiğim değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR'a çok teşekkür ederim.

Tezimin tüm deneysel çalışmaları ile ilgili kısımda bilgi ve terübelerini benden esirgemeyen çalışmalarımın önemli kısımlarında bana her zaman yol gösteren büyük destek ve yardımlarını gördüğüm hocam Doç. Dr. Armaęan GÜNSEL 'e çok teşekkür ederim.

Her konuda yardımını esirgemeyerek yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübelerini bana aktararak yol gösteren sayın Doç.Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ'ye çok teşekkür ederim.

Labaratuvar çalışmalarım boyunca benden yardımlarını esirgemeyen her zaman yanımda olan ilgi ve desteklerini gördüğüm değerli arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatımda çok büyük emekleri olan, maddi manevi desteklerini esirgemeyerek bugünlere gelmemde çok büyük payı olan ve her zaman yanımda olan Canım Aileme sonsuz teőekkürler.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
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. Ftalosiyenin Tarihçesi ve Tanımı	3
2.2. Ftalosiyenin Yapısı.....	4
2.3. Ftalosiyenin Adlandırılması	6
2.4. Ftalosiyenin Özellikleri	7
2.4.1. Fiziksel özellikleri	7
2.4.2. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri	9
2.4.3. Ftalosiyenin spektral özellikleri	10
2.4.3.1. UV-Vis spekterumu	10
2.4.3.2. IR spektrumları.....	12
2.4.3.3. NMR spektroskopisi.....	13
2.4.4. Ftalosiyenin agregasyon (kümeleme) özellikleri	13
2.5. Ftalosiyenin Türleri	15
2.5.1. Metalli ftalosiyenler(MPc)	15
2.5.2. Metalsiz ftalosiyenler	16

2.5.3. Naftaftalosiyeninler	17
2.5.4. Polimerik ftalosiyeninler	17
2.5.5. Subftalosiyeninler	18
2.5.6. Süperftalosiyeninler	19
2.5.7. Çözünebilir ftalosiyeninler	20
2.6. Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri	21
2.6.1. Metalsiz ftalosiyenin sentezi	22
2.6.2. Metalli ftalosiyeninlerin sentezi	23
2.6.3. Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	24
2.6.4. Okta süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	25
2.6.5. Sandviç ftalosiyenin sentezi	26
2.7. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları	27
2.7.1. Boyama	28
2.7.2. Fotodinamik terapi	29
2.7.3. Analiz	30
2.7.4. Katalizör	30
2.7.5. Sensör yapımı	31
2.7.6. Optik veri depolama	31
2.7.7. Elektrokromik görüntüleme	31

BÖLÜM 3.

DENEYSEL KISIM	32
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	32
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	32
3.1.2. Kullanılan cihazlar	32
3.2. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	32
3.2.1. 3-(4-(metoksimetil) fenoksi) ftalonitril (1) ve 4-(4-(metoksimetil) fenoksi) ftalonitril (2) sentezi	32
3.2.1.1. 3-(4-(metoksimetil) fenoksi) ftalonitril (1) sentezi	33
3.3. Metalsiz Ftalosiyeninlerin Sentezi (3 ve 5)	35
3.3.1. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25) -tetrakis- (4-(metoksimetil) fenoksi metalsiz ftalosiyenin (3))	35

3.3.2. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24) -tetrakis- (4-(metoksimetil) fenoksi) fenoksi metallsiz ftalosiyenin (5).....	36
3.4. Çinko Ftalosiyeninlerin Genel Sentezi (4 Ve 6).....	36
3.4.1. 1(4), 8(11), 15(18), 22 (25) -tetrakis-(4-(metoksimetil) fenoksi çinko (II) ftalosiyenin (4)	37
3.4.2. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24) -tetrakis- (4- (metoksimetil) fenoksi) çinko (II) ftalosiyenin (6)	37
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR	41
4.1. 3-(4-(metoksi metil) fenoksi) ftalonitril (1).....	46
4.2. 4 -(4-(metoksimetil) fenoksi) ftalonitril (2).....	47
4.2.1. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(3-(4-(Metoksimetil)Fenoksi)-Metallsiz Ftalosiyenin (3)	48
4.2.2. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(3-(4-(Metoksimetil) Fenoksi)- Çinko Ftalosiyenin (4)	48
4.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(4-(Metoksimetil) Fenoksi Metallsiz Ftalosiyenin (5).....	48
4.2.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-(4-(Metoksimetil) Fenoksi Çinko Ftalosiyenin (6)	49
KAYNAKLAR	50
EKLER.....	55
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
Ac	: Antresen
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4,3,0] non -5-ene
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene
DMF	: Dimetil formamid
FT-IR	: Fourier transform infrared
FDT	: Fotodinamik Terapi
MPc	: Metalli ftalosiyanin
Nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
NP	: Non-periferal
NPc	: Naftaftalosiyanin
°C	: Santigrat derece
P	: Periferal
Pc	: Ftalosiyanin
PcH2	: Metalsiz ftalosiyanin
Phc.	: Fenantresen
SPc	: Süper ftalosiyanin
THF	: Tetra hidrofuran
UV-vis	: Ultraviloye görünür bölge
α	: Alfa,
β	: Beta

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi	3
Şekil 2.2. Şekil 2.2 a .)metil grubu b.)azo grubu.....	4
Şekil 2.3. Porfirin, tetrabenzoporfirin, tetraazaporfirin tetrabenzoporfirin ve ftalosiyanın	5
Şekil 2.4. Klorofil A ve vitamin B12'nin yapısı	5
Şekil 2.5. Ftalosiyanın adlandırılması.....	7
Şekil 2.6. Metalli (kırmızı) ve metalsiz (mavi) ftalosiyanın UV/vis spektrumu.....	11
Şekil 2.7. Metalli (a) ve metalsiz (b) ftalosiyanın bileşiklerinde elektronik geçişler	12
Şekil 2.8. Metalli ftalosiyanın bileşiklerinin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi a) ve b) α -formu c) ve d) β -formu	14
Şekil 2.9. Metalli ftalosiyanın (MPc)	15
Şekil 2.10. Metalsiz ftalosiyanın (H ₂ Pc)	16
Şekil 2.11. 1,2 - ve 2,3- naftaftalosiyanın gösterimi	17
Şekil 2.12. Bir subftalosiyanın örneğinin gösterimi.....	18
Şekil 2.13. Süperftalosiyanınlar	19
Şekil 2.14. Çözünebilir ftalosiyanınlar.....	20
Şekil 2.15. Ftalosiyanın sentezi için bazı başlangıç maddeleri	22
Şekil 2.16. Ftalosiyanın sentez yöntemleri.....	22
Şekil 2.17. H ₂ Pc' nin sentez şeması	23
Şekil 2.18. Metalli ftalosiyanınların sentez şeması	24
Şekil 2.19. Tetrasüstitüe ftalosiyanınların sentez şeması	25
Şekil 2.20. Oktasüstitüe ftalosiyanın sentezi	26
Şekil 2.21. Sandviç ftalosiyanın bileşiğinin gösterimi	27
Şekil 3.1. 3-(4-metoksimetil) fenoksi)ftalonitril (1) maddesinin sentezi	34

Şekil 3.2.	4 -(4-metoksimetil)fenoksi ftalonitril (2) maddesinin sentezi	35
Şekil 3.3.	Metalsiz –Metalli ftalosiyeninlerin sentezi	38
Şekil 3.4.	2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24) -Tetrakis- (4- (4-metoksimetil) - fenoksi) - metalsiz ftalosiyenin	39
Şekil 3.5.	2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24) -Tetrakis- (4- (4-metoksimetil) - fenoksi) - çinko ftalosiyenin.....	39
Şekil 3.6.	1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25) -Tetrakis- (3- (4-metoksimetil) fenoksi) -çinko ftalosiyenin.....	39
Şekil 3.7.	1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25) -Tetrakis- (3- (4-metoksimetil) fenoksi) metalsiz ftalosiyenin.....	40
Şekil 4.1.	Metalli metalsiz ftalosiyeninlerin genel gösterimi	42
Şekil 4.2.	A:(3),B:(4),C:(5),D:(6) Ftalosiyeninlerin Uv-visspektrumu.....	43
Şekil 4.3.	A:(1),(2) B: (3), (4), (5) ,(6) Ftalosiyeninlerin FT-IR Spektrumları..	43
Şekil 4.4.	Farklı konsantrasyonlarda DMF içinde A(3), B(5), C(4) ve D(6)' nın absorpsiyon spektrumu ve konsantrasyona karşı absorpsiyon grafiği .	45

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. (1)'e ait elementel analiz sonuçları	33
Tablo 3.2. (2)'ye ait elementel analiz sonuçları	34
Tablo 3.3. (3)'e ait elementel analiz sonuçları	36
Tablo 3.4. (5)'e ait elementel analiz sonuçları	36
Tablo 3.5. (4)'e ait elementel analiz sonuçları	37
Tablo 3.6. (6)'ya ait elementel analiz sonuçları	37

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyenin, çinko, metalsiz, sentez, karakterizasyon

Yüksek bir delokalize 18 π elektron sistemi içeren ftalosiyeninler, benzersiz elektronik, optik ve yapısal özellikleri nedeniyle birçok alanda kullanılmıştır. Bunlar Gaz sensör, güneş pili, sıvı kristal, yarı iletkenler, elektrokromizm, kanserin fotodinamik tedavisi (PDT) gibi çok farklı teknoloji ve tıbbi uygulama alanlarıdır.

Bu çalışmada, 4-hidroksi benzil metil eter fonksiyonel grubu ile substitüe edilmiş non periferel ve periferel tetra metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Ftalosiyeninler uygun metotlar ile saflaştırıldıktan sonra yapıları elementel analiz, UV-Vis, FT-IR ve MALDI-MS spektrumları ile aydınlatılmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TYPES OF PERIPHERAL AND NON-PERIPHERAL O-BRIDGED PHTHALOCYANINE COMPOUNDS

SUMMARY

Phthalocyanines containing a comprehensive delocalized 18 π electron system have been used for their unique electronic, optical and structural properties, It has been used in many different technologies and medical applications such as gas sensor, solar cell, liquid crystal, semiconductors, electrochromism, photodynamic therapy of cancer (PDT)

In this study, the synthesis and characterization of non-peripherally and peripherally tetrasubstituted metal-free and zinc(II) phthalocyanines functionalized with the phenolic compound “4-hydroxybenzyl methyl ether. After the phthalocyanines were purified by suitable methods, they were characterized by spectroscopic data such as UV–Vis, FT-IR ve MALDI-MS and elemental analysis.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Tetraazatrabenzoporfirinler olarak adlandırılan ftalosiyanimler son zamanlarda kimyanın teknolojik uygulama alanlarında çokça önemli bir yer edinmiştir [1].

İlk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından ftalosiyanimin molekülü ftalamit ve asetik asitten o-siyanobenzamidin sentezlenmesi esnasında çözünmeyen koyu renkte bir yan ürün şeklinde sentezlenmiştir. Ancak yapısı tam olarak belirlenememiştir [2].

Mavi yeşil renkte bulunan ftalosiyanimler, $18-\pi$ elektron sisteminde olan aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Işığa ve kimyasal maddelere dayanıklı olmaları önemli özellikleri arasındadır.

Ftalosiyanimlerin uygulama alanlarıyla yapılan çalışmalar elektrokromik display cihazlar, kimyasal sensörler, PDT ve diğer tıbbi uygulamalar, yazma disklerindeki depolama sistemlerindeki uygulamalar, optiksel bilgisayarlarda okuma, fotovoltik hücre elementleri, sıvı kristal renkte display uygulamaları moleküler metaller ile iletken özellikli polimerleri içerir. Düzlemsellik ve yüksek simetri özelliklerinden dolayı ftalosiyanimler önemli bir alan oluştururlar.

Ftalosiyanimin halkasına periferel süstitüentlerin bağlanması ile farklı uygulama alanları için gereken özelliklere sahip yeni malzeme üretimi sağlanmış olur. Farklı metal iyonlarını bağlayabilecek verici grupları bulunan makrohetero halkalı gruplar özellikle fayda sağlayıcı gruplardır. Makroazo halkaları ise geçiş metalleriyle karmaşık yapı meydana getirirler.

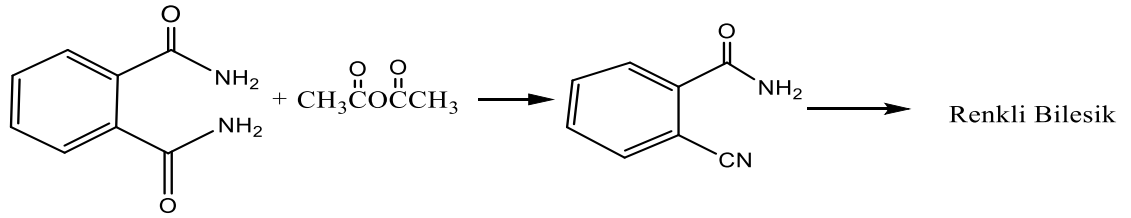
Süstitüe olmayan ftalosiyeninler organik çözücüler ve suda çözümediklerinden dolayı ftalosiyenin kimyası ile ilgili çalışmaların bir amacı da çözünebilir ürünler ortaya çıkarmaktır [3].

BÖLÜM 2.GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanınların Tarihçesi ve Tanımı

Ftalosiyanınlar koyu renkli tetrabenzoporfirin içeren bileşiklerdir ve ticari açıdan büyük önem taşırlar.

1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından yapay makro halkalı yapıda olan ftalosiyanın molekülü ftalamit ve asetik asitten o-siyanobenzamidin sentezlenmesi esnasında çözünmeyen koyu renkte yan ürün şeklinde elde edilmiş fakat yapısı net olarak aydınlatılamamıştır [2].



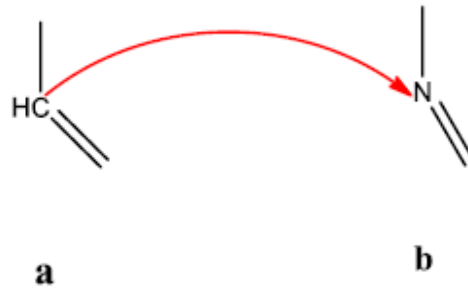
Şekil 2.1. Ftalosiyanınların ilk sentez yöntemi

Ftalosiyanınların esas hikâyesi İskoç boya şirketi olan Grangemounth fabrikasında 1928 yılında ftalimidin amonyaktan ve ftalik anhidritten sentezi sırasında içi camla kaplı olan reaksiyon kabının çatlaması ile reaksiyon kabını çevreleyen dış çelik kısmının açılması ve dışarıya sızan mavi yeşil renkte olan maddenin oluşması ve gözlemlenmesi sonucu başlamıştır. Oluşan bu maddeden bir kısım alınarak hakkında çalışmalar yapılması nedeniyle Prof. Reginol P. Linstead'a gönderilmiştir. İlerleyen yıllarda (1929-1933) Linstead ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar neticesinde Robertson'un X-ışını çalışmaları sonucunda ftalosiyanın yapısı aydınlatılmış ve 1934 yılında literatüre kazandırılmıştır. Ayrıca bu yıllarda bazı metalli ftalosiyanınların sentezlenmesi gerçekleşmiştir [4].

Ftalosiyenin kelimesi ilk kez Linstead tarafından ‘boya yağı’ anlamını içeren ‘nafta’ sözcüğünü simgeleyen ‘fta’kökü ile koyu mavi manasında kullanılan ‘siyanin’ sözcüklerinin bir araya getirilmesiyle oluşturulmuştur [5,6].

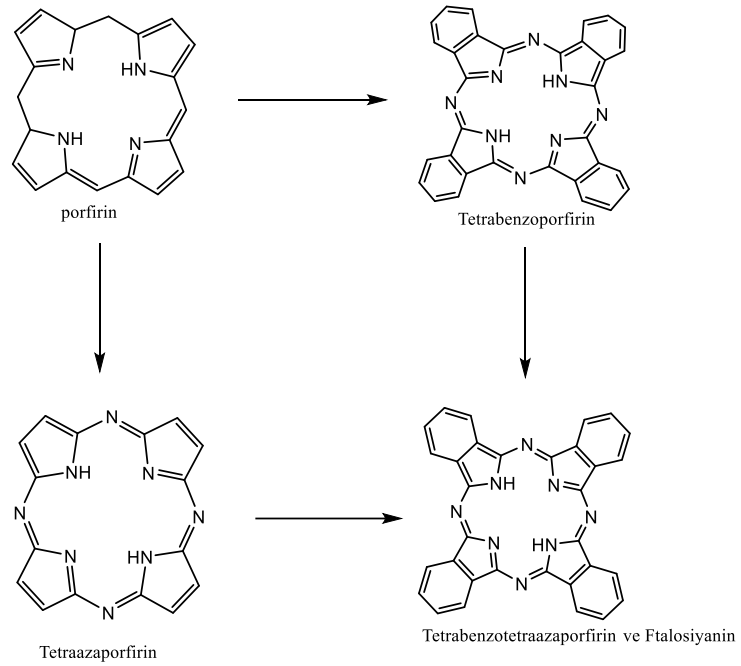
2.2. Ftalosiyenin Yapısı

18- π elektron düzenine sahip olan ftalosiyenler sekiz azot atomu ve sekiz karbon atomu içeren on altı üyeli düzlemsel bir makro halkadır. Azo köprüleriyle porfirindeki metal köprüleri yer değiştirir [7].



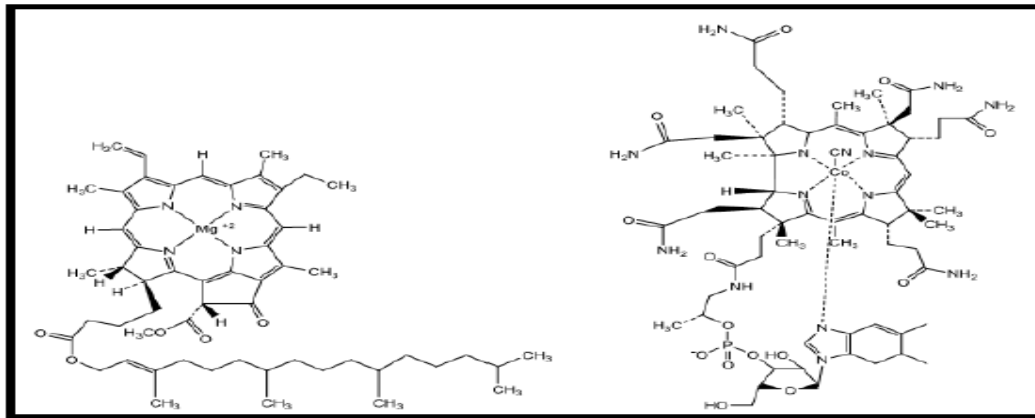
Şekil 2.2. a.) Metil grubu b.) Azo grubu

Doğal porfirinler ve ftalosiyenin bileşikler karşılaştırıldıklarında N-N bağ uzunluklarının porfirinlerin (402) pm ftalosiyenlerden (396) pm daha uzun oldukları gözlemlenmiştir.



Şekil 2.3. Porfirin, tetrabenzoporfirin, tetraazaporfirin tetrabenzoporfirin ve ftalosiyanın

Ftalosiyaninler klorofil A, hemogloblin, vitamin B₁₂ şeklinde doğal porfirinlere benzemesine rağmen doğada var olmayan tamamen sentetik ürünler olarak elde edilmiştir. Ftalosiyaninlerin porfirinlerden farkı dört benzo birimi içermeleri ve dört adet azot atomunu mezo pozisyonlarında bulundurmalarıdır.



Şekil 2.4. Klorofil A ve vitamin B12'nin yapısı

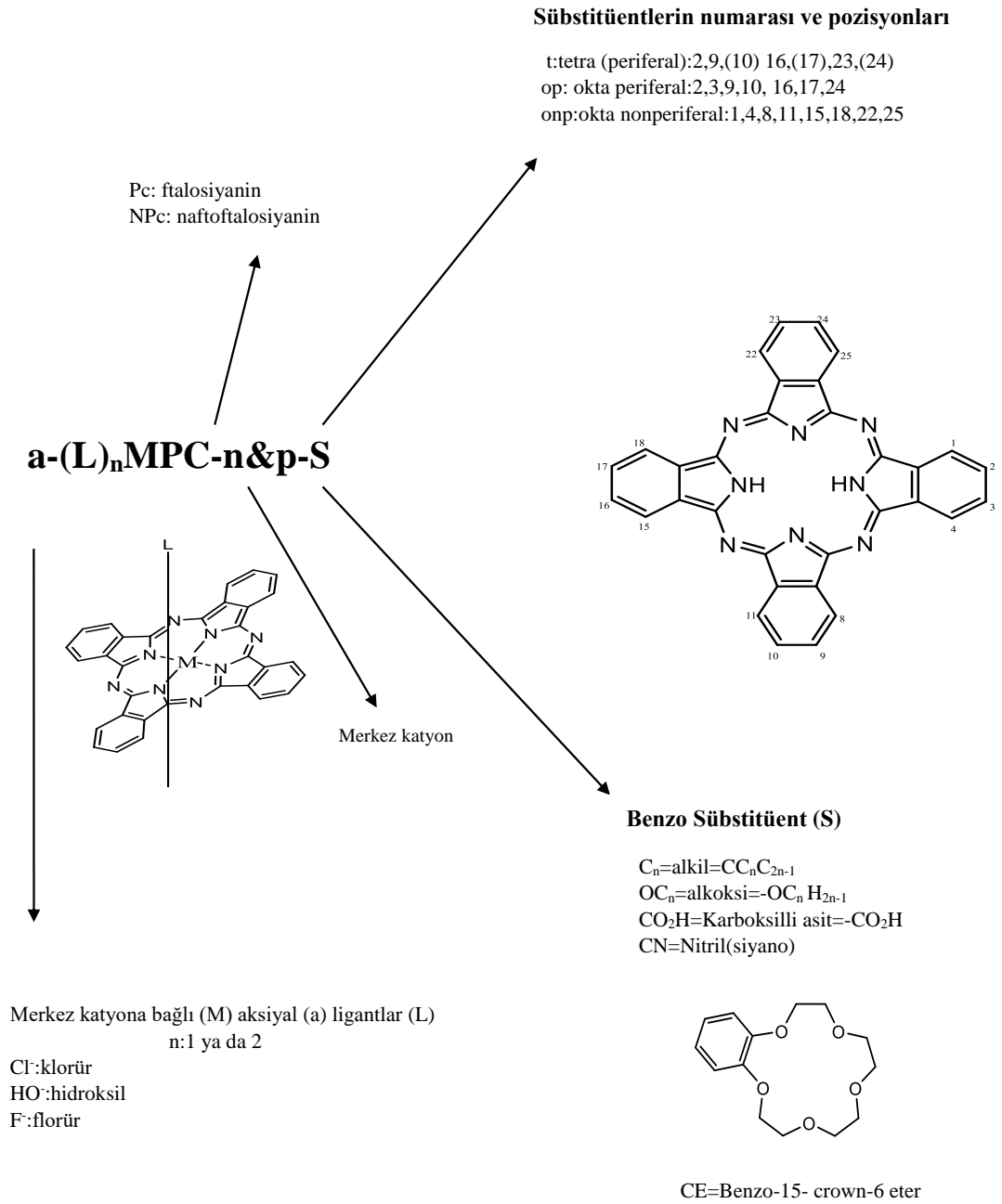
2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Ftalosiyaninler IUPAC'ın önerdiği bir sistem ile adlandırılmıştır. Ligantlar ftalosiyanin halkasına benzo gruplarına ait olan karbon atomlarından bağlanır. Sübstitüentlerin makrohalkaya bağlanmış olanları Pc kısaltmasından sonra yazılır. Periferal ve periferal olmayan sübstitüentlerin ikisinide bulunduran okta(o)-sübstitüe ftalosiyaninlerinden meydana gelen önemli özellikli maddeler vardır. Bunlar sırasıyla O_p ve O_{np} ile gösterilir.

Örneğin; Ni(Pc)-onp;-C₆ ;

1,4,8,11,15,18,22,25 –oktahekziltalosiyaninato Nikel-II'nin kısaltılmış gösterimidir. Yukarıdaki örnekte C₆ ise 6 karbondan oluşan sekiz periferal olmayan alkil sübstitüentini oluşturur (Örneğin; hekzil-C₆H₁₃).

Benzen ünitelerinde 16 adet uygun yer bulunur. Periferal olanlar; 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı, periferal olmayanlar 1,4,8,11,15,18,22,25 numaraları ile gösterilen karbon atomlarının bulunduğu yerlerdir. Dört izomer ile oluşan periferal olarak tetra sübstitüe olan Pc, t- kısaltması ile ifade edilir. Örneğin H₂Pc-t-tb, metalsiz tetra –tersiyer butil Pc'nin kısaltılmış halidir [8].



Şekil 2.5. Ftalosiyeninlerin adlandırılması

2.4. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

2.4.1. Fiziksel özellikleri

Ftalosiyeninlerin kendilerine has en önemli iki özellikleri sahip oldukları yüksek kararlılıkları ve renkleridir. Ftalosiyeninler kristal ve kimyasal yapılarından dolayı

maviden yeşile kadar olan renk çeşitliliğine sahiptirler. Örneğin Phtalocyanine Green G ticari isimli bakır ftalosiyanınin renginde ki süstitüe olan klor atomlarının sayısındaki artış ile maviden yeşile doğru olan geçişi ile gözlenmiştir.

Ftalosiyanınler birçok kristal yapıya sahiptir. Bunlardan en önemlileri α -formu ile β -formudur. Kararlılık, çözünürlük ve renkten dolayı fark gösteren yapıların en çok rastlanan yapısı β -formudur [9,10]. β formu oktahedral yapıdadır. α - formu 200°C 'nin üzerinde ısıtılırsa β – formuna dönüşebilir ve daha kararlı olur.

α -formunun öğütülmesiyle oluşan metalsiz ve düzlemsel metaloftlosiyanınlerde gözlenen bir diğer kristal yapısı X-formudur [11].

Ftalosiyanınlerin çoğunun organik çözücülerde ve sudaki çözünürlükleri çok azdır. Makrosiklik halkaları çoğunda düzlemseldir. Düzlemsellikten sapmanın 0,3 olduğu saptanmıştır. Kalınlıkları yaklaşık 3,4 Å'dur. Ftalosiyanın moleküllerinin ortasındaki kaviteye 0,7 ve 0,8 Å'luk iyonik yarıçapta olan iki değerlikli geçiş metalleri oturabilir.

İyonik yarıçapı büyük olan metallerin bulunduğu durumlarda metal makrosiklik düzlemin dışına doğru çıkar. İyonik yarıçapı 12 Å olan Pb^{+2} için durum böyledir. Lantanintler sandviç görünümünde kompleks oluştururlar. Metal ise bu iki ftalosiyanınin arasına girer.

Metalli ftalosiyanınler D_{2h} simetrisinde ve düzlemsel yapıdadır. Metal ilavesi ile metalli ftalosiyanınlerin simetrisi D_{2h} 'dan D_{4h} 'a değişir [12].

Ftalosiyanın bileşiklerinin birçoğu erime noktasına sahip değildir.500°C'nin üzerinde yüksek vakumda süblimleşirler. Bazıları 900 °C 'de vakum altında dahi kararlıdır [13].

2.4.2. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyeninlerin çoğunda erime noktası yoktur. Havada 400-500°C'ye kadar bozunmazlar. 900°C'den önce vakumda metal komplekslerinin birçoğu parçalanmaz, dekompoze olmazlar. Kuvvetli asitler ile bazlara dayanıklıdırlar. Yalnızca kuvvetli olan $KMNO_4$, HNO_3 gibi oksitleyiciler ile ftalik asit ve ftalimide dönüşerek makrohalkayı bozarlar [14].

Metal ve ftalosiyenin bağıının güçlü oluşu ve molekülün pseudo aromatik karakterde olmasından dolayı nitrik asit haricindeki başka anorganik asitlerle muamele edildiklerinden yapılarında değişiklik meydana gelmez. Ftalosiyeninler dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşmuş ve gergin bir yapıdadır. Metalli ftalosiyeninlerin eldesi esnasında ortamda metal iyonlarının template etki göstermesi metalsiz ftalosiyeninlerin eldesindeki ürün veriminin daha az bulunmasına sebep olmuştur.

Ftalosiyeninlerin kararlılığı metal iyonunun atomik çapı ile merkez kavite çapı arasındaki uyuma bağlıdır. Metal atomunun çapı ftalosiyenin halkasının kavite çapından önemli ölçüde farklı olursa metal atomları kolayca kaviteden ayrılır. Bu durum ise metalli ftalosiyenin kompleksini kararsız kılar [15].

Metal bulunduran ftalosiyeninlerin iki tipi vardır. Birincisi elektrokovalent olan alkali toprak alkali metal ftalosiyeninden meydana gelirler ve organik çözücülerde çözünmezler, yüksek sıcaklıkta vakumda süblime olmazlar, seyreltik olan anorganik asitler su ya da su içeren alkol ile muamelelerinde metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyenlere dönüşürler. Kovalent ftalosiyeninler kararlılık olarak elektrokovalent ftalosiyenlere göre daha kararlıdır. Kinolin, kloronaftalen gibi çözücülerde sıcakta bir kısmı çözünür.

2.4.3. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri

2.4.3.1. UV-Vis spekterumu

π elektronlarınca zengin ve renkli maddeler olan ftalosiyeninler ultraviyole ve görünür bölgede belirgin tonlarının adsorpsiyon bantları verirler. B ve Q bandı şeklinde iki ana banttandır oluşurlar. B bandı yaklaşık 350 nm 'de yayvan bir banttandır, ikinci bant olan Q bandı ise yaklaşık 650-700 nm civarında gözlemlenir [16].

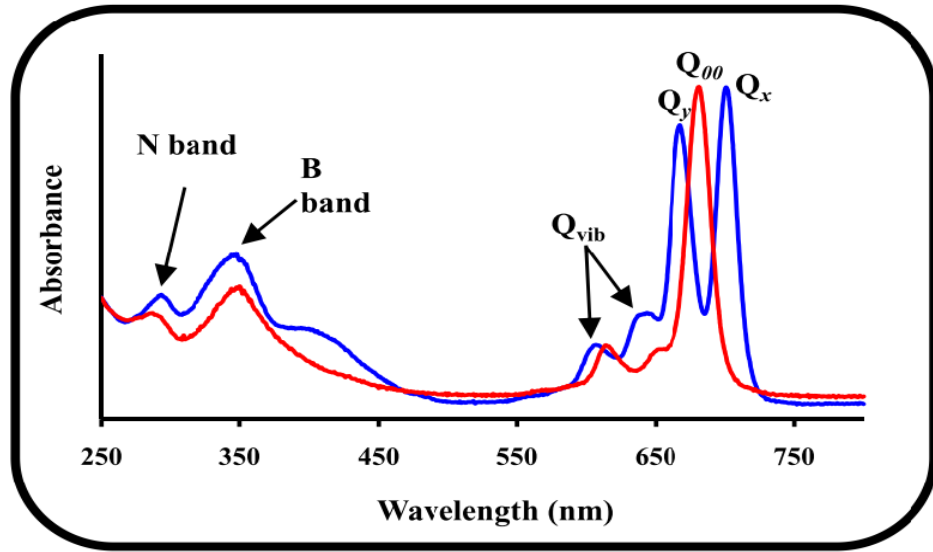
Konsantrasyonları 10^{-4} - 10^{-5} M'dır. Şiddetli π - π^* geçişleridir. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin farklarının gözlemlenmesinde karakteristik özellik gösteren bir bölgedir.

B bandı (soret bandı) olan absorpsiyon bandı π - π^* geçişlerinden kaynaklanan 320-400 nm arasında gözlemlenir. Çözücünün polaritesine ve konsantrasyonuna bağlı olarak UV-Vis spektrumlarında farklılıklar meydana gelir [17].

Metallsiz ftalosiyeninlerde 600-700 nm arasında iki eşit pik gözlemlenir. Spektrum üzerinde çözücünün konsantrasyonuna ve polaritesine göre bazı farklılıklar oluşabilir. Metalli ftalosiyeninler 600-700 nm arasında tek bir pik verir.

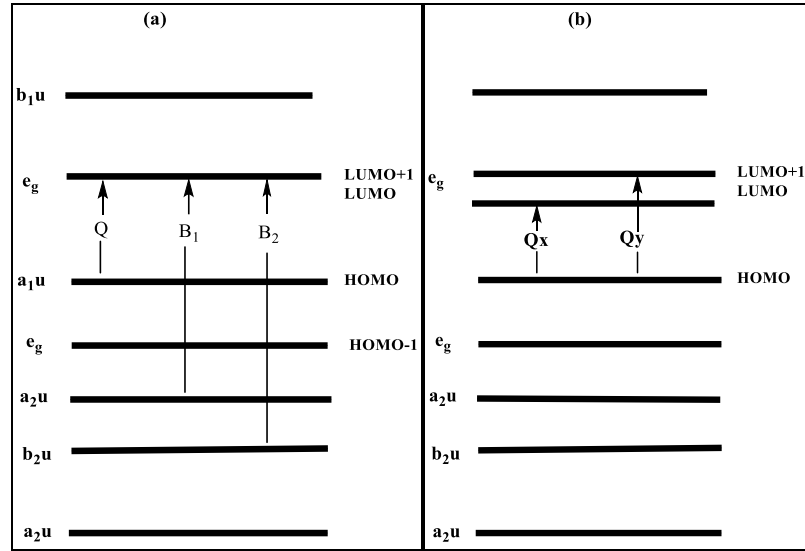
Ftalosiyeninler yapısal özelliklerine, çözüdüğü çözücünün özelliklerine ve başka faktörlere göre dimer ya da oligomer formlarının birleşimi şeklinde bulunabilmektedir. İki ya da daha çok ftalosiyenin halkasının moleküller arası etkileşim nedeniyle istiflenmesine 'agregasyon' denir.

Konsantrasyonun artışıyla agregasyon oluştuğundan dimer, trimer oluşumu nedeniyle 600 nm civarındaki bandın şiddeti artar, diğeri ise azalır. Metanol gibi çözücülerde 680 nm'deki Q bandının şiddeti azalır 630-640 nm'de omuz şeklinde görülen bant agregasyon neticesinde şiddetlenmektedir.



Şekil 2.6. Metalli (kırmızı) ve metallsiz (mavi) ftalosiyanınların UV/vis spektrumu

B bandında iki çeşit geçişten dolayı metalli ve metallsiz ftalosiyanınlarında yayvan şekilde gözlemlenir. Bunlardan birincisi $a_{2u}(\pi)$ orbitalden $eg(\pi^*)$ simetrikli moleküler orbitale doğru olan geçiştir. Absorpsiyon bandı ise B₁ şeklinde tanımlanır. İkinci geçiş ise $b_{2u}(\pi)$ moleküler orbitalden $eg(\pi)$ moleküler orbitale olan geçiştir. Absorpsiyon bandı B₂ olarak tanımlanır. Üst üste çakışan B₁ ve B₂ bantları UV-Vis spektrumunda iki yerine tek ve uygun bir pik olarak gözlemlenir [18].



Şekil 2.7. Metalli (a) ve metallsiz (b) ftalosiyanın bileşiklerinde elektronik geçişler

2.4.3.2. IR spektrumları

Organik molekül üzerine gönderildiğinde kovalent bağlar etrafında titreşmeye neden olan ışınlar infrared ışınlarıdır. İnfrared spektroskopisinde moleküldeki fonksiyonel grupların tanınmasında faydalanılır.% geçirgenlik ya da absorbansa karşılık gelen dalga sayısı (cm^{-1}) grafiği çizilerek infrared spektrumu elde edilir [19].

Ftalosiyanınların IR spektrumlarının yorumlanmsı titreşim bandlarının fazla olması ve yapının büyüklüğü nedeniyle zordur.

3046-3060 cm^{-1} bölgesinde aromatik halkaların C-H gerilme titreşimleri 1580-1610 cm^{-1} bölgesinde C=C gerilme titreşimleri düşük orta şiddette olabilir.

3280 cm^{-1} civarında gözlenen pik metallsiz ftalosiyanınların halkasının merkezinde bulunan -NH gerilme titreşimlerinden kaynaklanır.

NH grubuna sahip olan gerilme titreşim bandı IR spektrum yönünden metalli ftalosiyanın ile metallsiz ftalosiyanının ayrılmasında önemli bir noktadır.

2.4.3.3. NMR spektroskopisi

(^1H) ve (^{13}C) gibi atomların manyetik özelliklerinden yararlanılarak meydana getirilmiş bir spektroskopi türüdür. Moleküldeki atomların bağlanma şekilleri konformasyon ve konfigürasyon tayininin yapılmasında bu yöntemden yararlanılır.

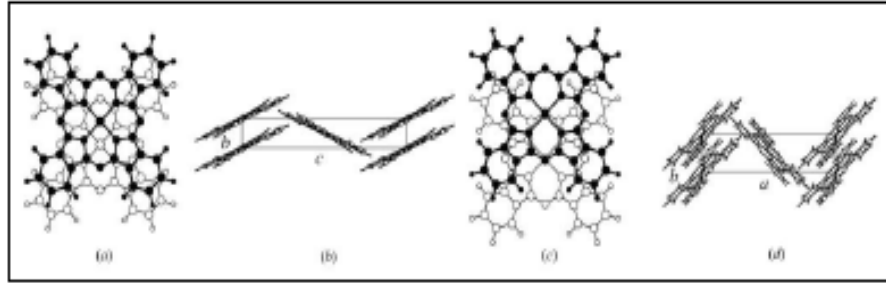
Ftalosiyanınların substitüe olmamış türlerinde periferale ile non- periferale pozisyonundaki protonlar aynı şiddetle sinyal verir. Tetra substitüe ftalosiyanınların izomer karışımları şeklinde bulduklarından dolayı okta substitüe ftalosiyanınlere göre sinyalleri daha geniştir. Substitüentlerin halkaya eklenmesi ile ftalosiyanınların ^1H -NMR spektrumları daha da karışık olur. Substitüentlerin yapılarından ve konumlarından dolayı manyetik alan sinyalleri zayıf veya kuvvetli olana doğru yönelebilir. Elektron veren gruplar çoğunlukla sinyalleri kuvvetli olana kaydırırken, elektron alıcı gruplar zayıf olana kaydırır [20].

Metalsiz ftalosiyanınların ^1H -NMR spektrumları; manyetik anizotropi nedeniyle halka içindeki $-\text{NH}$ protonlarının kimyasal kaymaları kuvvetli olanda geniş ile yayvan şeklindeki pik olarak gözükür. Metalsiz ftalosiyanınlerde agregasyon meydana gelirse H-NMR spektrumunda N-H protonlarına sahip sinyal olmayabilir [21].

2.4.4. Ftalosiyanınların agregasyon (kümeleme) özellikleri

Ftalosiyanınlar düzlemsel ve büyük yapıda bileşikler olduklarından dolayı suda ve organik çözücülerde kümeleme eğilimi oluştururlar. Agregasyona etki eden bazı etkenler; iyonik şiddet, pH, sıcaklık derişim çözelti türü ve bulundurduğu elektrolit miktarı merkez metalin koordinasyon sayısıdır.

Ftalosiyanınlerde genellikle H tipi agregasyon görülür. H tipi agregasyon üst üste istiflenmeyi ifade eder. J tipi agregasyon yan yana istiflenmeyi ifade eder, oluşumuna nadir olsa da rastlanır.



Şekil 2.8. Metalli ftalosiyanın bileşiklerinin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi a) ve b) α -formu c) ve d) β -formu

Ftalosiyaninler H tipi agregasyona uğradıklarında spektrumlarında Q bandın maviye kaydığı görülürken J tipi agregasyona uğradıklarında ise kırmızıya kaydıkları gözlemlenir.

Substitüent etki; Ftalosiyaninler genellikle su içerisinde çözüldüklerinde agregasyona uğrarlar. Bunun nedeni su içerisinde dimer yapı oluşturmalarıdır. Çünkü hidrofobik gruplar ile substitüe olan ftalosiyaninler sulu ortamda temas etmekten kaçınırlar. Bu da dimer yapı oluşumuna neden olur. Ancak substitüe gruplar nonperiferal konumlara yerleşirse birbirinden uzaklaşacakları için agregasyonu azaltılabilir [22].

Metal etkisi; Substitüentlerin ve çözücünün etkisiyle ftalosiyaninlerin merkezinde bulunan metaller (Co, Zn, H₂, Bi, Mg) dimer yapı oluşturuyorsa agregasyon meydana gelebilir. Dimerleşmeyi önlemek için, aksiyal ligant bağlama yöntemi kullanılabilir.

Çözücü etkisi; Kullanılan çözeltinin polarlığı ile agregasyon doğru orantılı olarak artar. Çözeltinin polar karakteri arttıkça agregasyon da artar. Polar karakterli çözücüler ile alınan UV-Vis spektrumunda ftalosiyaninlerin Q bantlarının şiddeti azalarak maviye doğru kaydığı gözlenir.

Konsantrasyon etkisi; Moleküllerin birbirine yaklaşması çözelti içindeki konsantrasyonun artması ile artacağından agregasyon artabilir.

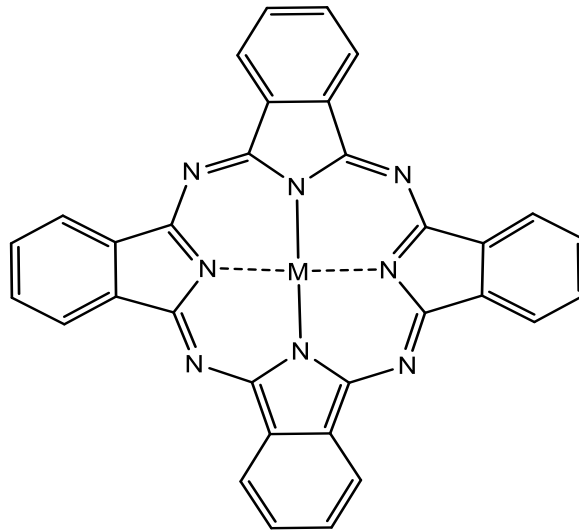
Sıcaklık etkisi; sıcaklığın etkisi ile moleküller birbirinden uzaklaşacağı için agregasyon azalır [22].

2.5. Ftalosiyanın türleri

2.5.1. Metalli ftalosiyaninler(MPc)

Metalli ftalosiyaninler; düşük maliyetleri, sentezlerinin kolay olması, yüksek kimyasal ve ısıl kararlılıkları sebebiyle fenollerin, alkenlerin, alkanların, tiyollerin oksidasyonlarında katalizör görevi yaparlar. Hızlı elektron transferi yapabilen katalizörlerdir. Birçok defa indirgenip yükseltgenebilirler. Bu özellikleri sebebi ile metalli ftalosiyaninler oksijeni aktif hale getirerek organik substrantın yükseltgenmesini katalizleyebilirler [23].

Metalsiz ftalosiyaninler ile karşılaştırıldıklarında sentez verimlerinin daha kolay olduğu görülür. Bunun sebebi reaksiyonda metalin meydana getirdiği template etkidir. Metalli ftalosiyaninler sentezlenirken n-pentanol veya benzer alkoller kullanılır. DBU (1,8 diazobisiklo 5.4.0 undek -7-ene.)



Şekil 2.9. Metalli Ftalosiyanin (MPc)

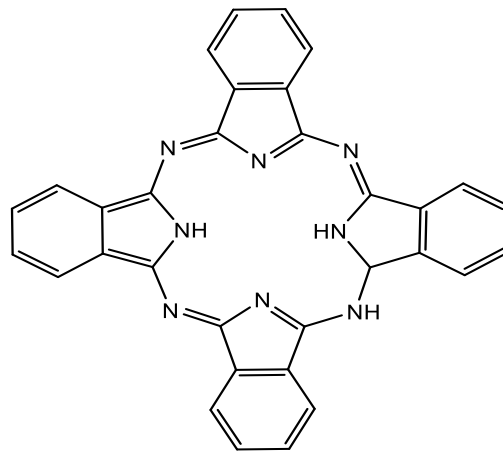
Metalli ftalosiyeninlerin kullanım alanları Langmuir-Blodgett (LB) filmleri, non-lineer optik ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılır. İyi iletkenlikleri ve ince film oluşturmaları günümüzdeki kullanım alanlarının sayısını arttırmıştır [24]. Metallerin birçoğu ftalosiyenin ligandı ile koordine olabilir. 70'ten fazla değişik elementler kullanılarak farklı çeşitlilikte ftalosiyeninler sentezlenmektedir.

2.5.2. Metalsiz ftalosiyeninler

Genellikle metalsiz ftalosiyeninler çözücünün kullanılıp kullanılmamasıyla ftalonitril, diiminoizindol maddelerinden sentezlenebilir. Pentan-1-ol ve 2-(dimetilamino)etanol (DMAE) gibi hidrojen donörlü çözücüler en çok kullanılan çözücülerdir.

DBU (1,8 diazobisiklo [5,4,0] undek-7-ene) gibi bazik katalizörler reaksiyon verimini arttırmak amacıyla kullanılabilir. Sodyum alkoksit ve lityum gibi bazik reaktifler kullanıldığında alkali metal ftalosiyeninleri oluşur. Oluşan metal ftalosiyenin bileşiğine asit ve su ilave ederek yıkandığında kolayca serbest baz olan metalsiz ftalosiyenin (PcH₂) elde edilir [25].

Metalsiz ftalosiyenin eldesinde çözücü kullanılmazsa ftalonitril ve hidrokinon yaklaşık 200°C'de ısıtılarak kullanılır [26].



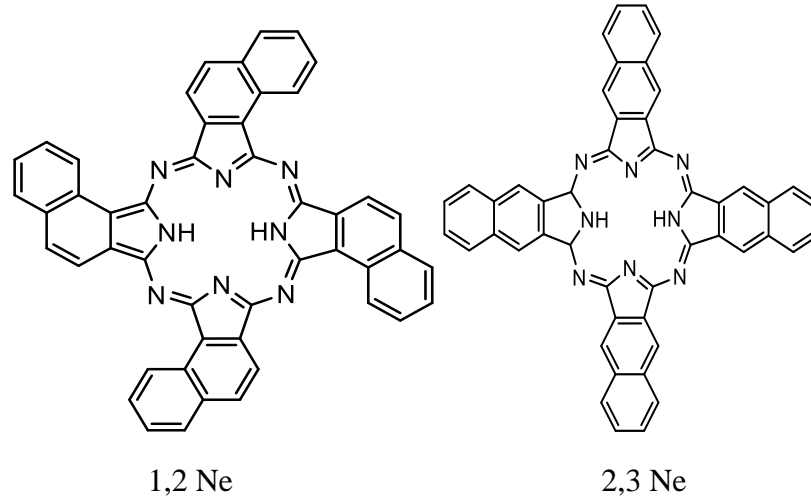
Metalsiz Ftalosiyenin

Şekil 2.10. Metalsiz ftalosiyenin (H₂Pc)

Metalsiz ftalosiyeninlerin kullanım alanları sahip oldukları renkler sebebi ile boyama ve otomobil sanayisinde geniş yer kaplar. Bunların haricinde foto kondüktör olarak laser printerlerde kullanılmışlardır [27].

2.5.3. Naftaftalosiyeninler

Yaygın bir konjugeye sahip olan naftaftalosiyeninler bir benzo halkasının her bir isoindol alt birimine eklenmesi ile meydana getirilirler. Işık spektrumunda yaklaşık olarak 740-780 nm’de Q bandına sahip şiddetli absorpsiyon piki vererek π elektron sistemleri sebebiyle çokca dikkat çeken koyu yeşil renkte olan bileşikler kolaylıkla süblimleşmezler. Çoğunlukla yüksek kaynama noktası olan çözücülerde tekrardan kristallendirilerek saflaştırılırlar.



Şekil 2.11. 1,2 – ve 2,3-naftaftalosiyenin gösterimi

İki ana sınıf olan 1,2-Nc ve 2,3-Nc ile naftaftalosiyeninler aydınlatılabilmişlerdir. Nc’lerinelektriksel ve foto iletkenliklerini, redoks potansiyelini ve katalitik aktivitelerini ilave elektron sistemi etkiler [28].

2.5.4. Polimerik ftalosiyeninler

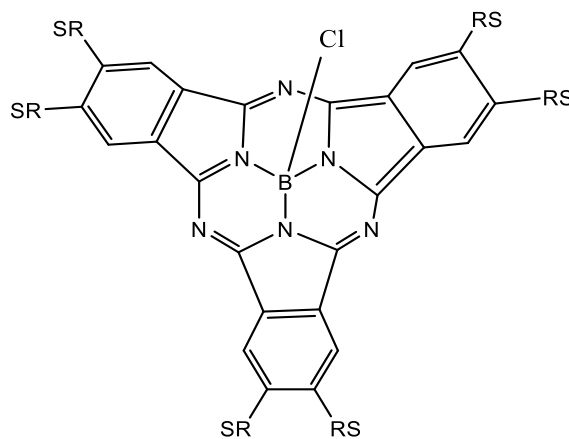
Polimerik ftalosiyeninler bir ftalosiyenin polimer içerisine yerleştirilmesi veya polimer ile ftalosiyenin birleşmesi ile oluşur. Diğer ftalosiyenlere göre polimerik

ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları çok daha büyüktür. Değişik metotlar ile sentezlenen polimerik ftalosiyeninler siyah, kahverengi ve mavi renktedir. Siyah ve kahverengi renkler safsızlıklardan kaynaklanır [29].Polimerik ftalosiyeninlerin konjuge yapıları elektriksel özellikleri; ışığa, sıcaklığa, havaya ve neme karşı dayanıklılıkları nedeniyle ilgi çekicidir. Gösterdikleri bu özellikleri polimer ftalosiyeninleri çevre şartlarına dayanabilen elektriksel iletken malzemeler için uygun kılmıştır [30].

Polimerik ftalosiyeninler 500°C 'ye kadar çok iyi termal kararlılık özelliği gösterirler. Polimer ftalosiyeninlerin çoğu organik çözücüde çözünmezler, kısmi olarak konsantre sülfürik asit içerisinde çözünürler. Bu sebeple tepkimeye girmeyen türevlerinden, istenmeyen safsızlıklardan seyreltik asit çözeltileri ve ya soxlet cihazı ile organik çözücülerle muamele edilerek saflaştırılırlar [31].

2.5.5. Subftalosiyeninler

Meller ve Osska sayesinde 1972 senesinde bor halojenür ve ftalonitril reaksiyonundan meydana gelmişlerdir.Ftalosiyeninlerin en düşük homolog serisini oluştururlar.Düzlemsel olmayan kare biçimli aromatik makrosikliklerdir (Şekil 2.12.).



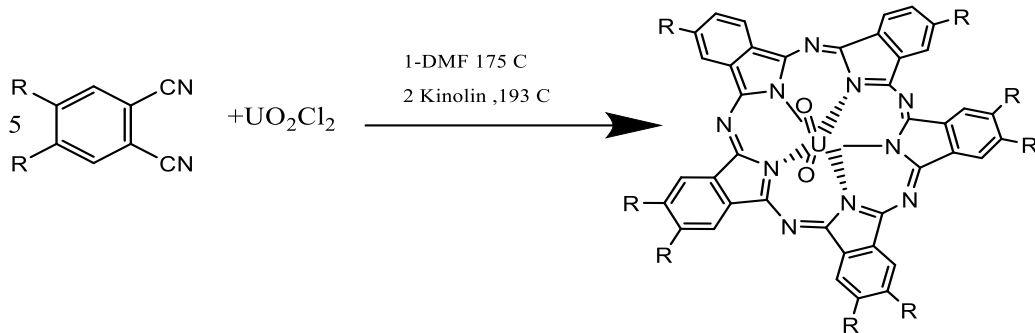
Şekil 2.12. Bir subftalosiyenin örneğinin gösterimi

Delokalize olmuş 14- π elektronu bulundurdıkları için UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler oluştururlar. Q bandına benzer olan bu absorpsiyon pikleri 305 ve 565 nm civarındadır.

Çözücü bulunan ortamda ve katı halde parlak renkli olan subftalosiyanimler çok iyi optik ve elektriksel özelliktedirler. Çok fazla absorpsiyon katsayısına sahip olmaları sebebiyle non lineer optik özelliklerinden dolayı başka ftalosiyanimler gibi ışıkla çalışılan cihazların yapımı için uygun özelliktedirler [32].

2.5.6. Süperftalosiyanimler

Süperftalosiyanimler, susuz uranyum klorürün kuru DMF'li ortamda süstitüe ftalonitril ilereaksiyonundan sentezlenebilir. Genellikle karışım halindeki izomerler şeklinde bulunurlar. Reaksiyon verimi oldukça düşüktür [33].



Şekil 2.13.Süperftalosiyanimler

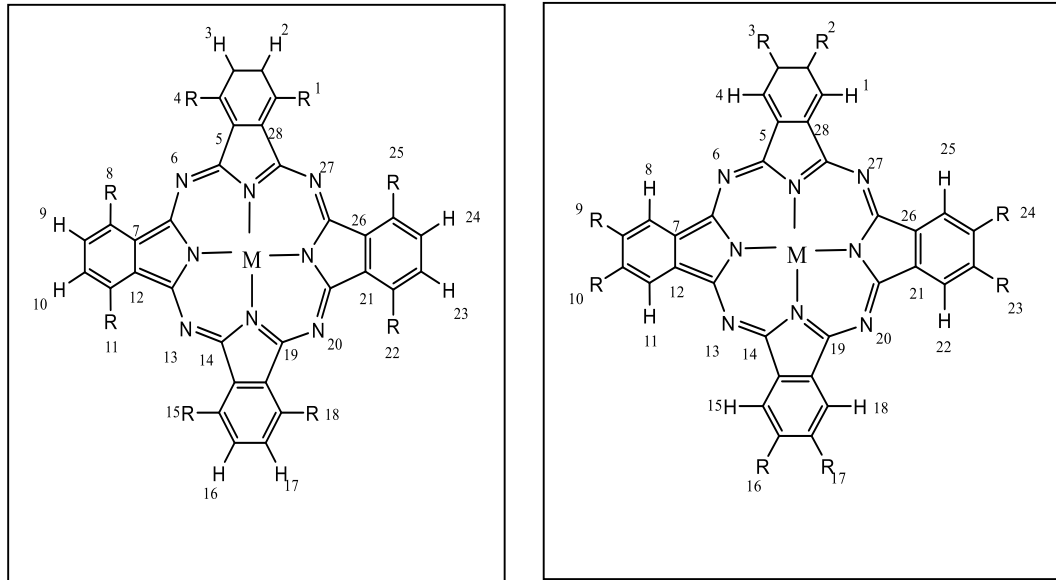
Süperftalosiyanimler $2R\pi$ elektron sistemine sahip, aromatik özellikte olan konjuge makrosikliklerdir. π elektronları halkada delokalize olmuşlardır. Bu yapı halkada bulunan azot atomları ve uranyum iyonunun pentagonal, bipiramidal ve ya hegzagonal bipiramidal geometrilerde koordinasyonları ile meydana gelir.

Süperftalosiyanimlerde elektronik spektrum alındığında 914 nm'de çokca yoğun bir band, 810 nm'de bir omuz, yine 420 nm'de yoğun absorpsiyon bantları gözlemlenir. Süperftalosiyanimlerin HNMR spektrumları diğer ftalosiyanimlere göre düzlemsellikten uzak bir sapma gösterir. Süperftalosiyanimler metalli

ftalosiyeninler kolayca demetalasyon reaksiyon verdiği koşullarda asitlerle muamele edilmesi durumunda 4 adet iminoizindol birimi bulunduran diğer ftalosiyeninlere dönüşürler [34].

2.5.7.Çözünabilir ftalosiyeninler

Bir makro halkanın büyük hacimli gruplar ihtiva etmesi, çevresine uzun zincirli yapıların eklenmesi ve ya merkezi metalin aksiyal ligantlar ile etkileşimine olanak tanınması durumunda ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünürlükleri arttırılabilir.



Şekil 2.14. Çözünabilir ftalosiyeninler

Sübstitüentsiz ftalosiyeninlerin birçoğu organik çözücülerde çözünmez, çünkü ftalosiyenin molekülleri arasında güçlü bir etkileşim vardır. Çözünürlük ftalosiyenin makro halkanın perifer kısmına hacimli hidrofobik gruplar bağlanması ile arttırılabilir.

Çözünürlüğün artması için farklı bir yol da merkez metal atomuna aksiyal ligandın bağlanmasıdır. Elektriksel ve fiziksel özellikleri geliştirmek için ftalosiyenin

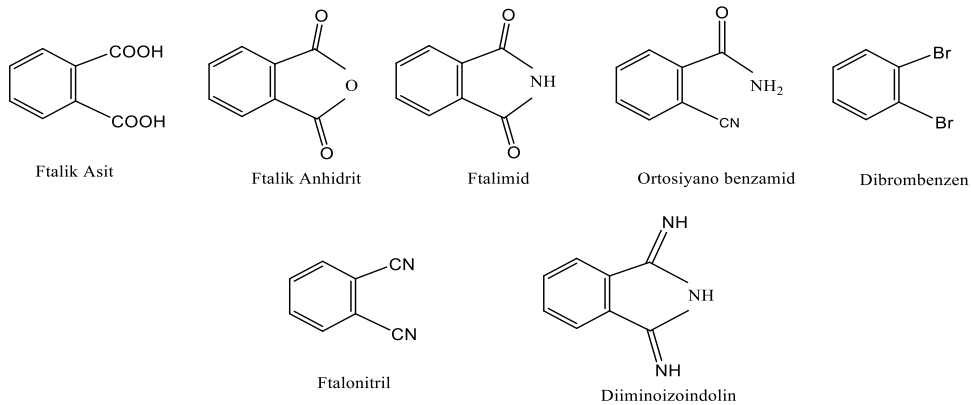
halkasına çeşitli substitüentler eklenebilir. Bu şekilde ftalosiyanın özellikleri iyileştirilir ve kullanım alanları da genişlemiş olur.

Tetra ve okta substitüe ftalosiyanın en iyi çözünen türleridir Tetrasubstitüe ftalosiyanınler çözünürlük bakımından genellikle daha fazladır. Bunun nedeni bu türde olan ftalosiyanın bileşiklerinin dört yapısal izomerin kompleks oluşturmasından kaynaklanır [35].

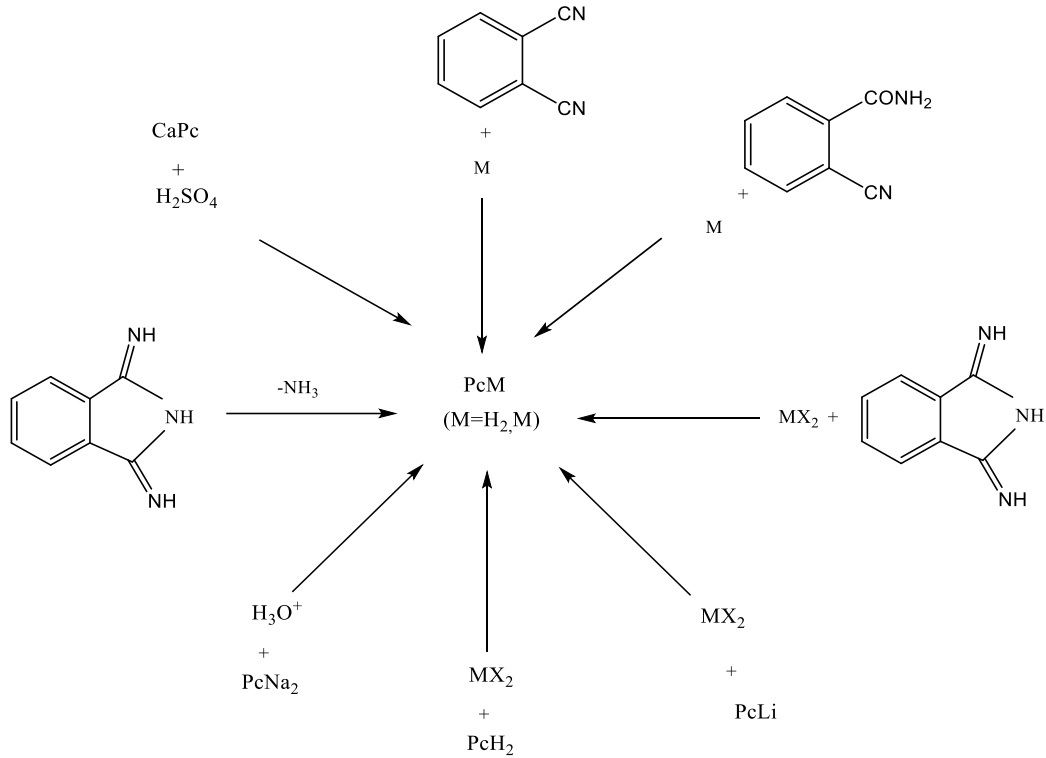
2.6. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanınler metal-kalıp etkileşiminden siklotetramerizasyonla sentezlenir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen siklotetramerizasyon reaksiyonları; yüksek kaynama noktasına sahip nitrobenzen, klorbenzen ve kinolin vb. çözücüler içerisinde gerçekleştirilir. Ftalosiyanınlerin DBU yada sikloheksilamin gibi kuvvetli organik baz ile n-hekzanol, n-pentanol veya bir alkol içerisinde kaynatılarak makro halka oluşumu gerçekleştirilebilir [36].

Ftalonitril, ftalik asit, ftalik asit anhidrit, ftalimid, diiminoizoindolin, o-siyanobenzamid ftalosiyanınlerin bazı değişik başlangıç maddeleridir. Ftalosiyanınlerin elde edilmesinde veriminin artması için DBN, DBU gibi bir baz, susuz amonyak gibi bazik katalizörler kullanılır.



Şekil.2.15. Ftalosiyanın sentezi için bazı başlangıç maddeleri



Şekil 2.16. Ftalosiyenin sentez yöntemleri

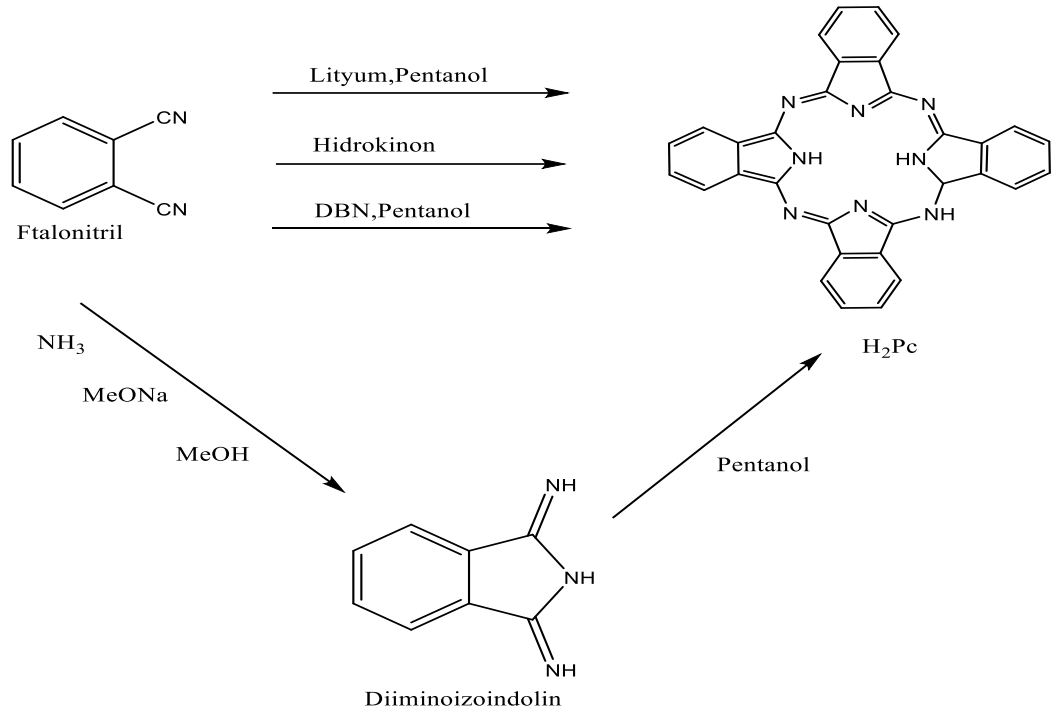
2.6.1. Metalsiz ftalosiyenin sentezi

Metalsiz ftalosiyeninler değişik yöntemlerle sentezlenebilir. Daha çok kullanılan yöntem ftalonitril üzerinden ftalosiyenin sentezidir. Daha saf ürünlerin elde edilmesinde ftalonitriller etkilidir. Ftalonitrilden ftalosiyenin sentezi genellikle çözücüsüz ve ftalonitrilin erime noktasında olur [37].

Genellikle ftalonitrilden (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyenin sentez yöntemi kullanılır. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu sonucunda diiminoizoidolinden H₂Pc meydana gelir [38].

Hidrokinon indirgeyici reaktif olarak kullanılır. Hidrokinon içerisinde eritilen ftalonitrilin siklotramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyenin oluşturulabilir.. Eğer ortamda az miktarda metal iyonu bulunduğunda bile MPc safsızlığı meydana gelir. 1,8- diazobisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) veya (DBU) 1,8-diazobisiklo[5.4.0]-7-ene gibi nükleofilik önleyici olmayan kuvvetli bazlar ftalonitrilin

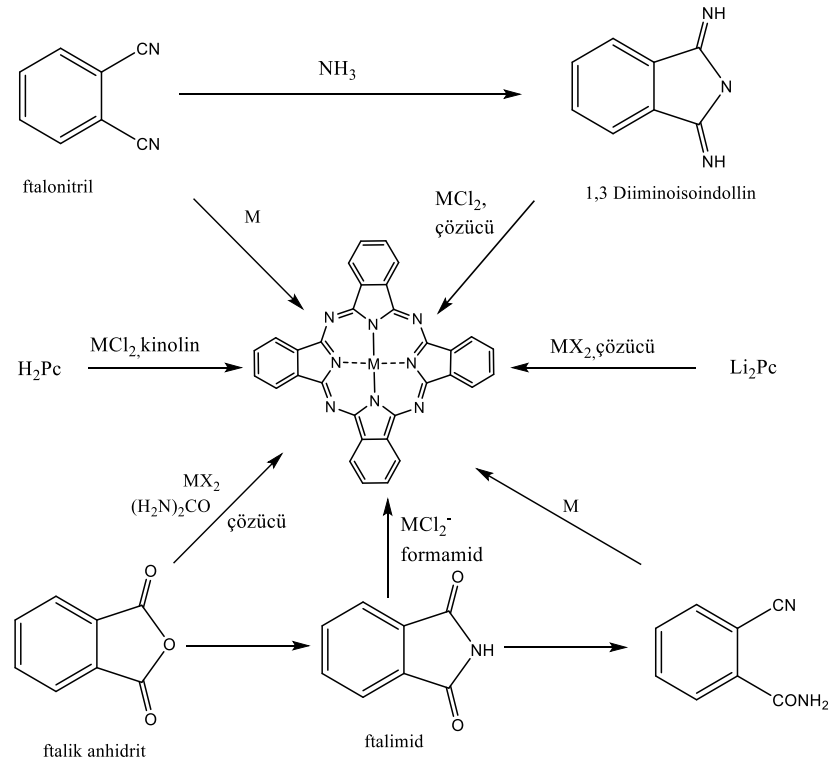
siklotetramerizasyonu için etkili özellikte olan maddelerdir ve yüksek verimli metal içemeyen ftalosiyanın sentezlenir. Metalsiz ftalosiyanın oluşumu ise matalli ftalosiyanınin derişik olan H_2SO_4 ile muamelesinden sağlanabilir Başka bir metotta ise ftalonitrilin $135-140^\circ C$ 'de olan alkollerde Na ve Li ile muamelesi disodyum ftalosiyanini oluşturur [39].



Şekil 2.17. H₂Pc' nin sentez şeması

2.6.2. Metalli ftalosiyanınların sentezi

Metalli ftalosiyanınlar en kolay biçimde template etki gösteren metal iyonu ile ftalonitrilden veya diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon sonucu sentezlenebilirler. MPc oluşumunu sağlayan başka bir alternatif de H₂Pc veya Li₂Pc ile metal tuzu arasında gerçekleşen reaksiyondur. Metalli ftalosiyanınların genelinin organik çözücülerde çözünmemesi kinolin veya klornaftelen gibi yüksek kaynama noktası olan aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [40].



Şekil 2.18. Metalli ftalosiyanın sentez şeması

2.6.3. Tetrasüstitüe ftalosiyanın sentezi

En çok çalışılan tetra süstitüe ftalosiyanın Tetra- tersiyer-butil ftalosiyanıdır. Birçok organik çözücünde yüksek çözünürlükte olması ve dört hacimli süstitüente sahip olmasını daha çok kullanılır kılmıştır [41].

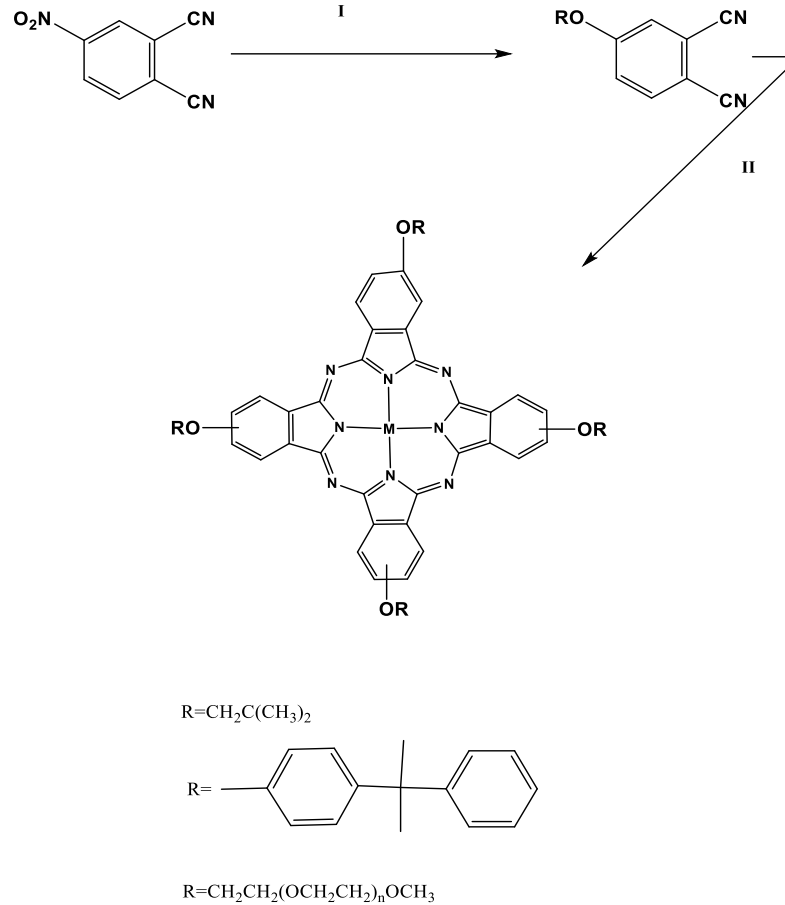
En verimli çalışma 4-nitroftalonitrilin bir alkolle (aromatik süstitüsyon tepkimesi) nitro yerdeğiştirme tepkimesiyle eter bağlı süstitüe ftalonitril hazırlanmasıdır. Tetra süstitüe ftalosiyonun oluşumunu verimli şekilde bu yolla gerçekleştirilebilir [42].

Başlangıç maddeleri ve gerekli şartlar;

- Su içermeyen potasyum karbonat, DMF. Alkol 50°C
- Ftalonitril siklotramerizasyonu

Tetra ftalosiyaninler genellikle D_2h, C_4h, C_{2v}, C_s simetrilerinin karışımı şeklinde sentezlenebilir. Fakat düşük verimde madde oluşabilir. İzomerlerin ayrılması

kromatografi ile yapılabilir. Çözünürlük kristallerin düzenli olması ve izomerler ile arttırılabilir.

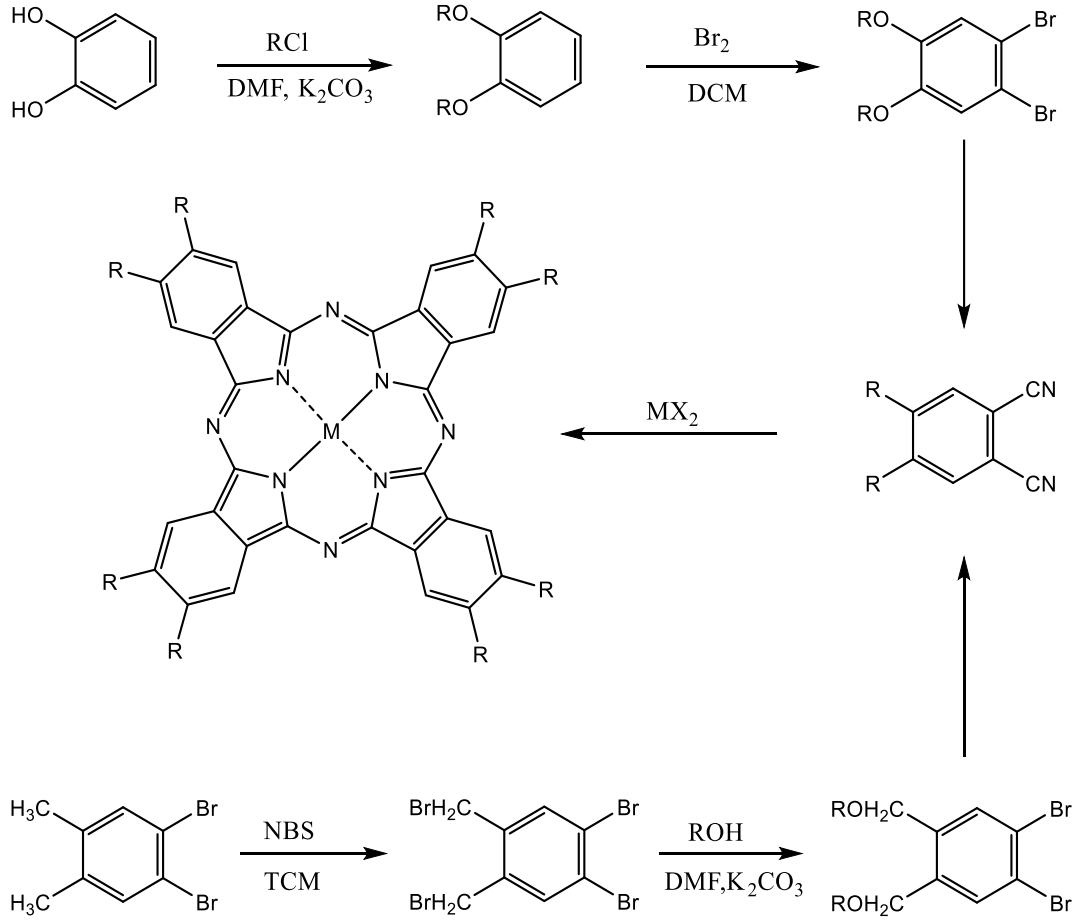


Şekil 2.19. Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentez şeması

2.6.4. Okta süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Tetra süstitüe ftalosiyeninler ile okta ftalosiyeninlerin sentezi birbiri ile aynıdır. Sentez sonucunda iki farklı ürün oluşur. Meydana gelen bileşikler 1,4,8,11,15,18,22,25 ve 2,3,9,10,16,17,23 pozisyonunda süstitüe ihtiva eden non-periferal 1,4- ile periferal 2,3- oktasüstitüe ftalosiyeninlerdir.

1,4 süstitüentlerin sentezi 1,4- oktasüstitüe ftalosiyeninlere göre daha zordur. Sterik engelden dolayı 1,4 süstitüentlerin sentezi daha zor ve düşük verimde gerçekleşir [43].

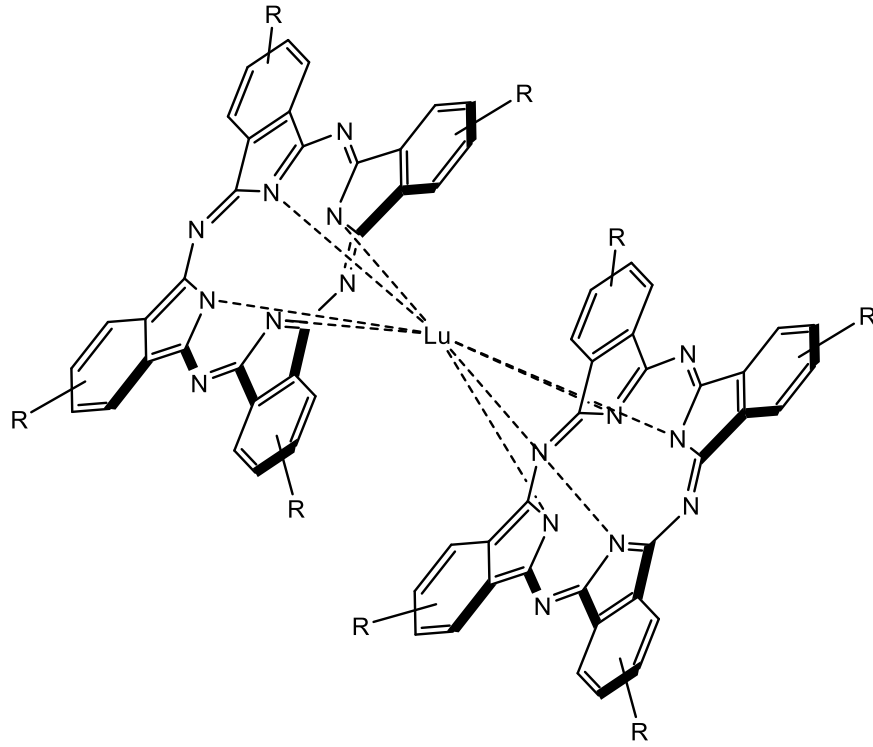


Şekil 2.20. Oktasüstitüe ftalosiyenin sentezi

2.6.5. Sandviç ftalosiyenin sentezi

Çift katlı kompleksler halinde bulunan ve nadir olarak bulunan ftalosiyenin türü sandviç ftalosiyaninlerdir. Metal iyonları (örneğin Lu^{+3}) ve Lantanid (nadir toprak elementleri) olarak iki ftalosiyanin halkası bulunan kompleksler meydana getirirler. Ftalonitril ve lantanit asetat tuzunun erime tepkimesi ile oluşturulur. Reaksiyon kaynama noktası yüksek çözücülerde ligant ile lantanit tuzunun geri soğutucuda kaynatılması ile oluşur [44].

Saflaştırılmayan ürün karışımı, MPc , H_2Pc , metal tuzları ve tri ftalosiyanin komplekslerini bulundurur. Saflaştırma süblimasyon yolu ile kısmi olarak etkilidir. Sandviç ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünürdür [45].



Şekil 2.21. Sandviç ftalosiyanın bileşiğinin gösterimi

2.7. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyaninler oldukça çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler. Bu yönleri sebebiyle günümüzde oldukça fazla çalışma alanı oluşturmuşlardır. Gösterdikleri benzersiz özellikleri sebebiyle de çokça ilgi çekmektedirler.

Ftalosiyaninlerin ticari olarak kullanım alanı oluşturmasının üç ana sebebi vardır.

- Güzel ve parlak yeşil mavi renkte olmaları
- Yüksek kimyasal kararlılıkları
- Isıya karşı dayanıklılıkları

Başlıca uygulama alanları;

- Fotodinamik Terapide
- Tekstilde Boyarmadde Olarak
- Optik Veri Depolama

- Gaz Sensörlerinde
- Moleküler Metallerde
- Optik Disklerde
- Yüksek Enerjili Bataryalarda
- Güneş Pillerinde
- Kimyasal Sensörlerde
- Boyamada
- Lineer Olmayan Optikte
- Kromatografik Ayırma
- Nükleer Kimya
- Reaksiyon Katalizleme

2.7.1. Boyama

1935 yılında ilk defa Imperial Chemical Industries aracılığıyla Monastral Fast Blue BS ismi ile ticari olarak sentezlenen manastır mavisi olarak adlandırılan bakır ftalosiyanın en önemli ftalosiyanıdır [46].

Ftalosiyanınların dünyada üretimi yaklaşık 80,000 tondur. Üretimin %95'i renklendirici özellikte kullanılmaktadır. Bakır ftalosiyanınlar ve çeşitleri kullanım alanı açısından en çok kullanılan ftalosiyanın türleridir. Bunun haricinde daha yeşilimsi renkte olan Nikel ftalosiyanınlar de ticari şekilde kullanılmaktadır.

Ftalosiyanınların suda çözünebilir olanlarının bazı malzemelere (tekstil lifi, kâğıt, deri) afinitesi vardır. Suda çözünür ftalosiyanınlar çoğunlukla iki ya da dört tane sülfonik asit grubu bulundurur. Suda çözünmeyen ftalosiyanınların pigment boyarmadde şeklinde sentetik liflerin çekimleri esnasında boyarmadde olarak kullanılır.

Sülfo grubu içeren suda çözünebilir ftalosiyanınlar tekstilde çoğunlukla direkt boyarmadde şeklinde ve belli reaktif gruplu olan yapıların eklenmesi ile reaktif boyarmadde olarak kullanılır. Sentezlenen pigmentten tekstil boyamada

kullanılabilmesi için partikül büyüklüklerinin 100-500 nm arasında olması gerekir [47]. Bu nedenle ham pigment boyutunun değişik şekilde öğütme yöntemiyle mikro akışkanlaştırıcılarla küçültülmesi ve primer parçacıklara ayrılarak dispersiyon hale getirilmesi gerekir. Böylece renklendirilmiş bölgede ki pigmentten optimum renk verimi ve tonu ile parlak oluşu yüksek adsorpsiyon performansı yüzeyde homojen dağılımını sağlamaktadır [48].

2.7.2. Fotodinamik terapi

Fotodinamik terapinin ilk tedavi örneği Raab' ın ışık ile akridin turuncusunun tepkimeye girmesiyle toksik bir özellik meydana getirmesi olarak verilir. Işık ve akridin boyası ile paramenyum (tek hücreli hayvan)'ın öldüğünü gözlemlemiştir.

Genellikle görünür alanda Q bandı ile UV-Vis spektrumunda (B bandı) ışığı absorbe eden (ışığa duyarlı) maddeler ftalosiyanın bileşiklerinin özellikleridir [49].

Ftalosiyanınlar uyarılmış olan singlet halden triplet haline geçerken bulundurduğu fazla enerjiyi; etrafa ışık saçarak (fosforesans) dışarıya verir veya çevresinde bulunan temel halde bulunan oksijen moleküllerine ileterek kararsız yapıda olan singlet oksijene dönüşmesini sağlarlar. Meydana gelen singlet oksijen çeşitli uygulama alanlarında bakterilerin yok olması (foto dinamik antimikrobiyal terapi) yada kanserli dokuların tahribini (fotodinamik terapi) sağlarlar. Fotodinamik terapi yeni gelişen uygulama alanlarından. Işığa duyarlı olan ilacın (foto uyarıcı) hastaya damar yolu ile iletilmesiyle ilacın tümör ihtiva eden dokuda toplandıktan sonra belirli dalga boyuna sahip ışık sayesinde uyarılmasıyla kanserli hücrenin tahrib edilmesi fotodinamik terapi ile sağlanır [50].

Fotodinamik antimikrobiyal terapi de diğer uygulama alanlarından biridir. Vücutta oluşan herhangi bir enfeksiyonun tedavi edilmesinde kullanılan antiseptik ve antibiyotikler vücuda etki eden maddelerdir. Fotodinamik antimikrobiyal terapi de kullanılan bu ilaçların yerine geçen, lokal şekilde uygulanan invaziv olmayan bir tedavi şekli olacağı söylenmektedir [51].

Fotodinamik terapi uygulanan hastaların uzun süreli güneş ışımına maruz kalmaması gerekir. Fotohissedici maddelerin vücutta yayılmasını engellemek için izosiyanat gruplar içeren fotohissedici maddeler sentezlenmiştir. Yeni sentezi gerçekleştiren maddeler kanser hücrelerine duyarlı olarak belirlenen antikoru amin gruplarına bağlayarak fotohissedici antikorla tanınmasını sağlamaktadır. Bu şekilde vücuda verilen antikor diğer bölgelere yayılmadan kanser hücrelerine verilebilir. Bu bölgeye lazer ışını verildiğinde kanserli hücreleri yok eder. Bu şekilde hasta güneş ışığına maruz kalsa bile diğer hücrelerde hasar oluşumu engellenmiş olur [52].

Ftalosiyanınların singlet oksijen verimleri yapısındaki metal iyonuna göre değişiklik gösterir. Diamanyetik metal iyonları (Zn^{+2} , Al^{+3}) bulduran ftalosiyanınların triplet durumda olmaları daha uzundur ve triplet kuantum verimleri daha yüksektir. Bu nedenle oluşturdukları singlet oksijen miktarı daha çok olmaktadır [53]. Üretilen singlet oksijen miktarında ki artma, antimikrobiyal etkinliğinin artmasını sağlamaktadır.

2.7.3. Analiz

Poliaromatik hidrokarbon bileşikleri kansere neden olan bileşiklerdir. Ftalosiyanınların reaktif boyamalarda pamuk üzerine bağlanan ftalosiyanın boyaları ile bu maddeleri adsorplama yetenekleri vardır. Bu yönleri sebebi ile de su kirliliği analizlerinde kullanım alanı bulmuşlardır.

2.7.4. Katalizör

Ftalosiyanınlar karalı, uzun ömürlü katalizörler şeklinde kullanılmışlardır. Katalizör olarak kullanılmalarının nedeni redoks hidrokarbonlarının yavaş yavaş oksitlenmesini önlemektir. Ftalosiyanınların seçili olan metaller ile yapılması oksijenin reaktifliğini artırır. Ham petroldeki kokulu tiyollerin uzaklaştırılması kobalt ve ya demir ftalosiyanınların katalizör olarak kullanılması ile olur [54].

2.7.5. Sensör yapımı

Ftalosiyanimler azot oksitleri gibi gaz ve organik çözücü buharlarını hissederler. Bu nedenden dolayı ftalosiyanimler tek ya da çok olan kristal tabakalar halinde sensör cihazlarında kullanılmışlardır [55].

2.7.6. Optik veri depolama

Bilginin depo edilerek saklanması ve çağrılması optik ve veri depolamanın tanımıdır. Kimyasal kararlılıkları fazla ve yarı iletken diot lazerler için uygunluk gösteren özellikte malzemelerdir. Bu özellikte olmaları bir defa yazılıp çok defa okunan disk (WORM) üzerine uzun ömürlü optik veri depolamada kullanılan uygun malzeme olmalarını sağlamıştır.

2.7.7. Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm elektromik özellikteki malzemeye elektrik potansiyeli uygulanması ile kimyasal ve fiziksel yapısında farklılık meydana gelmesidir. Malzemenin rengi değişime uğrar. Renk farklılığı malzemenin sadece görsel yapısında olmaz. Işık emilimi, ışık yansımaları gibi optik özellikleri de değişir.

Ftalosiyanimin türevlerinin redoks özellikleri çokça değişiktir. Görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin oluşturulmasında kullanılırlar. Lântanitler en çok bilinen elektrokromik ftalosiyanimlerdir.

Nötral yeşil renkte olan LnPc_2 formüllü ve mavi renkli LnHPc_2 olan ürünler bu komplekslerin sentezleri sonucunda oluşurlar [56].

BÖLÜM 3.DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

3.1.1.Kullanılan kimyasal maddeler

4-(Metoksimetil) fenol, 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril, dimetilsülfoksit (DMSO), i-propanol (i-PrOH), dimetilformamit (DMF),8-diazabisiklo[5.4.0] undeka -7-ene (DBU) , N,N-dimetilaminoetanol (NNDMAE), tetrahidrofuran (THF), kloroform (CHCl₃), metanol (MeOH), silikajel, potasyum karbonat ve çinko(II) klorür (ZnCl₂).

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi: UNICOM UV-2

Kütle Spektroskopisi: Bruker mikrofleks LT MALDI-TOF MS

Infrared spektroskopisi: Shimadzu IR-Prestige-2

¹H - NMR: Bruker 300 spektrometresi

¹³C - NMR: Bruker 300 spektrometresi

3.2.Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.2.1. 3-(4-(Metoksimetil) fenoksi) ftalonitril (1) ve 4-(4-(metoksimetil) fenoksi) ftalonitril (2) sentezi

4- (Metoksimetil) fenol (1.60 g, 11.57 mmol) ve yaklaşık 2 g potasyum karbonat (K₂CO₃), kuru DMF içerisinde çözüldü. Daha sonra karışıma 30°C de damla damla 3-nitroftalonitril veya 4-nitroftalonitril (2.00 g, 11.56 mmol) çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 2 gün N₂ atmosferi altında yaklaşık 40 ° C' de devam ettirilip

reaksiyonun tamamlandığını ince tabaka kromatografisi (TLC) ile yapılarak izlendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, oda sıcaklığına getirilen karışım 200 ml buzlu su karışımına döküldü. Oluşan kremi çökelti süzüldü ve nötr hale gelene kadar su ile yıkandı. Elde edilen ham ürün, THF içerisinde çözüldü ve tekrar süzüldü ve solventi uzaklaştırılarak katılaştırıldı. Ürünü ileri düzeyde saflaştırmak için kolon kromatografisi yöntemine başvuruldu. Hareketli faz olarak CHCl_3 : MeOH (5/1) karışımı dolgu maddesi olarak silikajeli kullanılarak saflaştırma işlemi yapıldı (Şekil 3.1. ve Şekil 3.2.).

3.2.1.1. 3- (4- (Metoksimetil) fenoksi) ftalonitril(1) sentezi

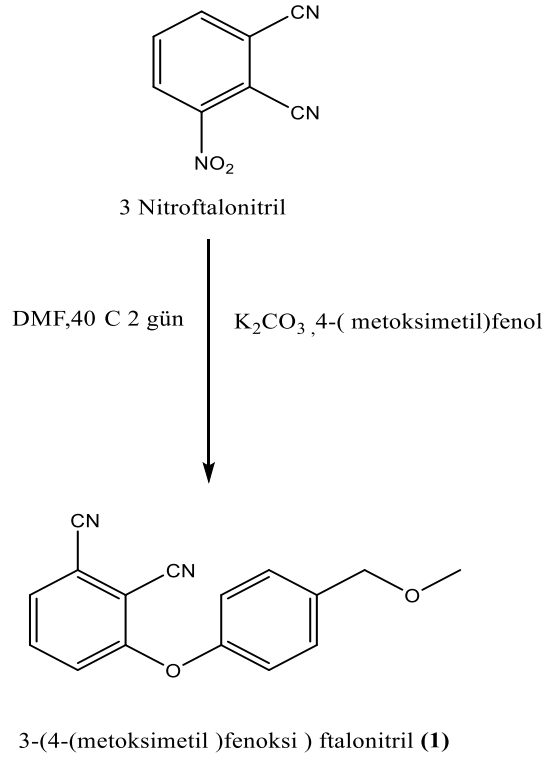
Verim=%57 (1.74 g)

E.N=89°C

MA($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$)=264,28 g/mol

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

Elementel	C	H	N
Analiz(%)			
Teorik	72.72	4.58	10.60
Deneysel	68.12	4.44	9.62



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

3.2.1.2.4- (4-(metoksimetil) fenoksi) ftalonitril(2) sentezi

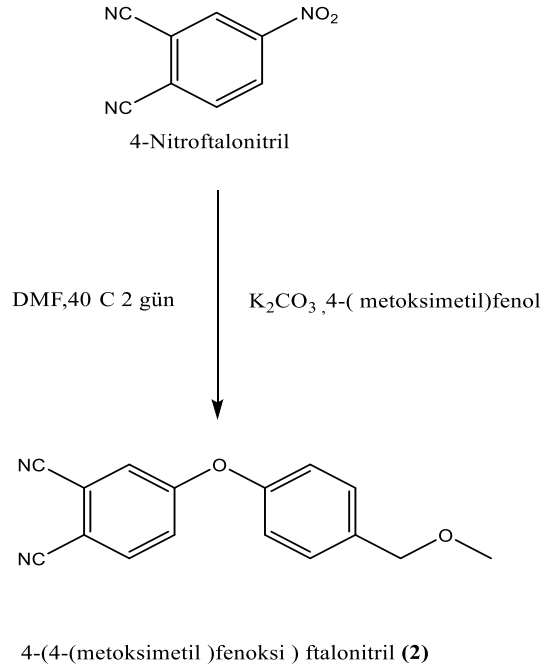
Verim =%69 (2,11 g)

E.N=54°C

MA(C₁₆H₁₂N₂O₂)=264,28 g/mol

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

Elementel			
Analiz (%)	C	H	N
Teorik	72.72	4.58	10.60
Deneysel	71.52	4.24	9.87



Şekil 3.2. 4-(4-(metoksümetil)fenoksi)ftalonitril (2) maddesinin sentezi

3.3. Metalsiz Ftalosiyanınların Sentezi (3 ve 5)

Şilifli cam tüp içerisinde, N₂ atmosferi altında 3-(4-(Metoksümetil) fenoksi) ftalonitril (1) veya 4-(4-(metoksümetil) fenoksi) ftalonitril (2) (0.25 g, 0.95 mmol) içerisinde 0.05 cm³ 8-diazabisiklo[5.4.0]undeka-7-ene (DBU) bulunan N,N-dimetilaminoetanol (NNDMAE)'de çözülerek 140 °C de 8 saat boyunca karıştırılarak reaksiyona sokuldu. Yeşil-mavi renk alan ürün oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra inorganik ve organik kirlilikleri uzaklaştırmak için art arda sıcak i-PrOH, aseton, MeOH ile süzünü berrak olana kadar yıkandı. Son olarak, kurutulan ürün CHCl₃: MeOH (10/2) karışımı üzerinden silikajel maddesi kullanılarak kolon kromatografisi yapıldı. Ürünler, THF ve DMF'de oldukça iyi çözünmektedirler.

3.3.1.1(4), 8(11), 15(18), 22(25) -Tetrakis- (4- (Metoksümetil) fenoksi metalsiz ftalosiyanın (3)

Verim=%17 (0.043 g)

MA(C₆₄H₅₀N₈O₈)=1059,13 g/mol

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

Elementel	C	H	N
Analiz (%)			
Teorik	72.58	4.76	10.58
Deneysel	70.12	4.88	9.95

3.3.2. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24) -Tetrakis- (4-(Metoksimetil) Fenoksi) Fenoksi Metalsiz Ftalosiyenin (5)

Verim=%19 (0,048 g)

MA(C₆₄H₅₀N₈O₈)=1059,13 g/mol

Tablo 3.4. (5)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel	C	H	N
Analiz (%)			
Teorik	72.58	4.76	10.58
Deneysel	71.65	4.24	9.91

3.4. Çinko Ftalosiyeninlerin Genel Sentezi (4 Ve 6)

N₂ atmosferi altında şilifli cam tüp içerisinde, 3-(4- (Metoksimetil) fenoksi) ftalonitril (**1**) veya 4-(4- (metoksimetil) fenoksi) ftalonitril (**2**), (0.25 g, 1.07 mmol) susuz ZnCl₂ tuzu, N, N-dimetilaminoetanol (NNDMAE) ile çözüldü. Daha sonra bu karışım üzerine güçlü bir baz olarak 0.05 cm³ 8-diazabisiklo [5.4.0]undeka-7-ene (DBU) ilave edilip 6 saat boyunca refluks edildi. Yeşil-mavi renk alan ürün oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Sonra inorganik ve organik kirlilikleri uzaklaştırmak için sırasıyla i-PrOH, aseton ve MeOH ile yıkandı. Son olarak, kurutulan ürün CHCl₃:MeOH (10/2) karışımı üzerinden silikajel maddesi kullanılarak kolon kromatografisi yapıldı. Ürünler, THF, DMSO ve DMF'de oldukça iyi çözünmektedirler.

3.4.1. 1(4), 8(11), 15(18), 22 (25) -tetrakis-(4-(metoksimetil) fenoksi çinko (II) ftalosiyenin (4)

Verimi= %23 (0.061 g)

MA ($C_{64}H_{48}N_8O_8Zn$)=(1122,52 g/mol)

Tablo 3.5. (4)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel	C	H	N
Analiz (%)			
Teorik	68.48	4.31	9.98
Deneysel	69.19	4.45	9.73

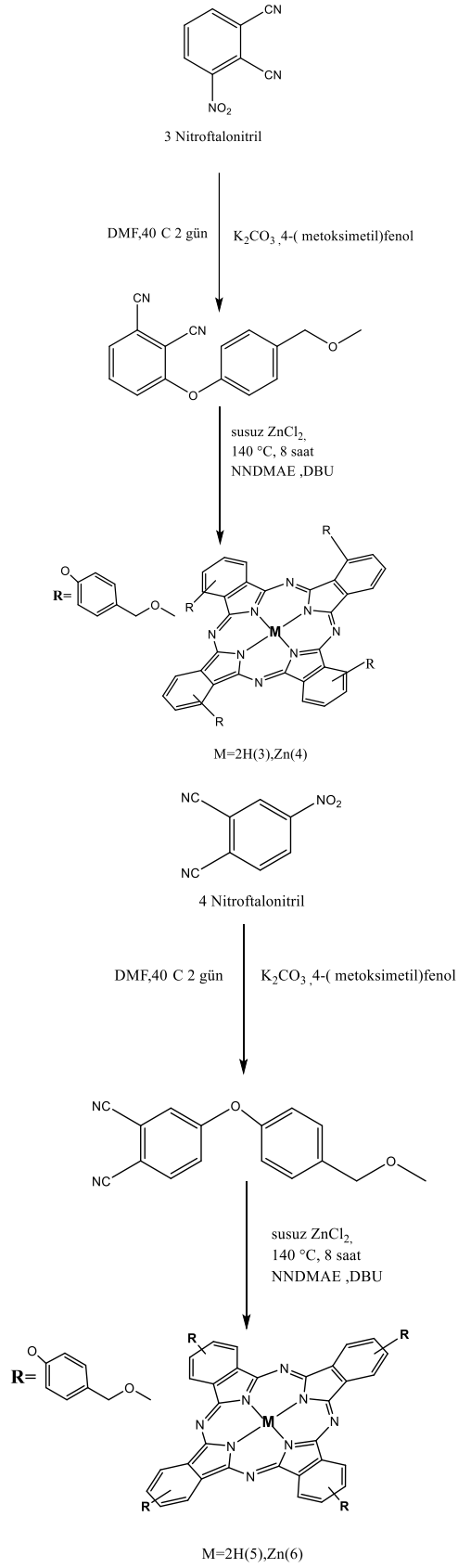
3.4.2. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24) -Tetrakis- (4- (Metoksimetil) Fenoksi) Çinko (II) Ftalosiyenin (6)

Verim= %26(0.069 g)

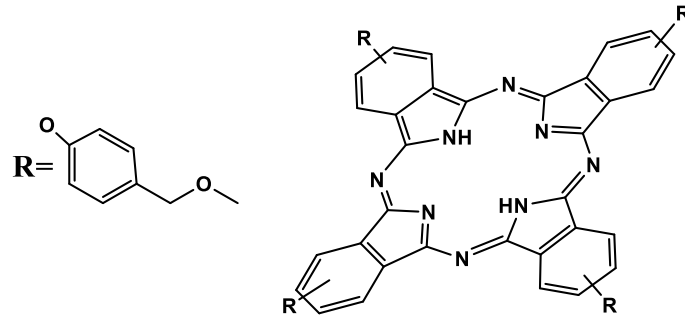
MA= $C_{64}H_{48}N_8O_8Zn$ (1122,52 g/mol)

Tablo 3.6. (6)'ya ait elementel analiz sonuçları

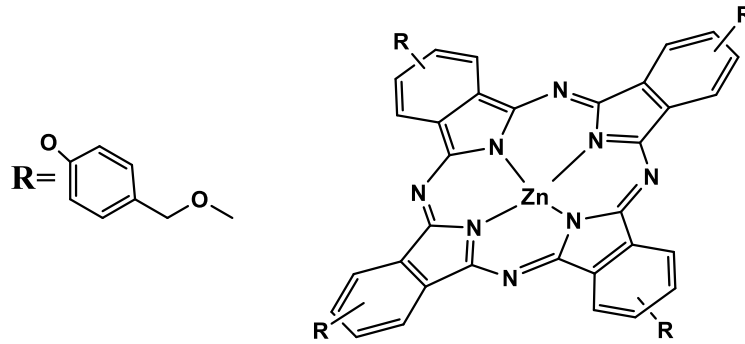
Elementel	C	H	N
Analiz (%)			
Teorik	68.48	4.31	9.98
Deneysel	68.65	4.28	9.88



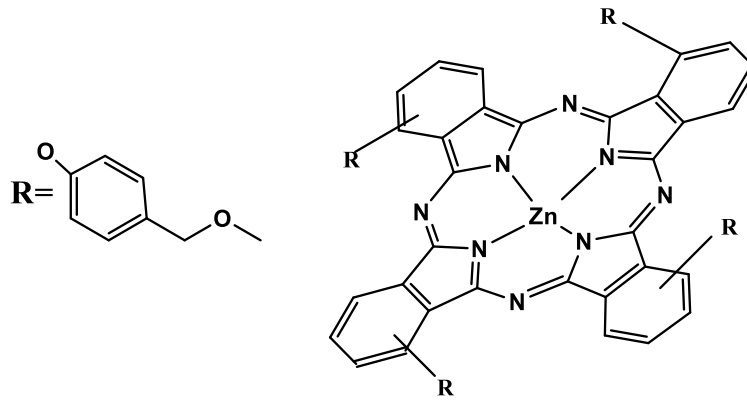
Şekil 3.3. Metallsız –Metalli ftalosiyeninlerin sentezi



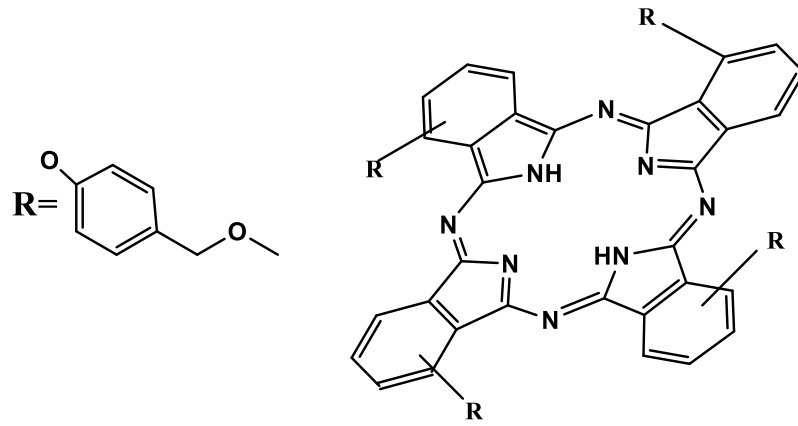
Şekil 3.4. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24) -Tetrakis-(4-(4-metoksimetil)-fenoksi) metallsiz ftalosiyanın



Şekil 3.5. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24) -Tetrakis-(4-(4-metoksimetil)-fenoksi) çinko ftalosiyanın



Şekil 3.6. 1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25) -Tetrakis-(3-(4-metoksimetil) fenoksi) çinko ftalosiyanın



Şekil 3.7. 1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25) -Tetrakis- (3- (4-metoksimetil) fenoksi)metalsiz ftalosiyanın

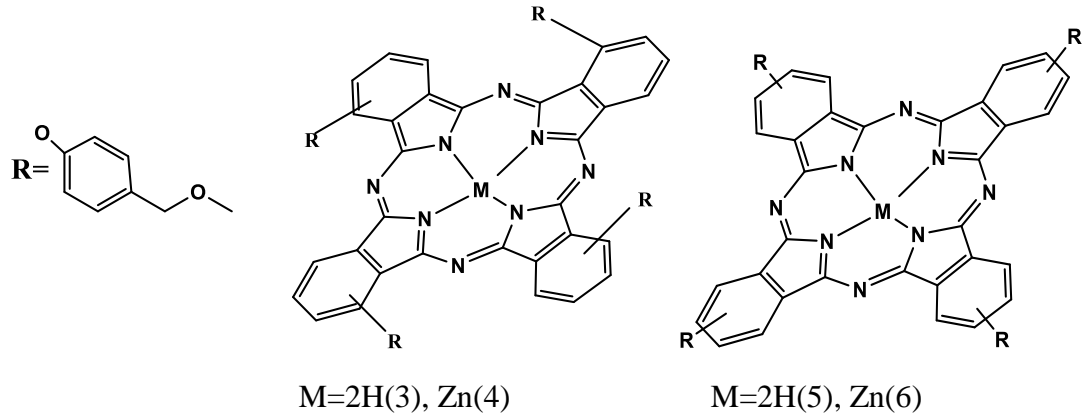
BÖLÜM 4.SONUÇLAR

Koordinasyon kimyası üyesi olan 18π elektron sistemi içeren ftalosiyanimler benzersiz elektronik, optik ve yapısal özellikleri nedeniyle birçok alanda kullanım alanı bulmuş ve günümüzde halen yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Yüksek sıcaklıklara karşı çokça dayanıklı ve kararlı oldukları da gözlenmiştir. Metalsiz ve metalli ftalosiyanimler son yıllardaki yüksek teknolojik uygulamalarından dolayı da dikkat çekmektedir.

Kullanım alanı olarak güneş pili, gaz sensörü, optik veri depolama, boyar madde, katalizör, lazer teknolojileri ve fotodinamik terapi gibi farklı teknoloji ve tıbbi alanlarda kullanılmışlardır. Sübstitüe edilmemiş ftalosiyanimler organik çözücülerde çözünmezler ve agregate olma eğilimindedirler. Bununla birlikte ftalosiyanim halkasının bazı pozisyonlarına çeşitli fonksiyonel gruplar takılarak çözünürlükleri artırılabilir. Son yıllarda birçok bilim insanı tarafından fotodinamik terapi (PDT) için çok sayıda ftalosiyanim bazlı foto duyarlaştırıcı ajanlar hazırlanmıştır. Özellikle merkezine d^{10} konfigürasyonu sahip çinko ftalosiyanimler geniş ölçüde çalışılmıştır.

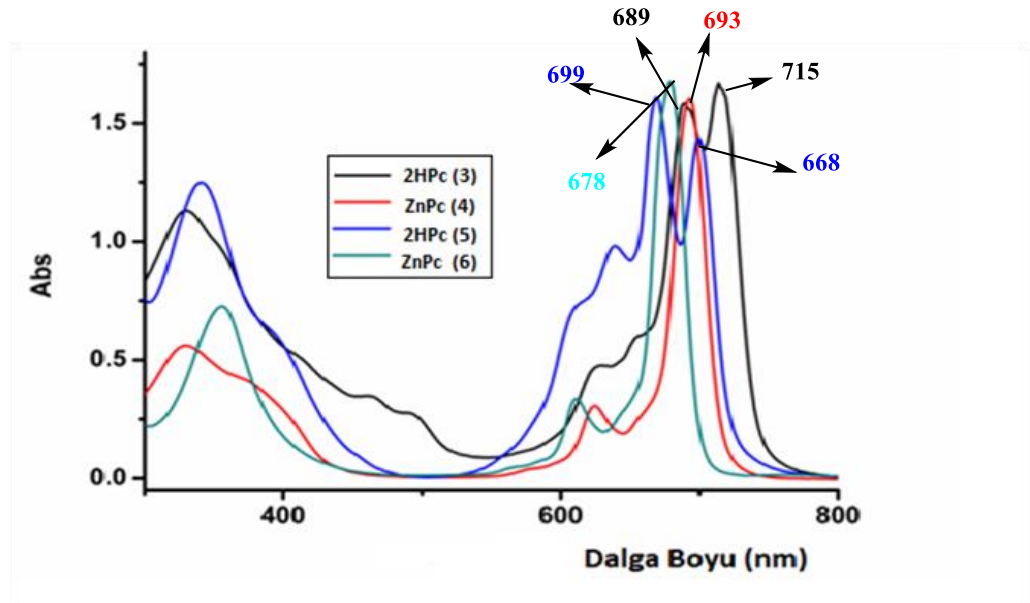
Bunun sebebi, PDT için çok önemli olan yüksek singlet oksijen yapıcı özellik göstermeleridir. PDT ışık ve ışığa duyarlaştırıcı kombinasyonunu kullanır. Foto duyarlaştırıcı uygun dalga boyunda ışığın emiliminden sonra uyarılır, moleküler oksijenle teması üzerine aktif tekli oksijen formunu (1O_2) tümörün yok edilmesine yol açan diğer aktif oksijen türlerine etkili bir şekilde verir [57,58] Bu çalışmada, tetra-sübstitüe ($M = 2H$ ve $Zn(II)$) (periferel ve non-periferel) ftalosiyanimler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu çalışmada, 4 metoksi metil fenol ile 3-nitroftalonitril veya 4-nitroftalonitril potasyum karbonat (K_2CO_3) ortamında DMF içerisinde çözülüp reaksiyona sokuldu. 3-(4-(metoksimetil) fenoksi) ftalonitril (**1**)

ve 4-(4-metoksimetil)fenoksi ftalonitril (**2**) ligandlar hazırlandı. Sentezlenen ligandlar kullanılarak 1 (**4**), 8 (**11**), 15 (**18**), 22 (**25**) -Tetrakis- (3- (4-metoksimetil) fenoksi) ftalosiyanınM=2H (**3**), Zn (**4**), 2 (**3**), 9 (**10**), 16 (**17**), 23 (**24**) -Tetrakis- (4-(4-metoksimetil)fenoksi) ftalosiyanın. M=2H(**5**), Zn(**6**) ftalosiyanınler sentezlenmiştir. Moleküllerin yapıları (Şekil 4.1.)’de verilmiştir.

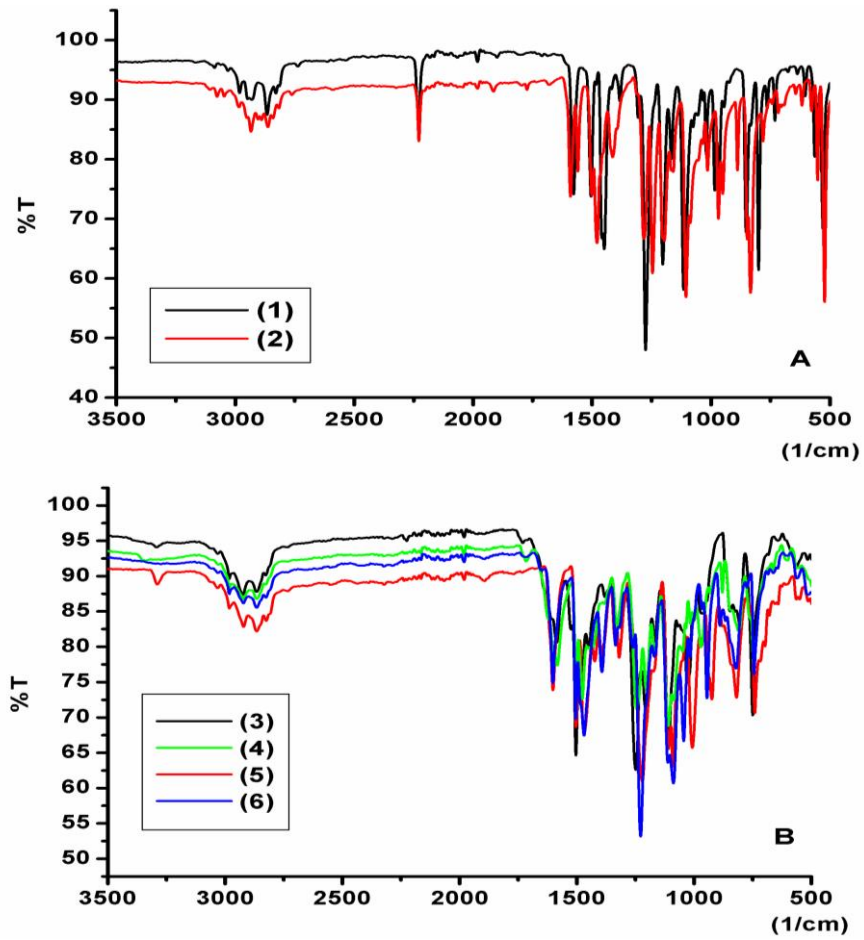


Şekil 4.1. Metalli metallsiz ftalosiyanınlerin genel gösterimi

3, **4**, **5** ve **6** nolu ftalosiyanın komplekslerinin yapısı element analizi, elementel analiz, UV-Vis, FT-IR ve MALDI-MS spektrumları ile aydınlatılmıştır. Ftalosiyanınler π -elektronca zengin ve belirgin renge sahip bileşiklerdir. UV-vis spektrumlarında Q bandı ve B (Soret) bandı olmak üzere iki tane karakteristik absorpsiyon piki verirler. Q bandları 650-750 nm arasında yer alır ve ftalosiyanınlerin yapılarında metal bulundurup bulundurmamaları hakkında bilgi verirler. Metalli ftalosiyanınler tek bir pik verirken metallsiz ftalosiyanınler 600-700 nm arasında eşit iki tane pik verirler. B (Soret) bandı ise 300-400 nm arasında bulunur. Bu özelliği ise π - π^* geçişlerinden ileri gelmektedir. Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanınlerin (**3-6**) UV-vis spektrumları DMF'de alınmıştır. UV-vis spektrumlarında, (**3**) ve (**5**) nolu metallsiz ftalosiyanınler Q bandları sırasıyla 715 (Qx)/689 (Qy) nm ve 699 (Qx)/668 (Qy) nm’lerde ikiye yarılmış olarak gözlemlendi. (**4**) ve (**6**) nolu çinko metalli ftalosiyanınler için ise sırasıyla 693 ve 678 nm’lerde yüksek yoğunluklu tek bir bant olarak gözlemlendi. Ftalosiyanınler, Q bandı absorpsiyonuna ek olarak karakteristik B-bandını gösterirler. UV bölgesinde (**3**) için 328 nm’de, (**4**) için 330 nm’de, (**5**) için 340 nm’de, (**6**) için 355 nm’de gözlemlenmiştir (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2.(3-6) nolu ftalosiyeninlerin Uv-vis spektrumu



Şekil 4.3. (1-6) nolu maddelerin FT-IR Spektrumları

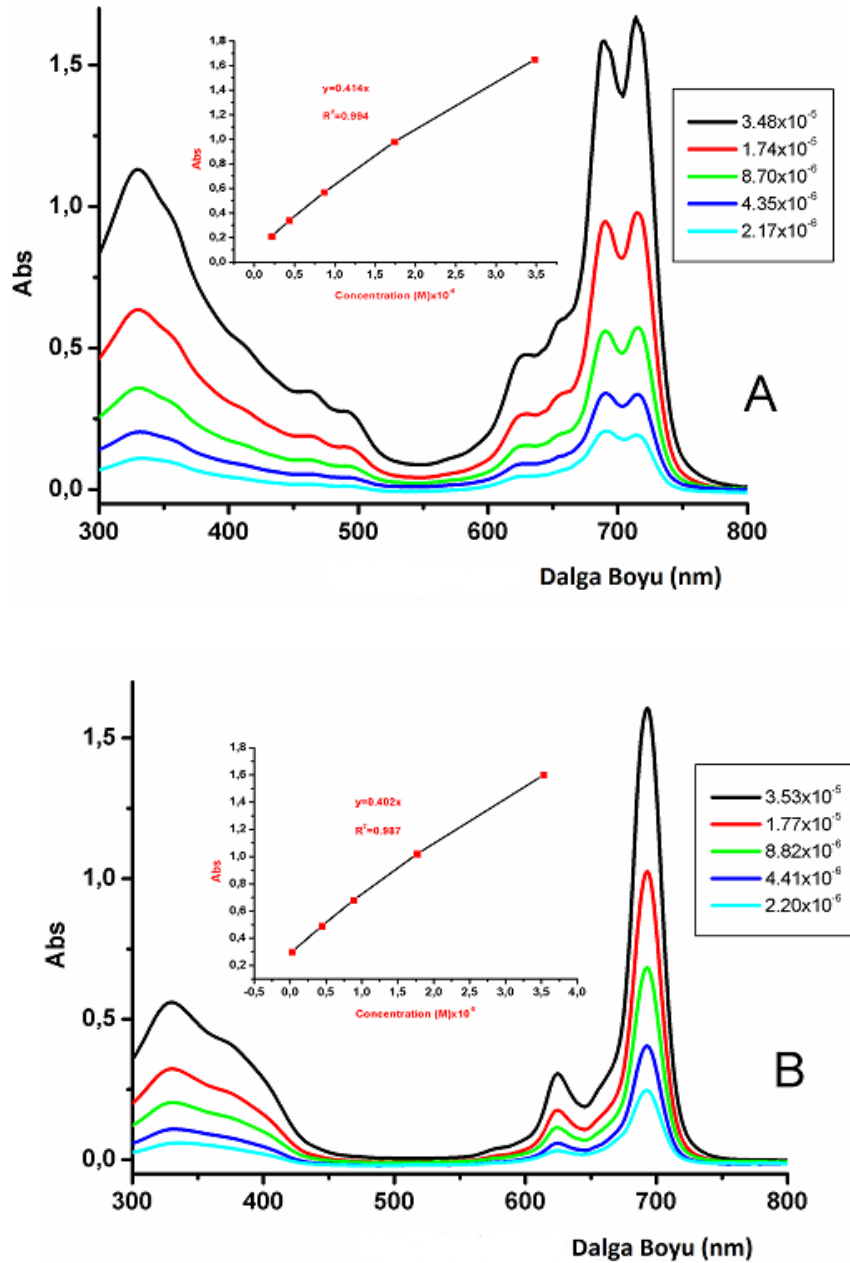
FT-IR spektrumlarında, **(1)** ve **(2)** için dinitrillerin karakteristik, $C \equiv N$ titreşimleri sırasıyla yaklaşık 2227 cm^{-1} ve 2228 cm^{-1} 'dir (Şekil 4.3). Bu çalışmada **(3-6)** nolu ftalosiyanın maddeleri oluştuktan sonra karakteristik nitril pikleri kayboldu. Ftalosiyanın **(3-6)** nolu komplekslerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında ufak kaymalar dışında birbirine çok benzer olduğu gözlenmiştir. Eter gruplarına ($C = O - C$) ait karakteristik titreşimler $1210-1248 \text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik gruplara ait titreşimler $3034-3086 \text{ cm}^{-1}$ ve alifatik gruplara ait titreşimler $2820-2984 \text{ cm}^{-1}$ dir (Şekil 4.3.).

1 nolu maddenin DMSO'daki $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, aromatik protonlar, sırasıyla triplet, dublet olarak $\delta : 7.62, \delta : 7.45, \delta : 7.33, \delta : 7.18$ ve $\delta : 7.05$ ppm'de gözlenmiştir. $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}_3$ protonları sırasıyla $\delta : 4.18$ ve $\delta : 3.62$ ppm'de singlet olarak gözlemlendi. DMSO 'da **(2)** 'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, aromatik protonlar sırasıyla dublet, singlet ve triplet olarak sırasıyla $\delta : 7.75, \delta : 7.44, \delta : 7.33, \delta : 6.98$ ve $\delta : 6.91$ ppm olarak gözlemlenmiştir. $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}_3$ protonları sırasıyla $\delta : 4.20$ ve $\delta : 3.66$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda pikler **(1)** için yaklaşık $160.7-58.5$ ppm ve **(2)** için $162.2-59$ ppm aralığında gözlemlenmiştir (EK C ve E).

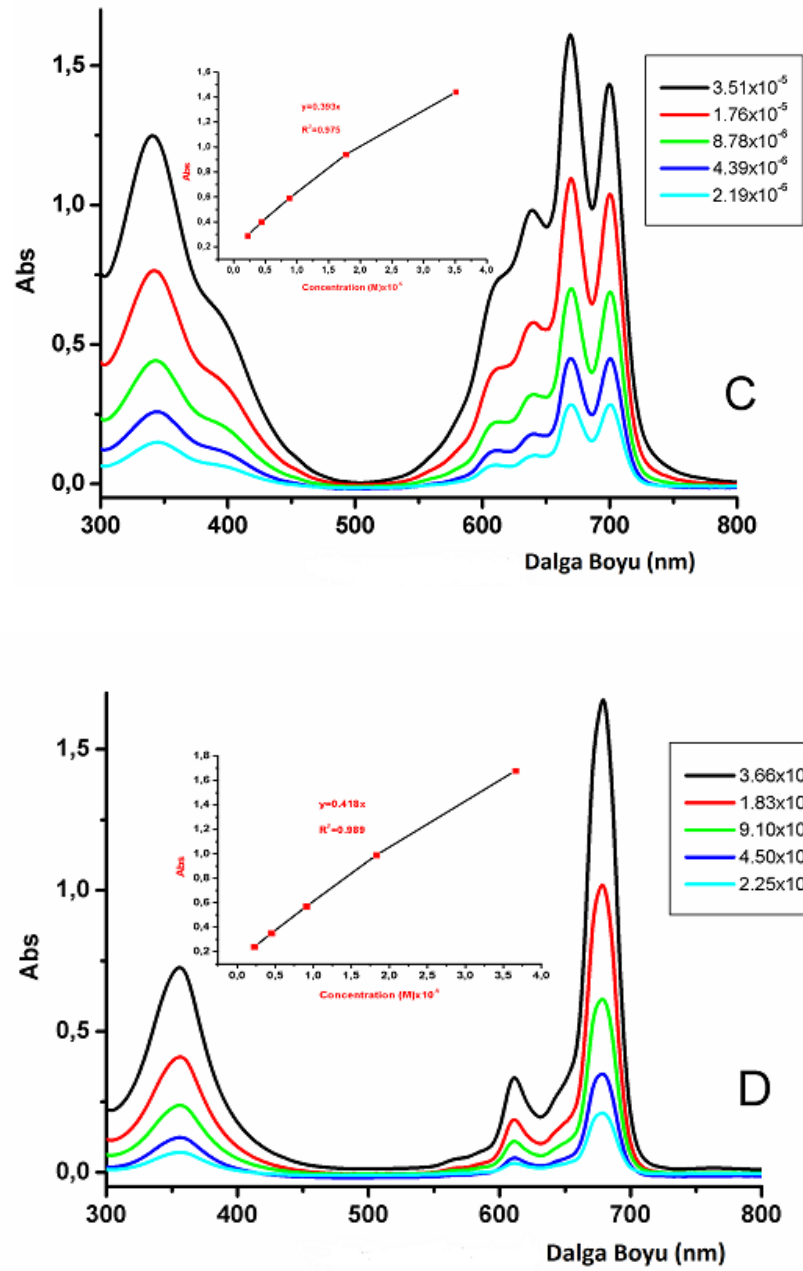
Agregasyonda sübstitue grubun pozisyonu, ftalosiyanın yapısı ve büyüklüğü çok etkilidir. Agregasyon durumunda ftalosiyanın fiziksel ve kimyasal özellikleri etkilenerek değişime uğrayabilir. Meydana gelen bu değişimler sonucunda renk, fotodinamik ve katalitik aktivite de etkilenir [59]. Moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı iki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının yüz yüze (H) tipi ve yan yana (J tipi) istiflenmesi ile agregat meydana getirirler. Bunun sonucunda moleküller dimer ve poligomer türlerin karışımı şeklinde olabilirler.

Bu çalışmada **3-6** nolu ftalosiyanın komplekslerinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerin davranışları UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir. Absorpsiyon spektrumları **(3)** için (A), $(3.48 \times 10^{-5} - 2.17 \times 10^{-6})$ arasında değişen değerlerde ölçüldü. **(4)** için (C) $(3.51 \times 10^{-5} - 2.19 \times 10^{-6})$, **(5)** için (B) $(3.53 \times 10^{-5} - 2.20 \times 10^{-6})$ arasında değişen değerler **(6)** için (D) $(3.66 \times 10^{-5} - 2.25 \times 10^{-6})$

arasındaki değerlerde agregasyon olup olmadığını görmek için incelenmiştir. Konsantrasyon arttıkça Q bandı absorpsiyon maksimumunun görünümü değişmeden kalmıştır ve agregasyon gözlemlenmemiştir. Molar soğurum katsayısı sabit konsantrasyon aralığında monomerik davranış göstermiştir. Tüm ftalosiyanın molekülleri Lambert –Beer yasasına uygundur(Şekil 4.4.)[60, 61].



Şekil 4.4. Farklı konsantrasyonlarda DMF içinde A(3), B(5), C(4) ve D(6)'nın absorpsiyon spektrumu ve konsantrasyona karşı absorpsiyon grafiği.



Şekil 4.4.(Devamı)

4.1.3-(4-(metoksi metil) fenoksi) ftalonitril (1)

FT-IR ν/cm^{-1} : 3090 (w, Ar-CH), 2937-2824 (w, Aliph-CH₂), 2227 (C≡N, str.), 1576 (C=C), 1451 (C-H bandı.), 1210 (Ar-O-Ar), 1116, 984, 803. ¹H-NMR ([d₆]-DMSO) δ : 7.62 (t, ¹H, meta ve Ar-O-Ar ve CN), 7.45 (d, ¹H, orto ve Ar-O-Ar), 7.33 (d, ¹H, orto ve CN), 7.18 (d, 2H meta ve ArCH₂OCH₃), 7.05 (d, 2H orto ve ArCH₂OCH₃),

4.18 (s, 2H, -CH₂-), 3.62 (s, 3H, -CH₃). ¹³C-NMR ([d₆]-DMSO) δ: 160.7, 152.9, 137.6, 131.5, 128.7, 122.4, 120.5, 116.5, 116.3, 114.1, 105.5, 73.2, ve 58.5.

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

(1) Maddesinin[d₆]-DMSO 'da alınan ¹H-NMR spektrumunda spektral değerleri Ek B şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesinin[d₆]-DMSO'da alınan ¹³C-NMR spektrumunda spektral değerleri Ek C şeklinde gösterilmiştir.

4.2. 4 -(4-(metoksimetil) fenoksi) ftalonitril (2)

FT-IR (v/cm⁻¹: 3073 (w, Ar-CH), 2983-2864 (w, Aliph-CH₂), 2228 (C≡N, str.), 1591 (C=C), 1481 (C-H band.), 1246 (Ar-O-Ar), 1196, 967, 836, 520. ¹H-NMR ([d₆]-DMSO) δ: 7.75 (d, ¹H, meta ve Ar-O-Ar ve orto to CN), 7.44 (d, ¹H, orto ve Ar-O-Ar and meta ve CN), 7.33 (s, ¹H, orto ve Ar-O-Ar ve orto ve CN), 6.98 (d, 2H meta ve ArCH₂OCH₃), 6.91 (d, 2H orto ve ArCH₂OCH₃), 4.20 (s, 2H, -CH₂-), 3.66 (s, 3H, -CH₃). ¹³C-NMR ([d₆]-DMSO) δ: 162.2, 151.9, 137.6, 135.6, 131.2, 121.6, 121.4, 120.8, 117.7, 115.7, 115.3, 108.7, 73.4, 59.0.

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

(2) Maddesinin[d₆]-DMSO'da alınan ¹H-NMR spektrumunda spektral değerleri Ek D şeklinde gösterilmiştir.

(2) Maddesinin[d₆]-DMSO'da alınan ¹³C-NMR spektrumunda spektral değerleri Ek E şeklinde gösterilmiştir.

**4.2.1.1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(3-(4-(Metoksimetil)Fenoksi)-Metalsiz
Ftalosiyenin (3)**

FT- IR ν/cm^{-1} : 3086 (w, Ar-CH), 2984-2827 (w, Aliph-CH), 1632 (C=C), 1581, 1477 (C-H bend.), 1248 (Ar-O-Ar), 1107, 1026, 959, 805. MS (MALDI-TOF-MS, Dithranol): m/z 1116.162 $[\text{M}+\text{K}+\text{Na}-4\text{H}]^+$.

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

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

**4.2.2. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(3-(4-(Metoksimetil) Fenoksi)- Çinko
Ftalosiyenin (4)**

FT- IR ν/cm^{-1} : 3046 (w, Ar-CH), 2983-2828 (w, Aliph-CH), 1605 (C=C), 1581, 1477 (C-H bend.), 1242 (Ar-O-Ar), 1115, 749, 965, 810. MS (MALDI-TOF-MS, Dithranol): m/z 1179.142 $[\text{M}^+\text{K}^+\text{Na}^-4\text{H}]^+$.

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

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

**4.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(4-(Metoksimetil) Fenoksi Metalsiz
Ftalosiyenin (5)**

FT-IR ν/cm^{-1} : 3081 (w, Ar-CH), 2981-2820 (w, Aliph-CH), 1603 (C=C), 1503, 1466 (C-H bend.), 1220 (Ar-O-Ar), 1109, 1007, 924, 820. (MS (MALDI-TOF-MS, Dithranol): m/z 1116.205 $[\text{M}+\text{K}+\text{Na}-4\text{H}]^+$.

(5) Maddesine ait IR spektrumu Ek F şeklinde gösterilmiştir.

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

4.2.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-(4-(Metoksimetil) Fenoksi Çinko Ftalosiyenin (6)

FT- IR ν/cm^{-1} : 3034 (w, Ar-CH), 2981-2823 (w, Aliph-CH), 1603 (C=C), 1504, 1422 (C-H bend.), 1227 (Ar-O-Ar), 1111, 1042, 941, 820MS (MALDI-TOF-MS, Dithranol): m/z 1179.211 $[\text{M}^+\text{K}^+\text{N}^{\text{a}}-4\text{H}]^+$

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

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

KAYNAKLAR

- [1] Braun A., Tcherniac J.,. Uber die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40: 2709-2714,1907.
- [2] Berthold, H., Synthesis of a Phthalocyanine Scaffold as a Core of Highly Glycosylated Dendritic Structures and a Novel Fluorenyl Spiro-Annulated Phthalocyanine, Doctoral Thesis, Univesity of Hamburg, Faculty of Mathematics, Informatics and Natural Sciences, Hamburg, 2008.
- [3] Constable, E.C., Metais and Ligand Reactivity, Ellis Horwood Limited, England 1990.
- [4] Lapok, L., Synthesis and Photocatalytic Properties of New Water-Soluble Phthalocyanines and Related Compounds, Doctoral Thesis, Der Universitat Bremen, Des Fachbereichs 2 (Biologie/Chemie), Bremen, 2006.
- [5] Linstead R.P.J., Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matter, Journal of the Chemical Society, 1016-1017, 1934.
- [6] Robertson M.J., An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds, Journal of the Chemical Society, 615-621,(1935).
- [7] Wöhrle, D., Meyer, G., Wahi, B. Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics, 181:2127, 1985.
- [8] Leznoff. C and Hall T.W., Tetrahedron Letters, 23: 3023, 1982.
- [9] Barret, P.A., Dent, C.E. VE Linstead, R.P., Phthaiocyanines Part VII., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of The Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., 1719-1736, 1936.
- [10] Gregory, P., High TecnologyApplications of Organic Colorants, , Plenum Press, New York,4 :15–253, 1991.
- [11] Hoshino A., Takenaka Y., Miyaji H., “Redetermination of the crystal structure of α -copper phthalocyanine grown on KCl”, Acta Crystallographica Section B, 59: 393-403, 2003.

- [12] Stillman, M. J., Nyokong, T., Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion, Phthalocyanines Properties and Applications, VCH, 3: 139–289, 1989.
- [13] Lawton, E. A., Thermal Stability of Copper Phthalocyanine, J. Phys. Chem., 62: 384–384, 1958.
- [14] Gürek, A.G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye. 1996.
- [15] Leznoff C. C., Lever A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 1-4, 1st Edition, VCH Publishing, 1993.
- [16] Ceylan, T., Altındal, A., Erbil, M. K., Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization, conduction and Gas Sensing Properties of Novel Multinuclear Metallo Phthalocyanines (Zn, Co) with Alkylthio Substituents, Polyhedron, 25 : 737– 746, 2006.
- [17] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications. VCH, Weinheim, Germany, 21-67, 1989.
- [18] Bayrak, R., Periferel Çevresinde Farklı Triazol Grupları Taşıyan Yeni Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2013.
- [19] Bıyıklıoğlu, Z., Makrosiklik Grup İhtiva Eden Yeni Çözünür Ftalosyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Trabzon ,Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, , Doktora Tezi, 2009.
- [20] Tau, P., Nyokong, T., Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium(IV) Complexes Tetrasubstituted at the Alpha and Beta Positions with Arylthio Groups, Dalton Trans., 37 4482–4490, 2006.
- [21] Acar, İ., Kantekin, H., Bıyıklıoğlu, Z., The Synthesis, Using Microwave Irradiation and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines, J. Organomet. Chem., 695 151–15, 2010.
- [22] Snow A. W., The Porphyrin Handbook, phthalocyanines: Properties and Materials, (Eds. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.) , Academic press, USA, vol 17, pp 129, 2003.
- [23] Mckeown, N. B., Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function. Cambridge University Press: Cambridge, 1998.
- [24] Hanack, M., Renz, G., Strohle J. ve Schmid, S Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato)Iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 : 3501-3509, 1991.

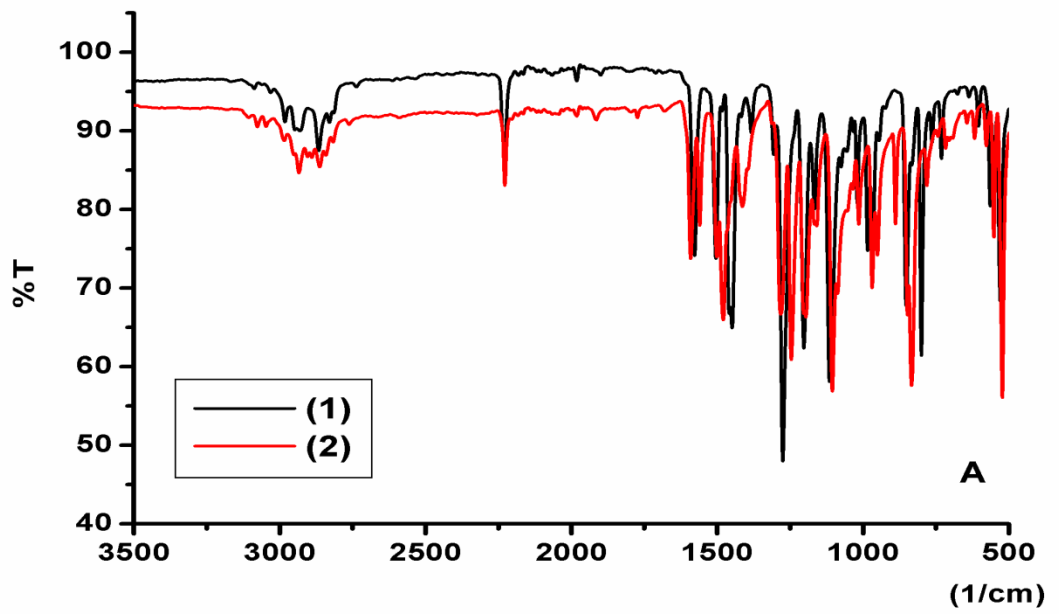
- [25] Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., McArthur, C. R., Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octa alkyı phthalocyanines and the effect of concentration and temperature on their ¹H-NMR spectra, *J. Org. Chem.*, 61:3034-3040, 1996.
- [26] Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivatives of A Novel Soluble Crown Ether-Containing Phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 401, 1988.
- [27] Matsumoto, S., Matsuhama, K., Mizuguchi, J., *Acta Crystallographica Section C Crystall Structure Communication* β Metal-free phthalocyanine. Vol.55, Part 1, 1999.
- [28] Ali, H., Van Lier, J. E., Metal complexes as photo- and radio sensitizers. *Chem. Rev.*, 2379-2450, 1999.
- [29] Stillman, M. J., Wohrle, D., Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH, New York, 2 :77-81, 1989.
- [30] 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.
- [31] Wöhrle, D., Benders, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T. B., Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 491-497, 2000.
- [32] Zyskowski, C. D., Kennedy, V. O., Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 4:707-712, 2000.
- [33] 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, 1978.
- [34] Day, V.W., Marks, 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.
- [35] 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.
- [36] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Volume I, VCH Publishers, Inc., New York, 1-54, 1989.
- [37] Chauhan, S. M. S., Srinivas, K. A., Srivastava, P. K., Sahoo, B., Solvent-Free Synthesis of Phthalocyanines, *J. Porphyr. Phthalocyan.*, 7 : 548–550, 2003.

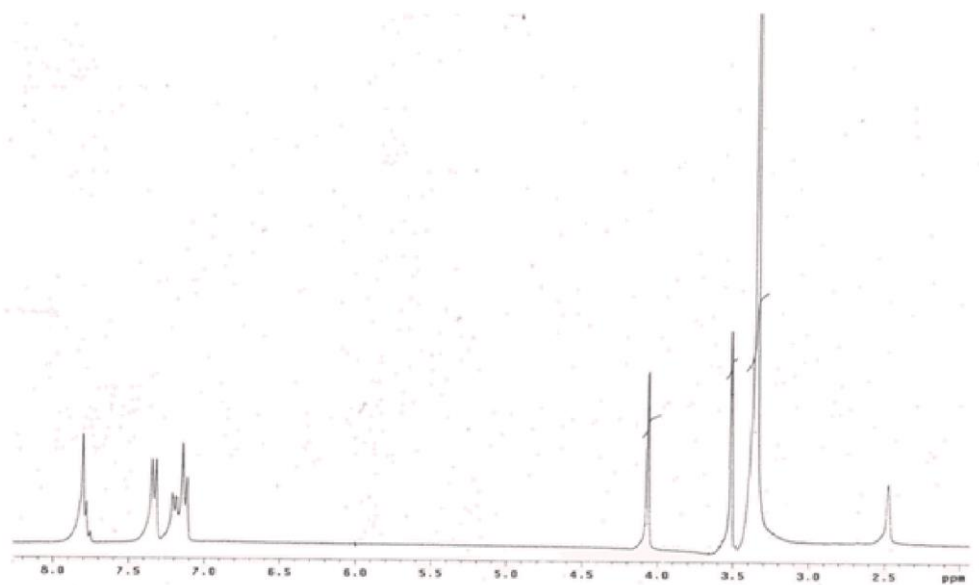
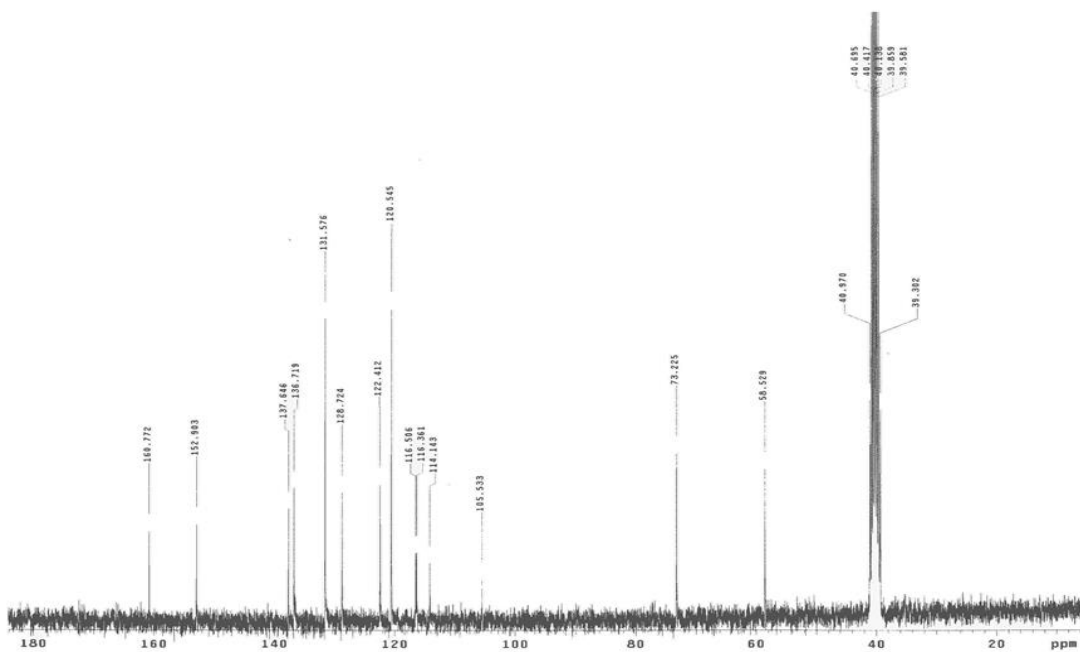
- [38] Leznoff, C. C., Hall, T. W., The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer support, *Tetrahedron Lett.*, 23:3023–3026, 1982.
- [39] Ulog L. and Gittinger A., *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics*, 194: 394, 1993.
- [40] Sarıışık B., Lineer Ftalosiyenin Polimerlerinin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2007.
- [41] Ford, W.E, Rodgers, M.A.J., Rihter, B.D., Kenney, M.E., Synthesis and Photochemical Properties of Aluminum, Gallium, Silikon and Tin Naphthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, 31:3371, 1992.
- [42] Marcucio, S. M., Svirskaya, P. I., Greenberg, S., Lever, A. B. P. Leznoff, C. C. and Tomer, K. B., Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through TwoAtom and Fou-Atom Bridges, *Canadian J. of Chemistry*, 63: 3057-3069, 1985.
- [43] Moustafa, T. E. Y., “Synthesis and Characterization of Some New Phthalocyanines for Potential Industrial Applications”, , Eberhard Karls Universitat Tubingen, Doktora Tezi, Germany, 1-10., 2004.
- [44] Topal, T., Mikrodalga Enerjisi İle Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi, , Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi Shf 6 , 2008.
- [45] Chambrier, I., Hughes, D. L., Swarts, J. C., Isare, B., Cook, M. J., First example of a di-cadmium tris phthalocyanine tripledeckersandwich complex, *Chem. Commun.*, 33:3504 – 3506, 2006.
- [46] Keen IM., “The platinum metal phthalocyanines: The preparation and characteristics of the pure compounds”. *Platinum Metals Review*, 8(4), 143-144, 1964.
- [47] Hao L, Wang R, Liu J, Cai Y, Liu R., “Investigating the adsoption performance of nanoscale pigment on cationized cotton substrate”. *Powder Technology*, 222: 176-181, 2012.
- [48] Pal L., Fleming III PD. “The study of ink pigment dispersion parameters”. *The Hilltop Review*, 2: 61-70, 2006.
- [49] Özdemir Saral P., Bazı Farklı Sübstitüe Gruplar İçeren Çinko Ftalosiyenin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Tekstil Materyallerinin Renklendirilmesi. Ege Üniversitesi, Doktora Tezi, Türkiye, İzmir, 2015.
- [50] Staicu A, Pascu A, Nuta A, Sorescu A, Raditoiu V, Pascu ML., “Studies about phthalocyanine photosensitizers to be used in photodynamic therapy”. *Romanian Reports in Physics*, 65(3), 1032-1051, 2013.

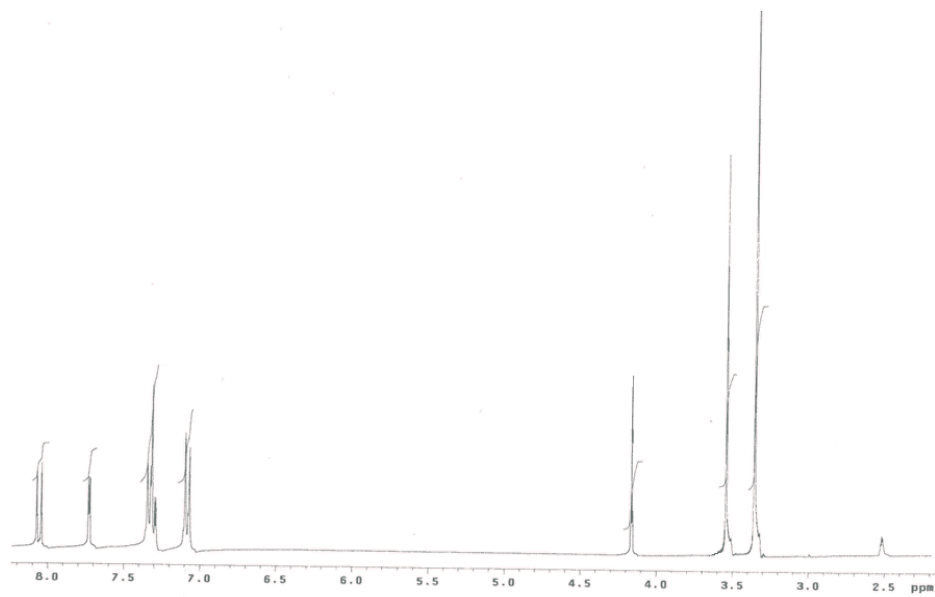
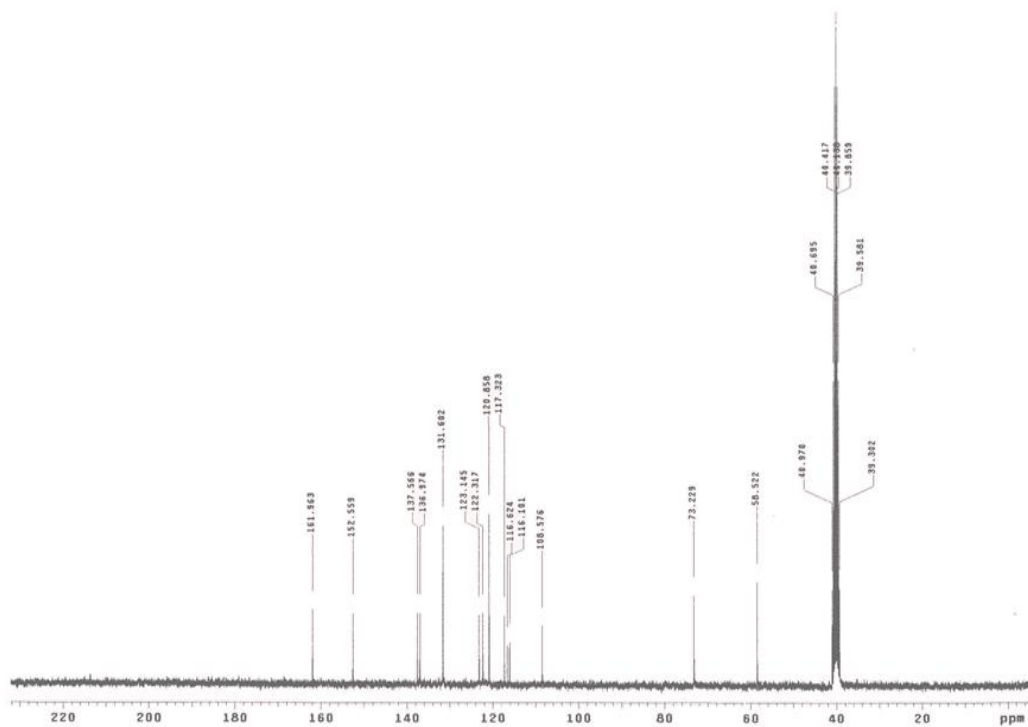
- [51] Ryskova L, Buchta V, Karaskova M, Rakusan J, Cerny J, Slezak R., "In vitro antimicrobial activity of light-activated phthalocyanines". *Central European Journal of Biology*, 8(2), 168-177, 2013.
- [52] Schiff, H., "Untersuchungen Über Salicinderivate", *Ann. Chem.* 150 197, 1869.
- [53] Crutchley RJ, Derosa MC., "Photosensitized singlet oxygen and its applications". *Coordination Chemistry Reviews*, 233-234, 351-371, 2002.
- [54] Mc Keown, N.B., *Phthalocyanine materials synthesis, structure and function*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [55] 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.
- [56] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., *Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine*, *Inorganic Chemistry*, 27, 1287-1291, 1988.
- [57] Durmuş, M., Nyokong. T ., *Photophysical and fluorescence quenching studies of benzyloxyphenoxy-substituted zinc phthalocyanines*, *Spectrochimica Acta Part A* 69: 1170-1177, 2008.
- [58] Segalla, A., Borsarelli, CD., Braslavsky, SE., Spikes, JD., Roncucci, G., Dei, D., Chiti, G., Jori, G., Reddi, E., *Photophysical, photochemical and antibacterial photosensitizing properties of a novel octacationic Zn(II)-phthalocyanine* *Photochem. Photobiol. Sci.* 1 : 641-648, 2002.
- [59] Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Patnos, G.D., Torres, T. ve Guldi, D.M., *Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative*, *Tetrahedron*, 62 (2006) 2123-2131.
- [60] Z. Biyiklioglu, M. Durmus, H. Kantekin, *Tetra-2-[2-(dimethylamino)ethoxy]ethoxy substituted zinc phthalocyanines and their quaternized analogues: Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties*, *J. Photochem. Photobio. A chem.*, 222(1)(2011) 87-96.
- [61] A. C.H.Ng, X. Li, D. K.P.Ng, *Synthesis and photophysical properties of nonaggregated phthalocyanines bearing dendritic substituents*, *Macromolecules* 32, (1999) 5292-5298.

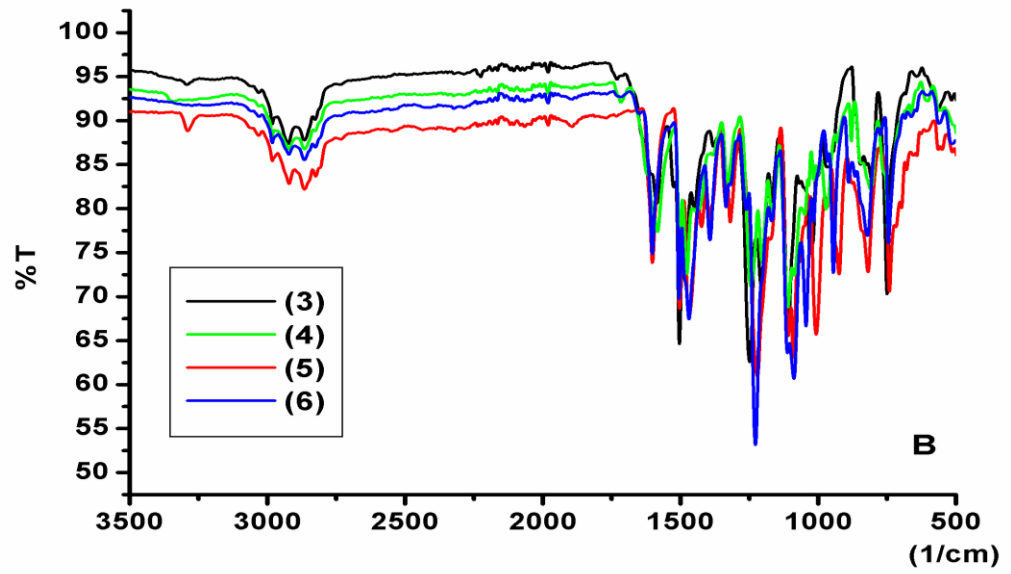
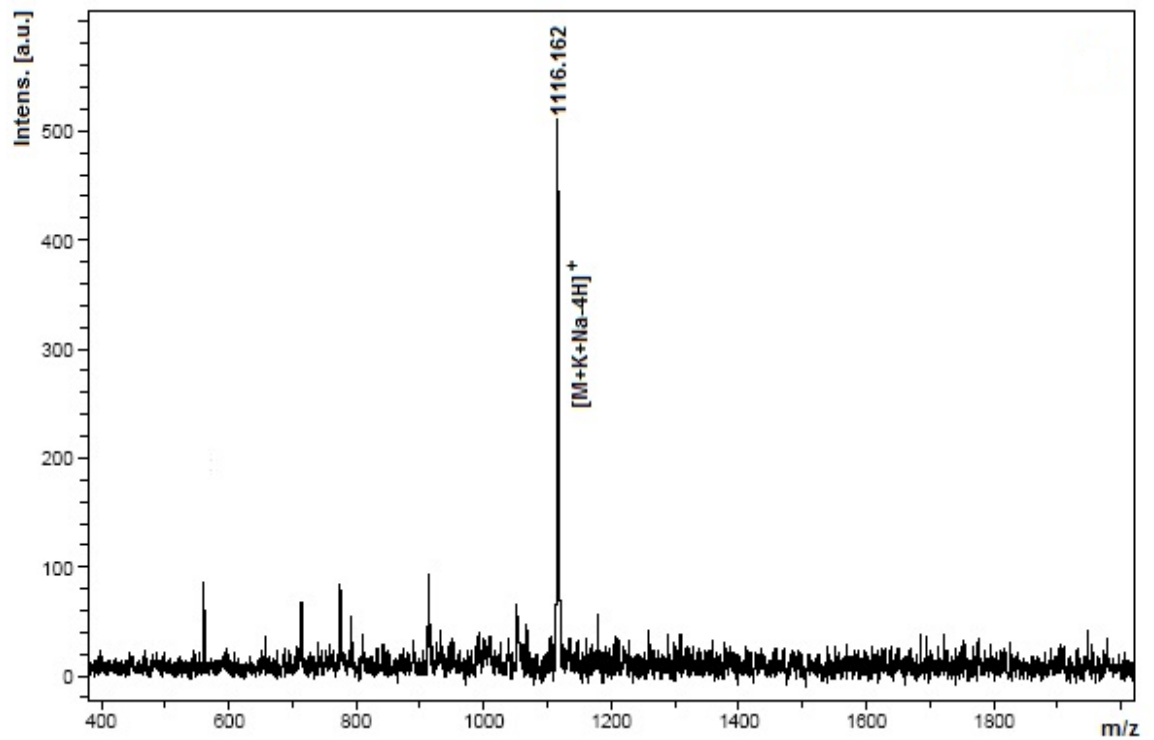
EKLER

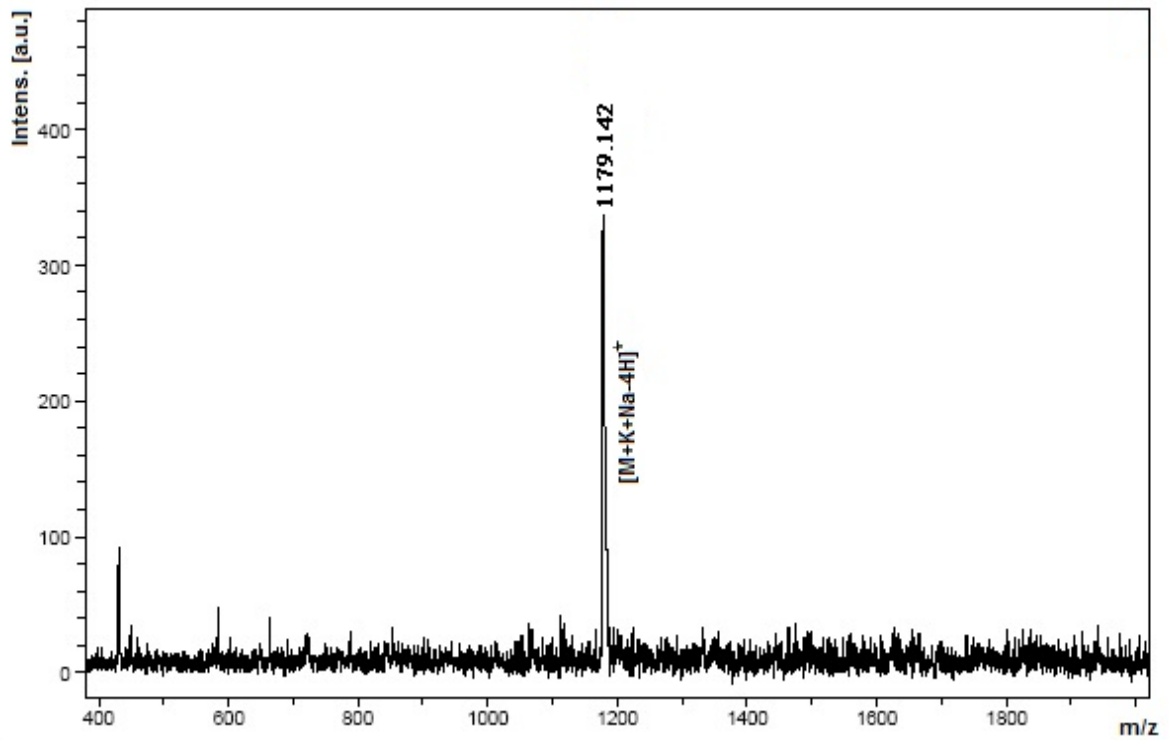
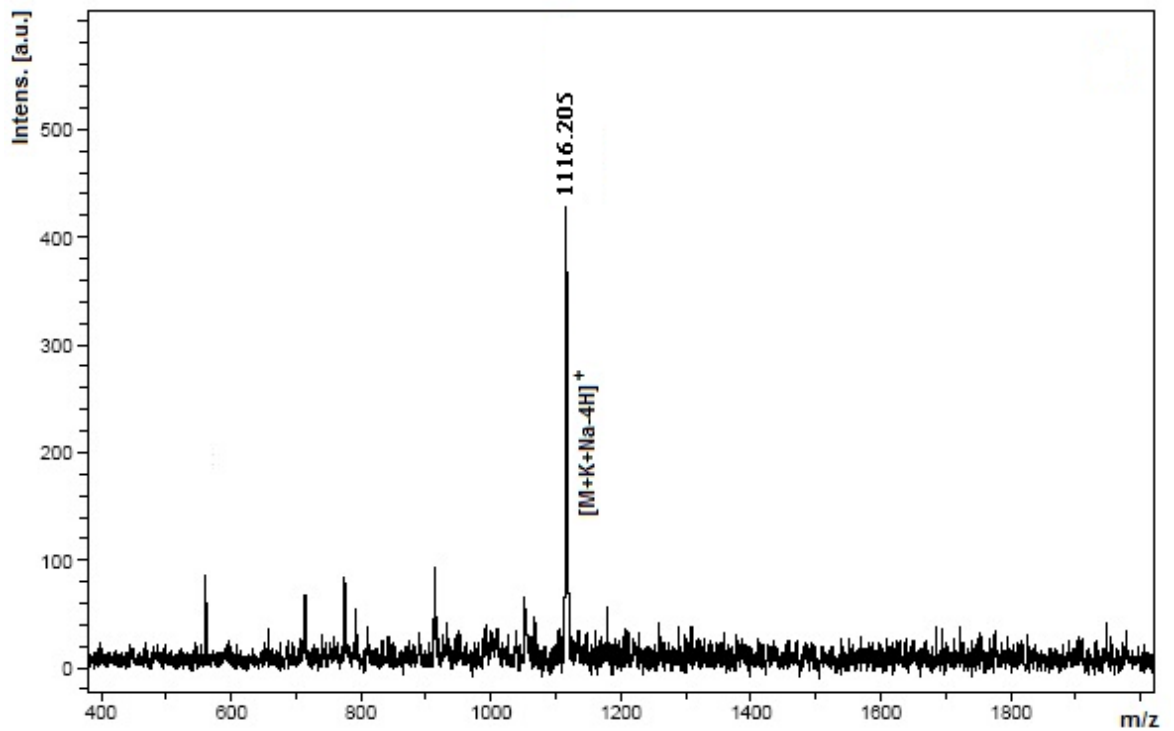
EK A:(1 ve 2) MaddelerininFT-IR Spektrumu

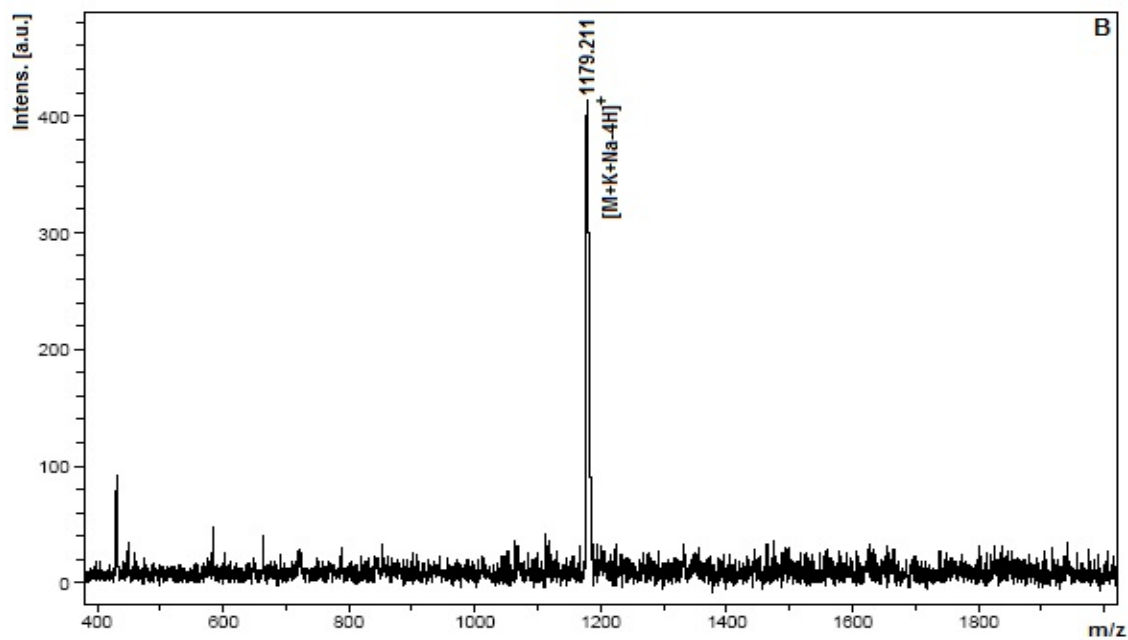


EK B: (1) Maddesinin ^1H -NMR Spektrumu**EK C:(1)Maddesinin ^{13}C -NMR Spektrumu**

EK D: (2)Maddesinin ^1H -NMR Spektrumu**EK E: (2) Maddesinin ^{13}C -NMR Spektrumu**

EK F:(3-6) Maddelerinin IR Spektrumu**EK G: (3) Maddesinin MASS (Maldi TOF) spektrumu**

EK H:(4) Maddesinin MASS (Maldi TOF) spektrumu**EK I: (5)**Maddesinin MASS (Maldi TOF) spektrumu

EK J:(6) Maddesinin MASS (Maldi TOF) spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Sakarya'da doğdu. İlk ve ortaöğretimini Mustafa Kemalpaşa İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Hacı Zehra Akkoç Lisesi'nde tamamladı. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Fen –Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve 2016 yılında mezun oldu. 2017'de aynı Üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı.