

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**4'-HİDROKSİPROPIYOFENON GRUPLARI İÇEREN  
YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tuğberk KANDEMİR**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ**

**Haziran 2022**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**4'-HİDROKSİPROPIYOFENON GRUPLARI İÇEREN  
YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tuğberk KANDEMİR**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA**

**Bu tez 30.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.**

**Prof.Dr.  
Meryem Nilüfer YARAŞIR  
Jüri Başkanı**

**Doç.Dr.  
Ahmet Turgut BİLGİÇLİ  
Üye**

**Doç. Dr.  
Hilal GÜNSEL  
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.

Tuğberk KANDEMİR  
30.06.2022

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Anorganik kimyayı seçmem konusunda beni yönlendiren ve gerek tez aşamasında gerek laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan Prof.Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR'a teşekkür ederim. Ayrıca hem laboratuvar hem de teorik konularda tüm tez aşamasında bana yardımcı olan Doç.Dr. Armağan GÜNSEL'e teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisans hayatım boyunca bana maddi manevi yardımlarını esirgemeyen Şimal KANDEMİR, Canberk KANDEMİR ve Furkan KANBUR'a sonsuz şükranlarımı sunup teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Ftalosiyanın Keşfi ve Tarihçesi.....	2
2.2. Ftalosiyanın Yapısı.....	4
2.3. Ftalosiyanın İsimlendirilmesi.....	8
2.4. Ftalosiyanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	9
2.4.1. Ftalosiyanın fiziksel özellikleri.....	9
2.4.2. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri.....	12
2.5. Ftalosiyanın Çözünürlük Özellikleri.....	13
2.6. Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri.....	14
2.7. Ftalosiyanın Elektrokimyasal Özellikleri.....	17
2.8. Ftalosiyanın Saflaştırılma Yöntemleri.....	18
2.9. Ftalosiyanın Spektroskopik Özellikleri.....	20
2.9.1. UV/Vis spektroskopisi.....	20

2.9.2. Infrared (IR) spektroskopisi.....	22
2.9.3. <sup>1</sup> H-NMR spektroskopisi.....	23
2.10. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Yöntemleri.....	23
2.10.1. Metalsiz ftalosiyeninlerin sentezi.....	24
2.10.2. Metalli ftalosiyenin sentezi.....	26
2.10.3. Tetrasübstitüe ftalosiyenin sentezi.....	27
2.10.4. Oktasübstitüe ftalosiyenin sentezi.....	30
2.10.5. Disübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.....	31
2.10.6. Asimetrik sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.....	32
2.11. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	33
2.11.1. CD-ROM ve DVD-ROM olarak kullanımları.....	33
2.11.2. Pigment ve boyar madde olarak kullanımları.....	34
2.11.3. Katalizör olarak kullanımları.....	35
2.11.4. Fotovoltaik alet yapımı.....	35
2.11.5. Kimyasal sensör yapımı.....	35
2.11.6. Nonlineer optik cihazlar.....	35
2.11.7. Optik veri depolama.....	36
2.11.8. Elektrografi.....	36
2.11.9. Elektrokromik görüntüleme.....	37
2.11.10. Moleküler yarı iletken olarak kullanımları.....	37
2.11.11. Analiz.....	38
2.11.12. Kromatografik Ayırma.....	38
2.11.13. Fotodinamik terapi (PDT).....	38
2.11.13.1. PDT'nin mekanizması.....	39

### BÖLÜM 3.

DENEYSEL KISIM.....	40
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler.....	40
3.2. Sentezler.....	40
3.2.1. 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandien sentezi.....	40
3.2.2. 5,6-dikloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion sentezi.....	41
3.2.3. 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi.....	42

3.2.4. 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi.....	42
3.2.5. 4,5-bis(4- propiyonilfenoksi)ftalonitril sentezi.....	43
3.2.6. Ftalosiyanın sentezi için genel prosedür [ZnPc,CuPc ve CoPc].....	44
3.3. Floresans Ölçümü.....	47
BÖLÜM 4.	
SONUÇ VE TARTIŞMA.....	49
4.1. Sentez ve Karakterizasyon.....	49
4.2. Yeni Oktasüstitüe Ftalosiyanın Elektronik Absorpsiyon Spektrumları.....	58
4.3. Agregasyon Özellikleri.....	59
4.4. Metal İyon Bağlama Çalışmaları.....	61
4.5. Floresan Çalışmalarının Sonuçları.....	64
4.6. UV-Vis ve Floresans Spektroskopisi Üzerine Protonasyonun Etkisi....	66
BÖLÜM 5.	
SONUÇ.....	71
KAYNAKÇA..	72
ÖZGEÇMİŞ.....	83

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CuPc	: Bakır ftalosiyenin
DMAE	: Dimetiletanolamin
DMF :	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
FDA	: Amerika yiyecek ve ilaç kurulu
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
HpD	: Hematoporphyrin
IR :	: Infrared spektroskopisi
LiPc	: Lityum ftalosiyenin
LUMO	: En düşük dolu olmayan moleküler orbital
NMR :	: Nükleer magnetik rezonans
PDT	: Fotodinamik terapi
Pc	: Ftalosiyenin
TLC	: İnce tabaka kromatografisi



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Orto-siyanobenzamid sentezi sırasında metallsiz ftalosiyanın elde edilmesi.....	2
Şekil 2.2.	1,2-dibromobenzen ve bakır(I) siyanidin piridin içerisinde 200 °C’de ısıtılmasıyla elde edilen mavi renkli yan ürün bakır ftalosiyana(CuPc) .....	3
Şekil 2.3.	Metallsiz(a) ve metalli(b) ftalosiyanın yapıları.....	4
Şekil 2.4.	Periyodik tabloda ftalosiyanınlar de merkez atomu olarak kullanabilecek elementler.....	5
Şekil 2.5.	(A)Metallsiz ftalosiyanın moleküler yapısı ve (B) metalli ftalosiyanın moleküler yapısı.....	5
Şekil 2.6.	Ftalosiyanınların (a) kare düzlem yapısı, (b) kare piramit yapısı, (c) oktahedral yapısı, (d) sandiviç yapısı.....	6
Şekil 2.7.	Sandiviç türü ftalosiyanınların $Pc_2M$ ve $Pc_3M_2$ komplekslerinin yapıları.....	7
Şekil 2.8.	Ftalosiyanınların SubPc ve SuperPc yapıları.....	7
Şekil 2.9.	Ftalosiyanınlarında periferal, nonperiferal ve mezo konumları.....	8
Şekil 2.10.	Pc halka sisteminin isimlendirilme şeması.....	9
Şekil 2.11.	Ftalosiyanınların (a) dört koordinasyonlu, kare düzlemsel, (b) beş koordinasyonlu, kare piramit, (c) altı koordinasyonlu, oktahedral geometrik yapıları.....	10
Şekil 2.12.	MPc moleküllerinin $\alpha$ ve $\beta$ fazlarında düzenlenmesinin şematik gösterimleri.....	10

Şekil 2.13.	Bakır ftalosiyanınin $\alpha$ , $\beta$ kristal yapısı ve kristal yapılarının iç dönüşüm şeması.....	11
Şekil 2.14.	Metalli ftalosiyanınlerin kristal yapıları.....	12
Şekil 2.15.	Metalli ftalosiyanıninde 18- $\pi$ elektron sistemi.....	14
Şekil 2.16.	H-Agregat istiflenmesi ve H-agregat istiflenmesi.....	15
Şekil 2.17.	Ftalosiyanınlerin agregat yapılarındaki enerji geçişleri.....	16
Şekil 2.18.	(A) Metalsiz ve (B) metalli ftalosiyanınlerin $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ içerisinde UV-Vis spektrumları.....	21
Şekil 2.19.	MPc ve H2Pc için tipik elektronik absorpsiyon spektrumları.....	21
Şekil 2.20.	Metalsiz $D_{4h}$ ve metalli $D_{2h}$ simetride elektronik geçişler.....	22
Şekil 2.21.	Temel ftalosiyanın başlangıç maddeleri.....	24
Şekil 2.22.	Metalsiz ftalosiyanın sentez yöntemleri.....	25
Şekil 2.23.	Metalli ftalosiyanınlerin sentezi için başlangıç maddeleri.....	26
Şekil 2.24.	4-nitroftalonitril sentezi.....	28
Şekil 2.25.	Tetrasüstitüe ftalosiyanınin $D_{2h}$ , $C_{4h}$ , $C_{2v}$ ve $C_s$ simetrileri.....	29
Şekil 2.26.	3-nitroftalonitril sentezi.....	30
Şekil 2.27.	4,5-dikloro ftalonitril sentezi.....	31
Şekil 2.28.	2,16- ve 2,17-difenil ftalosiyanınlerin sentezi.....	32
Şekil 2.29.	Asimetrik ftalosiyanınlerin farklı başlangıç maddesin yola çıkılarak sentezi.....	32
Şekil 2.30.	Bakır ftalosiyanın.....	34
Şekil 2.31.	$\text{LnPc}_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri.....	37
Şekil 2.32.	Fotodinamik terapide ilaç uygulaması.....	39
Şekil 3.33.	5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandien sentezi.....	41
Şekil 3.34.	5,6-dikloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion sentezi.....	41
Şekil 3.35.	4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi.....	42

Şekil 3.36.	4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi.....	43
Şekil 3.37.	4,5-bis (4-propionilfenoksi) ftalonitril sentezi.....	43
Şekil 3.38.	Yeni ftalosiyanin türevlerinin sentezi (ZnPc,CuPc ve CoPc).....	45
Şekil 4.39.	4,5-bis(4-propionilfenoksi) ftalonitril (2), 1-(4 -hidroksifenil) propan-1-on (a) ve 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzenin (b) FTIR spektrumları.....	51
Şekil 4.40.	ZnPc(2) FTIR spektrumu.....	52
Şekil 4.41.	CuPc(3) FTIR spektrumu.....	51
Şekil 4.42.	CoPc(4) FTIR spektrumu.....	53
Şekil 4.43.	4,5-bis(4-propionilfenoksi)ftalonitril <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.44.	4,5-bis(4-propionilfenoksi)ftalonitril <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.45.	4,5-bis(4-propionilfenoksi)ftalonitril kütle spektrumu.....	56
Şekil 4.46.	ZnPc(2) kütle spektrumu.....	56
Şekil 4.47.	CuPc(3) kütle spektrumu.....	57
Şekil 4.48.	CoPc(4) kütle spektrumu.....	57
Şekil 4.49.	Yeni ftalosiyanin türevlerinin THF içerisinde UV-Vis spektrumları.....	59
Şekil 4.50.	ZnPc(2) 'in farklı konsantrasyon değerlerinde elektronik spektrumları.....	60
Şekil 4.51.	CuPc(3) 'in farklı konsantrasyon değerlerinde elektronik spektrumları.....	60
Şekil 4.52.	CoPc(4) 'in farklı konsantrasyon değerlerinde elektronik spektrumları.....	61
Şekil 4.53.	Ag <sup>+</sup> ile titrasyon sırasında ZnPc(2) elektronik spektrumunun değişimi (eklenen Ag <sup>+</sup> iyonlarına karşı Q-bandı, B-bandı ve H-agregasyon bandı absorbansının grafiği).....	62

Şekil 4.54.	Ag <sup>+</sup> ile titrasyon sırasında CuPc(3) elektronik spektrumunun değişimi (eklenen Ag <sup>+</sup> iyonlarına karşı Q-bandı, B-bandı ve H-agregasyon bandının absorbands değişim grafiği).....	63
Şekil 4.55.	Ag(I) iyonlarıyla titrasyonu sırasında CoPc(4)'nin UV-Vis spektrumlarındaki değişimi.....	63
Şekil 4.56.	ZnPc(2)'nin absorbands, emisyon ve uyarma spektrumları.....	65
Şekil 4.57.	Ag (I) iyonları ile titrasyon sırasında ZnPc(2)'nin floresans emisyon spektrumlarının değişimi.....	66
Şekil 4.58.	HCl ile titrasyon sırasında ZnPc(2)'nin elektronik spektrumları (eklenen HCl'ye karşı Q-bandı, B-bandı ve J-agregasyon bandı absorbandsının grafiği).....	67
Şekil 4.59.	HCl ile titrasyon sırasında CuPc(3)'nin elektronik spektrumları (eklenen HCl'ye karşı Q-bandı, B-bandı ve J-agregasyon bandı absorbandsının grafiği).....	68
Şekil 4.60.	HCl ile titrasyon sırasında CoPc(4)'nin elektronik spektrumları (eklenen HCl'ye karşı Q-bandı, B-bandı Absorbansının değişim grafiği).....	69
Şekil 4.61.	ZnPc(2)'nin asit ve baz ile titrasyon sırasındaki UV spektrumu....	70
Şekil 4.62.	HCl ile titrasyon sırasında ZnPc(2)'nin emisyon spektrumu.....	70

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	4,5-bis(4-propionilfenoksi) ftalonitril (1) bileşimine ait verim ve elementel analiz verileri.....	44
Tablo 3.2.	2 nolu ftalosiyenin bileşimine ait verim ve elementel analiz verileri.....	45
Tablo 3.3.	3 nolu ftalosiyenin bileşimine ait verim ve elementel analiz verileri.....	46
Tablo 3.4.	4 nolu ftalosiyenin bileşimine ait verim ve elementel analiz verileri.....	46
Tablo 4.5.	THF'de yeni sentezlenmiş ftalosiyeninlerin [ZnPc(3), CuPc(4) and CoPc(5)] spektral parametreleri ve fotofiziksel özellikleri (ΦF).....	64

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyanın, H veya J tipi agregasyon, Protanasyon, moleküler yer değiştirme.

Bu alışma 4,5-bis(4 propionilfenoksi)ftalonitril ve okta-sübstitüe ftalosiyanın türevlerinin [ZnPc(2), CuPc(3) ve CoPc(4)] sentezini ve karakterizasyonunu göstermektedir. Yeni sentezlenen ftalonitril türevi ve ftalosiyanınler bazı spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Yeni oktasübstitüe ftalosiyanınlerin agregasyon davranışları farklı konsantrasyonlarda değerlendirilmiştir. Metal iyonlarının varlığında yeni okta-sübstitüe ftalosiyanınlerin H veya J tipi agregasyon davranışları UV-Vis ve floresan spektrofotometre ile incelenmiştir. Oktasübstitüe ftalosiyanınlerin UV-Vis ve floresans spektrumları üzerine HCl'nin etkisi titrasyon yöntemi ile araştırılmıştır. Oktasübstitüe inko ve bakır ftalosiyanınlerin HCl ile titrasyon sırasında protonlanması, Q-banının daha kırmızıya kaymasına neden olmuştur.

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TYPES OF PHTHALOCANINES CONTAINING 4'-HYDROXY- PROPIOPHENONE GROUPS**

## **SUMMARY**

Keywords: Phthalocyanine, H or J-type aggregation, Protonation, Molecular docking

The study shows that the synthesis and characterization of 4,5-bis(4 propionylphenoxy)phthalonitrile and its octasubstituted phthalocyanine derivatives have been performed using various spectroscopic techniques. The aggregation behavior of these new phthalocyanines has been studied in different concentrations. Fluorescence and UV-Vis techniques have been used to study the aggregation behavior of new octa-substituted phthalocyanines in the presence of soft metal ion. The effects of HCl on the fluorescence and UV-Vis spectra of these compounds have been studied. The results of the study revealed that the protonation of copper and zinc phthalocyanines with HCl resulted more red-shifted of Q-bands of phthalocyanines compounds.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler, tetraizoindol türevi olduklarından dolayı zengin koordinasyon kimyasına sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle son yıllarda hem kataliz hem de malzeme bilimindeki uygulamalarına gösterilen ilgi artmaya başlamıştır [1-5].

Ftalosiyanimlere olan ilginin artmasıyla birlikte yapılan son çalışmalar göstermektedir ki potansiyel kullanımları Fotodinamik Terapi (PDT) ve diğer tıbbi uygulamalar, boyar madde ve pigment olarak kullanımları, çeşitli kimyasal tepkimelerde kataliz olarak kullanımları, kimyasal sensör yapımı, fotovoltajik alet yapımı, nonlineer optik cihazlarda kullanımları, optik veri depolama, elektrografi, elektrokromik görüntüleme, moleküler yarı iletken olarak kullanımları, kırmızı renge hassas yeni fotokopi uygulamaları, kromatografik ayırma sırasında sabit faz olarak kullanımları, gelişen teknoloji ile birlikte son yıllarda tüketim azalsa da CD-ROM ve DVD-ROM olarak kullanımları, lazer boyaı içermeıdir. Ayrıca sahip oldukları düzlemsellik, yüksek simetri ve elektron delokalizasyon gibi özellikler nedeniyle kimyacılar ve spektroskopisler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadırlar [6].

Son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucunda ftalosiyanimlerin katalitik aktivite, elektriksel iletkenlik ve elektronik özellik gibi birçok özelliklerinin tespit edilmesiyle birlikte ftalosiyanimler için yeni uygulama alanları açılmıştır. Aynı zamanda periferel pozisyonlarına çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla birlikte değişik uygulama alanları için yeni tip malzeme üretiminde kullanılabilirler [7].

Süstitüe grup içermeyen ftalosiyanimler, organik çözücüler ve suda hiç çözünmezler. Ancak buna rağmen eğer periferel konumlarına uzun zincirler veya hacimli gruplar bağlanırsa çözünürlükleri arttırılabilir. Bu sayede farklı uygulama alanları için gerekli özellikleri sahip yeni tür ftalosiyanimler üretilebilir [8].

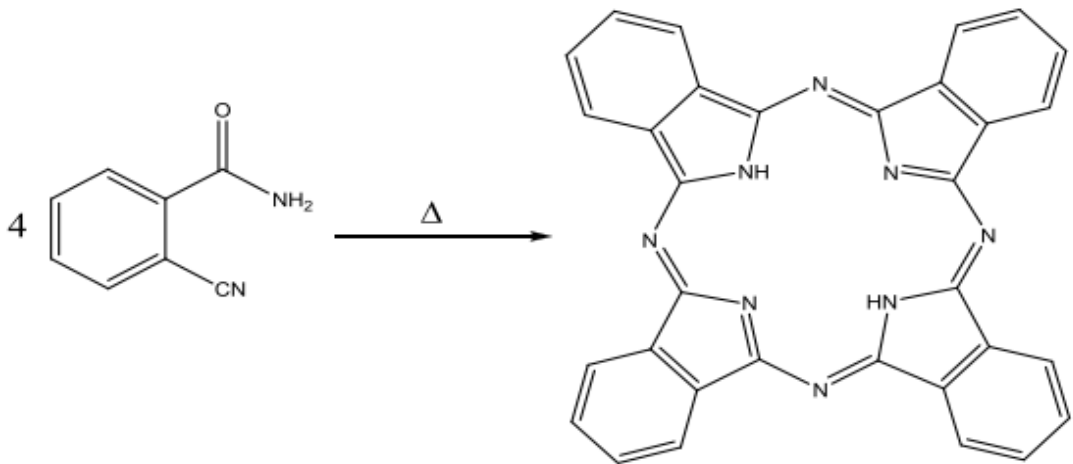


## BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Ftalosiyanın Keşfi ve Tarihçesi

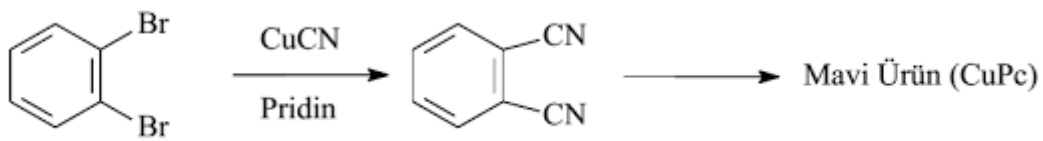
“Phthalocyanine” (Ftalosiyanın) sözcüğü yunanca kökenli bir kelimedir. “Naphtha” (kaya yağı) ve “cyanine” (koyu mavi) sözcüklerinin bir araya getirilmesiyle türetilmiştir. Bu türetilen isim Profesör Reginald P. Linstead, tarafından ilk kez 1933 yılında hem metallsiz hem de metalli ftalosiyanın ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfının tamamını tanımlamak için kullanılmıştır [9].

Tarih sahnesine baktığımız zaman ilk kez Braun ve Tcherniac tarafından 1907 yılında Londra’da South Metropolitan Gas Company şirketinde asetik anhidrit ve ftalimidin yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid sentezi sırasında günümüzde ftalosiyanın olarak adlandırılan, tanımlanamayan bir mavi bileşik bildirildi [10,11] (Şekil 2.1.). Yan ürün olarak tesadüfen sentezlenen bu bileşik kararlı kompleks yapıda olup ayrıca 20. yüzyılda keşfedilmiş ilk yeni kromofor türevlerinden biridir [12]. Ancak, tüm bunlara rağmen keşfedildiği dönemde yeteri kadar ilgi uyandıramamıştır [13].



Şekil 2.1. Orto-siyanobenzamid sentezi sırasında metallsiz ftalosiyanın elde edilmesi

İlk ftalosiyanın üretimini üzerinden yaklaşık 20 yıl geçtikten sonra De Diesbach ve Von der Weid tarafından 1927 yılında Fribourg Üniversitesinde 1,2-dibromobenzen ve bakır(I) siyanidin piridin içinde yüksek sıcaklıkta (200 °C civarı) ısıtılması sonucunda düşük verimli mavi renge sahip bir yan ürün elde edildi (Şekil 2.2.). Ürünün yapısı aydınlatılamamış olmasına rağmen yapılan incelemeler sonucunda elde edilen bu bileşiğin asidik, bazik ortamlardaki dayanıklılığı ve ısıya karşı olan kararlılığı dikkat çekti [14].

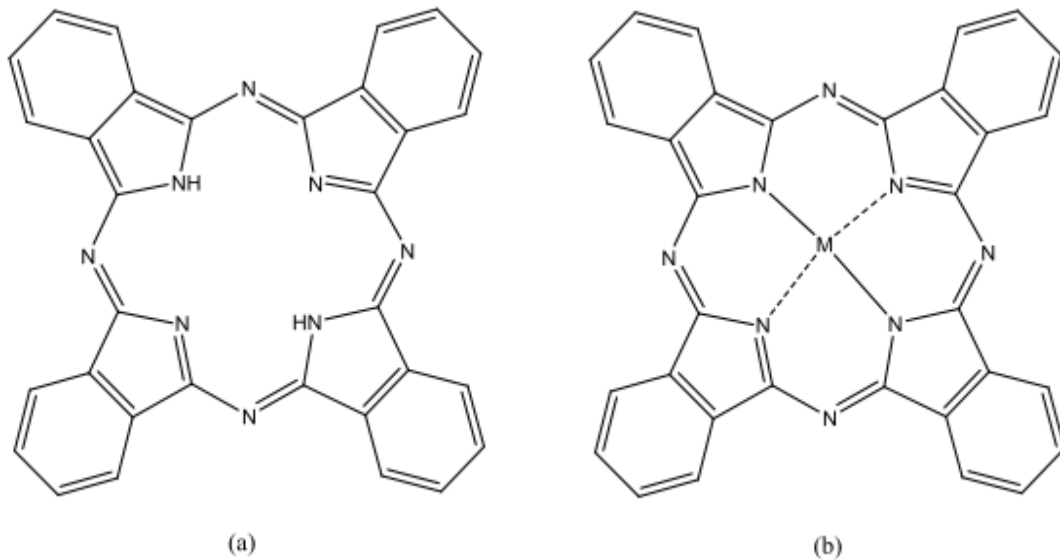


Şekil 2.2. 1,2-dibromobenzen ve bakır(I) siyanidin piridin içerisinde 200 °C’de ısıtılmasıyla elde edilen mavi renkli yan ürün bakır ftalosiyana(CuPc)

1928 yılında “Scottish Dyes” adlı İskoç boya şirketinin tesislerinde amonyak ve ftalik anhidritden, ftalimid sentezi sırasında beklenmedik bir şekilde mavi-yeşil renkli bir yan ürün ortaya çıktı. Eser miktarda bulunan bu yan ürün üretim sırasında reaktörün demir gövdesiyle reaktörün cam kısımlarındaki çatlaktan dışarıya sızan ftalimidin girdiği reaksiyon sonucu oluştu [15]. Oluşan bu renkli yan ürün Dunsworth ve Drescher tarafından izole edildikten sonra demir ftalosiyanın olduğu anlaşıldı. Ancak oluşan yan ürünün ne olduğunu kanıtlamalarına rağmen elde ettikleri ürünü tam olarak karakterize etmeyi başaramadılar. Buldukları yan ürün kararlı ve çözünür olmamasına rağmen pigment özellik gösteriyordu. Bunu gördükten sonra çalışmalarını yoğunlaştırıp 1929 yılında bu maddenin özelliklerini içeren patenti aldılar [16]. Yaklaşık 6 sene sonra 1933 yılında Linstead ve arkadaşları bu yan ürünün ne olduğunu ve yapısını tam olarak aydınlatmışlardır.

Linstead, 1933 yılında ilk kez ftalosiyanın terimini kullandıktan sonra arkadaşları ile birlikte %40 verim ile ftalosiyanın sentezlemeyi başarmıştır. Bu sentez işlemi etanol içerisinde magnezyum veya magnezyum tuzları veya oksitleri, antimon metali, ile o-siyanobenzamidin yüksek sıcaklıkta ısıtıp ardından H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile muamele ederek gerçekleştirmişlerdir [17].

Metalli ve metalsiz ftalosiyenin yapıları uzun yıllar süren çalışmalar sonucunda 1934 yılında aydınlatılmıştır (Şekil 2.3.). Bu çalışmalara Linstead ve arkadaşları 1929 yılında başlamış [18], Robertson ise X-ışınını kırınımı analizlerini gerçekleştirmiştir [17].



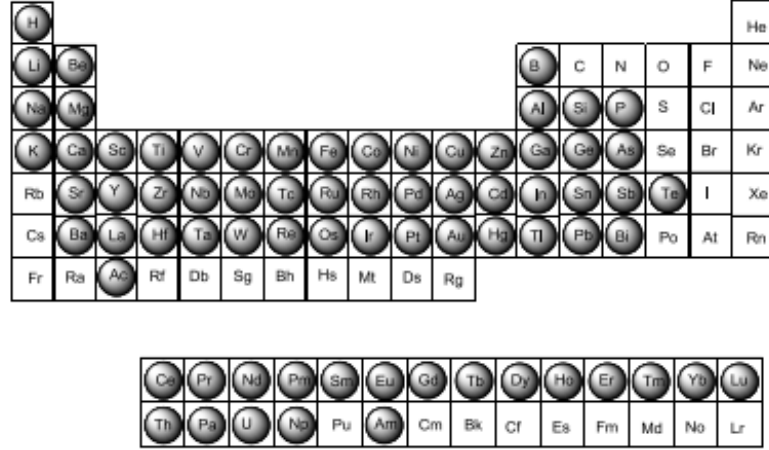
Şekil 2.3. Metalsiz(a) ve metalli(b) ftalosiyenin yapıları

Ftalosiyenler, 400-500°C sıcaklıklar da önemli bir bozunmaya uğramazlar. Bunun sebebi sahip oldukları yüksek kimyasal ve termal kararlılıklarıdır. Metal komplekslerinin büyük bir çoğunluğu vakum altında bozunmadan 900°C'ye kadar dayanabilirler. Ayrıca gösterdikleri yüksek kimyasal kararlılıkları sayesinde kuvvetli asit ve kuvvetli bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece  $KMnO_4$ ,  $HNO_3$  gibi kuvvetli yükseltgenler kullanıldığı zaman yükseltgen etkisiyle makro halka bozulur ve ftalimik asit ya da ftalimide parçalanırlar [19].

## 2.2. Ftalosiyenlerin Yapısı

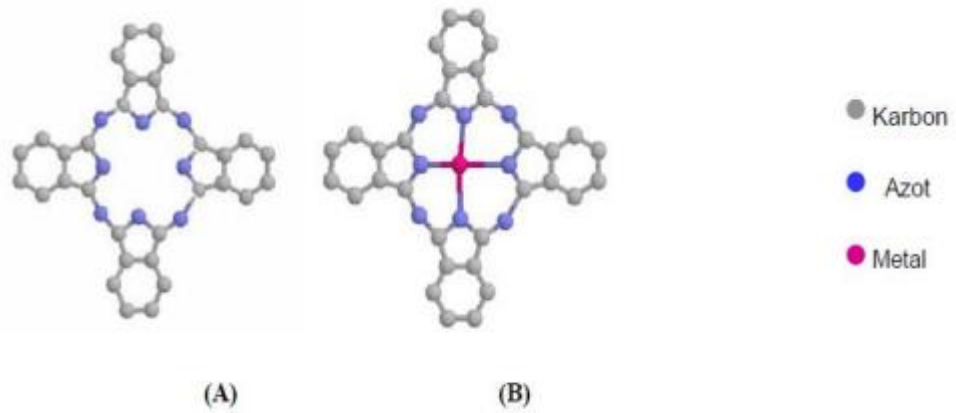
Ftalosiyenler, 18  $\pi$ -elektron sistemine sahiptirler [20]. Ayrıca dört iminoizindolin ünitesinden oluştuğu için birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi boşlukları olan makro halkalardır [21].

Ftalosiyanimler, neredeyse periyodik tablodaki bütün metallerle sentezlenebilirler (Şekil 2.4.).



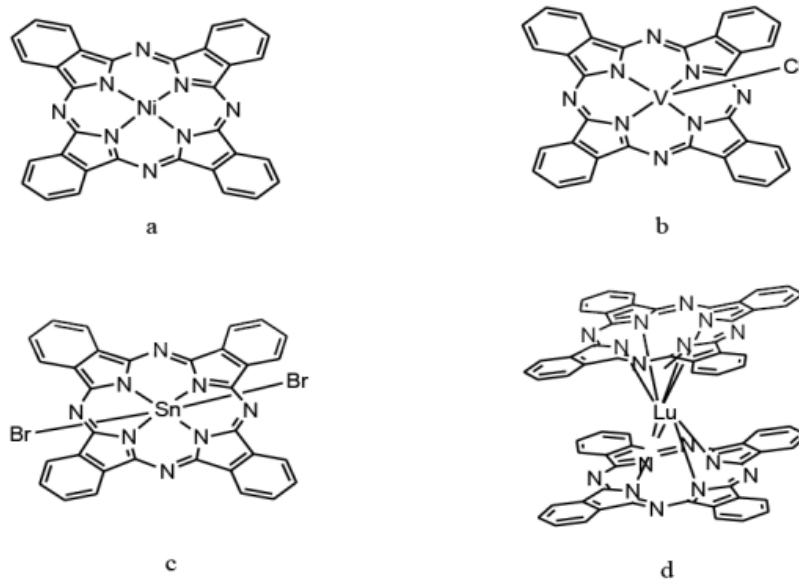
Şekil 2.4. Periyodik tabloda ftalosiyanimler de merkez atomu olarak kullanabilecek elementler

Robertson, yaptığı çalışmalar ile metallsiz ftalosiyanimlerin  $D_{2h}$  simetrisinde ve düzlemsel olduklarını kanıtlamıştır. Buna göre ftalosiyanimler de porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetri ortaya çıkmaktadır. Tetragonal simetrinin ortaya çıkma sebebi ise 16 üyeye sahip iç makro halkayı oluşturan bağların porfirinlerden daha kısa olmasıdır. Bağlar daha kısa olduğu için mezo-azot atomları tarafından gerçekleştirilen köprü bağlarının da ciddi bir şekilde küçüldüğü gözlemlenmiştir (Şekil 2.5.).



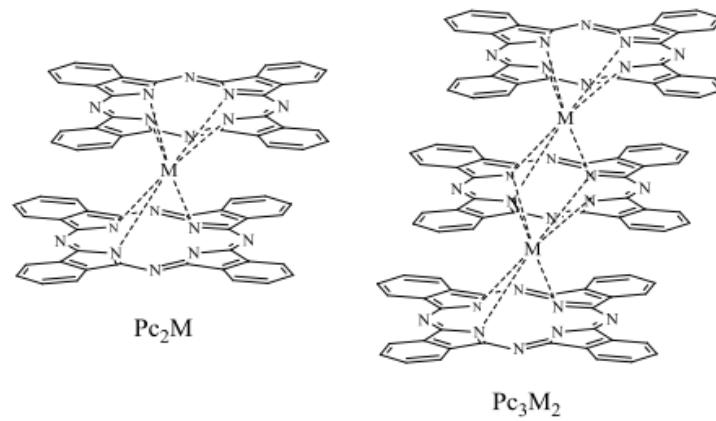
Şekil 2.5. (A)Metallsiz ftalosiyanim moleküler yapısı ve (B) metalli ftalosiyanim moleküler yapısı

Ftalosiyanimler, büyük çoğunlukla kare düzlem kompleksler oluştururlar. Oluşturulan kompleksin koordinasyon sayısı dördür. Bazı zamanlarda ise kare piramit veya oktahedral yapıda oluşturmaktadırlar. Bu yapıları oluşturmak için yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallere ihtiyaçları vardır. (Şekil 2.6.)



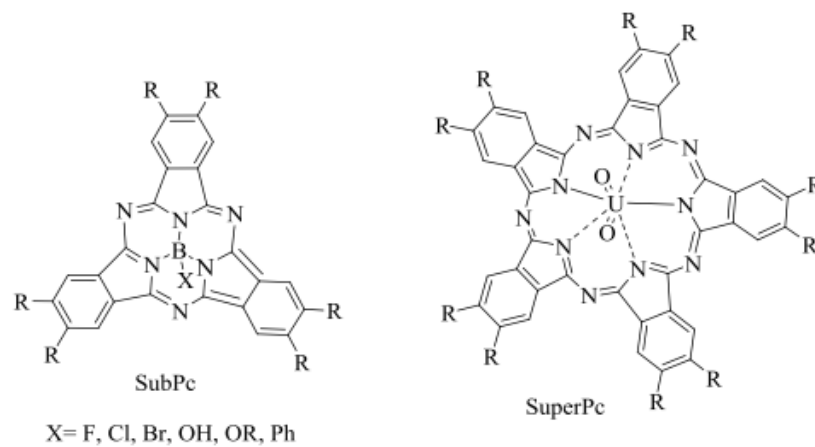
Şekil 2.6. Ftalosiyanimlerin (a) kare düzlem yapısı, (b) kare piramit yapısı, (c) oktahedral yapısı (d) sandviç yapısı

Ftalosiyanimler bazı özel durumlarda çift katlı veya üç katlı yüksek koordinasyonlu kompleks yapılar oluşturabilmektedirler (Şekil 2.7.). Bu özel yapıları oluşturmak için nadir toprak elementleri ile bir araya gelmeleri gereklidir. Ayrıca elde edilmesi zor olmasına rağmen az sayıda aktinit ftalosiyanim de sentezlenmiştir. Bu tür ftalosiyanimlerin sentezlenmesinin zor olmasının en büyük nedeni radyoaktif olmalarıdır ama buna rağmen organik yarı iletken olmaları sebebiyle ilgi çekicilerdir [22].



Şekil 2.7. Sandiviç türü ftalosiyanınlerin  $Pc_2M$  ve  $Pc_3M_2$  komplekslerinin yapıları.

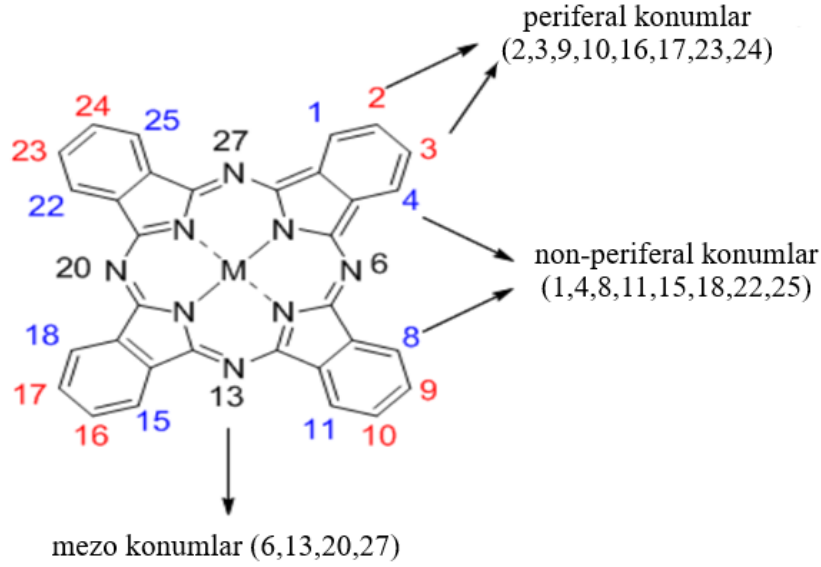
Normalde ftalosiyanınler dört izoindol ünitesinden oluşurlar ancak bazı durumlarda merkeze bor atomu bağlanır ve dört yerine üç izoindol ünitesi bir araya gelerek subftalosiyanınler (SubPc) diye adlandırılan kompleks yapılar oluşur. Eğer merkeze bor yerine uranyum atomu bağlanır ve dört yerine beş izoindol ünitesi bir araya gelirse süperftalosiyanın(SuperPc) diye adlandırılan kompleks yapılar oluşur. SubPc ve SuperPc ikisi de ftalosiyanınin türevleri olarak kabul edilirler (Şekil 2.8.). Subftalosiyanınler, ftalosiyanınlerin en düşük homologlarıdır. Süperftalosiyanınler, 22- $\pi$  elektron içeren konjuge makrosiklik yapılardır, Subftalosiyanınler ise delokalize olmuş 14- $\pi$  elektronu içerirler. Normalde ftalosiyanınlerin çoğunda metal-azot bağı 1.85-2.05  $\text{\AA}$  arasında olmasına karşın SuperPc'de uranil-azot bağı uzunluğu 2.5-2.6  $\text{\AA}$  arasındadır [23-24].



Şekil 2.8. Ftalosiyanınlerin SubPc ve SuperPc yapıları.

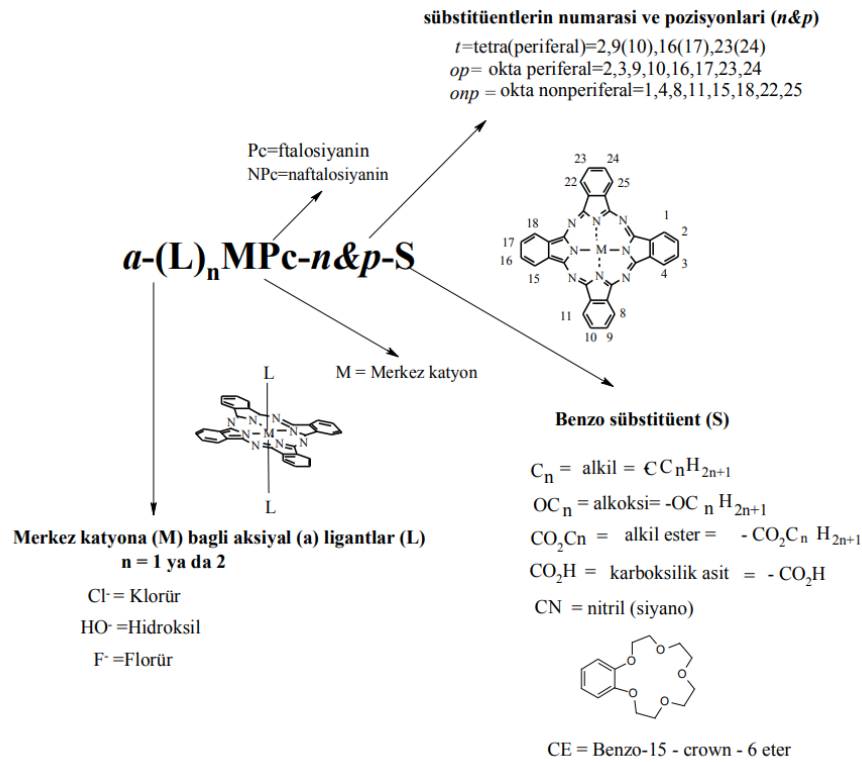
### 2.3. Ftalosiyaninlerin İsimlendirilmesi

Şekil 2.9.'da ftalosiyaninler için kabul edilmiş konumlar ve numaralandırılma sistemi gösterilmektedir. Bu sisteme göre ftalosiyaninler farklı konumları için farklı isimler alabilmektedirler (Şekil 2.10.).



Şekil 2.9. Ftalosiyaninlerde periferal, nonperiferal ve mezo konumları.

Makrosiklik süstitüsyon için benzenlerin üzerinde 16 adet uygun yer vardır. Bunlardan sekiz tanesi periferal (p) ve geriye kalan sekiz tanesi ise non-periferal (np) konumlardır. Periferal konumlar, sterik açıdan daha uygun olmalarına karşın halkaya uzak olan konumlardır, non-periferal konumlar ise sterik açıdan daha engelli olmalarına rağmen halkaya daha yakındırlar. Ayrıca mezo konumları, izominoindolin ünitelerini bağlayan azot köprüleridir [25].



Şekil 2.10. Pc halka sisteminin isimlendirilme şeması.

## 2.4. Ftalosiyenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

### 2.4.1. Ftalosiyenin fiziksel özellikleri

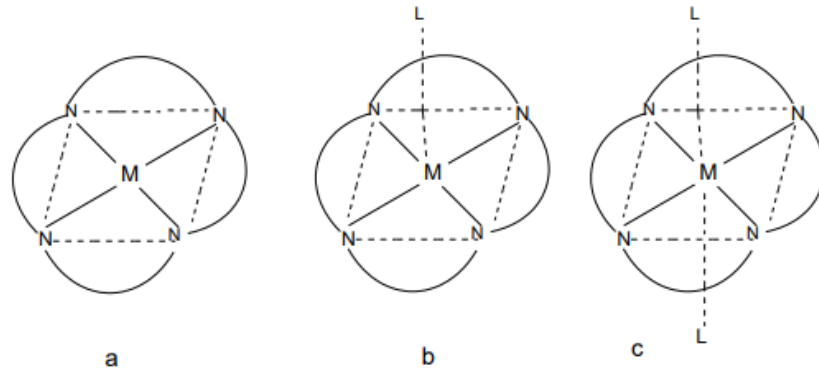
Ftalosiyenin büyük bir çoğunluğunun termal kararlılığı yüksek olduğu için erime noktasına sahip değildir. Ancak sahip oldukları yüksek termal kararlılığa rağmen bazı durumlarda vakum altında 500 °C'nin üstüne ısıtıldıkları zaman buharlaşabilir veya süblimleşebilirler. Fakat bu durum her ftalosiyenin için geçerli değildir. Bazı ftalosiyenler vakum altında olmasına rağmen 900°C ısıtıldıkları zaman bile kararlı yapıdadırlar.

Yüksek termal kararlılık ve kimyasal kararlılıkları ftalosiyenin başlıca en önemli fiziksel özelliklerinden iki tanesidir. Bir diğer önemli fiziksel özellikleri ise kendilerine has keskin bir renge sahip olmalarıdır. Sahip oldukları bu keskin renk bağlı olan grubun özelliğine göre değişebilmektedir. Koyu maviden bronz yeşile kadar birçok renge sahip olabilirler. Zaman içerisinde sahip oldukları renk değişiklik



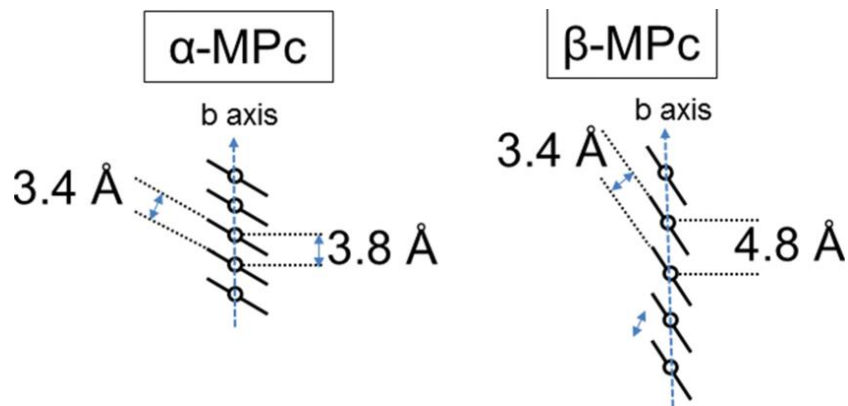
gösterebilir. Örneğin bakır ftalosiyanın sentezlendiği zaman ilk başta mavi renkli olmasına rağmen eğer merkez halkadaki klor atomlarının sayısının artarsa zamanla rengi değişerek yeşil olur [26].

Ftalosiyaninlerin büyük bir kısmında düzlemsel makrosiklik bir yapı vardır. Metalli ftalosiyaninler ise dört koordinasyon sayısına sahip, düzlemsel ve  $D_{4h}$  simetrisindedirler. Çeşitli ligandların ilave edilmesiyle beş veya altı koordinasyon sayılı oktahedral veya kare piramidal yapılar oluşturabilirler [27] (Şekil 2.11.).



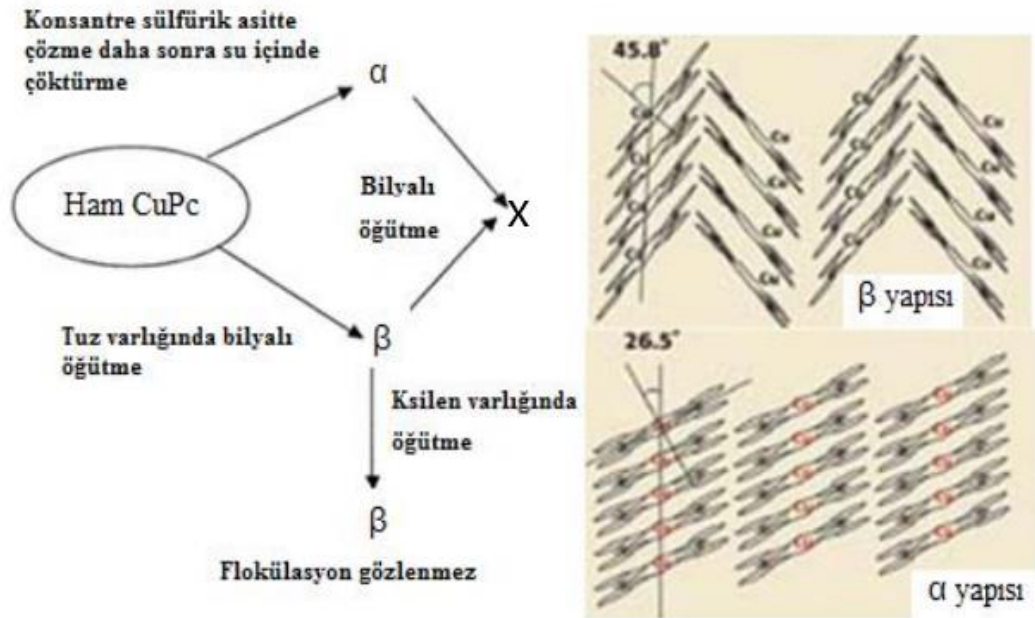
Şekil 2.11. Ftalosiyaninlerin (a) dört koordinasyonlu, kare düzlemsel, (b) beş koordinasyonlu, kare piramit, (c) altı koordinasyonlu, oktahedral geometrik yapıları.

Substitüe olmamış ftalosiyaninler birinin diğerinden daha kararlı olduğu iki tip kristal yapıya sahiptir. Bu kristal yapılardan daha kararlı olanı  $\beta$ -yapısı, diğeri ise  $\alpha$ -yapısıdır. İki yapı arasında renk, termodinamik kararlılık ve çözünürlük gibi farklılıklar vardır (Şekil 2.12.).

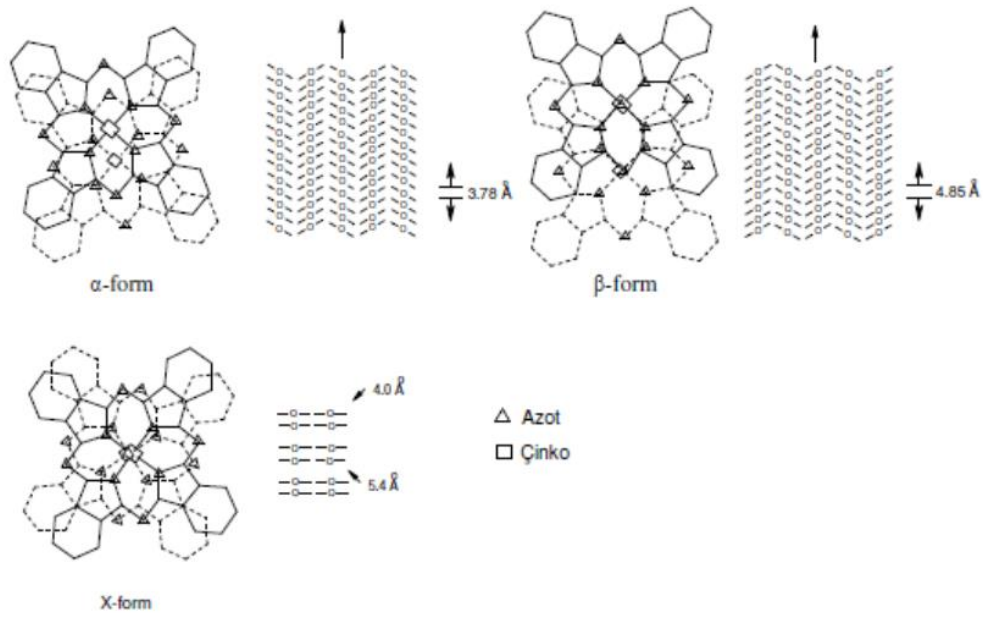


Şekil 2.12. MPc moleküllerinin  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarında düzenlenmesinin şematik gösterimleri.

Sentez sırasında polar çözücüler kullanıldığı zaman  $\alpha$ -yapısı, organik çözücüler kullanıldığı zaman ise  $\beta$ -yapısı oluşur.  $\alpha$ -yapısında ftalosiyanin moleküller üst üste dizilerek daha sık bir yapı oluştururlar.  $\beta$ -yapısında ise metal atomu komşu moleküllerde bulunan azotlar ile oktahedral bir yapı oluşturur. Ayrıca  $\alpha$ -yapısı 200 °C'den yüksek sıcaklıklara ısıtılıp çeşitli organik çözücüler ile reaksiyona sokulduğu zaman  $\beta$ -yapısı elde edilebilir [28]. X-kristal yapısı ise  $\alpha$ -yapısının öğütülmesi sonucunda elde edilir. X- ışını difraksiyon yöntemi kullanıldığı zaman bu yapılar ayrılabilirler (Şekil 2.13. ve Şekil 2.14.).



Şekil 2.13. Bakır ftalosiyaninin  $\alpha$ ,  $\beta$  kristal yapısı ve kristal yapılarının iç dönüşüm şeması



Şekil 2.14. Metalli ftalosiyanın kristal yapıları

#### 2.4.2. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri

Ftalosiyaninler, elde edilirken o-dikarboksilli asitler ya da bu asitlerin türevleri kullanılır. Burada dikkat edilmesi gereken doymamış aromatik gruba direkt olarak karboksil gruplarının bağlı olmasıdır. Eğer bu sağlanmazsa sentez gerçekleştirilemez. Ayrıca sentezin başarılı olarak gerçekleşmesi için siyano veya karboksil grubundaki karbon atomlarının birbirleri arasında çift bağ yapmış olması gerekir.

Metalli ftalosiyaninler, periferik konumlara çeşitli substitüentlerin takılması ve merkezlerindeki iki hidrojen atomunun çeşitli metal iyonları ile yer değiştirmesi sonucu elde edilirler. Yer değiştirme sonucu gelen metal iyonunun template etkisi ile ürün veriminin yükselmesi sağlanabilir. Bu yüzden metalli ftalosiyanın sentezindeki verim metallsiz ftalosiyanın sentezine göre daha yüksektir [29].

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri merkezindeki merkez atoma göre değişiklik gösterir. Metalli ftalosiyaninler kimyasal özelliklerine göre iki farklı sınıfa ayrılırlar. Birinci sınıf metalli ftalosiyaninler, organik çözücülerde çözünmezler ve vakum etkisi altında yüksek sıcaklıklara çıkıldığında bile süblimleşmezler. Alkali ve toprak alkali

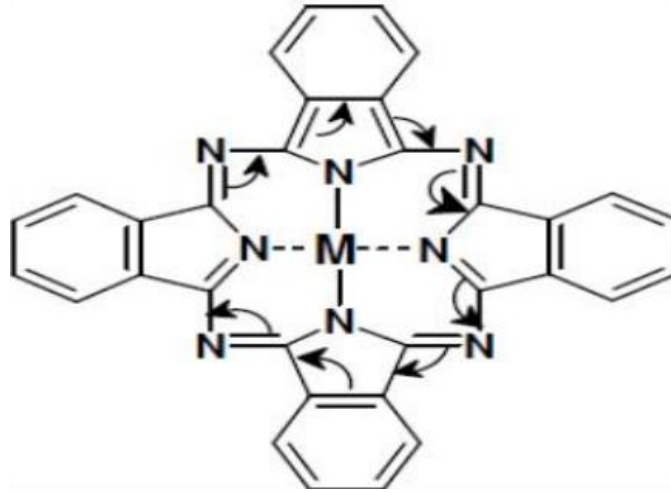
metaller içerirler. Asitler ile bir araya gelerek kolay bir şekilde metallsiz ftalosiyanimlere dönüşebilirler. 1-kloronaftalen ve kinolin gibi çözücülerde az çözünen ikinci tip metalli ftalosiyanimlerin ise kararlılıkları oldukça yüksektir [30].

Metalli ftalosiyanimler, elektrokovalent ftalosiyanimler ve kovalent ftalosiyanimler olmak üzere ikiye gruba ayrılırlar. Kovalent ftalosiyanimler 400-500 °C’de sıcaklıkta vakum altında bozunmadan süblimleşirler. Bu özellikleri sayesinde elektrovalent ftalosiyanimlere göre daha kararlıdırlar. HNO<sub>3</sub> dışında başka anorganik asitlerle reaksiyona sokuldukları zaman yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi bütün molekülün aromatik karakter taşıması ve ftalosiyanim ile metal arasında çok sağlam bir bağ olmasıdır. Elektrokovalent ftalosiyanimler çoğunlukla toprak alkali ve alkali metaller içerip organik çözücüler içerisinde çözünürler. Su, seyreltik anorganik asitler ve alkol-su karışımı ile reaksiyona girdikleri zaman bünyelerindeki metal iyonunu uzaklaştırıp metallsiz ftalosiyanimine dönüştürürler. Ayrıca lityum ftalosiyanim diğer ftalosiyanimlerden farklı olarak alkol içerisinde oda sıcaklığında çözünür, çözüldükten sonra diğer metal tuzları ile reaksiyona girerse lityum kullanılan tuzun katyonu ile yer değiştirerek yeni bir ftalosiyanim elde edilir. Ftalosiyanimler çeşitli yöntemler kullanılarak kolay bir şekilde indirgenebilir ve yükseltgenebilirler. Bu indirgenme veya yükseltgenme eğer ftalosiyanim halkasında ise tersinir veya tersinmez olabilir ya da direkt metala atomunda gerçekleşebilir. Bütün ftalosiyanimler eğer kuvvetli oksitleyici reaktifler kullanılırsa yükseltgenerek ftalimide dönüştürürler [31].

## 2.5. Ftalosiyanimlerin Çözünürlük Özellikleri

Ftalosiyanimlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çözünürlükleriyle doğrudan ilişkilidir. Ftalosiyanimler, güçlü aromatik özelliğe sahiptirler. Bu güçlü aromatik özellikleri 18- $\pi$  elektronik sisteminden kaynaklanmaktadır. Bu güçlü özelliklerini düşüren en önemli faktör  $\pi$ -çakışması olayıdır ( $\pi$ -stacking). Şekil 2.15.’te metalli ftalosiyanimlere ait 18- $\pi$  elektron sistemi gösterilmektedir. Ftalosiyanimler de çözünürlüklerini arttırmak için ekstenel veya aksiyel pozisyonlarına amid grupları, karboksilik asit grupları, tersiyer butil grupları ve azo grupları eklenebilir. Apolar

organik çözücüler içerisinde çözünebilen ftalosiyaninleri sentezleyebilmek için ise makrosiklik gruplar eklenmelidir [32].



Şekil 2.15. Metalli ftalosiyaninde 18- $\pi$  elektron sistemi

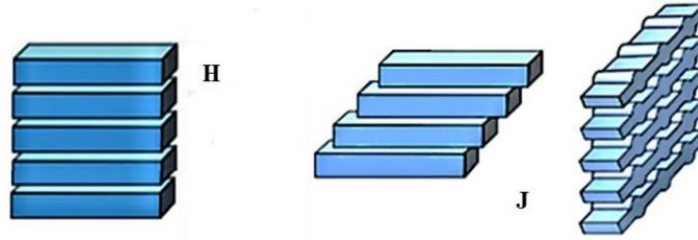
Organik bileşiklerde kullanılan yaygın saflaştırma yöntemleri çözünürlüğü artırılan süstitüe ftalosiyaninler içinde kullanılabilirler [33]. Ftalosiyaninler de periferel bölgesine eklenen gruplar sayesinde sadece çözünürlükleri değil aynı zamanda elektrokimyasal ve spektral davranışları da değişiklik gösterir. Bu değişiklikler sayesinde çözünürlük sorunu ortadan kaldırılarak farklı alanlarda kullanılmak üzere yeni özelliklere sahip ftalosiyaninler üretilebilir [34].

## 2.6. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri

Aynı tür molekül veya atomların bir sıvı içerisinde bir araya gelerek moleküller arası çekim kuvvetleriyle kümelenmelerine agregasyon denir. Oluşan bu kümelenmelere ise agregat denir.

Agregatların moleküler ve monomer hallerindeki absorpsiyon spektrumları arasında farklar vardır. Bu farklar soğurma bandların de meydana gelerek kaymalara sebep olurlar. Oluşan kaymalar sayesinde agregatların nasıl düzenlendiğini ön görebiliriz. Eğer moleküller yüz yüze dizilirse böyle oluşan agregatlara H-agregatlar, yan yana dizilirlerse böyle oluşan agregatlara J-agregatlar denir (Şekil 2.16.). İki agregat tipi de

farklı şekillerde kümелendikleri için birbirinden farklı kayma açılarına sahiptirler. Bundan dolayı farklı optik özellik gösterirler.



Şekil 2.16. H-Agregat istiflenmesi ve H-agregat istiflenmesi

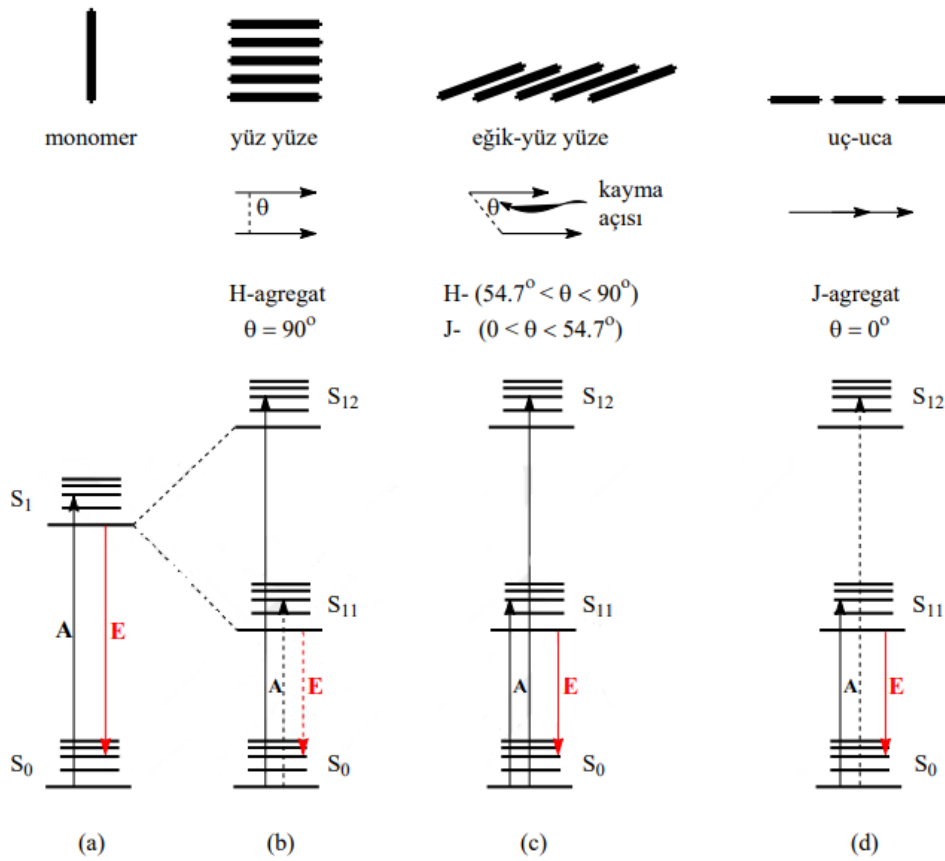
Ftalosiyanimler, gösterdikleri yüksek derece agregasyon eğiliminden dolayı dimer ya da daha yüksek seviyede agrege türler oluşturabilmektedirler. Yüksek seviye agrege türler oluşturmalarının en büyük sebebi  $18-\pi$  elektron sistemine sahip olmalarıdır [35-40]. Ftalosiyanimler de agregasyonun sebebinin  $\pi$ -istiflenme etkileşimleri, makrosiklik halkalar arasındaki etkileşimler, çözücü etkisi ve Van der Waals kuvvetleriyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Elektronik absorpsiyon spektrumları kullanılarak moleküllerdeki agregasyon özellikleri belirlenebilir. Spektroelektrokimyasal çalışmalar kullanıldığı zaman ise agregasyonun redoks davranışı üzerine etkileri belirlenebilir [40-53].

Metalli ve metallsiz ftalosiyanimler de agregasyon sonucunda beklenenden daha farklı UV-Vis spektrumları görülür. Ayrıca agregasyondan nedeniyle  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında pikler yayvanlaşarak eşleşmelerin görülmesi engellenir. Hem metalli hem de metallsiz ftalosiyanimler de UV-Vis spektrumlar H tipi agregasyon sonucu Q-bandı maviye, J tipi agregasyon sonucunda ise Q-bandı kırmızıya kayar. UV-Vis spektrumlarında agregasyondan dolayı absorpsiyon bandları yayvanlaşır ve yarılr.

Ftalosiyanimler, hidrofilik gruplar ile süstitüe oldukları zaman istiflenme şekilleri düzleme dik olur. Agregasyon için bu hidrofobik karakterdeki itici kuvvet su ile temas etmek istemez. Spektrokimyasal olarak agregasyonların varlığı absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kaymasıyla gözlenmektedir. Eğer uygun konsantrasyonlarda deterjan veya organik çözücüler kullanılırsa istiflenmiş ftalosiyanim molekülleri

disagresyon yapabilirler. Bu çözücüler ile çözünmeyen ftalosiyanimler için benzen gibi çözücüler kullanılabilir. [54].

Absorpsiyon spektrumları sayesinde monomor haldeki ftalosiyanimlerin agregatlaşmış hale geçişleri anlaşılabilir. Şekil 2.17.'de farklı agregat tipleri ve aralarındaki farklar gösterilmektedir. Şekil 2.17.'de b'de gösterildiği gibi kayma açısı  $90^\circ$  ve istiflenme yüz yüze oluyorsa H-agregat, Şekil 2.17.'de d'de gösterildiği gibi kayma açısı  $0^\circ$  ve istiflenme uç uca eklenerek oluyorsa J-agregat oluşur. Bazı zamanlarda ise Şekil 2.17.'de c'de olduğu gibi farklı tip agregasyonlar istiflenerek yığın oluşturabilirler. Bu durumda H ve J tipi agregasyonların kayma açılarındaki değişiklik meydana gelir.



Şekil 2.17. Ftalosiyanimlerin agregat yapılarındaki enerji geçişleri.

Ftalosiyanimler de başlıca agregasyona neden olan sebepler:

Sübstitüent Etkisi: Ftalosiyeninler hidrofobik gruplar ile sübstittüe oldukları zaman su içerisinde dimer oluşması gözükebilir. Bunun nedeni ise hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğilimidir. Ftalosiyeninler bu yüzden genellikle su içerisinde çözüldükleri zaman agregasyon yapmaktadırlar. Ftalosiyeninlerin nonperiferal konumlarına sübstittüe gruplar yerleştikleri zaman birbirlerinden uzaklaştıkları için istiflenme eğilimi azalır. İstiflenme eğilimi azaldığı zaman agregasyonun da azalması beklenir [55].

Metal Etkisi: Ftalosiyeninler de çözücü ve sübstittüentlerin etkisiyle merkezde bulunan metal iyonu agregasyona neden olabilir. Agregasyonun gerçekleşebilmesi için aynı zamanda metal iyonunun dimer molekül oluşturmaya elverişli olması gereklidir. Agregasyon istenmediği durumlarda moleküle aksiyel ligant yerleştirerek dimerleşme engellenebilir.

Çözücü Etkisi: Çözücünün polar karakteri arttığı zaman agregasyon da doğru orantılı bir şekilde artar. Eğer monomer yapılı ftalosiyeninler ile birlikte polar çözücüler kullanılırsa UV-Vis spektrumunda Q bandların da maviye kayma olur. Spektrumdaki bu değişikliğin sebebi Q bandlarının şiddetinin azalmasıdır. Ayrıca dielektirik sabiti arttıkça agregasyonda da artış gözlenir.

Konsantrasyon Etkisi: Eğer molekülün konsantrasyonu artarsa çözelti içerisindeki moleküller birbirine daha çok yaklaşır. Bu yüzden de agregasyon da artış gözlenebilir.

Sıcaklık Etkisi: Sıcaklığın arttığı durumlarda moleküller birbirinden uzaklaşma eğilimi gösterir. Moleküller birbirinden uzaklaştığı zamanlarda ise agregasyon azalır. [56].

## 2.7. Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Özellikleri

Metal ftalosiyeninlerin redoks özellikleri teknolojik uygulamalar için oldukça önemlidirler [57]. Metalli ftalosiyeninlerin redoks özellikleri fotovoltaik piller, elektrokromik göstergeler ve yarı iletkenler gibi uygulama alanları ile doğrudan



ilgilidir. Bu yüzden bu bileşiklerde yapılan en küçük değişim bile redoks özelliklerini etkileyebilmektedir. Çünkü ftalosiyanın redoks özellikleri çözücü, metal iyonunu türü, agregasyon gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [58-63]. Bir ftalosiyanın molekülünün elektrokimyasal özellikleri Merkezindeki metal ve sahip olduğu 18  $\pi$ -elektron sistemi ile farklı süstitüentlerin bu etkileşimlere gösterdiği tepkilerden meydana gelmektedir [64-65].

Temel halindeyken bir ftalosiyanın birimi iki negatif yük taşır. Bu yüzden Pc(-2) şeklinde gösterilir [57]. Ftalosiyanın yükseltgenme ve indirgenme özelliğine sahip bileşiklerdir [57,66-69]. Bu özellikleri sayesinde Pc(-2) anyonu, bir elektron verdiği zaman Pc(-1), devamında birbirini takip eden sürekli redoks adımları sonucunda ise toplamda 2 elektron kaybederek Pc(0) dönüşebilmektedir. Elektron aldığı zaman ise Pc(-6), Pc(-5), Pc(-4) ve Pc(-3) türlerini oluşturabilmektedir [57]. Ftalosiyanın bu şekilde birçok elektrokimyasal sistemde genellikle tersinir olan yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu vermektedirler [57,70-72].

Redoks aktif metal merkezi içermeyen ftalosiyanınlar de en düşük enerjili boş orbital (LUMO) ve en yüksek enerji dolu orbital (HOMO) ile elektrokimyasal özellikleri arasındaki enerji farklarında yakın bir ilişki vardır. Metalsiz ftalosiyanınlar veya redoks aktif metal merkezi olmayan ftalosiyanınlarda LUMO-HOMO arasındaki enerji farkı birinci yükseltgenme ve birinci indirgenme potansiyelleri arasındaki farktan hesaplanabilir. Genellikle bu fark 1.5 V büyüklüğündedir [57].

## 2.8. Ftalosiyanınlar Saflaştırılma Yöntemleri

Süstitüe olmamış ftalosiyanın ve onların metal türevlerini saflaştırmak için süblimasyon metodu veya önce derişik sülfürik asit içerisinde çözüp ardından buz ve su karışımıyla birlikte çöktürme işlemi uygulanabilir. Bu iki saflaştırma yöntemi organik bileşiklerin saflaştırılması sırasında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Ancak bu metotlar sadece kuvvetli asitlere ve 550 °C dahil daha yüksek sıcaklıklara dayanabilen bileşiklere uygulanabilirler [73].

Süblimasyon yöntemi sübsititüe ftalosiyeninler için uygun değildir. Bunun sebebi sübsititüe gruplar arasındaki olası dipol etkileşimlerdir Buna rağmen 2,9,16,23-tetra-t-butil-ftalosiyeninler süblimleşebilirken oktasübsititüe ftalosiyeninler ise süblime edilemezler. Ayrıca bu maddeler üzerinde kromatografik metotlar ve yeniden kristallendirme kullanılamaz. Çözünürlükleri çok az olduğu için bu yöntemlerin kullanılması imkansızdır. Süblimasyon yöntemi dışında bu tür bileşikler için sülfürik asit içerisinde çözüp sonra çöktürme işlemi de uygulanamaz. Bu yüzden saflaştırma yapılmak istendiği zaman sadece organik çözücüler ve su ile yıkanabilirler [73].

2,3-naftaloftalosiyenin, 1,4,8,11,15,18,22,25-oktametoksiftalosiyenin ve tetra-t-bütill-ftalosiyenin gibi bazı ftalosiyeninler derişik sülfürik asitte bozunmaya uğramaktadır. Tam tersi bir şekilde tetra-2,3-trifenilenoporfirazinatobakır (II) gibi bazı ftalosiyenin bileşikleri ise derişik sülfürik asit içerisinde çözünmemektedir. Sonuç olarak bu sebeplerden dolayı ftalosiyenin bileşiklerinin derişik  $H_2SO_4$ ' de çözüp sonra tekrar suda çöktürülmeleri pek sağlıklı sonuçlar vermemektedir [73].

Sübsititüe ftalosiyeninleri için saflaştırılma yöntemleri;

- a) Süblimasyon yöntemi
- b) Jel geçirgenlik kromatografisi
- c) İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)
- d) Kolon kromatografisi ve yeniden kristallendirme
- e) Amino sübsititüe ftalosiyeninleri derişik HCl 'de çözüp sulu bazla çöktürme
- f) Derişik  $H_2SO_4$  içinde çözüp, buzlu su içinde çöktürme
- g) Ekstraksiyon
- h) Çözünmeyen ftalosiyenin bileşiklerini çeşitli çözücüler ile yıkama

Sübsititüe ftaloiyeninler de saflaştırması sırasında bazı problemler olmaktadır;

Amino sübsititüe ftalosiyeninler derişik HCl içerisinde çözüldüğünde istenmeyen amino safsızlıkları çözünüp yeniden çökebilir. Kolon kromatografisi sonrasında çözünmüş sübsititüe ftalosiyeninler ayrılabilir. Bütün ftalosiyeninler kuvvetli agregasyon etkileri gösterdiği için TLC'de gözükten tüm bantlar birbirine karışabilir. Sübsititüe olmayan ftalosiyenin, saf ftalosiyenin ve diğer ftalosiyenin bantları birlikte

gözükabilir. Tek başına saflık incelemesi için TLC'de tek nokta veya kolon kromatografisinde saf bir bant yeterli değildir. Bu veriler çeşitli spektroskopik veriler ile desteklenmelidirler [73].

Jel geçirgenlik kromatografisi kullanıldığı zaman moleküller boyutlarına göre ayrıldığı için binükleer ftalosiyanimler, mononükleer ftalosiyanimlerden ayrılabilir [73].

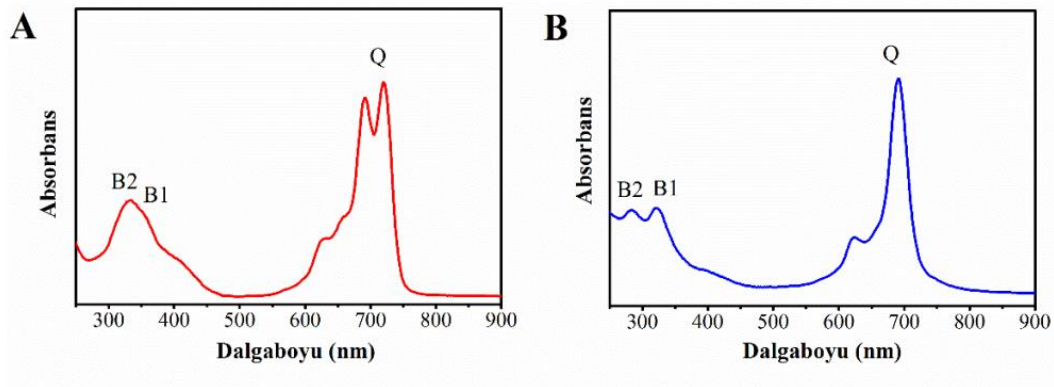
Çözünmeyen ftalosiyanim bileşikleri çeşitli çözücüler ile yıkandıkları zaman çözünebilir safsızlıklardan ayrılabilirler. Ancak yıkama sonrasında çözünmeyen safsızlıklar kalabilir [73].

Çözünebilir süstitüe ftalosiyanimler ekstraksiyon uygulandıktan sonra safsızlık içeren ftalosiyanimler ve ftalosiyanim karışımları elde edilir. Tek başına bu yöntem uygulandığı zaman karışım içerisinde safsızlıklar giderilemediği için bu yöntemin kromatografik yöntemler ile destelenmesi gerekir. Böyle çok daha iyi sonuçlar alınabilir [73].

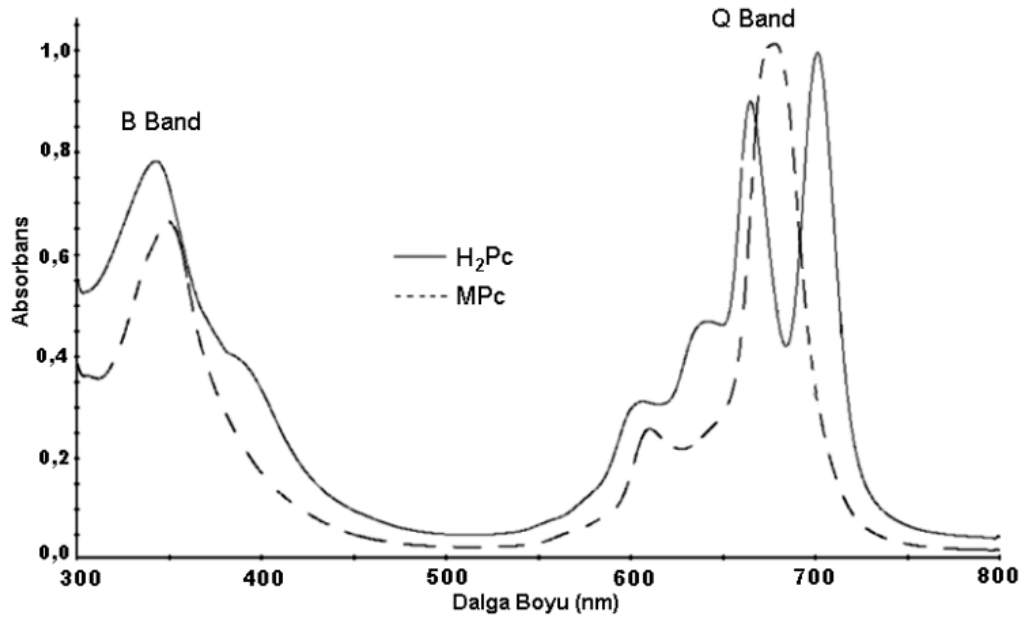
## 2.9. Ftalosiyanimlerin Spektroskopik Özellikleri

### 2.9.1. UV/Vis spektroskopisi

UV-Vis (ultraviyole – görünür alan) spektrofotometrik ölçümlerin gerçekleştirilmesiyle ftalosiyanimlerin voltametrik davranışları aydınlatılabilmektedir. Ftalosiyanimler UV-Vis elektronik spektrumlarında iki karakteristik band verirler.  $\pi$ - $\pi^*$  geçişinden kaynaklanan karakteristik bu bandlara Q bandı ve B bandı yada Soret bandı denir. Q bandı 600-700 nm aralığında gözlenirken, B bandı ise daha zayıf şiddette 320-370 nm aralığında gözlenir. Düzlemselliğin bozulması ile  $D_{4h}$  simetrisi gösteren metalli ftalosiyanimler yarılmamış tek Q bandı verirken  $D_{2h}$  simetrisine sahip metallsiz ftalosiyanimler yarılmış Q bandı verirler. Şekil 2.18. de metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin  $CH_2Cl_2$  çözücü ortamındaki karakteristik UV-Vis spektrumlarını göstermektedir [74] (Şekil 2.19.).

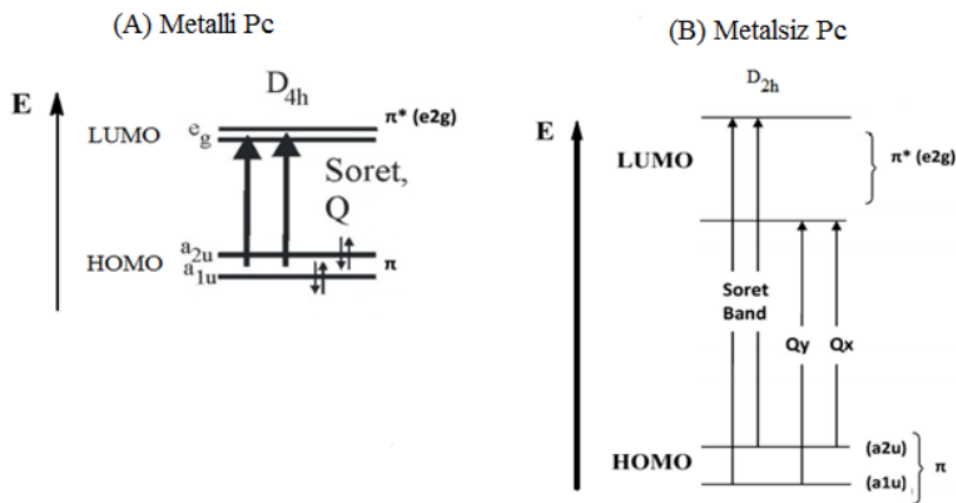


Şekil 2.18. (A) Metallsiz ve (B) metalli ftalosiyeninlerin  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içerisinde UV-Vis spektrumları.



Şekil 2.19. MPc ve  $\text{H}_2\text{Pc}$  için tipik elektronik absorpsiyon spektrumları.

Şekil 2.20.'de metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin elektronik geçişleri gözükmemektedir. Metalli ftalosiyeninler için Q bandı geçişleri şekilde gözükteği gibi HOMO  $a_{1u}$  ve LUMO  $e_g$  arasındadır. Metallsiz ftalosiyeninler için ise  $Q_x$  ve  $Q_y$  şeklindedir. Yani boş ve dejenere olmamış moleküler orbitaller arasındadır.



Şekil 2.20. Metallsiz  $D_{4h}$  ve metalli  $D_{2h}$  simetride elektronik geçişler.

Pc lerde görünen karakteristik bandlardan en belirleyici olanı Q bandıdır. Q bandını çözücünün polaritesi, süstitüentlerin bağlı oldukları pozisyon, aksiyal koordinasyon bileşiği yapabilme, merkez metal atomu, H tipi ve J tipi agregasyon etkileyebilmektedir. Q bandı, merkez metal atomu oksidasyon basamağı +2 olan metalli ftalosiyanimler de 700 nm den önce görünürken merkez metal atomu oksidasyon basamağı +3 olan metalli ftalosiyanimler de ise 700 nm'nin üzerinde görünür [75-76]. DMSO gibi koordine polar solventler Q bandını düşük enerjili bölgeye kaydırırlar. Q bandındaki kaymayı etkileyen bir başka parametre ise süstitüentlerin periferol olmayan pozisyonda bağlı olmalarıdır, periferol pozisyonda ise bu etki sınırlı kalmaktadır. Bunun nedeni periferol olmayan pozisyonda süstitüe grupların çekirdeğe yakınlıkları ile ilgilidir [77]. Ayrıca Q bandını kırmızıya kaydıran sebeplerden bir tanesi periferol olmayan pozisyondan elektron çeken gruplardır.

### 2.9.2. Infrared (IR) spektroskopisi

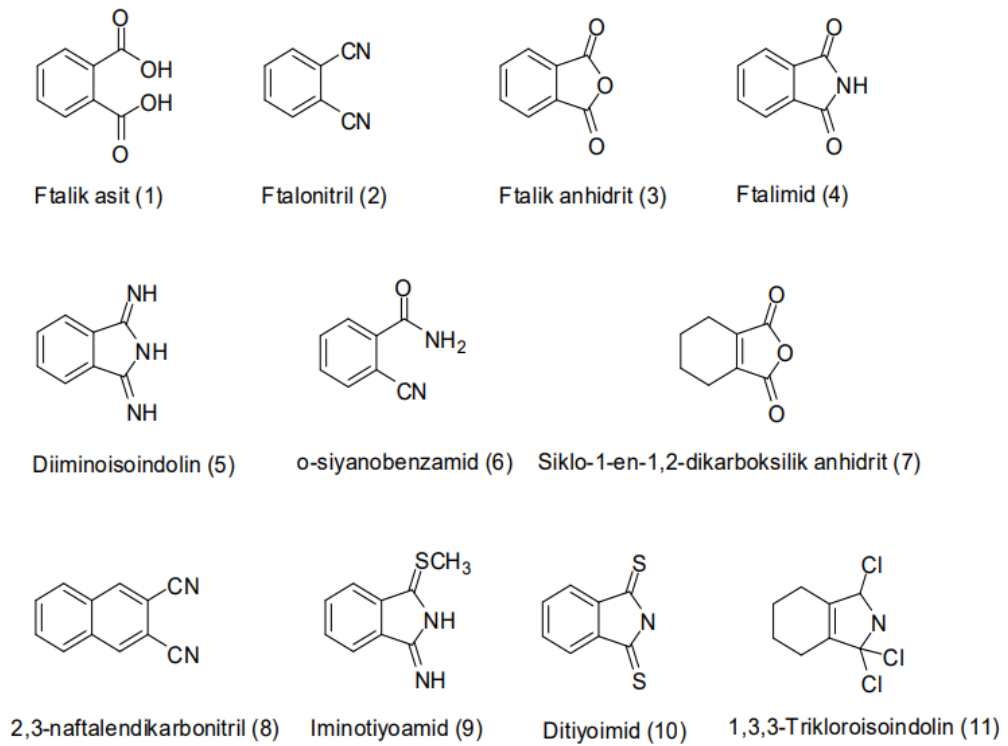
Ftalosiyanimlerin FT-IR spektrumlarında çok fazla band gözükmektedir. Çok fazla band gözükmesinin nedeni sahip oldukları makrosiklik halkanın büyük olmasıdır. Ayrıca çok fazla band gözüküğü için tüm bu bandları karakterize etmek zordur [78]. FT-IR spektrumlarında metallsiz ve metalli ftalosiyanimleri bilinen en büyük fark  $-NH$  fonksiyonel grubuna ait gerilme bandıdır. Bu gerilme bandı metalli ftalosiyanimlerde görülmezken metallsiz ftalosiyanimlerde ise  $3280\text{ cm}^{-1}$  civarında gözükür.

### 2.9.3. <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi

Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisinin çok geniş bir uygulama alanı vardır. Metalsiz ftalosiyanın çekirdeğindeki N-H protonları, 18- $\pi$  elektron sistemi ve düzlemsel yapının etkisiyle <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda TMS'den daha kuvvetli alana kayarlar [79]. Ayrıca çözücü konsantrasyonu ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyanın <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusudur. Piklerin genişlemesini engellemek veya azaltmak için 1,4 pozisyonuna uzun zincirli gruplar veya aksiyal ligandlar ilave edilebilir. Bu ilavelerden sonra agregasyon önlenirse piklerin genişlemesi azalabilir [80].

### 2.10. Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri

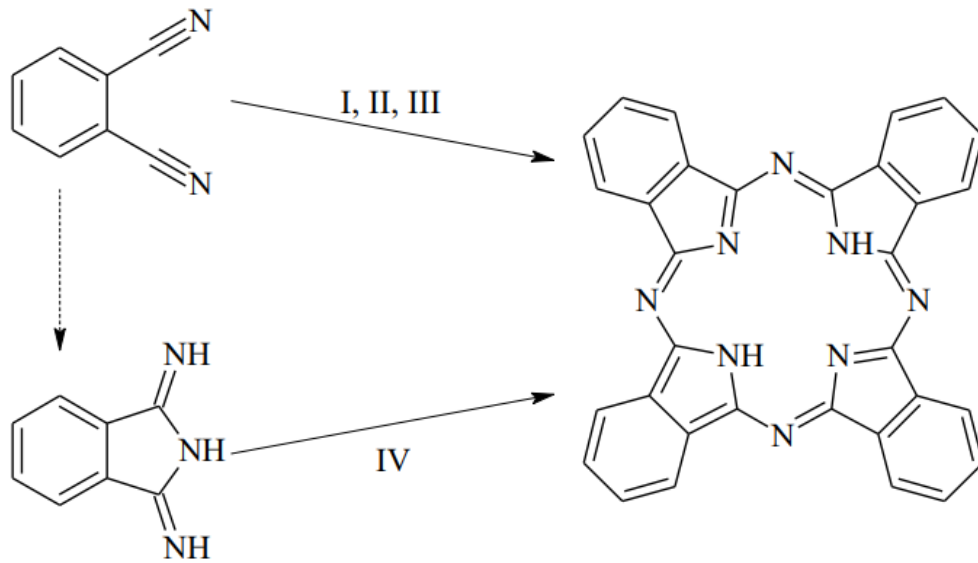
Süstitüe olmamış ftalosiyanınları sentezlemek için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisi ftalik asitten türetilen başlangıç materyali ile tek basamaklı kondenzasyon reaksiyonudur. Ftalik asit haricinde ftalik anhidrit ve o-dibromobenzen gibi çeşitli ortodikarboksilik asit türevleri kullanılarak da süstitüe olmamış ftalosiyanınler elde edilebilir (Şekil 2.21.).



Şekil 2.21. Temel ftalosiyanın başlangıç maddeleri.

### 2.10.1. Metalsiz ftalosiyanın sentezi

Alkali ve toprak alkali metaller kullanılarak metalsiz ftalosiyanın elde edilir. Bu şekilde elde edilen metalsiz ftalosiyanın asitler karşısında oldukça hassastır. Bundan dolayı asit protonuyla kolay bir şekilde yer değiştirebilirler. Asit kullanıldığı zaman metal iyonu koparak yerine proton geçer. Na ve Li gibi alkoksiler kullanıldığı zaman ise su veya asit muamelesinden sonra kolay bir şekilde baza dönüşürler [81].



Şekil 2.22. Metalsiz ftalosiyenin sentez yöntemleri.

#### I. Yöntem:

Metalsiz ftalosiyeninler n-pentanol gibi bir çözücü veya N, N-dimetilamino-etanol (DMAE) gibi bazik bir çözücü içerisinde  $\text{NH}_3$ , DBU veya DBN gibi bir baz ve ftalonitril kullanarak sentezlenebilir. Kullanılan ftalonitril ısıtılarak siklotetramerizasyon reaksiyonuna girerek metalsiz ftalosiyenin elde edilir. (Şekil 2.22.).

#### II. Yöntem:

Metalsiz ftalosiyenin sentezlemek için kullanılan bir başka yöntem ise metalli ftalosiyeninlerin merkez metal iyonunun çıkartılmasıdır.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , gibi merkez atomlu metalli ftalosiyeninlerin asit ile muamelesinden sonra merkezdeki iyon halkadan çıkarak metalsiz ftalosiyenin sentezlenir. Ayrıca Linstead metodu kullanılarak primer alkol içinde  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  veya  $\text{Mg}^{2+}$  alkoksit çözeltisinde ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metalli ftalosiyenin sentezlenir. Sentezlenen bu metalli ftalosiyenin asit ile muamele edildiğinde metalsiz ftalosiyenin türevine geçilebilir [81] (Şekil 2.22.).



### III. Yöntem:

1,2,3,6-tetrahidropiridin veya hidrokinon gibi uygun organik indirgeyiciler ile ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metallsiz ftalosiyanın elde edilebilir. Bu yöntemde metallsiz ftalosiyanın elde edilebilmesi için iki elektron ve iki proton gerekmektedir (Şekil 2.22.).

### IV. Yöntem:

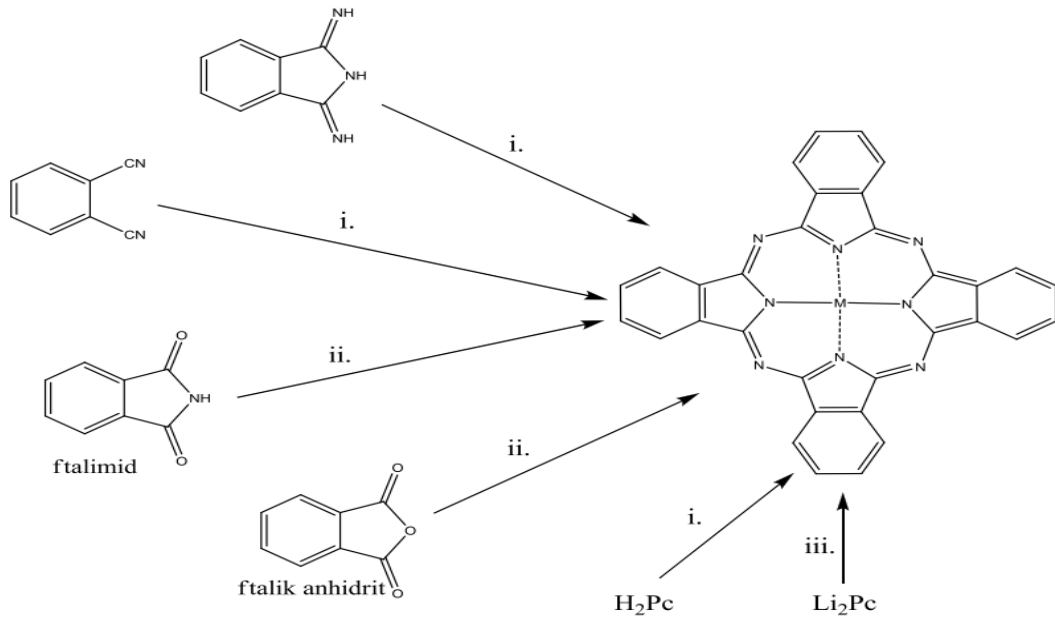
Ftalonitrile amanyok katılarak 1,3-diiminoizoindolin elde edilir. 1,3-diiminoizoindolin DMAE çözeltisi içerisinde ısıtılarak tetramerizasyonu sonrasında metallsiz ftalosiyanın elde edilir [81] (Şekil 2.22.).

#### 2.10.2. Metalli ftalosiyanın sentezi

Metalli ftalosiyanınların çoğu ftalonitril veya diiminoizoindolinden yönlendirici olarak metal iyonu kullanarak siklotetramerleşme ile direkt olarak hazırlanır. Yönlendirici olarak geçiş metali kullanıldığı zaman ise metal, sülfürik asit gibi kuvvetli bir asit kullanıldığı zaman bile uzaklaştırılmaz. Reaksiyon koşulları metal ve ftalosiyanın halkasındaki sübstitüentlerin pozisyonlarına bağlı olarak değişir.

Sentezler için başlangıç maddesi olarak ftalimid veya ftalikanhidrit kullanılabilir. Ayrıca sentez için üre gibi bir azot kaynağı ve bir metal tuzu gereklidir. Lityum ftalosiyanın veya metallsiz ftalosiyanın ile uygun metal tuzları kullanıldığı zaman reaksiyonlar sonucunda çoğu metalli ftalosiyanın elde edilebilir [81] (Şekil 2.23.).

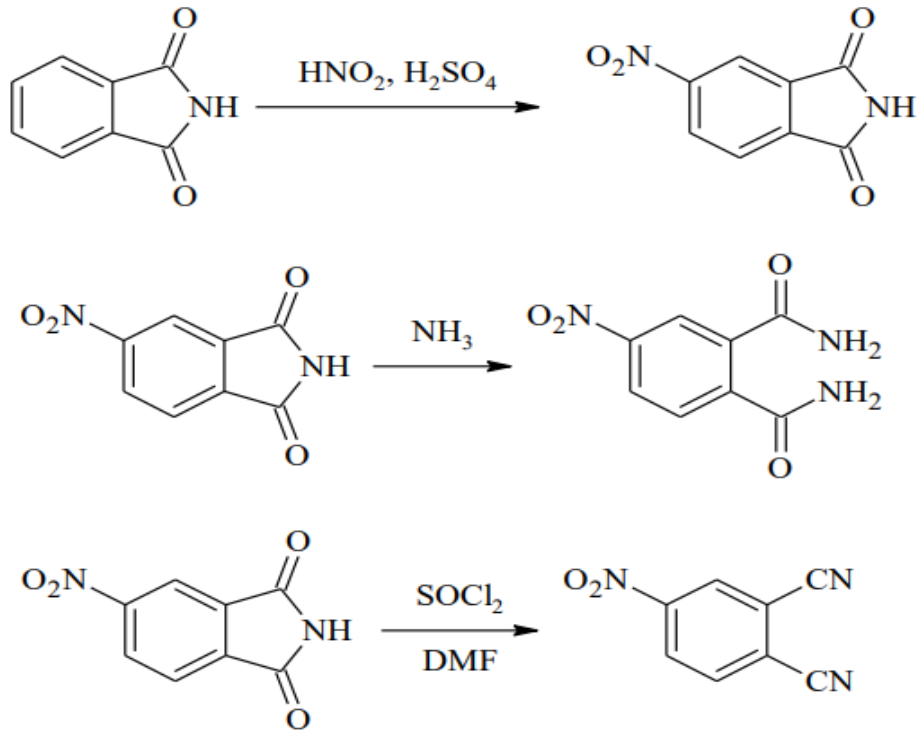
Metallsiz ftalosiyanınlar birçok organik çözücünde çözünmezler. Bu yüzden kinolin veya kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler ile metalleşmenin tamamlanması gerekir. LiPc kompleksinin aseton ve etanolde çözünmesiyle metal-iyon yer değiştirme reaksiyonu tamamlanır. Böylece kolayca metalli ftalosiyanın elde edilir [81].



Şekil 2.23. Metalli ftalosiyanın sentezi için başlangıç maddeleri

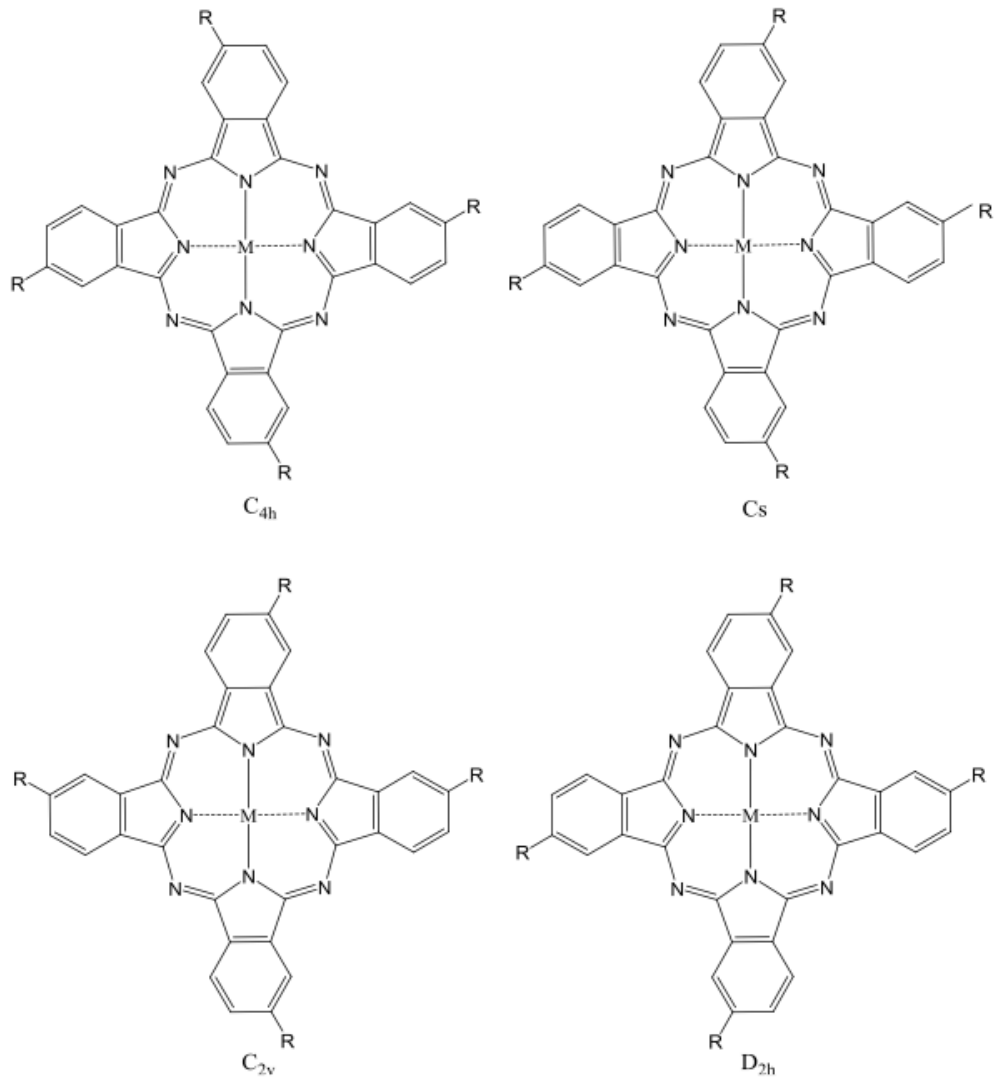
### 2.10.3. Tetrasübstitüe ftalosiyanın sentezi

Non-periferal ve periferal olmak üzere tetrasübstitüe ftalosiyanınlar ikiye ayrılırlar. Ayrılma sübstitüentlerin makrosiklik yapıdaki pozisyonuna göre. Periferal konumdaki ftalosiyanınlar için en çok kullanılan sentez yöntemi; başlangıç maddesi olarak ftalimidden yola çıkarak üç kademe sonunda 4- nitroftalonitril bileşiği sentezlenir sonrasında sentezlenen bu bileşik baz eşliğinde nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuna girerek ftalosiyanınlar sentezlenir (Şekil 2.24.). DMF veya DMSO gibi kuvvetli polar çözücüler içerisinde 4-nitroftalonitril çeşitli nükleofiller ile reaksiyona girebilir. Reaksiyona girdiği nükleofillerdeki asidik protonlar bazlar yardımıyla koparıldığı zaman nükleofil halkaya saldırarak nitro grubu sodyum nitrik şeklinde ayrılır [82,83].



Şekil 2.24. 4-nitroftalonitril sentezi.

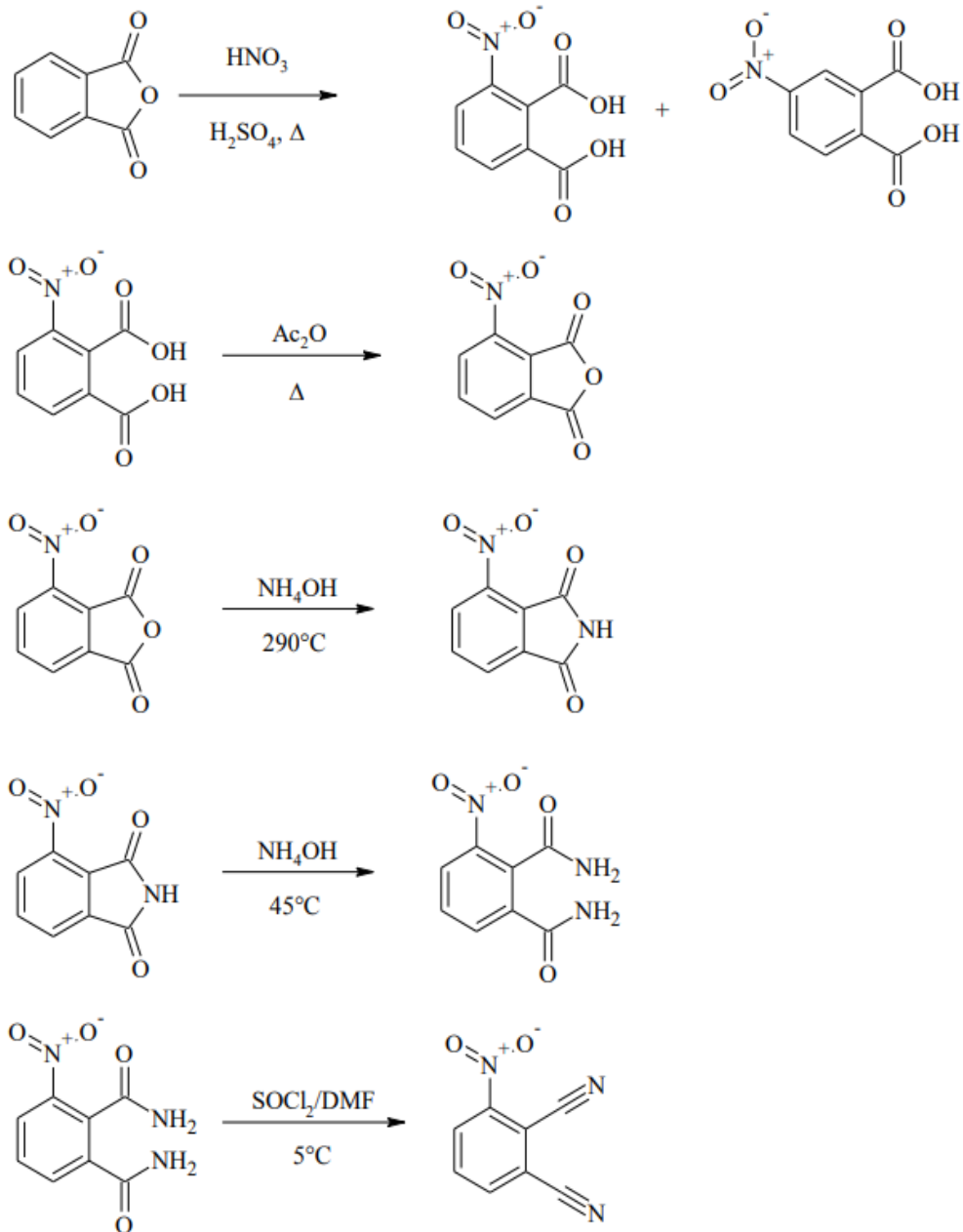
Monosübstitüe bir başlangıç maddesinin siklotramerizasyonu ile tetrasübstitüe ftalosiyanın elde edilir. Sentez sırasında tetrasübstitüe ftalosiyanın yapısal izomerleri 4:2:1:1 oranında elde edilir. Elde edilen yapısal dört izomer karışımını  $D_{2h}$ ,  $C_{4h}$ ,  $C_{2v}$  ve  $C_s$  simetrileridir (Şekil 2.25.). Yapısal izomerleri birbirinden ayırmak çok zordur. Bunun en büyük nedeni agregasyon ve çözünürlük özelliklerinin birbirine çok benzer olmasıdır. Kromotografik yöntemler kullanıldığı zaman bile ayırma işlemi hala güçtür. İzomer karışımlar sahip oldukları kristal düzen sebebiyle çözünürlüğü arttırmaktadır. İzomer varlığı aynı zamanda ince film veya düzenli hacimli malzeme oluşumu için dezavantaj oluşturmaktadır [81].



Şekil 2.25. Tetrasübstitüe ftalosiyenin D<sub>2h</sub>, C<sub>4h</sub>, C<sub>2v</sub> ve C<sub>s</sub> simetrisi

Non-periferal tetra sübstitüe ftalosiyeninler, periferal tetrasübstitüe ftalosiyeninlere göre daha yenidir. Baz eşliğinde nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile 4-nitroftalonitril eşliğinde non-periferal ftalosiyeninler sentezlenebilmektedir [84-86].

#### 2.10.4. Oktasübstitüe ftalosiyanin sentezi

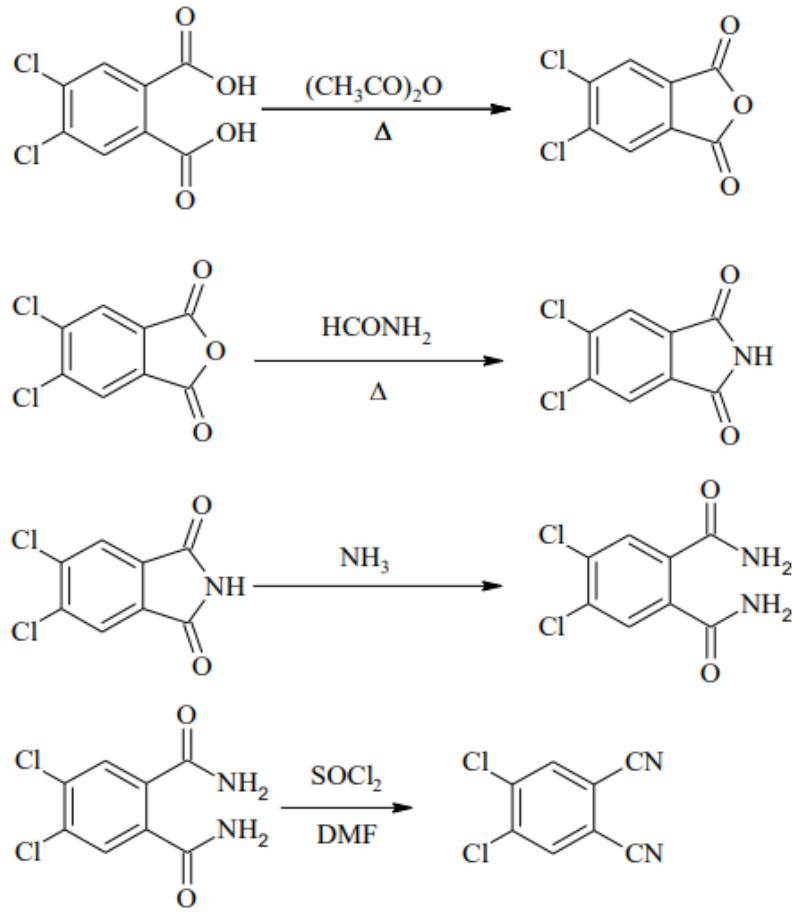


Şekil 2.26. 3-nitroftalonitril sentezi

Perifal konumda sekiz tane süstitüent içeren ftalosiyaninler iki yöntem kullanılarak elde edilir. Kullanılan ilk yöntemde 4,5-dibromo-o-ksilen elde etmek için o-ksilen bileşiği bromlanır. Ardından elde edilen bileşik ikinci kez N-bromosüksinimid ile bromlanarak 1,2-bromometil-4,5-dibromobenzen sentezlenir. Son olarak Rosenmund-Von Braun sentezi ile primer alkil grupları uygun nükleofiller ile reaksiyona girerek

sübstitüe edilirler. Böylece benzen halkasına bağlı bromo grupları nitrile dönüştürülür [87] (Şekil 2.26.).

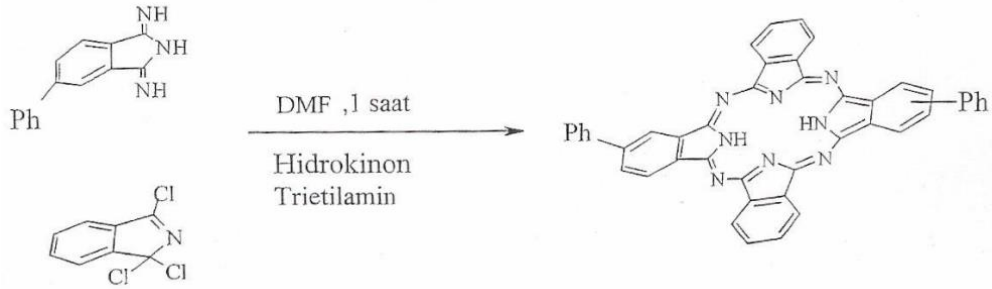
İkinci yöntem çok daha yüksek verimli olduğu için daha fazla tercih edilmektedir. Başlangıç maddesi olarak 4,5-dikloro-ftalik asit kullanılarak dört adımda 4,5-dikloro-ftalonitril sentezlenir (Şekil 2.27.) Bu sentezin başarılı olabilmesi için aynı koşullarda 4-nitro-ftalonitril ve disübstitüe ftalonitrilin reaksiyona sokulması gerekir [88].



Şekil 2.27. 4,5-dikloro ftalonitril sentezi

### 2.10.5. Disübstitüe ftalosiyoninlerin sentezi

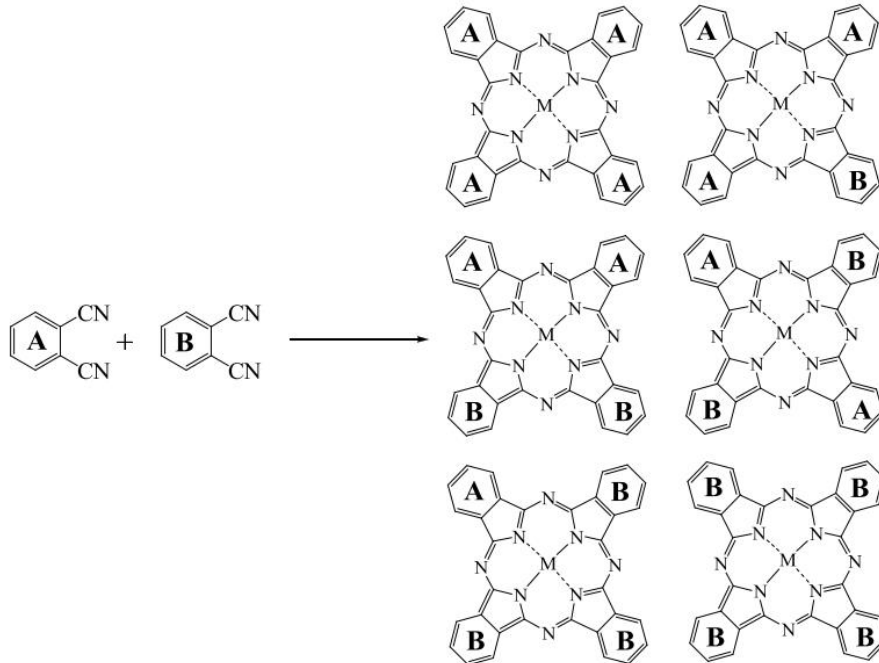
Oda sıcaklığında indirgenme aracı olarak hidrokinon ve trietilamin gibi bir asit akseptörü 5-fenil-1,3-diiminoizindolin ile reaksiyona sokulduğunda %7 verimle 2,16- ve 2,17- difenilftalosiyonin elde edilir [88] (Şekil 2.28.)



Şekil 2.28. 2,16- ve 2,17-difenil ftalosiyenin sentezi

### 2.10.6. Asimetrik süstitüe ftalosiyenin sentezi

Asimetrik ftalosiyenleri sentezlerken genellikle iki farklı başlangıç maddesi kullanılır. Bu başlangıç maddelerine A ve B dersek sırasıyla AAAA, AABB, ABBB, ABAB, AAAB ve ABBA gibi iki farklı izoindolin ünitesi içeren farklı madde karışımları oluşur (Şekil 2.29.) Hedeflenen nihai ürünün türüne göre farklı sentez yöntemleri tercih edilmektedir. Tercih edilen sentez yöntemleri; polimer destekli sentez yöntemi, subftalosiyenin yaklaşımı ve istatistiksel kondenzasyon yöntemidir.



Şekil 2.29. Asimetrik ftalosiyenlerin farklı başlangıç maddesinin yola çıkılarak sentezi.

## 2.11. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyeninler, ilk keşfedildiği zamanlarda sahip oldukları spesifik renk sebebiyle yalnızca boyar madde olarak kullanıldılar. Ancak son yıllarda yaşanan gelişmeler sonrasında hem tıp hem de birçok sanayi alanında değişik alanlarında kullanılmaya başladılar.

Keşfedildikleri ilk zamanlardan beri sahip oldukları yüksek boyama gücü, spesifik renkleri, pek çok çözücüdeki çözünürlükleri gibi özellikleri nedeniyle pigment, baskı, tekstil, boyar madde ve kâğıt endüstrisinde oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Özellikle bakır ftalosiyenin bileşiği sahip olduğu mavi renk ile günümüzde sentetik renklendiriciler arasında en çok üretilenlerden biridir. Ayrıca kimyasal reaksiyonlarda ftalosiyeninler katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Ftalosiyeninler aynı zamanda Meroks yöntemin'de kullanılan tek tetrapireol türevi bileşiklerdir. Bu yöntemde ftalosiyeninler endüstriyel katalizör olarak kullanılarak benzindeki sülfür bileşikleri oksidasyona uğrar. Ayrıca ftalosiyeninlerin yapılarının aydınlatılmasıyla birlikte ftalosiyeninlerin önemi ve potansiyeli giderek artmaktadır. Artan potansiyelleri ile birlikte de doğru orantılı bir şekilde kullanım alanları da hızla artmaktadır.

### 2.11.1. CD-ROM ve DVD-ROM olarak kullanımları

İnce filmler genellikle optik kaplamalarda ve elektronik yarıiletken aletlerde kullanılan yaklaşık 1µm kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır. Özellikle ferromanyetik ince filmler bilgisayar hafızası gibi bazı alanlarda kullanılmaktadırlar. İnce filmlerin yapımında çeşitli farklı teknikler kullanılır. Spin kaplama, vakumda ince film oluşturma bunlardan bazılarıdır.

Fotokromik maddeler hızlı veri transferi ve yüksek kapasiteli bilgi depolama gibi ileri teknoloji uygulamalarda oldukça önemlidirler. Bu maddeler uyarıldıkları zaman oluşan izomerlerin her biri eşsiz ve kendine özgü spektroskopik özellikler göstermektedir. Bu farklı özellikler sayesinde CD-ROM ve DVD-ROM'lar da veri okuma, yazma ve silmede kullanılabilirler. Ancak tüm bu özelliklerine rağmen ileri

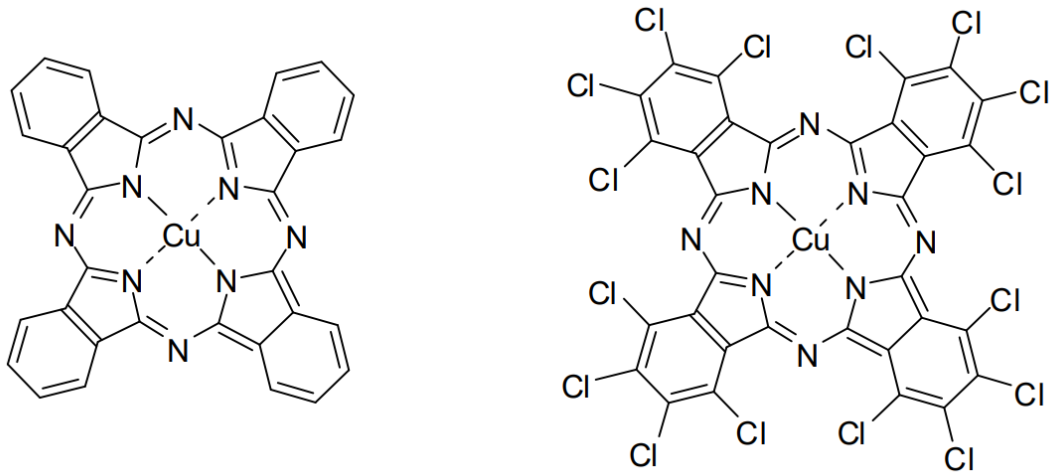


teknoloji uygulamalarında istenmeyen bir özelliğe sahiptirler. İzomer dönüşümlerine sebep olan absorpsiyon bandları bazı zamanlarda girişim yapmaktadır.

### 2.11.2. Pigment ve boyar madde olarak kullanımları

A. Braun ve J.Tcherniac tarafından tarihte ilk kez 1907 yılında mavi renkli ve daha önce bilinmeyen bir madde bulundu. Onlardan 20 yıl sonra 1927 yılında İsviçre de Scottish Dyes şirketinde yapılan çalışmalar sırasında aslında beyaz renkli bir ürün oluşmasını beklerken şans eseri reaksiyon balonunda mavi renkli bir maddenin oluştuğunu gördüler. Oluşan bu madde ftalosiyanın ve onun bileşikleriydi. Bulunan bu madde Monastral Blue ismiyle 1953 yılında ilk kez endüstriyel olarak üretilmeye başlandı (Şekil 2.30.).

Mükemmel denebilecek seviyede yeşil ve mavi renklere sahip ftalosiyaninler başlıca tekstil olmakla birlikte dolmakalem mürekkepleri, metal ve plastik yüzeylerin renklendirilmesi gibi alanlarda kullanılmaktadırlar. Günümüzde artan talebi karşılayabilmek için yılda binlerce ton mavi ve yeşil renkli ftalosiyanın sentezlenmektedir.



Şekil 2.30. Bakır ftalosiyanın

### **2.11.3. Katalizör olarak kullanımları**

Kimyasal reaksiyonlarda redoks-aktif merkez metal iyonlara sahip ftalosiyanimler katalizör olarak birçok önemli reaksiyonda kullanılırlar. Metalli ftalosiyanimlerin katı fazda katalizör olarak kullanıldığı heterojen işlemlerde katalizörün geri kazanımı kolaydır. Bu özellikleri sebebiyle pek çok reaksiyonda kullanılırlar.

Seçilen uygun metaller ile ftalosiyanim oluşturulduğunda hem birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler hem de oksijen reaktifliği artar. Ayrıca kristal kobalt veya demir ftalosiyanimler, ham petrolün içerisinde bulunan kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılarak heterojen yükseltgenmesini sağlarlar.

### **2.11.4. Fotovoltaik alet yapımı**

Ftalosiyanimlerin bir başka kullanım alanı da fotovoltaik alet yapımıdır. Fotovoltaik alet yapımı günümüzde alternatif enerji açısından oldukça önemlidir. Bu alanda optik çalışmaların odak noktası rastgele yönelmiş ftalosiyanimlerin serbest dağılıma özelliğinin yüksek konsantrasyondaki camsı katı film içerisinde incelenmesiyle bulunur.

### **2.11.5. Kimyasal sensör yapımı**

Bazı ftalosiyanimler sensöz cihazlarında tek veya çoklu kristal tabakalar halinde kullanıldıkları zaman azot oksit gibi bir takım çözücü buharları ve gazların algılanmasında kullanılırlar [89].

### **2.11.6. Nonlineer optik cihazlar**

Işığın non-lineer ortamdaki davranışını inceleyen optik dalına non-lineer optik denir. Bu optik cihazlarda daha çok yarı iletken kuantum yapılı cihazlar kullanılsa da son zamanlarda ftalosiyanim içeren cihazlar da giderek yaygınlaşmaya başlamıştır. Ftalosiyanimler yüksek non-lineerite özellik gösterirler. Bunun sebebi sahip oldukları

makro halkanın delokalize  $\pi$  elektronlarından kaynaklanmaktadır. Bu özellikleri sayesinde optik cihazları yanı sıra başta telekomünikasyon olmak üzere elektronik sektöründe kullanılırlar.

### 2.11.7. Optik veri depolama

Optik teknikler kullanılarak bilginin depolanması ve geri çağrılmasına optik veri depolama denir. Bilgiler hem bantlara hem de manyetik olarak diskeler de depolanmaktadır. Ftalosiyanimler, yüksek kimyasal kararlılığa ve yarı iletken diod lazerleri içinde uygun oldukları için WORM üzerinde uzun süreli veri depolamasında tercih edilmektedirler. Ftalosiyanimler, ilk önce ince film haline getirildikten sonra noktasal lazer ısıtma ile madde noktasal olarak süblimleştirilir. Bu işlem sonucunda ortaya çıkan delik aracılığıyla okuma ve/veya yazma işlemi gerçekleştirilir [90].

### 2.11.8. Elektrografi

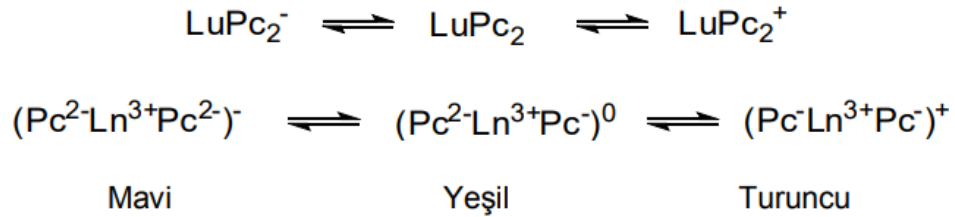
Elektrofografi, yazma ve kopyalama için günümüzde en çok kullanılan yöntemdir. Daha önceden baskı işlemlerinde foto iletken olarak amorf selenyum metali kullanılmaktaydı. Ancak selenyum metalini üretmek hem zor hem de içerdiği yüksek toksiklik nedeniyle zararlıydı. Bu yüzden zamanla selenyum metali yerini zararsız organik foto iletken malzemelere bıraktı. Bu değişimle birlikte kısa süre içinde titanil ftalosiyanim en çok kullanılan foto iletken haline geldi. Titanil ftalosiyanim bilinen iki kristal yapısı olmasına rağmen kullanımının artmasında sonra yapılan çalışmalar sonucunda farklılıklar içeren yeni kristal modifikasyonlar X-ışını difraksiyon spektrumuyla keşfedildi. Konica tarafından geliştirilen Y-formu titanil ftalosiyanimler arasında en duyarlı olanıdır. Titanil ftalosiyanim dışında Orient Chemicals tarafından yeni foto iletken olan galyum ftalosiyanim ve alüminyum ftalosiyanim dimeri bulunmuştur. 820 nm'nin altında Konica tarafından geliştirilen Y-formu, galyum ftalosiyanim dimerinden biraz daha fazla duyarlıdır. Ancak 850 nm civarında galyum ftalosiyanim çok daha iyi duyarlılığa sahiptir. 600-650 nm aralığında ise alüminyum ftalosiyanim dimeri hem kısa dalga boyuna hem de foto duyarlılığa sahip olduğu için

oldukça avantajlıdır. Ayrıca tüm bu yeni foto iletkenlerle birlikte her geçen gün görüntülemenin çözünürlüğü gelişmektedir [91].

### 2.11.9. Elektrokromik görüntüleme

Bir elektrik alan uygulandığı malzemenin rengini çift yönlü olarak değiştiren işleme elektrokromizm denir. Bu tür malzemeler otomobillerde kullanılması sayesinde farklı hava durumlarında aynaların renginin otomatik olarak değişmesi sağlanabilmektedir. Aynı zamanda aynalarda bu tür malzemeler kullanıldığı zaman pençelerden geçen ışık ve ısı kontrol altına alınabilir.

Görüntü panoları ve akıllı malzemelerin yapımında elektrokromik özellik gösteren ftalosiyanimler kullanılır. Nadir toprak elementlerinin ftalosiyanim bileşikler en çok kullanılan elektrokromik ftalosiyanimlerdir. Normalde yeşil renkli olan  $\text{LnPc}_2$  den mavi renkli olan  $\text{LnHPc}_2^+$ 'ye geçiş yapılabilir (Şekil 2.31.).  $[\text{Pc}^2\text{-Ln}^3\text{Pc}^-]^0$  bisftalosiyanim indirgenme ürünü ise farklı elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve spektral özellikler göstermektedir. Gösterdiği bu farklı özellikler  $18\pi$ -elektron sistemleri ve molekülün sandviç yapısından kaynaklanmaktadır [92].



Şekil 2.31.  $\text{LnPc}_2$  molekülünün elektrokromik dönüşümleri

### 2.11.10. Moleküler yarı iletken olarak kullanımları

Ftalosiyanimler, hem sahip oldukları optik alanındaki potansiyel özellikleri hem de yarı iletken malzeme olduklarından dolayı geniş bir kullanım alanları vardır. Ftalosiyanimlerin kimyasal yapıları, merkez metal atomu, konjuge sistemleri ve halkalarına bağlı bulunan sübstiüte gruplarına göre yarı iletken özellikleri değişiklik

göstermektedir. Ayrıca ftalosiyanınlar UV-vis bölgede çok iyi optik absorpsiyon özellik gösterirler. 600-700 nm arasında birçok metalli ftalosiyanın emisyon spektrumu verdikleri ve gösterdikleri iyi absorpsiyon özellikleri sayesinde 600-700 nm arasında optik genişleme için kullanılabilir uygun maddelerdir.

#### **2.11.11. Analiz**

Ftalosiyanınlar endüstride kullanılan kanser yapıcı birçok poliaromatik hidrokarbonları adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleri sayesinde reaktif boyama yönteminde pamuk üzerine bağlanarak 35 kanser yapıcı maddeyi tutarak su kirliliği analizlerinde kullanılırlar.

#### **2.11.12. Kromatografik ayırma**

Aromatik bileşikler ftalosiyanınlar üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikleri sayesinde sabit faz olarak kullanılan silika jelin ftalosiyanınlarla kaplanmasıyla aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler.

#### **2.11.13. Fotodinamik terapi (PDT)**

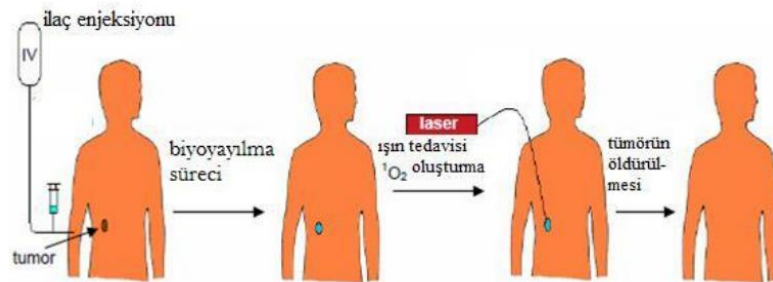
Ameliyat, kemoterapi ve radyoterapi günümüzde kanser tedavisinde kullanılan en yaygın üç ana yöntemlerdir. Ameliyatla kanserli dokunun bir kısmı ya da hepsi alınabilir. Böyle büyük bir ameliyat geçiren kişilerin eski sağlıklarını kazanmaları bazen haftalar bazen de aylar sürebilir. Cerrahi müdahale sonrası hastaya gerekli görüldüğü durumlarda kemoterapi ve/veya radyoterapi uygulanabilir. Kemoterapi, kanserli hücreleri öldürebilen ilaç tedavi yöntemidir. Bu yöntem sırasında kanserli hücreler ile birlikte aynı zamanda sağlıklı hücrelerde etkilenir [93]. Kemoterapi bir x-ışını tedavi yöntemidir. Tedavi sırasında ve tedaviden sonra hastada saç dökülmesi, mide bulantısı, halsizlik, kusma gibi birçok yan etkisi görülebilir. X-ışınlarının vücuda verilme şekline göre tedavi ikiye ayrılır. Dıştan tedavide, bir makine aracılığıyla x ışınları doğrudan kanserli organa ve çevresindeki dokuya yönlendirilir İçten tedavide ise, tümörün üzerine ya da çevresine veya kişinin vücut boşluğuna içine radyoaktif

madde konulan kapsüller yerleştirilir. Fotodinamik terapi yöntemi ise bu üç ana kanser tedavi yöntemine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Birçok ülkede sağlık kurumları tarafından kanser tedavi uygulamaları için onaylanan bu yöntem ilk defa 1960'ların başlarında şekillenmeye başlamıştır [92]. 1980'lerin başında Amerika yiyecek ve ilaç kurulu'nun (FDA) hematoporphyrin (HpD) türevi olan Photofrin isimli ilacın klinik uygulamalarına onay vermesiyle birçok kanserin tedavisinde uygulanmaya başlanmıştır [94-97].

PDT foto algılayıcı, oksijen ve ışık olmak üzere üç önemli bileşenden oluşur. Foto algılayıcı, spesifik dalga boyuna sahip ve ışık ile aktive olarak tümör hücrelerinde lokalize olan bir ilaçtır. PDT ilk kez metastatik göğüs kanseri olan hastalara Dougherty ve arkadaşları tarafından uygulandı. Foto algılayıcılar belirli dalga boyunda maksimum absorpsiyon yapan ve ışık ile aktive olan kimyasallardır [98].

### 2.11.13.1. PDT'nin mekanizması

İlk olarak foto algılayıcı damar yolundan hastaya enjekte edilir. Enjekte edilen bu foto algılayıcılar tümör hücrelerinde seçici olarak lokalize olurlar. Bu lokalizasyon seçilen foto algılayıcıların fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Kullanılan foto algılayıcılar normal şartlar altında hücre içinde toksik değildirler. Sadece daha önceden ışın tedavisi yapılmış anormal olan hücrelere etki ederler. Fotobiyolojik reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleşmesi için ışının dalga boyu foto algılayıcı tarafından absorbe edilmelidir. Ayrıca aynı zamanda bu dalga boyu foto algılayıcının absorpsiyon spektrumu ile eşleşmesi gereklidir. Bu şartlar sağlandığı zaman ışın direkt dokuya verildiğinde aktive olur ve foto algılayıcı içeren doku hızlıca yok edilir [99] (Şekil 2.32.).



Şekil 2.32. Fotodinamik terapide ilaç uygulaması

## **BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM**

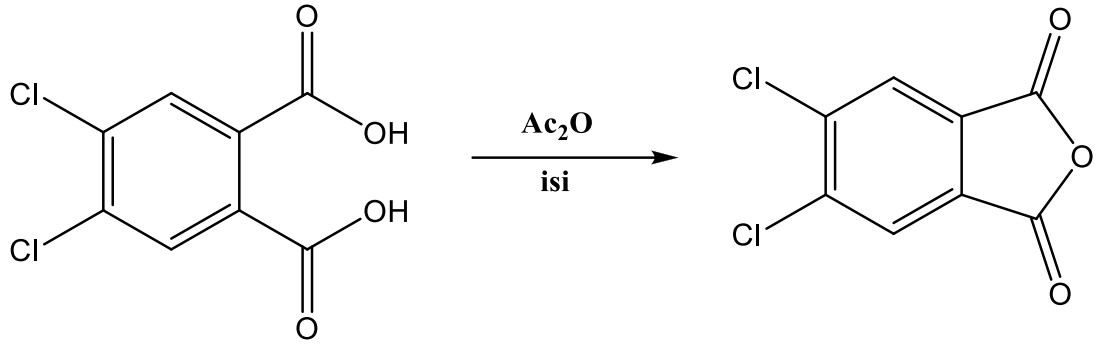
### **3.1. Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler**

Sentezde kullanılan kimyasal bileşikler ticari firmalardan temin edilmişlerdir. (Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka). Satın alınan tüm kimyasal bileşikler, saflaştırılmadan kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR (ATR örnekleme eklentisi) spektrometresi ile kaydedildi. <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları, içsel standart olarak TMS kullanılarak bir Varian 300 MHz Mercury Plus cihazı kullanılarak alınmıştır. Yeni oktasüstitüe ftalosiyanın türevlerinin UV-Vis spektrumları, Agilent Model 8453 diyot dizili ultraviyole görünür spektrofotometre ile kaydedildi. Floresans ölçümleri, Hitachi S-7000 floresans spektrofotometresi ile elde edildi.

### **3.2. Sentezler**

#### **3.2.1. 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandien sentezi**

50 ml asetik anhidrit ve 30 g (127mmol) dikloro ftalik asit reaksiyon balonuna alınarak beş saat geri soğutucu altında reflüks edildikten sonra asetik asidin büyük bir kısmı yavaş bir şekilde damıtıldı. Ortaya çıkan grimsi beyaz ürün süzöldükten sonra sıcak petrol eteri ile yıkanıp vakum altında kurutuldu.



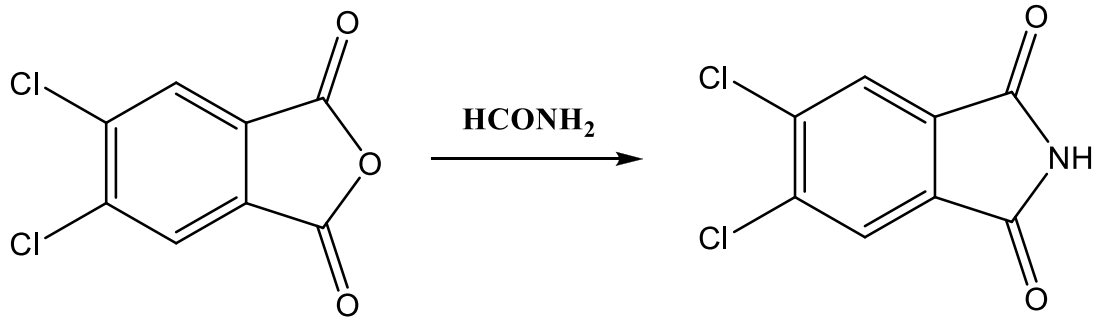
Şekil 3.33. 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandien sentezi

Elde edilen ürün verimi %92

E.N:178-180 °C

### 3.2.2. 5,6-dikloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion sentezi

Daha önceden sentezlenen 25 g (115 mmol) 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandien reaksiyon balonuna alınarak üzerine 35 ml formaldehit eklendi. Bu karışım geri soğutucu altında üç saat refluks edildi. Üç saatin sonunda oda sıcaklığına soğutuldu. Elde edilen çökelti süzüldükten sonra saf su ile yıkandı ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  varlığında vakum altında kurutuldu.



Şekil 3.34. 5,6-dikloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion sentezi

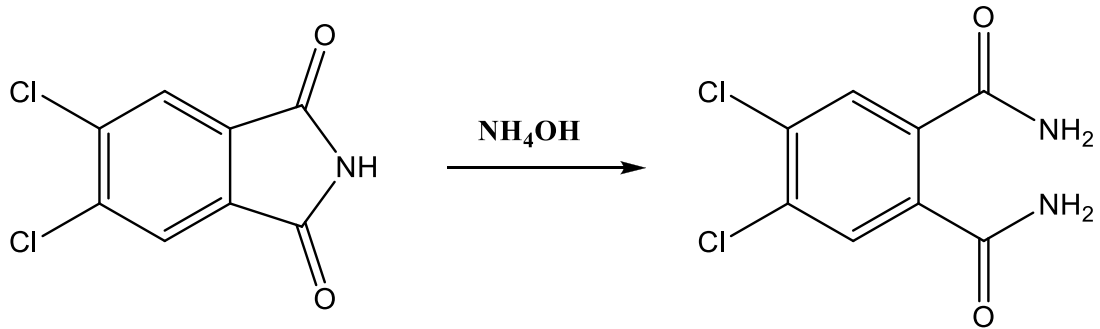
Elde edilen ürün verimi %93

E.N:195-197 °C



### 3.2.3. 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi

Oda sıcaklığında 200 ml %30'luk amonyum hidroksit çözeltisi içerisine 24 g (110 mmol) 5,6-dikloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion eklendikten sonra bir gün boyunca karıştırıldı. Ardından TLC (50/1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) kontrolü yapıldı. Kontrol sonucunda başlangıç maddesi kalmadığı görüldü. Elde edilen beyaz renkli ürün süzöldükten sonra 60 °C de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varlığında vakum altında kuruldu.



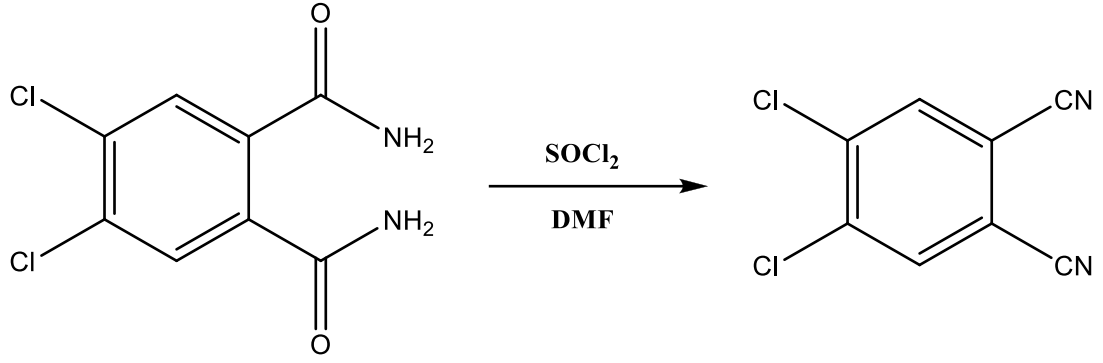
Şekil 3.35. 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi

Elde edilen ürün verimi %68

E.N:240-242 °C

### 3.2.4. 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi

80 ml kuru dimetilformamit üç boyunlu bir reaksiyon balonuna eklendikten sonra argon gazı eşliği altında 0 °C'ye soğutuldu. Soğutma işlemi bittikten sonra üzerine 60 ml tiyonil klorür damlatılarak yavaş yavaş eklendi. Tiyonil klorür eklenirken sıcaklığın 5 °C'yi geçmemesine dikkat edildi. Argon atmosferi altında karışımın sıcaklığı 0-5 °C'yi geçmeyecek şekilde sabit tutularak 16 g (68 mmol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid yavaş yavaş eklendi. Elde edilen karışım 4 saat buz banyosunda bekletildikten sonra bir gece boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Ardından 600 g buz üzerine karıştırılarak yavaş yavaş döküldü. Karıştırma işlemine buzlar eriyene kadar devam edildi. Elde edilen beyaz çökelek bol saf su ile yıkandıktan sonra metil alkolde kristallendirildi.



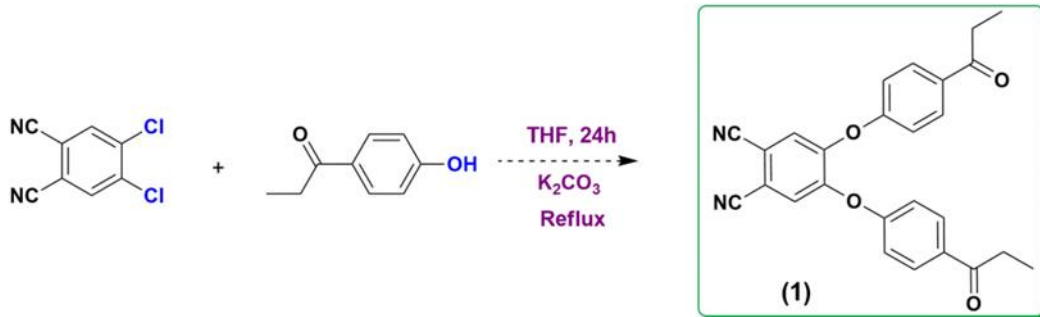
Şekil 3.36. 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi

Elde edilen ürün verimi %68

E.N:180-182 °C

### 3.2.5. 4,5-bis(4- propionilfenoksi)ftalonitril sentezi (1)

1-(4-hidroksifenil)propan-1-on e (1.52 g, 10,13 mmol) 40 ml THF içerisinde çözüldü ve susuz  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (7.0 g, 50.72 mmol) eklendi. Elde edilen karışım, 60°C’de 20 dakika karıştırıldı. Daha sonra 30 ml THF (1,0 g, 5,07 mmol) içerisinde çözüldürülmüş 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen çözeltisi, 30 dakika içerisinde damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Ardından reaksiyon 24 saat boyunca refluks sıcaklığında etkili bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra karışım oda sıcaklığında soğutuldu ve süzüldü. Çözücü, buharlaştırma yöntemi ile uzaklaştırılarak katı ürün elde edildi. Son olarak katı ürün, birkaç kez n-heksan ile yıkandı ve etanol kullanılarak kristalleştirildi.



Şekil 3.37. 4,5-bis(4- propionilfenoksi)ftalonitril sentezi

(1)	Verim	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı
	1.21 g (56 %)	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	424,45 g/mol
<b>Elementel Analizi</b>			
	<b>C %</b>	<b>H %</b>	<b>N %</b>
<b>Hesaplanan</b>	73.57	4.75	6.60
<b>Bulunan</b>	73.21	4.65	6.68

Tablo 3.1. 4,5-bis(4-propionilfenoksi) ftalonitril (1) bileşiğine ait verim ve elementel analiz verileri

FT-IR ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3075, 3055, 3020, 2963, 2929, 2896, 2868, 1652, 1595, 1560 1370, 1338, 1212, 1156, 1004, 847, 786, 591. (EK 1.)

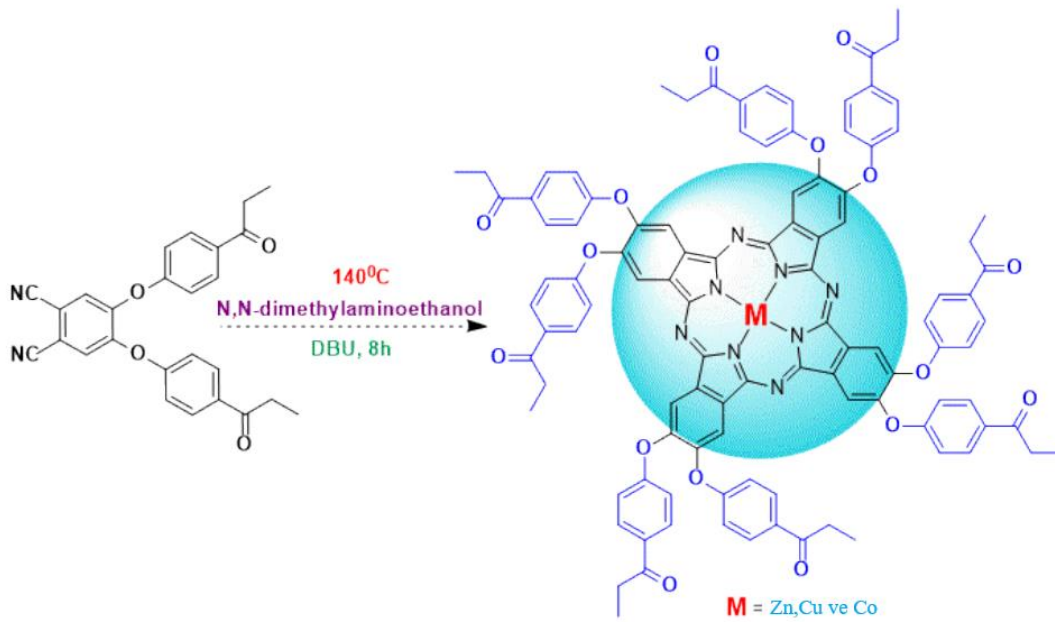
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  7.90 – 7.72 (d, 4H), 7.10 (s, 2H), 6.90 – 6.62 (m, 4H), 2.89 (q, 4H), 1.03 (m, 6H) (EK 2.)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO)  $\delta$  199.29(2C), 162.78(2C), 138.22(2C), 136.20(2C), 130.98(4C), 128.69(2C), 119.12(2C), 115.88(4C), 115.21(2C), 31.26(2C), 9.09(2C) (EK 3.)

Kütle: m/z: 429.238 [M+3H]<sup>+</sup> (EK 4.)

### 3.2.6. Ftalosiyanınların sentezi için genel prosedür [ZnPc(2),CuPc(3) ve CoPc(4)]

0.10 g 4,5-bis(4- propionilfenoksi)ftalonitril ve susuz metal tuzları (çinko asetat, bakır klorür veya kobalt klorür) N, N-dimetilaminoetanol / DBU ortamında 140 °C'de ısıtıldı. Reaksiyon 8 saat sürdürüldü. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, elde edilen yeşil ürün MeOH ile çöktürüldü ve süzüldü. Ardından birkaç kez n-heksan ve MeOH ile yıkandı. Yeni oktasüstitüe ftalosiyanın türevlerinin daha fazla saflaştırılması, elüent olarak diklorometan / THF (50: 5 v/v) kullanılarak kolon kromatografisiyle gerçekleştirildi.



Şekil 3.38. Yeni ftalosiyanın türevlerinin sentezi (ZnPc(2), CuPc(3) ve CoPc(4))

2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(1-(4-hidroksifenil)propan-1)ftalosiyanimato çinko(II) (ZnPc(2))

ZnPc(2)	Verim	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı
	36 mg (35 %)	C <sub>103</sub> H <sub>78</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub> Zn	1749,18 g/mol
<b>Elementel Analizi</b>			
	<b>C %</b>	<b>H %</b>	<b>N %</b>
<b>Hesaplanan</b>	70.72	4.49	6.41
<b>Bulunan</b>	71.02	4.56	6.34

Tablo 3.2. 2 nolu ftalosiyanın bileşiğine ait verim ve elementel analiz verileri

FT-IR ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3098, 3061 (Ar-CH), 2975, 2940, 2864 (Alip-CH), 1683 (C=O), 1600, 1502, 1446, 1389, 1355, 1271, 1215, 1166 (Ar-O-Ar), 1082, 1013, 992, 949, 897, 838, 796, 566.

UV-Vis ( $\lambda_{\max}$ , nm, THF içerisinde): 674 (Q-band), 613 ( $n-\pi^*$ ) 353 (B-band).

Kütle: (MALDI-MS, matris olarak 2,5-dihidroksibenzoikasit)1798.178  
[M+2Na+2H]<sup>+</sup>

2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(1-(4-hidroksifenil)propan-1)ftalosiyanimato bakır(II)  
(CuPc(3))

<b>CuPc(3)</b>	<b>Verim</b>	<b>Kimyasal Formülü</b>	<b>Molekül Ağırlığı</b>
	33 mg (32 %)	C <sub>103</sub> H <sub>78</sub> CuN <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	1747,31 g/mol
<b>Elementel Analizi</b>			
	<b>C %</b>	<b>H %</b>	<b>N %</b>
<b>Hesaplanan</b>	70.80	4.50	6.41
<b>Bulunan</b>	71.14	4.45	6.68

Tablo 3.3. 3 nolu ftalosiyanimato bileşiğine ait verim ve elementel analiz verileri

FT-IR ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3061 (Ar-CH), 2974, 2932, 2874 (Alip-CH), 1682 (C=O), 1592, 1501, 1439, 1403, 1348, 1270, 1250, 1208, 1159 (Ar-O-Ar), 1096, 1005, 949, 894, 844, 796, 747, 607, 559.

UV-Vis ( $\lambda_{\max}$ , nm, THF içerisinde): nm 676 (Q-band), 615 (n- $\pi^*$ ) 355 (B-band).

Kütle: (MALDI-MS, matris olarak 2,5-dihidroksibenzoikasit):1770.132 [M+Na+H]<sup>+</sup>

2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(1-(4-hidroksifenil)propan-1)ftalosiyanimato kobalt(II)  
(CoPc(4))

<b>CoPc(4)</b>	<b>Verim</b>	<b>Kimyasal Formülü</b>	<b>Molekül Ağırlığı</b>
	29 mg (28 %)	C <sub>103</sub> H <sub>78</sub> CoN <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	1742,70 g/mol
<b>Elementel Analizi</b>			
	<b>C %</b>	<b>H %</b>	<b>N %</b>
<b>Hesaplanan</b>	70.99	4.51	6.43
<b>Bulunan</b>	71.36	4.72	6.39

Tablo 3.4. 4 nolu ftalosiyanimato bileşiğine ait verim ve elementel analiz verileri

FT-IR ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3098, 3061 (Ar-CH), 2975, 2933, 2905, 2877 (Alip-CH), 1682 (C=O), 1592, 1502, 1453, 1403, 1348, 1271, 1250, 1215, 1160 (Ar-O-Ar), 1096, 1006, 949, 901, 845, 796, 748, 559.

UV-Vis: ( $\lambda_{\max}$ , nm, THF içerisinde): 660 (Q-band), 601 (n- $\pi^*$ ) 333 (B-band).

Kütle: (MALDI-MS, matris olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit): 1746.317 [M+3H]<sup>+</sup>, 1832.008 [M+2Na+K+2H]<sup>+</sup>

### 3.3. Floresans Ölçümü

Merkezinde çinko metali bulunan ftalosiyenin türevinin floresan özellikleri oda sıcaklığında THF çözeltisinde belirlendi. Floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ ) aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır [100-101].

$$\Phi_F = \Phi_F(\text{Std}) \frac{A_{\text{Std}} \cdot F \cdot n^2}{A \cdot F_{\text{Std}} \cdot n_{\text{Std}}^2} \quad (1)$$

Bu denklemde,  $\Phi_F$ , yeni sentezlenmiş bileşiklerin kuantum verimi,  $\Phi_F(\text{Std})$ , referans bileşiğin kuantum verimi, F ve  $F_{\text{Std}}$ , sırasıyla ZnPc ve standart olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin floresan emisyon eğrilerinin altındaki alanlardır.  $A_{\text{Std}}$  ve A, sırasıyla süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin ve ZnPc'nin absorpsiyon değerleridir.  $n^2$  ve  $n_{\text{Std}}^2$  sırasıyla ZnPc ve süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin için kullanılan çözücülerin kırılma indisleridir. Süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin kuantum verimi literatüre göre 0,23 olarak kullanılmıştır [102].

Ag(I) iyonlarının oktasüstitüe çinko ftalosiyanine karşı sönmeme verimliliği ( $K_{\text{sv}}$ ), Stern-Volmer denklemi kullanılarak bulundu. (Denklem 2). ZnPc'nin Ag(I) iyonları ile bağlanma sabiti ( $K_a$ ) ve bağlanma stokiyo metrisi (n), modifiye Benesi-Hildebrand denklemi kullanılarak hesaplandı. (Denklem 3)

$$F_0/F = 1 + K_{sv}[M^{z+}] \quad (2)$$

$$\log[(F_0-F)/F] = \log K_a + n \cdot \log[M^{z+}] \quad (3)$$

Denklem 2 ve 3'te, "F<sub>0</sub>" ve "F", sırasıyla Ag(I) iyonlarının yokluğunda ve varlığında ZnPc'nin floresans yoğunluğudur. "K<sub>sv</sub>", Stern-Volmer söndürme sabitidir, [M<sup>z+</sup>], Ag (I) iyonlarının konsantrasyonudur, "K<sub>a</sub>" bağlanma sabitidir ve "n", bağlanma stokiyometrisidir [103].

## BÖLÜM 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 4.1. Sentez ve Karakterizasyon

Başlangıç maddesi olan dinitril türevi 4,5-dikloroftalonitril, literatüre göre sentezlendi [112]. Yeni ftalonitril türevi, 4,5-bis (4-propionilfenoksi) ftalonitril, 4,5-dikloroftalonitril ve 1-(4-hidroksifenil) propan-1-on arasında aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile sentezlendi (Şekil 4.37.).

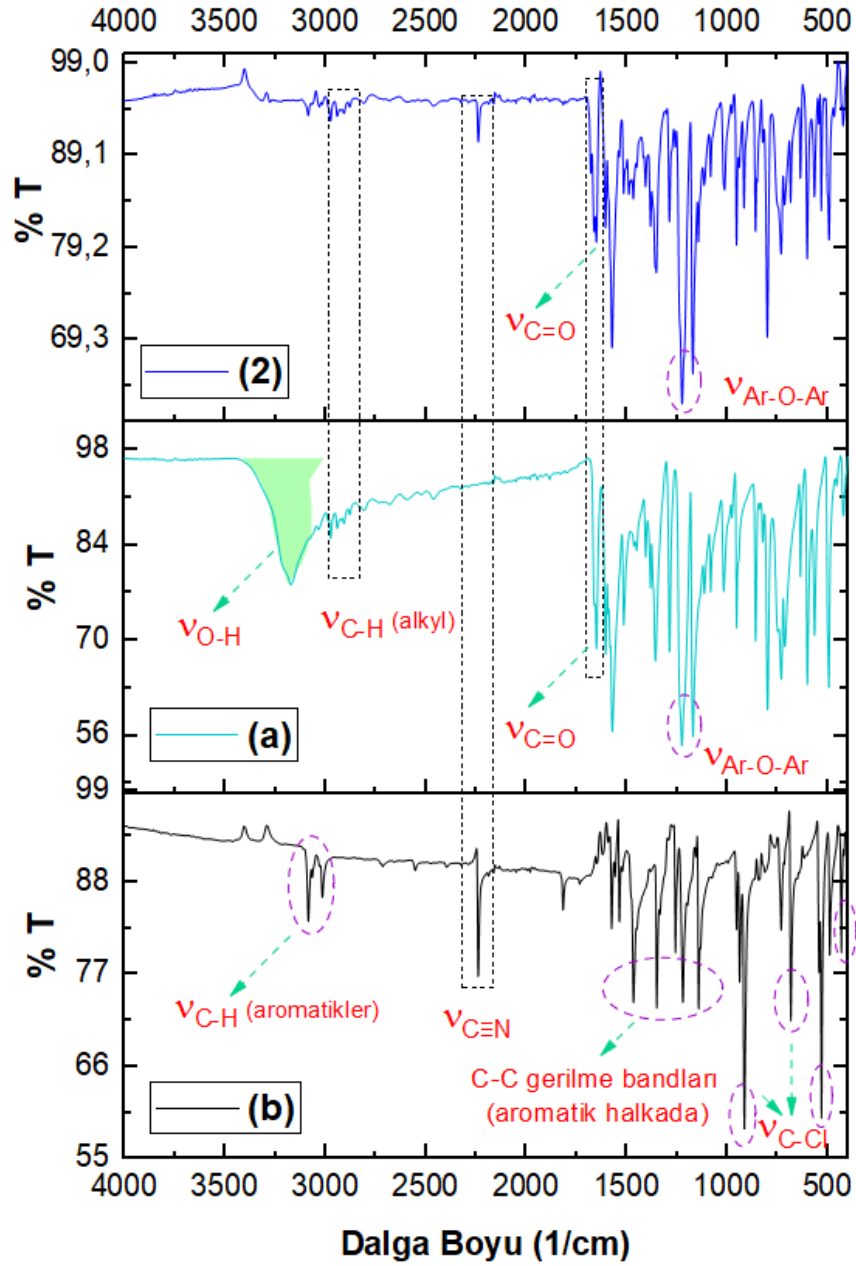
Yeni oktasüstitüe ftalosiyenin türevleri [ZnPc(2), CuPc(3) ve CoPc(4)], N, N-dimetilaminoetanol / DBU ortamında uygun metal tuzlarının (çinko asetat, bakır klorür veya kobalt klorür) varlığında siklotetramerizasyon reaksiyonu ile elde edildi (Şekil 4.38.).

Oktasüstitüe ftalosiyenin türevleri hekzan, EtOH ve MeOH'da çözünmez. Bu nedenle safsızlıkları gidermek için bu çözücülerle birkaç kez yıkandı. Daha fazla saflaştırma için silika jel kolon kromatografi kullanıldı. Hedef ftalonitril ve onun oktasüstitüe ftalosiyenin türevlerinin yapıları, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, MS, UV-Vis spektroskopisi ve floresans spektroskopisi gibi genel spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edildi.

FTIR spektroskopisi, esas olarak fonksiyonel grupların tespiti için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, yeni sentezlenen ftalonitril türevi ve onun ftalosiyenin türevleri spektrumları ile karakterize edildi. Cl-bağlı benzen türevlerinde, C-Cl bileşiğin konfigürasyonuna ve konformasyonuna bağlı olarak, genellikle 900-500 cm<sup>-1</sup> bölgesinde gerilme frekansı gözlenmektedir [113]. Öncü ftalonitril türevi olan 4,5-dikloroftalonitrilin düzlemsel C-Cl gerilmeleri, yaklaşık 917 cm<sup>-1</sup>, 679 cm<sup>-1</sup> ve 525 cm<sup>-1</sup> gözlemlendi. Polar C-Cl bağlarının, C-H bağlarından daha zayıf olduğu ve nükleofil tarafından saldırıya daha yatkın olduğu bilinmektedir. Bu yüzden C-Cl bağları hızla



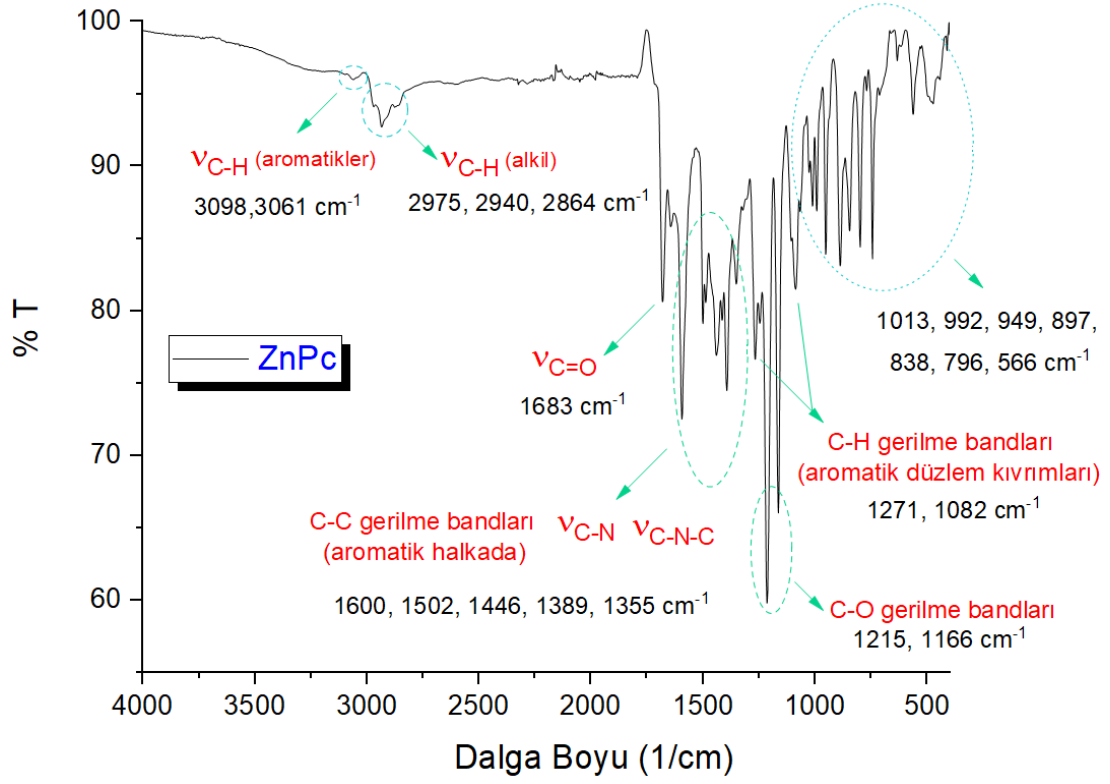
nükleofil ile yer değiştirdiler [114]. Yer değiştirme reaksiyonu tamamlandıktan sonra yeni sentezlenen 4,5-bis (4 propionil fenoksi) ftalonitril bileşiğinde C-Cl titreşim pikleri gözlenmedi. Bu da bize gösteriyor ki Cl atomları yer değiştirme reaksiyonu nedeniyle benzen atomundan ayrılmıştır. Ayrıca, karakteristik  $C\equiv N$  pikleri 4,5-dikloroftalonitril için  $2239\text{ cm}^{-1}$ 'de iken yeni sentezlenen ftalonitril türevi için  $2227\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Yeni sentezlenmiş 4,5-bis (4-propionilfenoksi) ftalonitril, aromatik -CH gibi karakteristik piklere sahiptir, alifatik-CH,  $-C\equiv N$ , C=O(karbonil) ve Ar-O-Ar pikleri FTIR spektrumlarında sırasıyla 3075,3055, 3020, 2963, 2929, 2896, 2868, 1652, 1212,  $1156\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (şekil 4.39.)



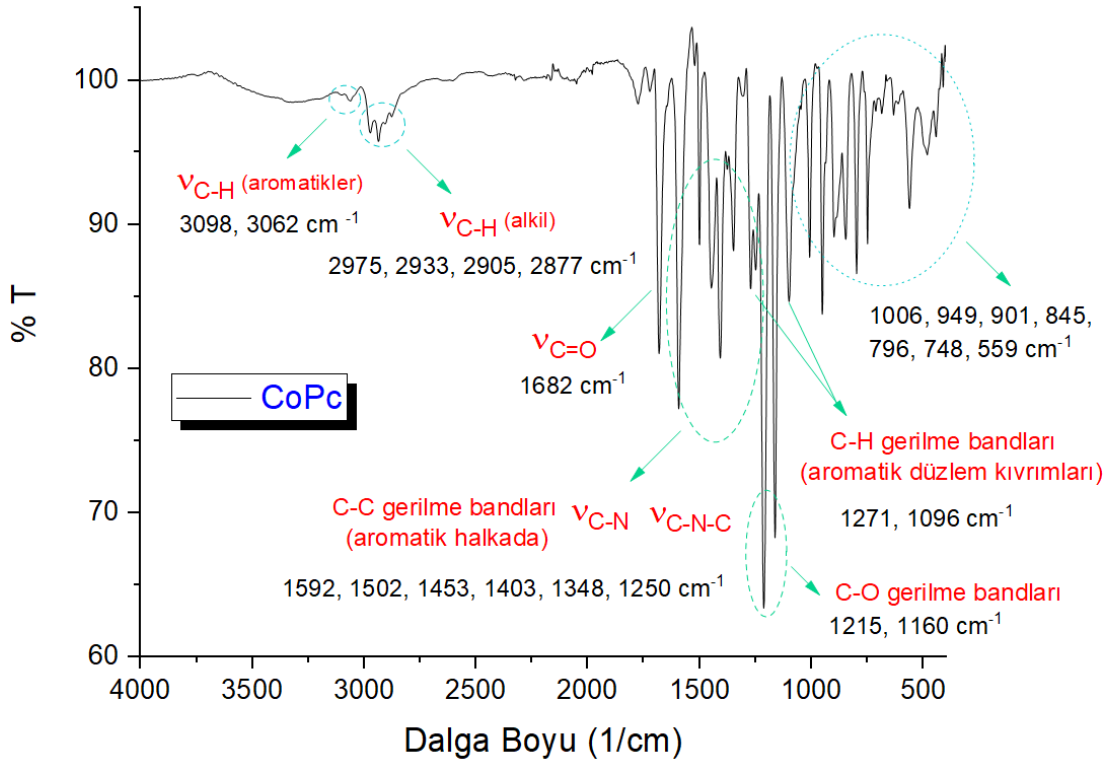
Şekil 4.39. 4,5-bis(4-propionilfenoksi)ftalonitril (2), 1-(4 -hidroksifenil)propan-1-on (a) ve 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzenin (b) FTIR spektrumları

Ftalosiyanın türevlerinin [ZnPc(2), CuPc(3) ve CoPc(4)] sentezinden sonra alınan FTIR spektrumlarında,  $2227 \text{ cm}^{-1}$ 'de ki ftalonitril türevine ait karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  piki kaybolmuştur. Bu da bize siklotrimerizasyon reaksiyonunun meydana geldiğinin bir kanıtı olmaktadır. Farklı metal için ftalosiyanın türevlerinin FTIR spektrumlarında, küçük kaymalar dışında çok benzer spektrumlar elde edildi. Beklendiği gibi, Ar-CH piki  $3200\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$  arasında ve Alip-CH pikleri  $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$  arasındadır. Ar-O-

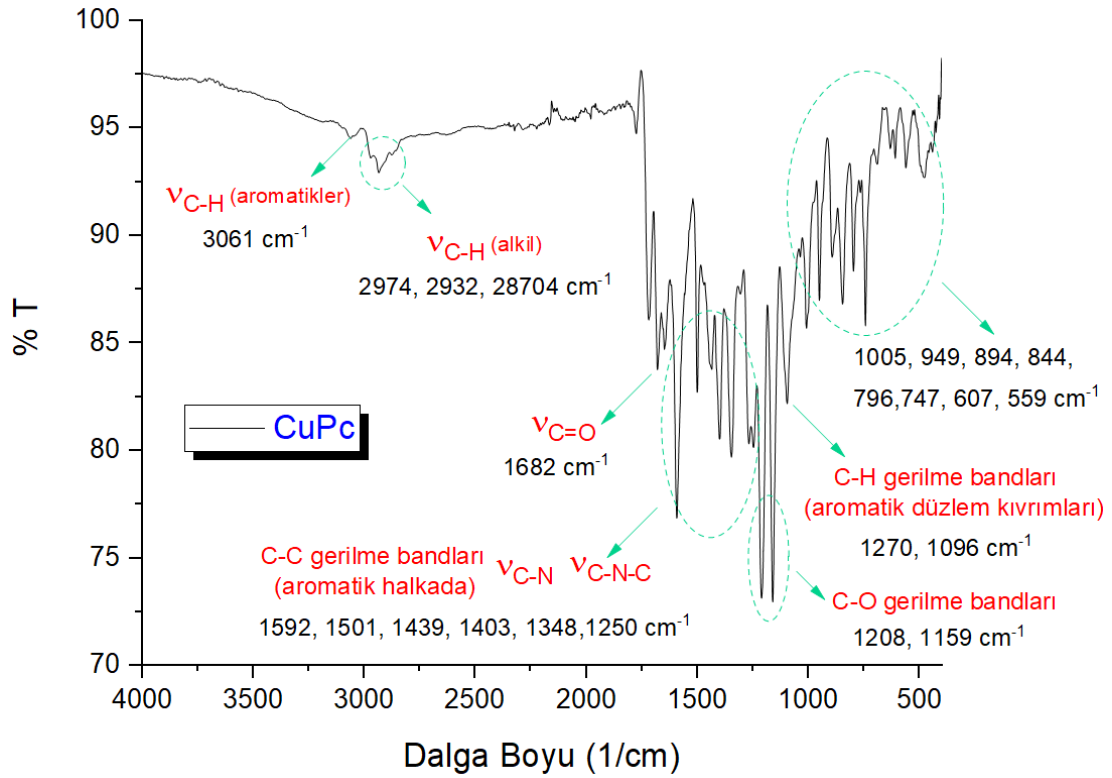
Ar-O-Ar zirvesi, 1200-1100  $\text{cm}^{-1}$  civarında şiddetli pikler olarak kaydedilmiştir (Şekil 4.40., Şekil 4.41. ve Şekil 4.42.).



Şekil 4.40. ZnPc(2) FTIR spektrumu



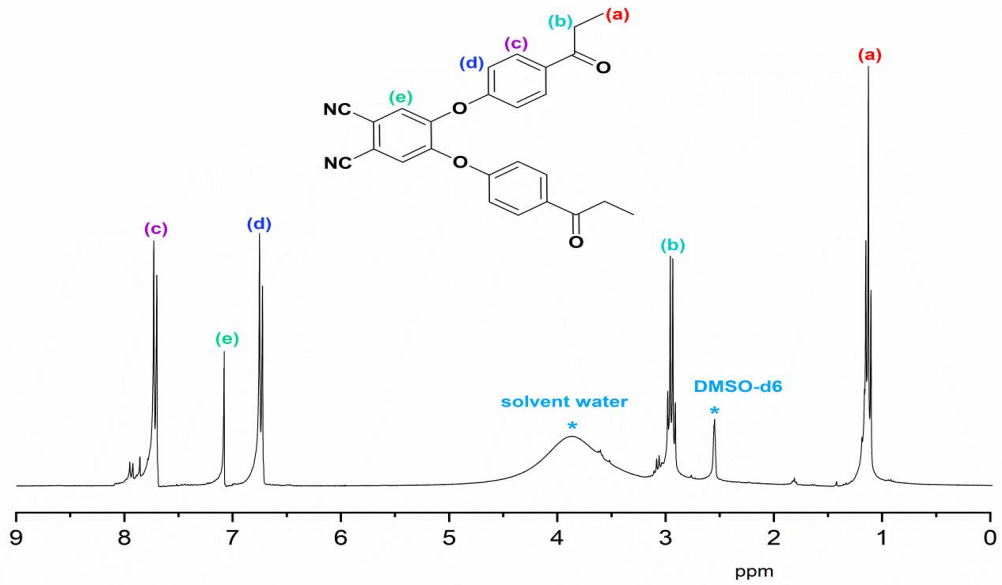
Şekil 4.41. CuPc(3) FTIR spektrumu



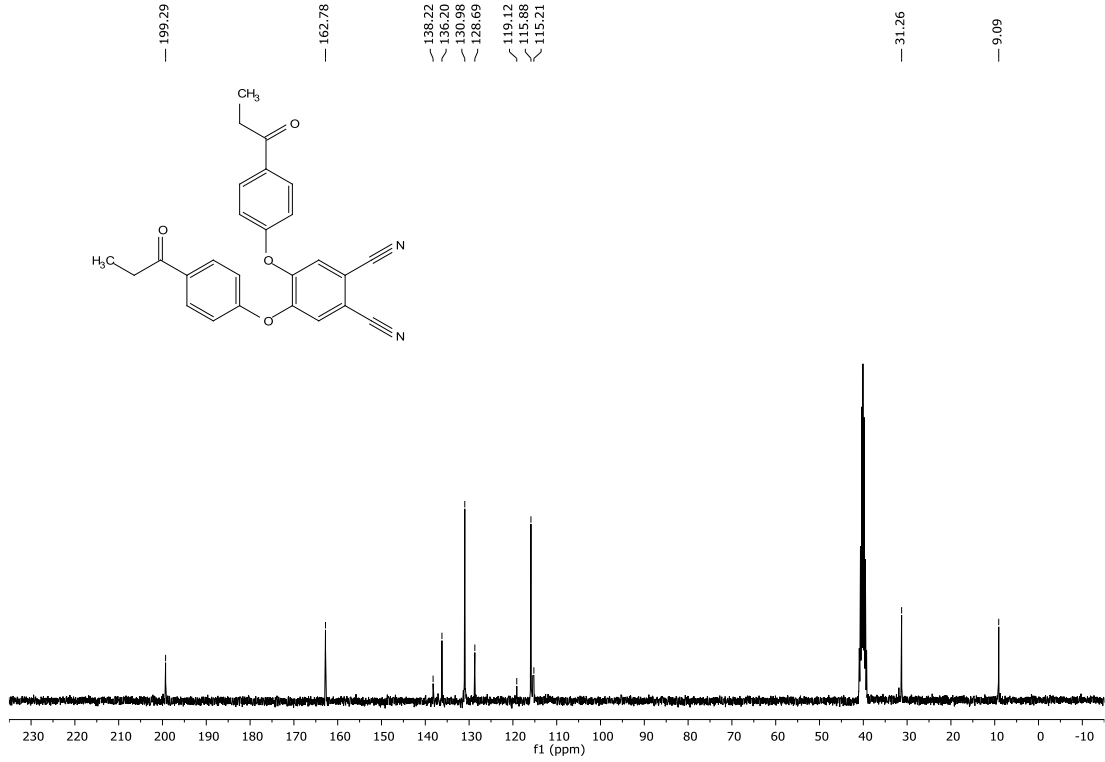
Şekil 4.42. CuPc(4) FTIR spektrumu

Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları NMR spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışıldı. Sentezlenen yeni bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları  $d_6$  DMSO solüsyonunda elde edildi.

4,5-bis (4propionilfenoksi) ftalonitrilin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, CN' a komşu aromatik protonlar 7.1 ppm'de tek bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Sübstitüe edilmiş grubun aromatik pikleri, 6,79 ppm ve 7,80 ppm'de kaydedilmiştir. Sübstitüe edilmiş gruptaki alifatik gruplara ait protonlar 2.89 ppm ve 1,03 ppm'de gözlemlendi (Şekil 4.43).  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ile de, yeni ftalonitril türevinin yapısını doğrulanmıştır. (Şekil 4.44.). Keto grubuna ait karbon piki 199,29 ppm, benzen halkasının karbon atomları 162,78 ppm ile 128,69 ppm arasında, nitril karbonları 115,88 ppm'de, alifatik pikler 31,26 ppm ve 9,09 ppm'de görüldü. Bunların yanında sentezlenen ftalosiyanın komplekslerinden ZnPc'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu beklenen sinyalleri gösterdi. Ama aromatik ftalosiyanın yüksek konsantrasyonda agregasyonuna bağlı olarak protonlar geniş pikler olarak kaydedilebilmiştir. Paramanyetik özellikler nedeniyle CuPc(3) ve CoPc(4)'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları elde edilememiştir [115].

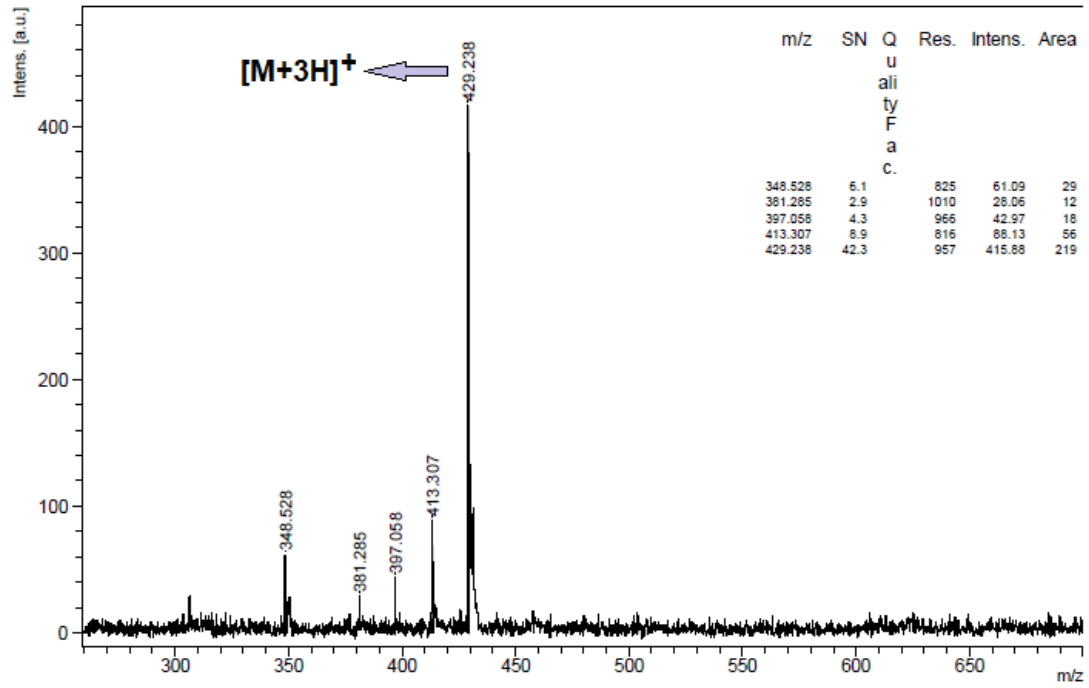


Şekil 4.43. 4,5-bis(4-propionilfenoksi)ftalonitril  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

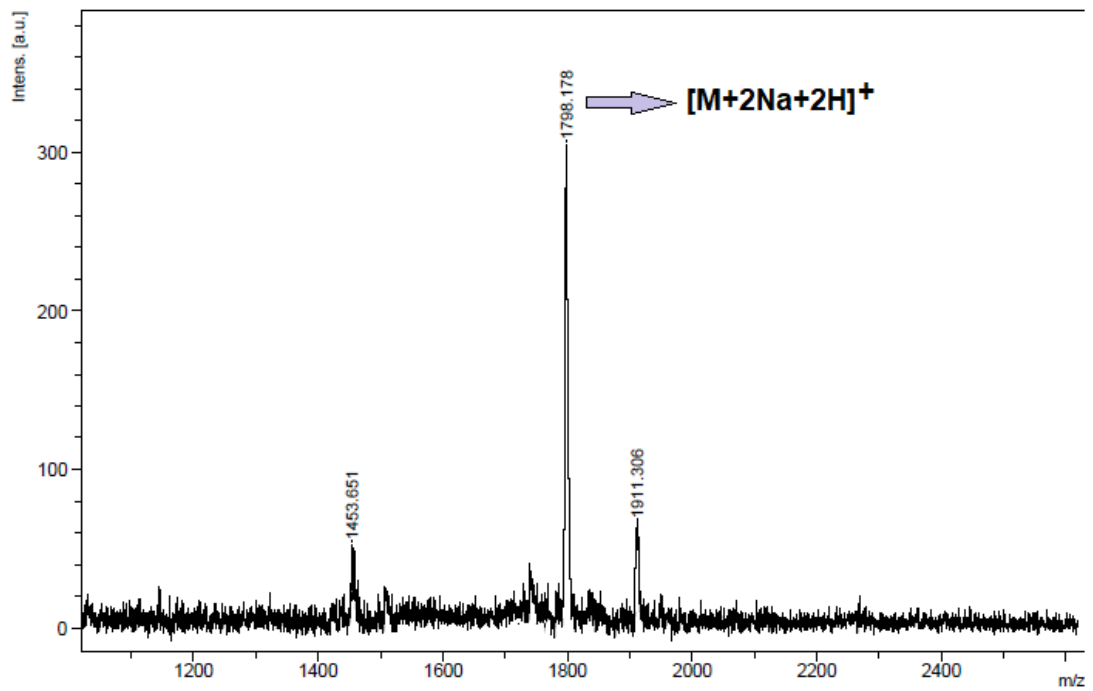


Şekil 4.44. 4,5-bis(4-propionilfenoksi)ftalonitril  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

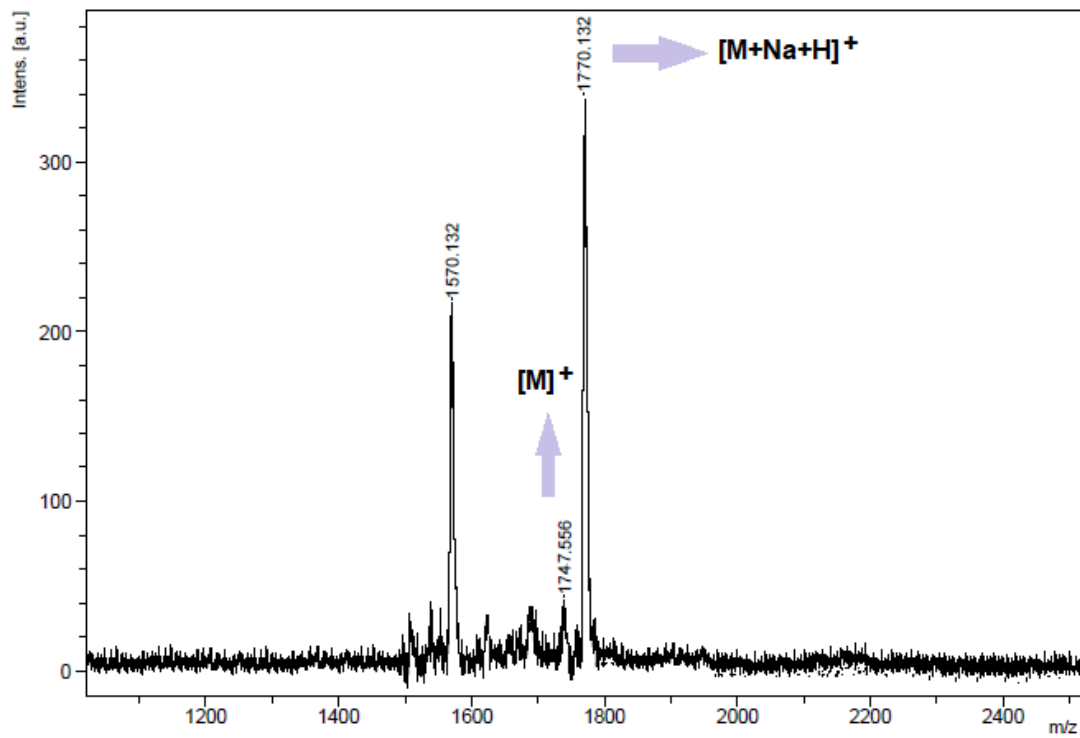
Yeni sentezlenmiş 4,5-bis (4-propionilfenoksi) ftalonitril ve onun oktasüstitüe metalli ftalosiyanın türevlerinin yapıları MALDI-TOF kütle spektrometresi tekniği ile doğrulandı. Sentezlenen ligand onun komplekslerinin protonlanmış iyon pikleri, kütle spektrumunda gözlemlendi (Şekil 4.45., Şekil 4.46., Şekil 4.47., ve Şekil 4.48.). Elde edilen bu yapılar hedef moleküllerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 4.45., Şekil 4.46., Şekil 4.47., ve Şekil 4.48.).



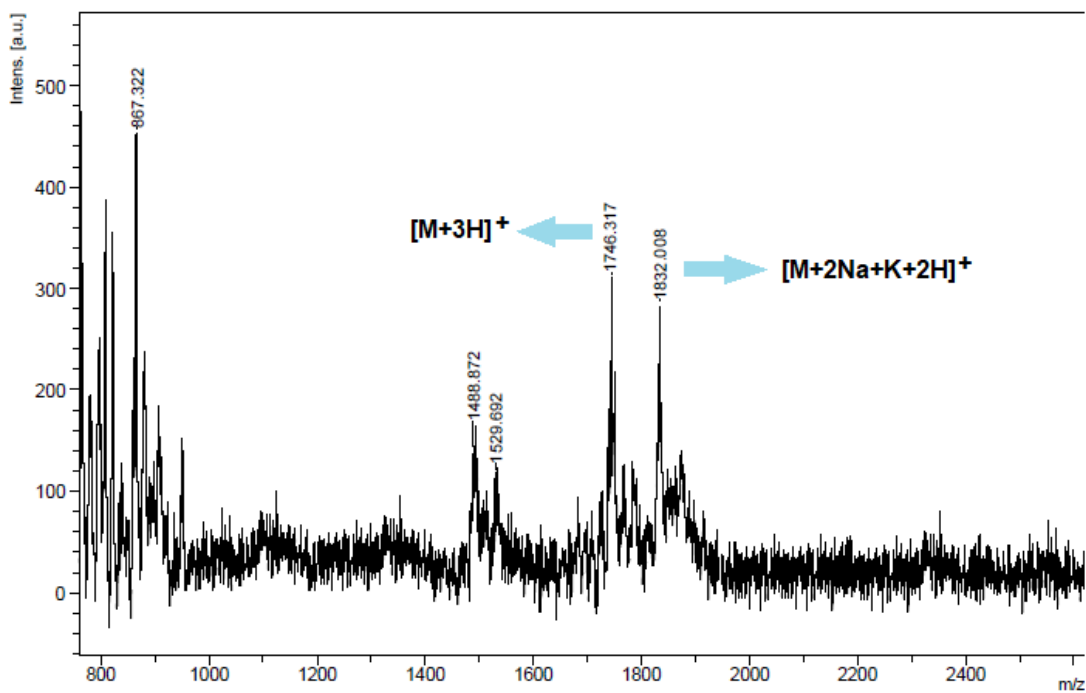
Şekil 4.45. 4,5-bis(4-propionilfenoksi)ftalonitril kütle spektrumu



Şekil 4.46. ZnPc(2) kütle spektrumu



Şekil 4.47. CuPc(3) kütle spektrumu



Şekil 4.48. CoPc(4) kütle spektrumu

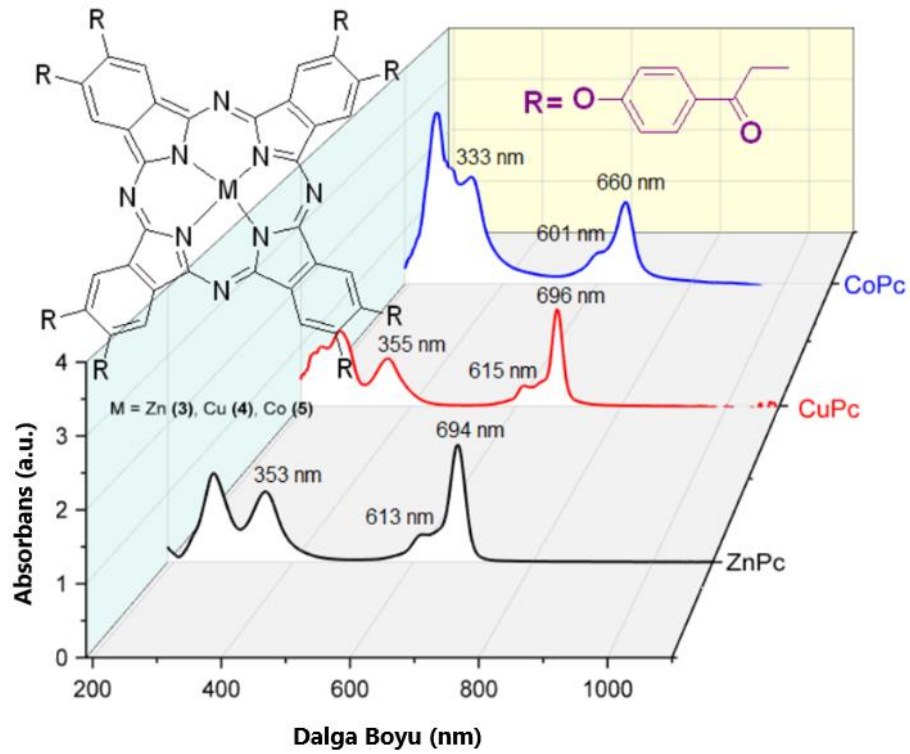


#### 4.2. Yeni Oktasüstitüe Ftalosiyenin Elektronik Absorpsiyon Spektrumları

UV-Vis spektroskopisi, ftalosiyenin bileşikleri için diğer spektroskopik tekniklerden daha önemli bilgiler sağladığı için bu bileşiklerin karakterizasyonunda en yaygın kullanılan tekniktir. Ftalosiyeninler  $\pi$ -elektron açısından zengin olduğundan, UV-Vis spektrumunda farklı absorpsiyon bantları verirler. Bu pikler,  $\pi$ - $\pi^*$  ve daha derin  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinin sonucu olarak ortaya çıkan karakteristik Q ve B- bantlarıdır. Q bantları 720-500 nm arasında oluşurken, B veya Soret bantları 420-285 nm arasındagörülmektedir. Bunların yanında bazı moleküllerde metal-ligand, ligand-metal geçişlerinin neden olduğu yük transfer geçişleri de gözlenebilmektedir [116].

Ftalosiyenin bileşiklerinin karakteristik Q-bantları, ftalosiyenin bileşiklerinin metalli olup olmadıkları hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olması bakımından ayrı bir öneme sahiptir. Metalli ftalosiyeninlerin elektronik spektrumlarında Q-bantları tek bir bant olarak görünürken, metallsiz ftalosiyeninler de Q-bandı moleküler simetri nedeniyle ikiye bölünmüş olarak görünür [116].

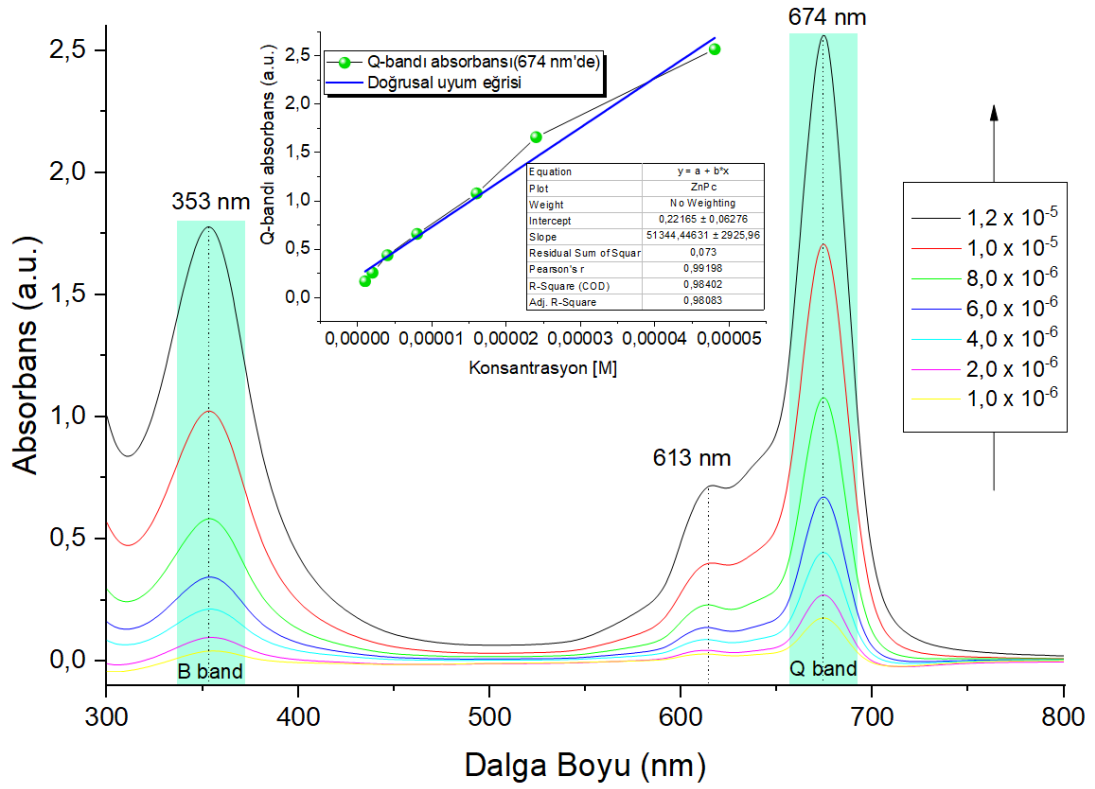
Bu çalışmada, yeni sentezlenen oktasüstitüe ftalosiyenin türevlerinin [ZnPc(2), CuPc(3) ve CoPc(4)] yapıları elektronik spektrumları alınarak incelendi. Sentezlenen oktasüstitüe ftalosiyenin türevlerinin karakteristik Q-bantları ZnPc(2) için 674 nm, CuPc(3) için 676 nm ve CoPc(4) için 660 nm'de ortaya çıktı. Beklendiği gibi, ftalosiyeninlerin Q-bantları tek bir bant olarak elde edildi. Q-bandının maksimum dalga boyu, halkanın merkezindeki metal atomuna bağlı olarak değişmektedir ve maksimum Q-bandı dalga boyu ZnPc(2)>CuPc(3)>CoPc(4) olarak elde edilmiştir. Ftalosiyenin bileşiklerinin Q-bant titreşimine ait olan omuz pikleri ZnPc(2) için 613 nm'de, CuPc(3) için 615 nm'de ve CoPc(4) için 601 nm'de ortaya çıktı. Daha derin  $\pi$ - $\pi^*$  geçişleri nedeniyle gözlenen karakteristik B-bantları ise sırasıyla 353 nm, 355 nm ve 333 nm'de kaydedilmiştir (Şekil 4.49.).



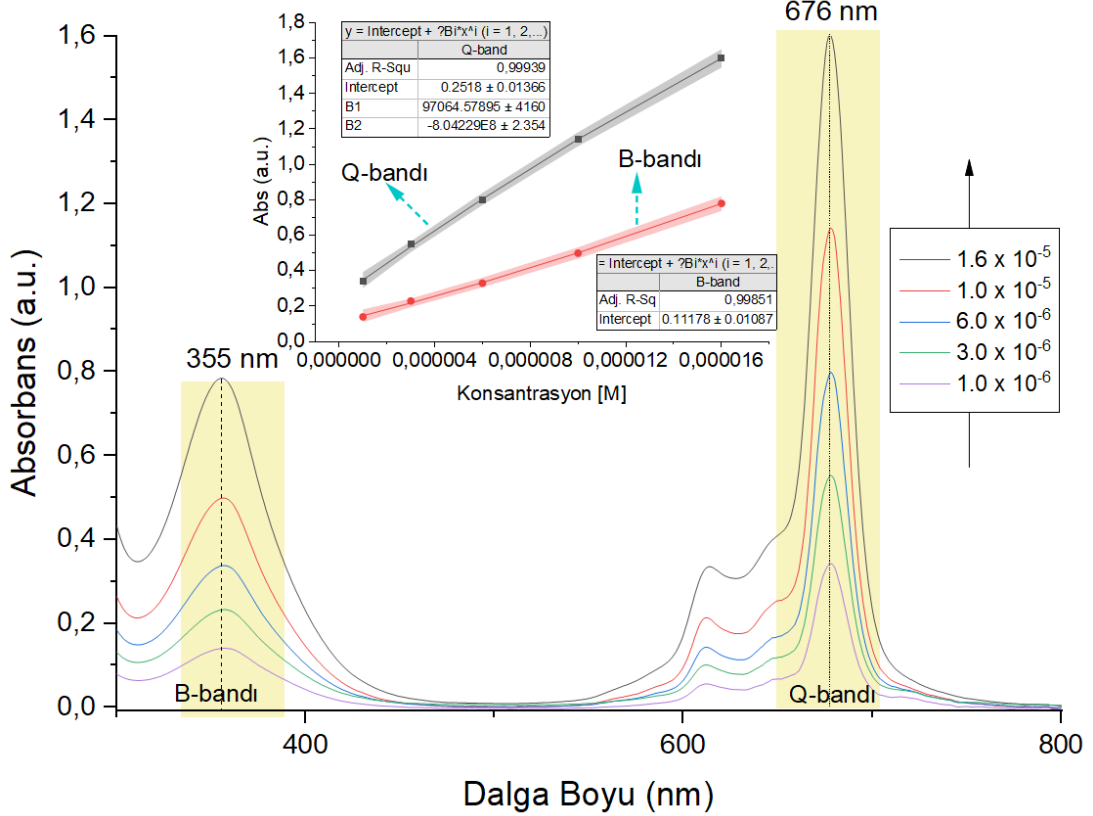
Şekil 4.49. Yeni ftalosiyanın türevlerinin THF içerisinde UV-Vis spektrumları.

### 4.3. Agregasyon Özellikleri

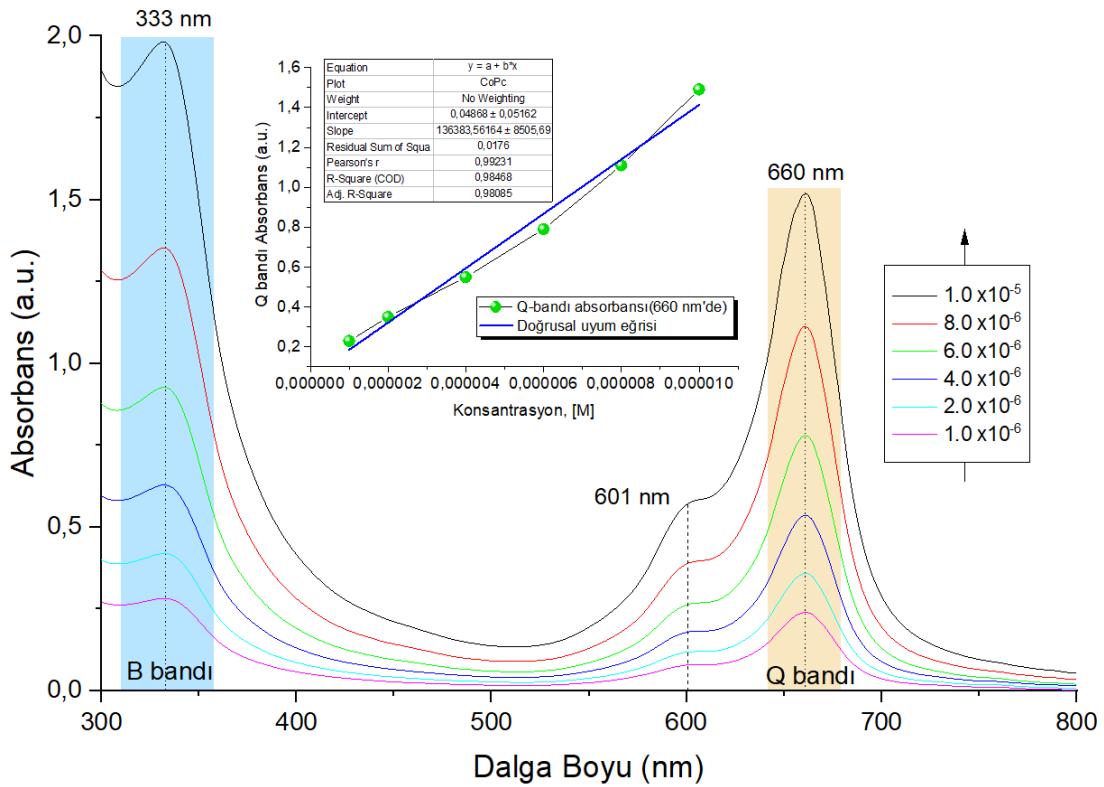
Ftalosiyanınların, sahip olduğu konjuge  $18\pi$ -elektron sistemleri nedeniyle agregasyon eğiliminde oldukları bilinmektedir. Bununla birlikte, alfa veya beta pozisyonlarından hacimli grupların bağlanması, ftalosiyanınların agregasyon özelliklerinde değişikliklere neden olabilmektedir. Bu nedenle yeni sentezlenen ftalosiyanınların agregasyon davranışları çözelti ortamında incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan ftalosiyanın çözeltilerinin elektronik spektrumları kaydedildi. ZnPc(2), CuPc(3) ve CoPc(4)'nin Q- ve B-bantları konsantrasyondaki artışla artmış ve agregasyona bağlı yeni absorpsiyon pikleri gözlenmemiştir (ZnPc(2) için Şekil 4.50., CuPc(3) için Şekil 4.51. ve CoPc(4) için Şekil 4.52.). Bu sonuçlar, periferik pozisyonlarda 1- (4-hidroksifenil) propan-1-on taşıyan yeni tip oktasüstitüe ftalosiyanınların  $1\mu\text{M}$ - $15\mu\text{M}$  arasındaki konsantrasyonlarda agregasyon eğiliminin düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.50. ZnPc(2) 'in farklı konsantrasyon değerlerinde elektronik spektrumları



Şekil 4.51. CuPc(3) 'in farklı konsantrasyon değerlerinde elektronik spektrumları



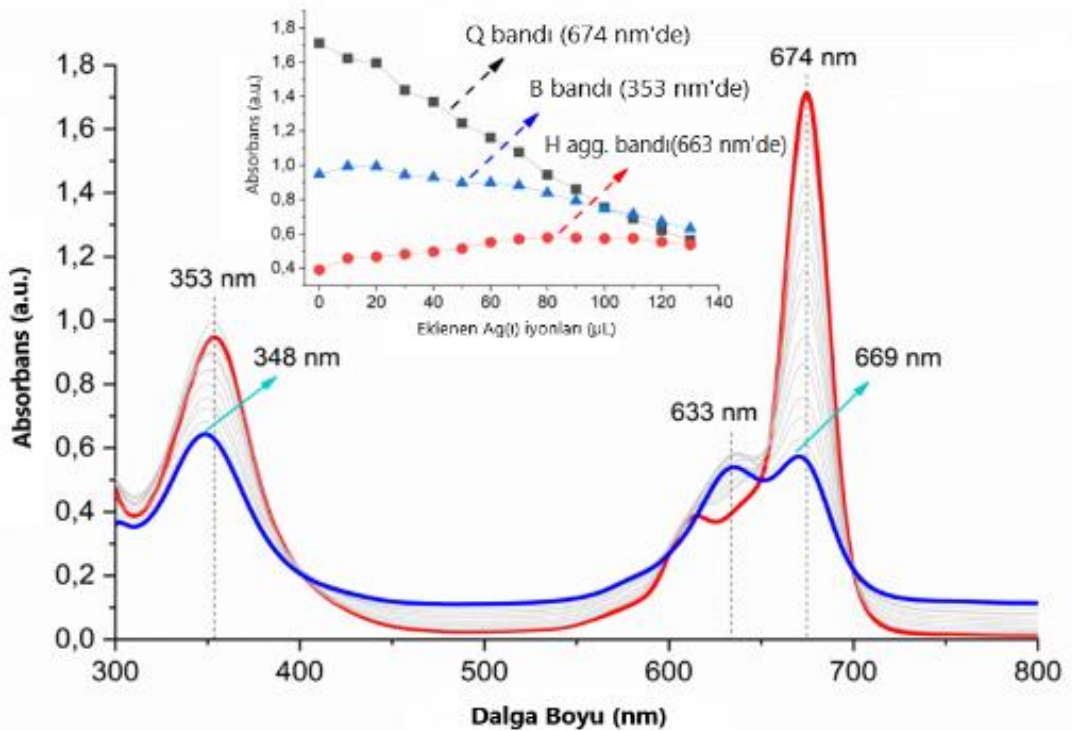
Şekil 4.52. CoPc(4) 'in farklı konsantrasyon değerlerinde elektronik spektrumları

#### 4.4. Metal İyon Bağlama Çalışmaları

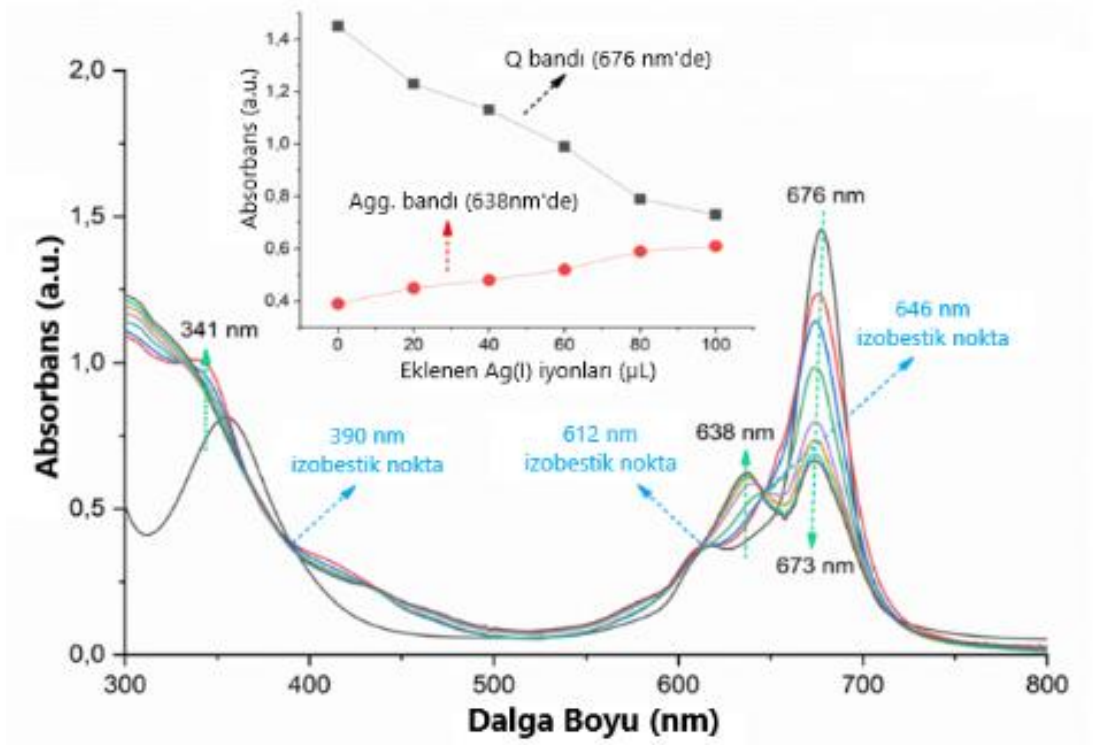
Ftalosiyeninler, periferel veya non-periferel konumlarındaki fonksiyonel gruba bağlı olarak Ag(I) ve Pd(II) gibi değerli metal iyonlarına optik olarak duyarlı olabilirler. Ftalosiyeninlerin değerli metal iyon duyarlılıkları UV-Vis ve floresans spektroskopisi teknikleriyle incelenebilmektedir. Metal iyonlarının ftalosiyeninlerle etkileşimi, H-tipi (yüz yüze) ve J-tipi (uçtan uca) olmak üzere iki tür agregasyona neden olmaktadır. H-tipi agregasyon, Q-banının maviye kaymasına neden olurken J-tipi agregasyon Q-banının kırmızıya kaymasına neden olur [117].

Yeni sentezlenen okta substiue metalli ftalosiyenin komplekslerinin (ZnPc(2), CuPc(3) ve CoPc(4)) değerli metal iyonlarına karşı optik duyarlılıklarını incelemek için, yaklaşık  $10^{-5}$  M derişimde hazırlanmış ftalosiyenin çözeltileri  $10^{-3}$  M derişimde hazırlanmış metal tuzları ile titre edilmiştir. Bu titrasyon deneyi sırasında elektronik spektrumların değişimi incelenmiştir. Metal tuzlarının yüksek derişimi hacim değişikliğinin elektronik spektrumlar üzerinde meydana getireceği değişimleri ortadan

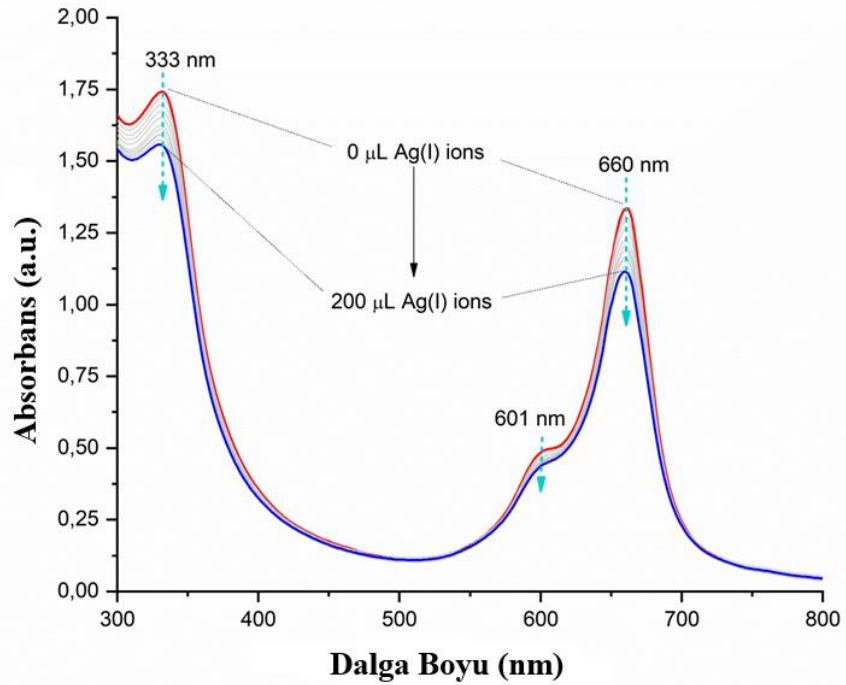
kaldırmak için seçilmiştir. Şekil 4.53. ZnPc(2)'nin Ag (I) iyonları ile titrasyon sırasındaki UV-Vis spektrumunu göstermektedir. Ag (I) iyonlarının eklenmesi, 674 nm'de Q-bandında ve 353 nm'de B-bandında bir azalmaya neden oldu. Aynı zamanda, 633 nm'de agregasyondan kaynaklı yeni bir bant oluştu. B-bandı ise, metal kaynaklı H-tipi agregasyon oluşumu nedeniyle 353 nm den 348 nm'ye kaydı. Benzer titrasyon deneyleri diğer metalleri içeren ftalosiyanın kompleksleri içinde tekrarlanmıştır. CuPc(3)'nin Ag (I) iyonları ile titrasyonu sırasında (Şekil 4.54.), 676 nm'de Q-bandı yoğunluğu ve 355 nm'de B-bandı yoğunluğu azaldı. Eş zamanlı olarak, 638 nm ve 341 nm'de metal kaynaklı H-tipi agregasyon oluşumuna bağlı olarak yeni pikler gözlemlendi. Benzer titrasyon deneyi CoPc(4) için tekrarlanmış fakat CoPc(4)'nin Ag (I) iyonları ile titrasyonunda (Şekil 4.55.), UV-Vis spektrumunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, Yeni sentezlenen ZnPc(2) ve CuPc(3), Ag(I) iyonlarına karşı metal sensör özellik gösterirken CoPc(4) Ag(I) iyonlarının tespitinde kullanılabilecek bir potansiyele sahip değildir.



Şekil 4.53. Ag<sup>+</sup> ile titrasyon sırasında ZnPc(2) elektronik spektrumunun değişimi (eklenen Ag<sup>+</sup> iyonlarına karşı Q-bandı, B-bandı ve H-agregasyon bandı absorbansının grafiği)



Şekil 4.54. Ag<sup>+</sup> ile titrasyon sırasında CuPc(3) elektronik spektrumunun değişimi (eklenen Ag<sup>+</sup> iyonlarına karşı Q-bandı, B-bandı ve H-agregasyon bandının absorpsiyon değişim grafiği)



Şekil 4.55. Ag(I) iyonlarıyla titrasyonu sırasında CoPc(4)'nin UV-Vis spektrumlarındaki değişimi

#### 4.5. Floresans Çalışmalarının Sonuçları

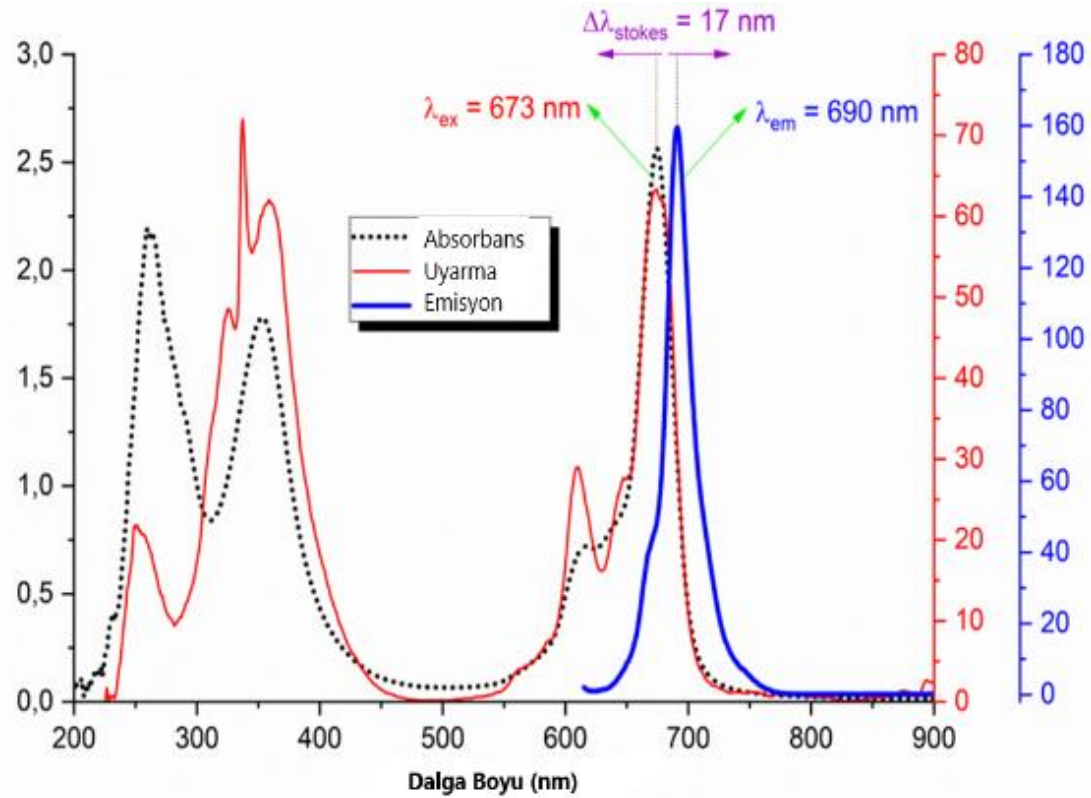
Yeni tip oktasüstitüe edilmiş ZnPc(2)'nin floresans özellikleri, oda sıcaklığında THF içinde incelenmiştir. Paramanyetik özelliklerinden dolayı CuPc(3) ve CoPc(4)'nin floresans emisyon özellikleri elde edilememiştir. Deneysel spektral parametreler ve fotofiziksel sonuçlar tablo 4.5.'de verilmiştir.

Bileşikler	Absorbans			Floresans			
	$\lambda_{max}^{abs}$ (nm) (Q-band)	$\lambda_{max}^{abs}$ (nm) (B-band)	$\lambda_{max}^{abs}$ (nm) (n- $\pi^*$ )	$\lambda_{max}^{em.}$ (nm) (Emisyon)	$\lambda_{max}^{exc.}$ (nm) (Eksitasyon)	$\Delta\lambda$ (nm) (Stokes Kayması)	$\Phi_F$ , % (Kuantum Verimi)
<b>2</b>	674	353	613	690	673	17	0,12
<b>3</b>	676	355	615	-	-	-	-
<b>4</b>	660	333	601	-	-	-	-
ZnPc <sup>a</sup>	666 <sup>a</sup>	342 <sup>a</sup>	-	673 <sup>a</sup>	666 <sup>a</sup>	7 <sup>a</sup>	0,23 <sup>a</sup>

Tablo 4.5. THF'de yeni sentezlenmiş ftalosiyeninlerin [ZnPc(3), CuPc(4) and CoPc(5)] spektral parametreleri ve fotofiziksel özellikleri ( $\Phi_F$ ).

Şekil 4.56 ZnPc(2)'nin absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumlarını göstermektedir.

ZnPc(2)'nin floresans emisyon spektrumu, THF'de 690 nm'de ( $\lambda_{ex} = 600$  nm) yalnızca bir emisyon bandı olarak görüldü. ZnPc(2)'nin absorpsiyon ve eksitasyon spektrumları çok benzerdir ve Q-bandı her iki spektrumda 673 nm'de ortaya çıkmıştır. ZnPc(2)'nin absorpsiyon ve eksitasyon spektrumundaki benzerlik, uyarılmış ve temel durumda nükleer konfigürasyonların THF çözelti ortamında uyarmadan etkilenmediğini gösterir. Beklendiği gibi, ZnPc(2)'nin floresans emisyon spektrumu eksitasyon spektrumunun ayna görüntüsüdür. Hesaplanan Stokes kayması, THF ortamında ZnPc(2) için 17 nm'dir. THF çözeltisinde ZnPc(2)'nin floresans kuantum verimi ( $\Phi_F$ ) 0,12 olarak bulundu. Literatürde yer alan bilgiye göre süstitüe edilmemiş çinko ftalosiyenin floresans kuantum verimi ( $\Phi_F$ ) THF'de 0,23'tür. Bu değerler karşılaştırıldığında, periferik pozisyonlardan 1-(4-hidroksifenil) propan-1-on grupları ile oktasüstitüsyon, floresan kuantum veriminde bir azalmaya neden olmuştur.

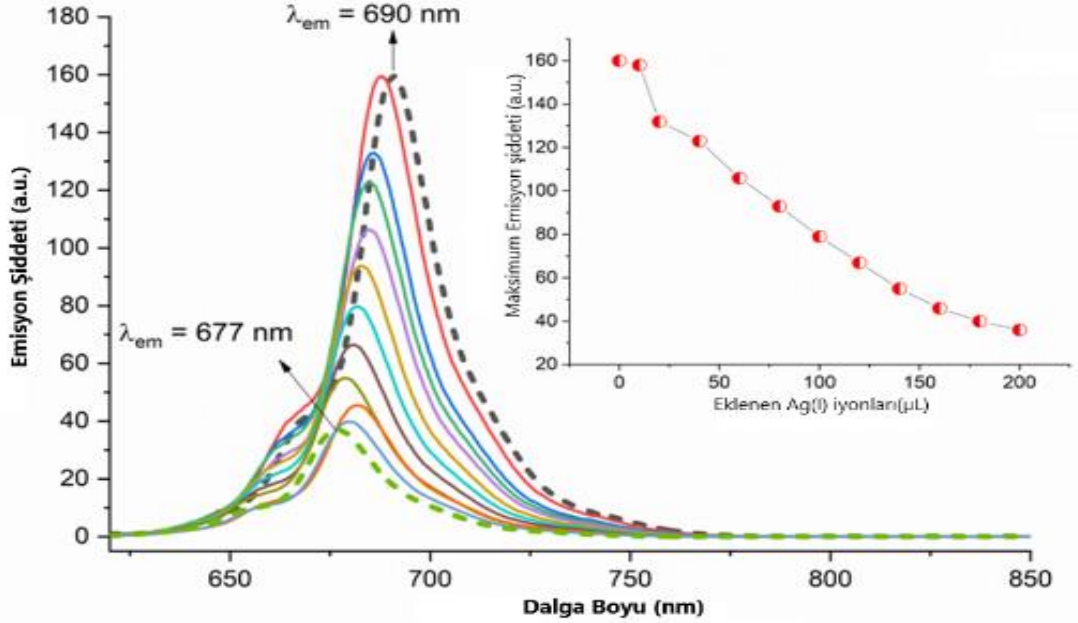


Şekil 4.56. ZnPc(2)'nin absorbans, emisyon ve uyarma spektrumları

ZnPc(2)'nin floresan emisyon spektrumlarına Ag(I) iyonlarının etkisi THF ortamında oda sıcaklığında araştırılmıştır. Bunun için Ag(I) iyonları ile ZnPc(2)'nin titrasyonu sırasında emisyon spektrumlarındaki değişiklikler incelenmiştir. Titrasyon deneylerinde hacim değişimini ihmal etmek için ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu  $\approx 10^{-5}$  M olarak kullanılırken, Ag(I) iyonları içeren çözeltinin konsantrasyonu  $10^{-3}$  M olarak seçilmiştir. Şekil 4.64 ZnPc(2)'nin Ag(I) iyonları ile titrasyonu sırasında emisyon spektrumlarındaki değişikliği göstermektedir. Ag(I) iyonlarının yokluğunda, 690 nm'deki emisyon piki, ortama yavaş yavaş Ag (I) iyonlarının eklenmesiyle azalmış ve yaklaşık 13 nm maviye kayarak 677 nm de ortaya çıkmıştır (Şekil 4.57). Bu, ZnPc(2) ve Ag (I) iyonları arasında H-tipi agregasyon oluşumu nedeniyle HOMO-LUMO enerji geçişinin arttığını göstermektedir. Ag (I) iyonlarının ZnPc(2)'e karşı söndürme verimliliği ( $K_{sv}$ ), Stern-Volmer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Denklem 2). Bağlanma sabiti ( $K_a$ ) ve bağlanma stokiyometrisi ( $n$ ) modifiye Benesi-Hildebrand denklemi kullanılarak hesaplandı (Denklem 3).  $K_{sv}$   $5,3 \times 10^4$  mol / L olarak bulundu. Ayrıca  $K_a$  ve  $n$  sırasıyla Ayrıca



Ka  $4,32 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  ve 1,24 olarak bulundu. Ag (I) iyonları varlığında ZnPc(2) için serbest enerji değişimi  $-32,16 \text{ kJmol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.57. Ag (I) iyonları ile titrasyon sırasında ZnPc(2)'nin floresans emisyon spektrumlarının değişimi

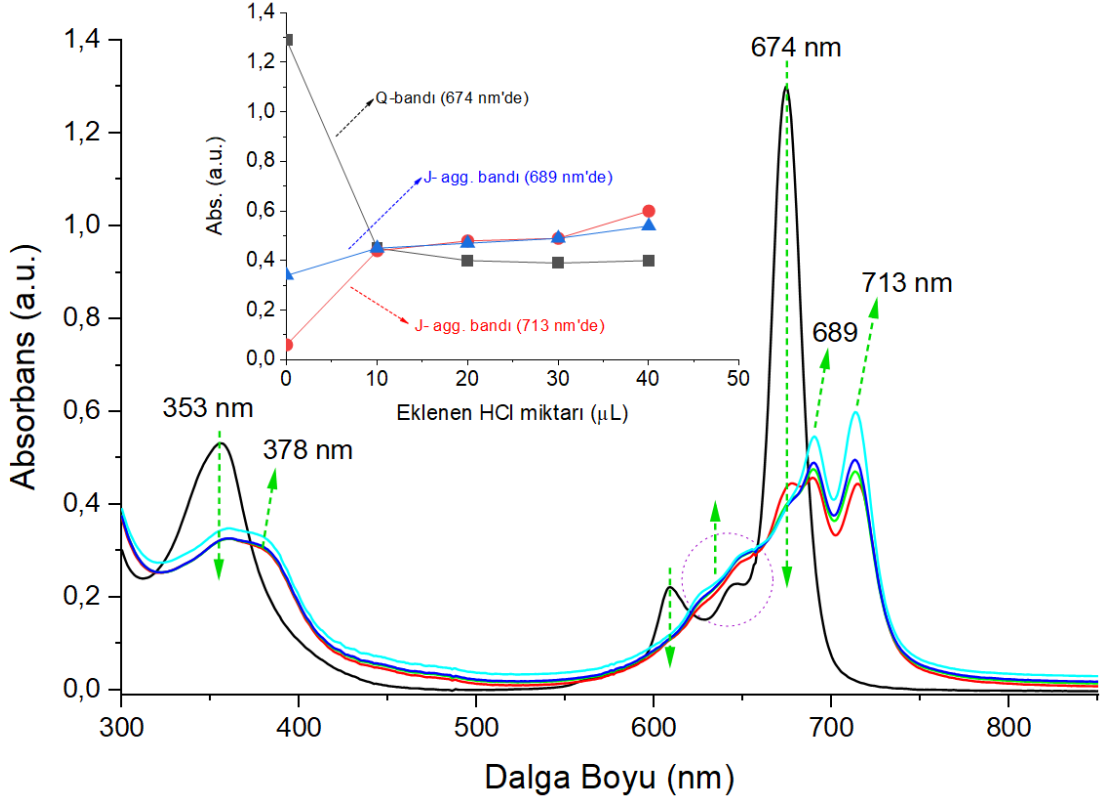
#### 4.6. UV-Vis ve Floresans Spektroskopisi Üzerine Protonasyonun Etkisi

Bir solvent ortamında agregasyon davranışı göstermeyen ftalosiyanimler kimyasal sensörler gibi uygulamalar için önemli olan, keskin Q-bantlarına sahiptirler. Bununla birlikte ftalosiyanimlerin mono-, di- ve tri-protonlu formları simetri değişiklikleri nedeniyle Q bandında yarılmaya ve batokromik kaymaya neden olduğu bilinmektedir. Q-bantlarındaki kırmızıya kaymalar, onlara sensör uygulamaları yanında PDT gibi uygulamalar için ekstra bir avantaj sağlamaktadır. Bu yüzden protonasyon davranışlarının belirlenmesi önemli bir ayrıntı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmada sentezlenen yeni ftalosiyanimlerin proton sensör potansiyellerini incelemek için HCl ile titrasyon sırasında UV-Vis ve floresan spektrumları ölçülmüştür.

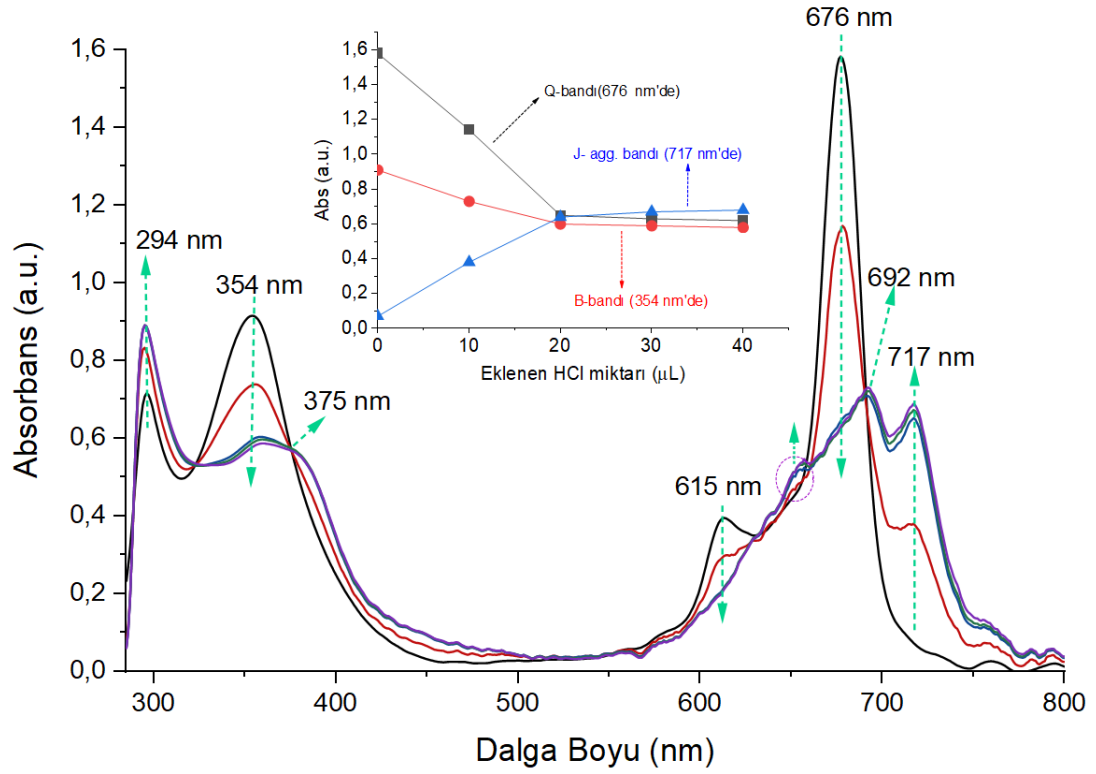
HCl ile titrasyon sırasında ZnPc(2)'nin UV-Vis spektrumu incelendiğinde, ortama eklenen HCl ile ZnPc' nin protonasyonu sonucunda 674 nm'de ki Q-bandı azalmış ve

daha kırmızı bölge olan 689 nm ve 713 nm de yeni iki pik ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda 353 nm deki B bandı 378 nm ye kaymıştır (Şekil 4.58.).



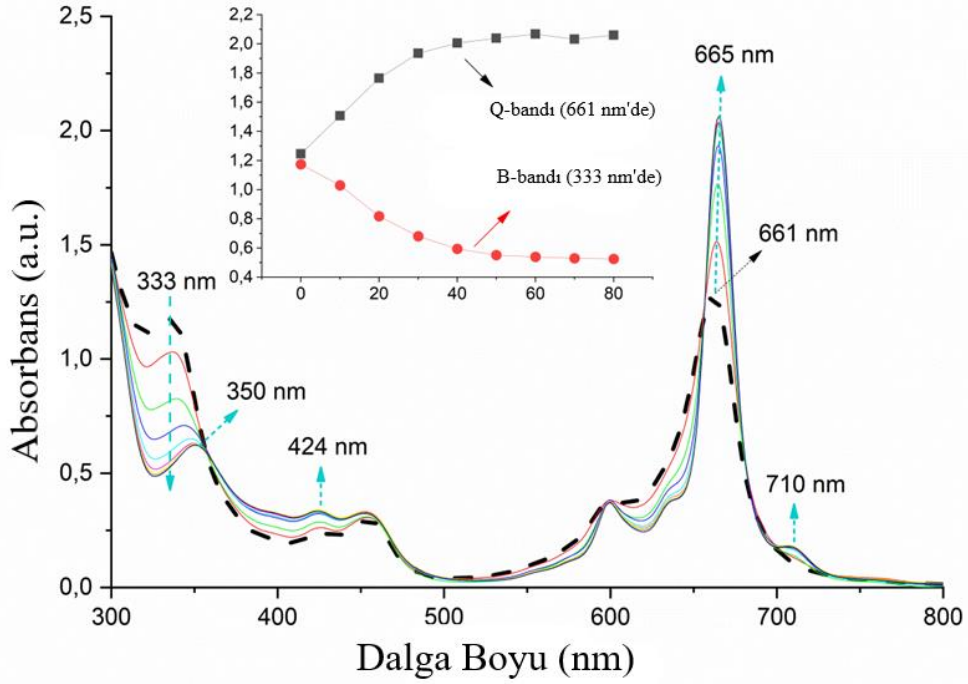
Şekil 4.58. HCl ile titrasyon sırasında ZnPc(2)'nin elektronik spektrumları (eklenen HCl'ye karşı Q-bandı, B-band ve J-agregasyon bandı absorbansının grafiği)

Şekil 4.59'da HCl ile titrasyon sırasında CuPc(3)'nin UV-Vis spektrumu görülmektedir. Ortama eklenen HCl ile CuPc' nin protonasyonu sonucunda 676 nm'deki Q-bandı azalmış ve daha kırmızı bölge olan 692 nm ve 717 nm de yeni iki pik ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda 354 nm deki B bandı 375 nm ye kaymıştır. Bunlara ilaveten 294 nm civarında yeni bir pik ortaya çıkmıştır.



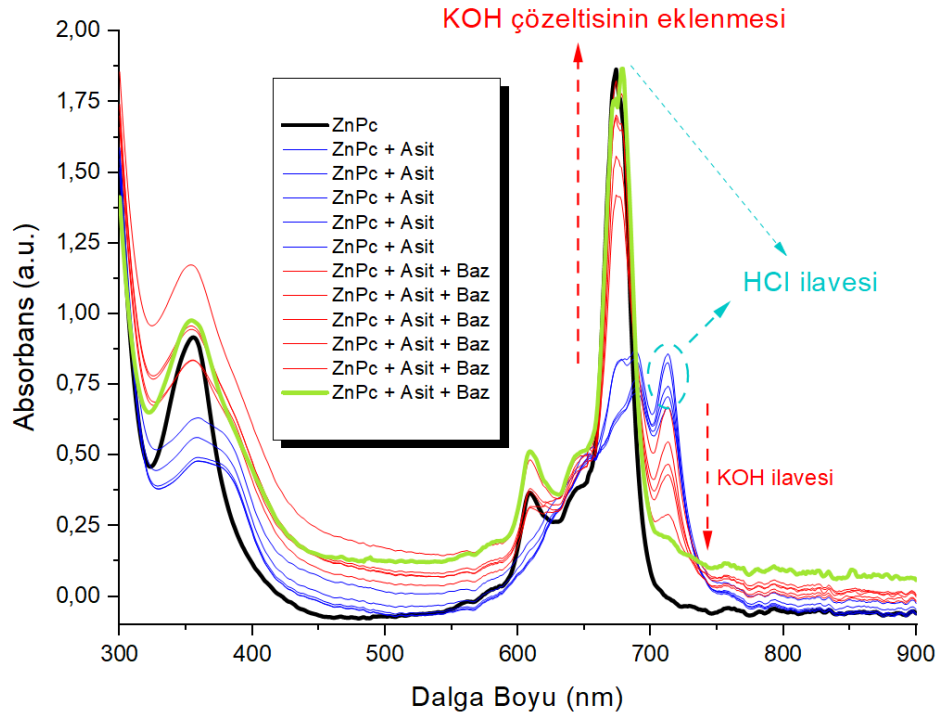
Şekil 4.59. HCl ile titrasyon sırasında CuPc(3)'nin elektronik spektrumları (eklenen HCl'ye karşı Q-bandı, B-bandı ve J-agregasyon bandı absorbansının grafiği).

HCl ile titrasyon sırasında CoPc(4)'nin UV-Vis spektrumu incelendiğinde, Ortama eklenen HCl ile CoPc' nin protonasyonu sonucunda 661 nm'de Q-bandını şiddeti artmış ve hafifçe 665 nm ye doğru kaymıştır. 424 nm ve 710 nm de hafif şiddette yeni pikler ortaya çıkmıştır (Şekil 4.60.).



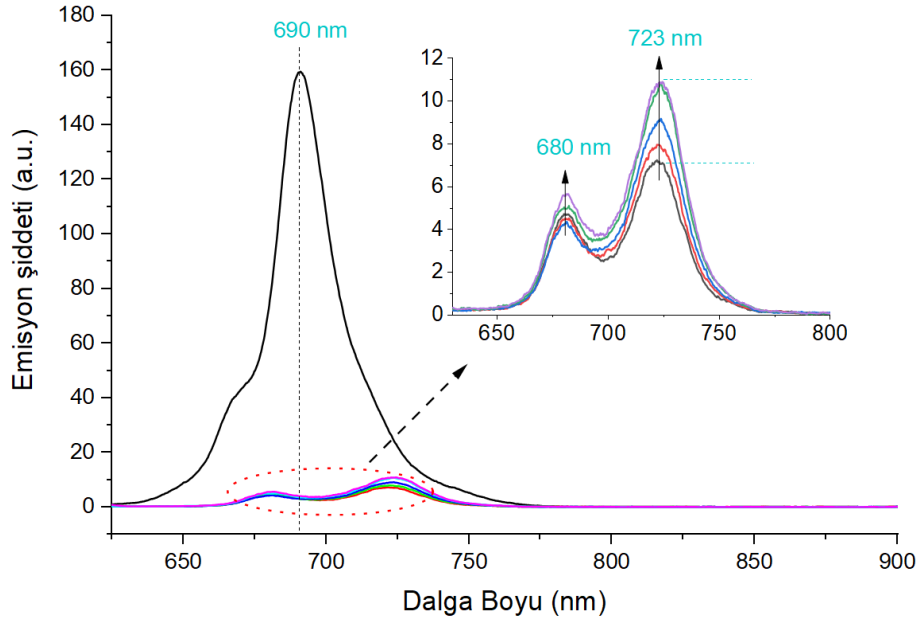
Şekil 4.60. HCl ile titrasyon sırasında CoPc(4)'nin elektronik spektrumları (eklenen HCl'ye karşı Q-bandı, B-bandı Absorbansının değişim grafiği)

HCl'nin eklenmesiyle, ZnPc(2) yeşil renkli çözeltisi, çıplak gözle tespit edilebilecek şekilde soluk yeşile döndü. HCl'nin elektronik spektrum üzerindeki etkisini daha iyi anlamak için nötralizasyon deneyleri yapıldı. Tersinir elektronik spektrum, ZnPc(2)'nin HCl ile doyurulmasından sonra KOH ile geri titrasyon yoluyla elde edildi. Karışıma KOH çözeltisinin adım adım eklenmesiyle, 689 nm'deki Q-bandı, tek bir bant olarak aynı şiddet yeniden ortaya çıktı (Şekil 4.61.).



Şekil 4.61. ZnPc(2)'nin asit ve baz ile titrasyon sırasındaki UV spektrumu

HCl ile titrasyon sırasında ZnPc(2)'nin emisyon spektrumunu incelendiğinde, ortama eklenen HCl ile ZnPc(2)'nin protonasyonu sonucunda 690 nm'de ki emisyon bandı azalmıştır. Daha fazla asit ilavesi ile 680 nm be 723 nm deki pikler hafifçe yükselmiştir (Şekil 4.62.)



Şekil 4.62. HCl ile titrasyon sırasında ZnPc(2)'nin emisyon spektrumu

## BÖLÜM 5. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında 4,5-bis(4- propionilfenoksi)ftalonitril ve onun oktasüstitüe ftalosiyanın(ZnPc(2), CuPc(4) ve CoPc(4)) türevleri hazırlandı. Bu bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler yardımıyla aydınlatılmıştır. Yeni sentezlenmiş ftalosiyanınlar, organik çözücülerde 1-15 µM derişimden agregasyon eğilimi göstermemektedir. ZnPc(2) ve CuPc(3) Ag (I) iyonların varlığında H-tipi agregasyon ile sensör olarak hareket etmektedir. Sentezlenen moleküller arasından divalent ZnPc(2)'nin floresans özellikleri, oda sıcaklığında THF içinde incelenmiştir. Floresans kuantum verimi 0,19 ve stokes kayması 17 nm olarak belirlenmiştir. Bunların yanı sıra yeni sentezlenen oktasüstitüe ftalosiyanınlar, asitle titrasyon sırasında protonasyondan dolayı ilginç davranışlar göstermiştir. Özellikle ZnPc(2) ve CuPc(3)'nin Q-bantları, protonasyon nedeniyle yaklaşık 40 nm kırmızıya kaymıştır. CoPc(4)'nin HCl ile titrasyonu, Q-bandı yoğunluğunun artmasına neden olmuştur.

## KAYNAKÇA

- [1] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. A.: Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 1, VCH, Weinheim. ,1989.
- [2] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. A.: Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 2, VCH, Weinheim. ,1993.
- [3] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. A.: Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 3, VCH, Weinheim. ,1993.
- [4] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. A.: Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 4, VCH, Weinheim. ,1996.
- [5] Gürsoy, S.: Yeni süstitüe ftalosiyanınların sentezi ve özelliklerinin incelenmesi Doktora Tezi, Ğ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. ,1999.
- [6] Stuzhin, P.A., Khelevina, O.G.: Azaporphyrins: Strukture of the reaction centre and reactions of complex formation, Coordination Chem. Rev., 147, pp. 41-86,1996.
- [7] Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö.: Preparation of A Novel Soluble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties., J.Chem.Soc., Chem. Commun., pp. 932-933,1986.
- [8] Sirlin C., Bosio, L., Simon, J., Ahsen, V., Yılmazzer, E., Bekaroğlu, Ö.: Ion channel containing mesophases. Structural characteristics of condensed phases of crown ether substituted phthalocyanines, Chem. Phys. Lett., 139, pp.362-364,1987.
- [9] Lioyd, D.: The chemistry of conjugated cyclic compounds, Lioyd, D. Ed., 77, John Wiley & Sons: Chichesterr. ,1990.
- [10] Braun, A.; Tcherniac, J.: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40, 2709-2714,1907.
- [11] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.: "Synthesis of metal-free substituted phthalocyanines", Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol.1 5-50,1989.

- [12] Hanack, M., Heckmann, H., Polley, R., Schaumann, E.: *Methods of Organic Chemistry*, Houben Weyl, George Thieme, Stuttgart, p. a) 717, b) 719, 1998.
- [13] De Diesbach, Henri; von Der Weid, Edmond: "Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine" [Certain complex salts of o-dinitriles with copper and pyridine]. *Helvetica Chimica Acta.* ,1927.
- [14] Linstead, R. P.: *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.*, 465, 1933.
- [15] Moser, F.H.: *The Phthalocyanines Volume I Properties*, pp.1-3, 1983.
- [16] Kulaç, D.: "4-Nitroketol'den Çıkararak Yeni Tıp Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanimlerin Sentez ve Özelliklerinin Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.1-5, 2006.
- [17] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.: "Synthesis of metal-free substituted phthalocyanines", *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1 5-50, 1989.
- [18] Linstead, R.P.: "Phthalocyanines", *J. Chem. Soc.* 1016-1031, 1934.
- [19] *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Phthalocyanines, Wiley-VCH, Weinheim, Vol.A20, 213-413, 1992.
- [20] Kim, S.J.; Matsumoto, M.; Shigehara, K.: "Synthesis and Electrical Properties of Poly ( $\mu$ -1,4-diisocyanobenzene) Octacyanophthalocyaninato iron(II)", *Synthetic Metals*, 107 27-33, 1999.
- [21] Herrmann, G.F.; Shortt, F.; Sturdy, L.A.; Thornton, S.R.; Williams, A.L.: "Methods of Organic Chemistry", Vol. E 9 d New York (1998) 717-833, 1998.
- [22] Day, V. W., Marks, T. J., Wachter, W. A. Large metal ion-centered template reactions- crystal and molecular-structure of a uranyl complex of cyclopentakis (2-iminoisoindoline)- super phthalocyanine, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 68-68, 1974.
- [23] McKeown, N.B. *The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesis; The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines*, 15, 98, 61-124, 2003.
- [24] Marks, T. J., Stojakovic, D. R. Large metal ion-centered template reactions- chemical and spectral studies of superphthalocyanine dioxycyclopentakis(1-iminoisoindolato)uranium (VI) and its derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, 100, 6, 1695-1705, 1978.



- [25] McKeown, N.B., Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [26] Bıyıklıoğlu, Z., Makrosiklik Grup İhtiva Eden Yeni Çözünür Ftalosyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
- [27] Templeton, D.H., Fischer, M.S., Zalkin, A. and Calvin, M., Structure and Chemistry of The Porphyrins. The Crystal and Molecular Structure of The Monohydrated Dipyridinated Magnesium Phthalocyanine Complex, J. Am. Chem. Soc., 93(11), 2622-2628, 1971.
- [28] Moser, F.H.; Thomas, A.L: The Phthalocyanine, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, 11, 1983.
- [29] McKeown, N.B.: "Phthalocyanine materials synthesis, structure and function", Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [30] Bayrak, R., Periferel Çevresinde Farklı Triazol Grupları Taşıyan Yeni Ftalosyaninlerin Sentezi ve Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
- [31] Lee, H. K., Song, K., Seo, H. R., Choi, Y. K. ve Jeon, S. Lead(II) selective electrodes based on tetrakis(2-hydroxy-1-naphthyl) porphyrins: The effect of atropisomers, Sensors and Actuators B, in press, 2004.
- [32] Bıyıklıoğlu, Z., Yıldız, S.Z. ve Kantekin, H., Metal-free and metallophthalocyanines appending with eight 12-crown-4 ethers, Journal of Organometallic Chemistry., 695 1729-1733, 2010.
- [33] Nakşı, M.: "8-kinolinoksi Sübstitüentli Ftalosyaninlerin Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 53-61, 2004.
- [34] Kandaz, M.; Yılmaz, İ.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis and Characterization of Novel Symmetrical Phthalocyanines Substituted with Mono- or Bi-Macrocycles", Polyhedron, 19 115-121, 2000.
- [35] Choi, M.T.M.; Li, P.P.S.; Ng, D.K.P.: "A direct comparison of the Aggregation behavior of phthalocyanines and 2,3-naphthalocyanines", Tetrahedron, 56 3881-3887, 2000.
- [36] Kostka, M.; Zimcik, P.; Miletin, M.; Klemra, P.; Kopecky, K.; Musil, Z.: "Comparison of aggregation properties and photodynamic activity of phthalocyanines and azaphthalocyanines", J. Photochem. Photobiol. A, 178 16-25, 2006.

- [37] Ng, D.K.P.: "Dendritic phthalocyanines: synthesis, photophysical properties, and aggregation behavior", *C.R.Chimie*, 6 903-910,2003.
- [38] Sessler, J.L.; Jayawickramarajah, J.; Gouloumis, A.: "Guanosine and fullerene deived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative", *Tetrahedron*, 62 2123-2131,2006.
- [39] Durmuş, M.; Ayhan, M.M.; Gürek, A.G.;Ahsen, V.: "Peripherally alpha( $\alpha$ )-substituted novel phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 77 570-577. 98,2008.
- [40] Durmuş, M.; Nyokong, T.: "Synthesis and solvent effects on the electronic absorption and fluorecence spectral properties of substituted zinc phthalocyanines", *Polyhedron*, 26 2767-2776,2007.
- [41] Nevin, W.A.; Liu, W.; Lever, A.B.P.: "Dimerisation of mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanines", *Can. J. Chem.*, 65 855-858,1987
- [42] Schutte, W. J.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H.: "Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution", *J. Phys. Chem.*, 97 6069-6073,1993.
- [43] Zelina, J.P.; Njue, C.K.; Rusling, J.F.; Kamau, G.N.; Masila, M.; Kibugu, J.: "Influence of surfactant-based microheterogeneous fluids on aggregation of copper phthalocyanine tetrasulfonate", *J. Porphyr. Phthalocyanine*, 3 188-195,1999.
- [44] Akbowitz, M.; Monahan, A.R.: "ESR and electronic spectral investigation of the self-association of phthalocyanine dyes in solution", *J.Chem. Phys.*, 58 2281-2287,1973.
- [45] Kobayashi, N.; Higashi, R.; Ishii, K.; Hatsusaka, K.; Ohta, K.: "Aggregation, complexation with guest molecules, and mesomorphism of amphiphilic phthalocyanines having four- or eight tri (ethylene oxide) chains", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72 1263,1999.
- [46] Spikes, J.D.: "Phthalocyanines as photosensitizers in biological systems and for the photodynamic therapy of tumors", *J.Photochem. Photobiol.*, 43 691-699,1986.
- [47] Vacus, J.; Simon, J.: "Luminescence and anti-aggregative properties of polyoxyethylene-substituted phthalocyanine complexes", *Adv. Mater.*, 7 797-800. 99,1995.
- [48] Dhami, S.; Phillips, D.: "Comparison of the photophysics of an aggregating and non-aggregating aluminium phthalocyanine system incorporated into unilamellar vesicles", *J. Photochem. Photobiol. A*, 100 77-84,1996.

- [49] Howe, L.; Zhang, J. Z.: "Ultrafast studies of excited-state dynamics of phthalocyanine and zinc phthalocyanine tetrasulfonate in solution", *J. Phys. Chem. A*, 101 3207-3213,1997.
- [50] Lang, K.; Kubat, P.; Mosinger, J.; Wagnerova, D.M.: "Photochemical consequences of porphyrin and phthalocyanine aggregation on nucleoprotein histone", *J. Photochem. Photobiol. A*, 119 47-52,1998.
- [51] Ng, A.C.H.; Li, X.Y.; Ng, D.K.P.: "Synthesis and photophysical properties of nonaggregated phthalocyanines bearing dendritic substituents", *Macromolecules*, 32 (1999) 5292-5298,1999.
- [52] Louati, A.; El Meray, M.; Andre, J.J.; Simon, J.; Kadish, K.M.; Gross, M.; Giraudeau A.: "Electrochemical reduction of new, good electron acceptors: the metalloctacyanophthalocyanines", *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1175-1179,1985.
- [53] Isago, H.; Leznoff, C.C.; Ryan, M.F.; Metcalfe, R.A.; Davids, R.; Lever, A.B.P.: "Aggregation effects on electrochemical and spectroelectrochemical properties of [2,3,9,10,16,17,23,24-Octa (3,3-dimethyl-1-butynyl) phthalocyaninato] cobalt(II) complex", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 1039-1047,1998.
- [54] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.(Eds.), "Phthalocyanines: Properties and Applications", Vol.4, New York, USA,1996.
- [55] Thomas, A.L.: *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC Press, Boca Raton, Florida,1990.
- [56] Van der Pol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M. ve Drenth, W.: A Polymer with the Mesomorphic Order of Liquid Crystalline Phthalocyanine, *Macromolecules*, 23(1), 155-162,1990.
- [57] Lever, A.B.P.; Milaeva, E.R.; Speier, G.: "The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution", *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 3 by C.C. Leznoff (Editor), A.B.P. Lever (Editor), VCH Publishers Inc., New York, USA 5-57,1993.
- [58] Mingos, D.M.P.; Jiang, J.: *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, Vol. 135,2010.
- [59] Özer, M.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.; Bekaroglu, Ö.: "Synthesis, characterization and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivative containing three phthalocyaninato Zinc(II) macrocycles", *Synthetic Metals*, 155 222-231,2005.

- [60] Kandaz, M.; Çetin, H.S.; Koca, A.; Özkaya, A.R.: "Metal ion sensing multi-functional differently octasubstituted ionophore chiral metallophthalocyanines: Synthesis, characterization, spectroscopy, and electrochemistry", *Dyes and Pigments*, 74 298-305, 2007.
- [61] Kulaç, D.; Bulut, M.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.: "Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy substituted symmetrical and unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) phthalocyanines", *Polyhedron*, 26 5432-5440, 2007.
- [62] Osmanbaşa, Ö.A.; Koca, A.; Özçeşmeci, İ.; Okur, A.İ.; Gül, A.: "Voltammetric, spectroelectrochemical, and electrocatalytic properties of thiol-derivatized phthalocyanines", *Electrochimica Acta*, 15 4969-4980, 2008.
- [63] Esenpınar, A.A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.: "Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives", *Polyhedron*, 28, 33-42, 2009.
- [64] Kobayashi, N.; Lam, H.; Nevin, W.A.; Janda, P.; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.: "Electrochemistry and spectroelectrochemistry of 1,8-naphthalene-linked and 1,8-anthracene-linked cofacial binuclear metallophthalocyanines -new mixed- valence metallophthalocyanines", *Inorganic Chemistry*, 29 3415-3425, 1999.
- [65] Koç, İ.; Çamur, M.; Bulut, M.; ÖZKAYA, A.R.: "Electrochemical and in situ spectroelectrochemical investigations into the redox and aggregation behaviours of phthalocyanines bearing octyl 4-phenyloxyacetate moieties", *Canadian Journal of Chemistry*, 88 375-382, 2010.
- [66] Myers, J.M.; Rayner Canham, G.W.; Lever, A.B.P.: "Higher oxidation level phthalocyanine complexes of chromium, iron, cobalt and zinc. Phthalocyanine radical species", *Inorg. Chem.*, 14 461-468, 1975.
- [67] Clack, D.W.; Yandle, J.R.: "Electronic spectra of the negative ions of some metal phthalocyanines" *Inorg. Chem. Acta*, 11 1738-1742, 1972.
- [68] Rollmann, L.D.; Iwamoto, R.T.: "Electrochemistry, electron paramagnetic resonance, and visible spectra of cobalt, nickel, copper, and metal-free phthalocyanines in dimethyl sulfoxide", *J. Am. Chem. Soc.*, 90 1455-1463, 1968.
- [69] Lever, A.B.P.; Licoccia, S.; Magnell, K.; Minor, P.C.; Ramaswamy, B.S.: "In: (4th edn. ed.)", *Adv. Chem. Ser.*, 201 237, 1982.

- [70] Nyokong, T.; Gasyna, Z.; Stillman, M.J.: "Analysis of the absorption and magnetic circular dichroism spectra of zinc phthalocyanine and the pication-radical species [ZnPc(1-)].cntdot.+", *Inorg. Chem.*, 26 1087-1095,1987.
- [71] El Meray, M.; Louati, A.; Simon, J.; Giraudeau, A.; Gross, M.; Malinski, T.; Kadish, K.M.: "Redox properties and demetalation of reduced lead phthalocyanine in dimethylformamide", *Inorg. Chem.*, 23 2606-2609,1984.
- [72] Liu, W.; Hempstead, M.R.; Nevin, W.A.; Melnik, M.; Lever, A.B.P.; Leznoff, C.C.: "Disproportionation, electrochemistry, and electronic coupling involving mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanine derivatives", *J.Chem. Soc.* 2511-2518,1987.
- [73] Leznoff, C.C.: "Syntheses of Metal-Free Substituted Phthalocyanines", *Phthalocyanines Properties and Application*, 1 March 5-50,1989.
- [74] Orman, E. B., Altun, S., Odabaş, Z., Altındal, A.,Özkaya, A. R. Electrochemical, Electrocatalytic Dioxygen Reducing and Dielectric Relaxation Properties of Non-Peripheral Tetra-2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy Substituted Phthalocyanines. *Journal of The Electrochemical Society*,162(12), H825-H840,2015.
- [75] Kobayashi, N.: A rigid, laterally bridged binuclear subphthalocyanine: the first dimer of aromatic macrocyclic complexes containing boron. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (17),1203-1205,1991.
- [76] Rauschnabel, J., Hanack, M.: New derivatives and homologues of subphthalocyanine. *Tetrahedron Letters*, 36(10),1629-1632,1995.
- [77] Keizer, S. P., Mack, J., Bench, B. A., Gorun, S. M., Stillman, M. J.: Spectroscopy and electronic structure of electron deficient zinc phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 125(23), 7067-7085,2003.
- [78] Hamuryudan, E., Merey, S. ve Bayır, Z. A., Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups, *Dyes and Pigments.*, 59 263-268,2003.
- [79] Gürek, A. G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1996.

- [80] Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., Mc Arthur, C. R. ve Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on their <sup>1</sup>H NMR Spectra, *J. Org. Chem.*, 61 3034-3040,1996.
- [81] Zorlu M. B.: “FARKLI SÜBSTİTÜE FTALONİTRİL VE FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 12-25,2013.
- [82] McKeown, N.B.: *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Pres.Cambridge,1998.
- [83] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.: *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol 1, VCH, Weinheim,1989.
- [84] George, R. D., Snow, A. W.: Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra-alpha-substituted phthalocyanines, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32, 2, 495-498,1995.
- [85] Culhane, P. J., Woodward, G. E.: 3-nitrophthalic acid, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, 408,1941.
- [86] Nicolet, B. H., Bender, J. A.: 3-nitrophthalic anhydride, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, 410,1941.
- [87] Weiss, R., Fischer, J.: *The Porphyrin Handbook*, Vol. 15, 19-26,2003.
- [88] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A.: A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis-Stuttgart*, 2, 194-196,1993.
- [89] Dougherty T.J., Gomer C.J., Henderson B. W., Jori G., Kessel D., Korbelik M., Moan J., Peng Q.: *Journal of the National Cancer Institute*, 90 (12),1998.
- [90] Cook, M.J. ve Heeney, M.J.: Phthalocyaninodehydroannulenes, *Chem. Eur. J.*, 6(21), 3958-3967,2000.
- [91] Selçukoğlu, M. ve Hamuryudan E. : Novel Phthalocyanines with ,Pentafluorobenzyloxy-Substituents, *Dyes and Pigments*, 74, 17-20 2006.
- [92] 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, 7, 1287- 1291,1988.
- [93] Henderson, B.W. and Dougherty, T.J.: *Porphyrin Localisation and Treatment of Tumours*, Eds: Darian, D.R. and Gomer, C.J., Liss A.L. (Inc.), New York.,1984.

- [94] Zheng, H.: *Technol Cancer Res Treat.* 4(3): 283–293,2005.
- [95] Tayyaba, H., Bernhard O., Anne C.E.M., Brian W.P.: *Radiation Oncology*, 9:40, 605-622,2003.
- [96] Prasad, P. N., John, Wiley and Sons: Inc., NJ, Canada.,2003.
- [97] Patrice, T.: *Comprehensive Series in Photochemistry and Photobiology*Vol2, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK,2003.
- [98] Dougherty, T.J., Gomer, C.J., Henderson, B.W., Jori, G., Kessel, D., Korbelik M., Moan J., Peng Q.: *Journal of the National Cancer Institute*, 90 (12),1998.
- [99] His, R.A., Rosenthal, D.I. and Glastein, E.: *Phototherapy in the Treatment of Cancer. Current State of the Art. Drugs*, 725-734,1999.
- [100] Frey-Forgues, S., Lavabre, D.: Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationery products *J. Chem. Educ.*, 76, 1260-1264,1999.
- [101] Günsel, A., Kirbaç, E., Tüzün, B., Erdoğan, A., Bilgiçli, A.T., Yarasir, M.N.: Selective chemosensor phthalocyanines for Pd<sup>2+</sup> ions; synthesis, characterization, quantum chemical calculation, photochemical and photophysical properties, *Journal of Molecular Structure* 1180 127-138,2019.
- [102] Saka, E.T., Durmuş, M., Kantekin, H.: Solvent and central metal effects on the photophysical and photochemical properties of 4-benzyloxybenzoxy substituted phthalocyanines, *J. Organomet. Chem.*, 696 913-924,2011.
- [103] Arslan, T., Umutlu, M., Güney, O.: Elucidation of Selectivity for Silver Ion Based on Metal-Induced H-Type Aggregation of Fluorescent Receptor, *Journal of Fluorescence* 30:365–373,2020.
- [104] Dennington, R., Keith, T., Millam, J.: *GaussView, Version 6.* Semichem Inc., 2016.
- [105] *Chemissan Version 4.43 package*,2016.
- [106] Perkin Elmer, *ChemBioDraw Ultra Version (13.0.0.3015)*, CambridgeSoft Waltham, MA,2012.
- [107] Vautherin, D., Brink, D.M.: Hartree-Fock calculations with Skyrme's interaction. I. Spherical nuclei. *Physical Review C*, 5(3) 626–647,1972.

- [108] Becke, A.D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7) 5648–565,1993.
- [109] Hohenstein, E.G., Chill, S.T., Sherrill, C.D.: Assessment of the performance of the M05- 2X and M06-2X exchange-correlation functionals for noncovalent interactions in biomolecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(12) 1996–2000,2008.
- [110] Tüzün, B., Bhawsar, J.: Quantum chemical study of thiazole derivatives as corrosion inhibitors based on density functional theory. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(2) 102927,2021.
- [111] Tüzün, B.: Examination of anti-oxidant properties and molecular docking parameters of some compounds in human body. *Turkish Computational and Theoretical Chemistry*, 4(2) 76-87,2020.
- [112] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K.: A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2- dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, 2 194-196,1993.
- [113] Venkatesh, G., Govindaraju, M., Kamal, C., Vennilad P., Kaya S.: Structural, electronic and optical properties of 2,5-dichloro-p-xylylene: experimental and theoretical calculations using DFT method, *RSC Adv.*, 7, 1401-1412,2017.
- [114] Xiaodong Ma, Quan Sun, Xi Fen, Xuan He, Jie Guo, Hongwen Sun, Huiqin Cao: Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over CaCO<sub>3</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 450 143-151,2013.
- [115] Stillman, M.J., Nyokong, T., in Leznoff, C.C.: A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol. 1, VCH, New York,1989.
- [116] Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Willams, A.L.: *Methods of Organic Chemistry*, Vol. E 9 d New York 717-833,1998.
- [117] Adachi, K., Chayama, K., Watarai, H.: Formation of Helical J-Aggregate of Chiral Thioether-Derivatized Phthalocyanine Bound by Palladium(II) at the Toluene/Water Interface, *Langmuir*, 22, 4, 1630–1639,2006.
- [118] Ogunsipe, A., Nyokong, T.: Effects of substituents and solvents on the photochemical properties of zinc phthalocyanine complexes and their protonated derivatives, *Journal of Molecular Structure*, 689 89–97,2004.



- [119] Çelik, Ç., Farajzadeh, N., Akın, M., Yaşa Atmaca, G., Sağlam, Ö., Şaki, N., Erdoğan, A., Burkut Koçak, M.: Investigation of the biological and photophysicochemical properties of new non-peripheral fluorinated phthalocyanines, *Dalton Trans.*, 50, 2736- 2745,2021.
- [120] Phaniendra, A., Jestadi, D.B., Periyasamy, L.: Free Radicals: Properties, Sources, Targets, and Their Implication in Various Diseases, *Indian J. Clin. Biochem.*, 30(1), 11–26,2015.
- [121] Günsel, A., Alici, E.H., Bilgiçli, A.T, Arabaci, G., Yarasir, M.N.: Antioxidant properties of water-soluble phthalocyanines containing quinoline 5-sulfonic acid groups, *Turk J Chem* 43: 1030 – 1039,2019.
- [122] Adjimani, J.P., Asare, P.: Antioxidant and free radical scavenging activity of iron chelators, *Toxicol Rep.*, 2, 721-728,2015.
- [123] Yıldırım, N., Bilgiçli, A.T., Alici, E.H., Arabaci, G., Yarasir, M.N.: Formation, characterization, aggregation, fluorescence and antioxidant properties of novel tetrasubstituted metal-free and metallophthalocyanines bearing (4- (methylthio)phenoxy) *Journal of Molecular Structure* 1144 66e79,2017.
- [124] Ağırtaş, M.S., Güven, M.E., Gümüş, S., Özdemir, S., Dündar, A.: *Synth. Met.*, 195, 177,2014.
- [125] Tüzün, B., Bhawsar, J.: Quantum chemical study of thiazole derivatives as corrosion inhibitors based on density functional theory, *Arabian Journal of Chemistry*, 14(2) 102927,2021.
- [126] Bächle, F., Maichle-Mössmer, C., Ziegler, T.: Helical Self- Assembly of Optically Active Glycoconjugated Phthalocyanine J- Aggregates. *ChemPlusChem*, 84(8) 1081-1093,2019.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Tuğberk KANDEMİR

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Anorganik Kimya	2022
Lisans	Dokuz Eylül Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya	2018
Lise	Ahmet Keleşoğlu Anadolu Lisesi	2011

### İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2018-Halen	Cosmo Kimya Kozmetik Tekstil San. Ve Tic. Ltd. Şti	Üretim Müdür Yardımcısı

### YABANCI DİL

İngilizce

### ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

1. Octa-substituted Zinc(II), Cu(II), and Co(II) phthalocyanines with 1-(4-hydroxyphenyl)propane-1-one: Synthesis, sensitive protonation behaviors, Ag(I) induced H-type aggregation properties, antibacterial–antioxidant activity, and molecular docking studies