

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TİP TRIAZOL İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serap SAĞLAM

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Murat TEKER
Tez Ortak Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin KARACA

Ocak 2020

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

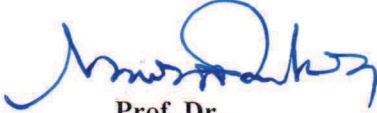
YENİ TİP TRIAZOL İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serap SAĞLAM

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 2020/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



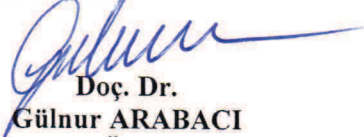
Prof. Dr.
Murat TEKER
Jüri Başkanı



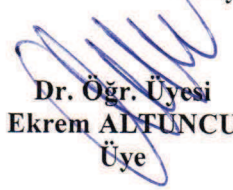
Dr. Öğr. Üyesi
Hüseyin KARACA
Üye



Doç. Dr.
Aynur MANZAK
Üye



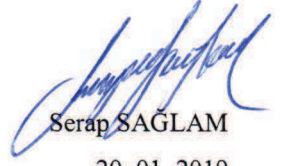
Doç. Dr.
Gülnur ARABACI
Üye



Dr. Öğr. Üyesi
Ekrem ALTUNCU
Üye

BEYAN

Bu tez çalışmasındaki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, yazılı ve görsel tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde olduğunu, kullanılan veriler içinde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Serap SAGLAM

20. 01. 2019

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında bana her tŸrlŸ desteğini ve imkanlarını sunan sayın hocalarım, Prof. Dr. Murat TEKER ve Dr. Őęr. Őyesi HŸseyin KARACA'ya yŸrektek teőekkŸrlerimi sunarım.

Tezim ile alakalı her tŸrlŸ destek ve bilgisini bir an olsun benden eksik etmeyen sayın hocam Dr. Barıő Seękin ARSLAN'a teőekkŸrlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca bu gŸnlerimi gŸrmemi sağlayan en bŸyŸk destekçim aileme sonsuz teőekkŸr ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Ftalosiyanınların Tarihsel Gelişimi.....	3
2.2. Ftalosiyanınların Yapısı.....	4
2.3. Ftalosiyanınların Adlandırılması.....	6
2.4. Ftalosiyanınların Özellikleri.....	8
2.4.1. Kimyasal özellikleri.....	8
2.4.2. Fiziksel özellikleri.....	8
2.4.3. Spektral özellikleri.....	10
2.4.3.1. Ftalosiyanınların ¹ H-NMR spektrumları.....	10
2.4.3.2. Ftalosiyanınların IR spektrumları.....	11
2.4.3.3. Ftalosiyanınların kütle (MALDI-TOF) spektroskopisi.....	11
2.4.3.4. Ftalosiyanınların UV-Vis spektroskopileri.....	12
2.4.3.5. Ftalosiyanınların agregasyon özellikleri.....	13

2.4.4. Ftalosiyaninlerin elektrokimyasal özellikleri.....	14
2.5. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri.....	14
2.5.1. Metalli ftalosiyanin (MPc) sentezi.....	15
2.5.2. Metalsiz ftalosiyanin (H ₂ Pc) sentezi.....	16
2.5.3. o-siyanobenzamid kullanılması ile Pc sentezi.....	16
2.5.4. Ftalosiyaninlerin mikrodalga yöntemiyle sentezlenmesi...	17
2.6. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri	18
2.7. Ftalosiyaninlerin Başlıca Kullanım Alanları.....	19
2.7.1. Pigment ve boyarmadde.....	19
2.7.2. Katalizör.....	19
2.7.3. Optik veri depolama.....	20
2.7.4. Sıvı kristal.....	20
2.7.5. Elektrofotografi.....	21
2.7.6. Fotodinamik terapi.....	21
2.7.7. Kimyasal sensör yapımı.....	22
2.7.8. Non-Lineer optik.....	22
2.8. Voltametri.....	23
2.8.1. Voltametricide Kullanılan Elektrotlar.....	23
2.8.1.1. İndikatör elektrot (Çalışma elektrodu).....	23
2.8.1.2. Karşılaştırma elektrodu (Referans elektrot).....	24
2.8.1.3. Karşıt elektrot.....	24
2.8.2. Dönüşümlü voltametri.....	24
2.8.3. Kare dalga voltametri (SWV).....	26

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	27
3.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	27
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	27
3.2. Deneysel Çalışmalar.....	28
3.2.1. Yöntem A: 4-(prop-2-in-1-iloksi) ftalonitril sentezi.....	28

3.2.2. Yöntem B: 4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il) metoksi) ftalonitril sentezi.....	28
3.2.3. Yöntem C: 4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il) metoksi) sübstütie ile ftalosiyanin sentezi.....	29
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR.....	31
4.1. 4-(prop-2in-1-iloksi) ftalonitrilin Deneysel Sonuçları.....	31
4.2. 4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi) ftalonitrilin Deneysel Sonuçları.....	32
4.3. Zn-Pc, Co-Pc, Ni-Pc bileşiklerinin deneysel sonuçları.....	35
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	44
KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
CD	: Compact disc
CDCl ₃	: Dötero kloroform
cm	: Santimetre
Co	: Kobalt
Co-Pc	: Kobaltftalosiyenin
Cu	: Bakır
DMAE	: 2-dimetilaminoetanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
Fe	: Demir
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spectroscopy
H ₂ Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
HNO ₃	: Nitrik asit
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbitali
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
KMnO ₄	: Potasyum permanganat
L	: Ligant
LCMT	: Ligant-Metal
Li	: Lityum
Li ₂ Pc	: Lityumftalosiyenin
LUMO	: En düşük boş molekül orbitali
M	: Herhangi bir metal iyonu
MALDI-TOF	: Uçuş zamanlı, Matriks destekli lazer iyonlaştırıcı
Mg	: Magnezyum
MgCO ₃	: Magnezyum karbonat

MgO	: Magnezyum oksit
MgSO ₃	: Magnezyum sülfat
ml	: Mililitre
MLCT	: Metal-Ligant
mmol	: Milimol
Mn	: Mangan
MPc	: Metalli ftalosiyenin
MW	: Mikrodalga enerjisi
NH ₃	: Amonyak
Ni	: Nikel
Ni-Pc	: Nikelftalosiyenin
nm	: Nanometre
Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik terapi
Pt	: Pilatin
Sb	: Arsenik
SHG	: İkinci harmonik jenerasyon
THG	: Üçüncü harmonik jenerasyon
TMS	: Tetrametilsilan
UV-VIS	: Ultraviyole- görünür bölge
V	: Frekans
vb	: Ve benzeri
W	: Watt
Zn	: Çinko
Zn-Pc	: Çinko ftalosiyenin
α	: Alfa
β	: Beta
⁰ C	: Santigrat derece
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans
¹³ C-NMR	: Carbon Nükleer Magnetik Rezonans

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	(a) metallsiz ftalosiyenin (H_2Pc), (b) metalli ftalosiyenin (MPc)...	4
Şekil 2.2.	Porfirin türevleri ve ftalosiyenin arasındaki yapısal benzerlik.....	5
Şekil 2.3.	Ftalosiyenin halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi.	6
Şekil 2.4.	Ftalosiyenin serilerinin adlandırılması.....	7
Şekil 2.5.	Ftalosiyenin halka sisteminin basit isimlendirilme şeması.....	7
Şekil 2.6.	Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısı.....	9
Şekil 2.7.	α - MPc ve β - MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.	9
Şekil 2.8.	Bakır ftalosiyenin pigmentleri ftalosiyeninlerin sahip olduğu bir diğer önemli özellik ise lüminesans özelliğidir.....	10
Şekil 2.9.	Metalli ve Metallsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları.....	12
Şekil 2.10.	Metalli ftalosiyeninlerin enerji diyagramı.....	13
Şekil 2.11.	Metalli ftalosiyeninlerin (MPc) genel sentez yöntemleri.....	15
Şekil 2.12.	Metallsiz ftalosiyeninlerin sentezi.....	16
Şekil 2.13.	o-siyanobenzamid kullanılarak ftalosiyenin sentezi.....	17
Şekil 2.14.	Mikrodalga ışımaya ile ftalosiyenin sentezi.....	18
Şekil 2.15.	a) Uygulanan potansiyelin zamanla değişimi b) Akım-potansiyel eğrisi (dönüşümlü voltametri).....	25
Şekil 2.16.	Dönüşümlü voltametri de elde edilebilir tersinir, yarı tersinir ve tersinmez voltametrlere.....	26
Şekil 3.1.	4-(prop-2in-1-iloksi) ftalonitril sentez şeması.....	28
Şekil 3.2.	4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi) ftalonitril sentez şeması.....	29
Şekil 3.3.	Zn- Pc , Co- Pc , Ni- Pc oluşum mekanizması	30
Şekil 4.1.	4-ftalonitril bileşiğinin 1H NMR Spektrumu.....	32
Şekil 4.2.	4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi)ftalonitrilin bileşiğinin 1H NMR spektrumu.....	33

Şekil 4.3.	4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi)ftalonitrilin bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	34
Şekil 4.4.	4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi)ftalonitrilin bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 4.5.	Zn-Pc bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	36
Şekil 4.6.	Zn-Pc bileşiğinin FTIR spektrumu.....	36
Şekil 4.7.	Çinko ftalosiyanın bileşiğinin kütle spektrumu.....	36
Şekil 4.8.	Zn-Pc bileşiğinin UV-Vis. Spektrumu.....	37
Şekil 4.9.	Zn-Pc bileşiğinin CV spektrumu.....	37
Şekil 4.10.	Zn-Pc bileşiğinin kare dalga (SWV) spektrumu.....	37
Şekil 4.11.	Co-Pc bileşiğinin FTIR spektrumu.....	39
Şekil 4.12.	Co-Pc bileşiğinin UV-visible spektrumu.....	39
Şekil 4.13.	Kobalt ftalosiyanın bileşiğinin kütle spektrumu.....	40
Şekil 4.14.	Co-Pc bileşiğinin CV spektrumu.....	40
Şekil 4.15.	Co bileşiğinin kare dalga (SWV) spektrumu.....	40
Şekil 4.16.	Ni-Pc bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.17.	Ni-Pc bileşiğinin FTIR spektrumu.....	42
Şekil 4.18.	Ni-Pc bileşiğinin UV-visible spektrumu.....	42
Şekil 4.19.	Ni-Pc bileşiğinin CV spektrumu.....	43
Şekil 4.20.	Ni-Pc bileşiğinin kare dalga (SWV) spektrumu.....	43
Şekil 4.21.	Nikel ftalosiyanın bileşiğinin kütle spektrumu.....	43

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1.	4-(prop-2-in-1-iloksi) ftalonitrilin deneysel sonuçları.....	31
Tablo 4.2.	4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi) ftalonitril bileşğinin deney sonuçları.....	33
Tablo 4.3.	Zn-Pc' nin bileşğinin deneysel sonuçları.....	35
Tablo 4.4.	Co-Pc' nin bileşğinin deneysel sonuçları.....	38
Tablo 4.5.	Ni-Pc' nin bileşğinin deneysel sonuçları.....	41

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyanın, metalloftaloosiyanın, UV-Visible, cyclic voltammetry, click chemistry

Bu çalışmada 4-nitroftalonitril ile propargil alkolün potasyum karbonat varlığında oda sıcaklığında reaksiyonu ile alkin bileşiği elde edildi. Bu bileşik azidometil fenil sülfid bileşiği bakır(II) sülfat pentahidrat ve sodyum ascorbat katalizörlüğünde reaksiyona sokuldu ve bu şekilde click ürünü olan bir triazol bileşiği elde edildi. Daha sonra bu triazol yapısını taşıyan dinitril bileşiği 150 °C'de 24 saat süreyle metal tuzları (M= Zn, Co, Ni) ile reaksiyonu gerçekleştirilerek metalli ftalosiyaninler elde edildi. Sentezin tüm aşamalarında elde edilen bileşiklerin ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FTIR, kütle spektrokopisi ve UV-Visible spektroskopi tekniklerinin kombinasyonları kullanılarak yapıları aydınlatıldı. Sentezlenen ftalosiyaninlerin cyclic voltammetri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) teknikleri kullanılarak elektrokimyasal olarak redoks davranışları incelendi. Çinkoftalosiyanin ve nikelftalosiyaninde bir tersinmez ve bir tersinir iki yükseltgenme potansiyeli, bir tane de tersinir indirgenme potansiyeli gözlemlendi. Kobaltftalosiyaninde ise bir tersinir yükseltgenme ve bir tane de tersinir indirgenme görüldü.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TYPES OF TRIAZOLE-CONTAINING PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanine, metalloftlaocyanine, UV-Visible, cyclic voltammetry, click chemistry

In this study, alkyne compound was obtained by reaction of 4-nitrophthalonitrile and propargyl alcohol in the presence of potassium carbonate at room temperature. This compound was reacted with azidomethyl phenyl sulfite under the catalysis of Copper(II) sulfate pentahydrate and sodium ascorbate to give a triazole compound which was the click product. Then the dinitrile compound bearing this triazole structure was reacted with metal salts (M = Zn, Co, Ni) at 150 °C for 24 hours to obtain metal phthalocyanines. The structures of the compounds obtained in all stages of the synthesis were elucidated by combining ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FTIR, mass spectroscopy and UV-Visible spectroscopy techniques. Electrochemical redox behavior of synthesized phthalocyanines was investigated using cyclic voltammetry (CV) and square wave voltammetry (SWV) techniques. Two irreversible and one reversible oxidation potentials and one reversible reduction potential were observed in zincphthalocyanine and nickelphthalocyanine. Cobaltphthalocyanin showed one reversible oxidation and one reversible reduction.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ftalosinyanın (Pc), ilk olarak Braun ve Tcherniac tarafından 1907 yılında keşfedilmiştir [1]. Braun ve Tcherniac o-siyanobenzamid sentezi için yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik anhidrit kullanmış ve yan ürün olarak ftalosinyanı elde etmişlerdir. Ftalosinyanın metalli ve metallsiz türlerinin aydınlatılması Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından 1934 yılında yapılmıştır. Bu keşiften sonra periyodik cetveldeki neredeyse tüm metal iyonları ile metalli ftalosinyanın (MPc) elde edilmiştir [2].

Ftalosinyanın (Pc), azo köprüsü ile bağlanmış dört izoindolinden oluşan aromatik davranış sergileyen, $18-\pi$ elektronun düzlemsel konjuge sistemi olan bir tetramer makrosiklik moleküldür. Ftalosinyanın (Pc) kelimesi Yunanca'da nafta (kaya yağı) ve siyanen (mavi) sözcüklerinden türetilmiştir [3]. 1933'de ilk kez Linstead tarafından bir organik bileşik sınıfı tanımlarken kullanılmıştır [4]. Ftalosinyanlar sentetik laboratuvar çalışmalarından üretilmektedir. Ftalosinyanlar, olağanüstü optik ve elektriksel davranış sergileyen kimyasal ve termal olarak kararlı bileşiklerdir [5]. Son zamanlarda hem uygulamalı tekniklerde, hem de temel bilimde bir tetraisoindol türevi olan ftalosinyanlar (Pcs) üzerinde önemle durulan konulardan biri olmuştur. Zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme biliminde ilgi çeken uygulamalar sağlamıştır [6]. Ftalosinyanlar merkezde metal içerebilir veya içermeyebilir. Başka bir deyişle süstitüe olmayan ftalosinyanlar ve metal kompleksleri, çözünmeyen ve erimeyen katı maddeler olan kuvvetli moleküller arası birleşme ile teşhis edilir. Ftalosinyanın halka ve metal kompleksin de uygun olmayan hacim oranı meydana gelirse, bu malzemelerde stabilite düşebilir. Süstitüe olmayan ftalosinyanlar stabil bir renk ajanı olarak kullanılmıştır [7].

Ftalosiyanimler keşfedildikten sonra yaygın bir şekilde renklendiriciler olarak kullanılmış, fakat aynı zamanda farklı teknolojik alanlarda örneğin; foto-iletken malzemeler, kaydedilebilir CD'lerde ışık emici tabakalar, kanser terapisinde ışığa duyarlaştırıcılar ve endüstriyel katalizörlerde kullanılmıştır. Daha yakın zamanlarda çok çekirdekli ve çok bileşenli Pc tabanlı sistemlerin yapımı, diğerleri arasında örneğin; güneş hücreleri gibi karmaşık işlevler gerçekleştirme potansiyelleri nedeniyle çok dikkat çekmektedir. Metalli ftalosiyanim (MPc) türevlerinin, yüksek elektron transferi sergileyebildikleri bilinmektedir. Yüksek elektron kabiliyetlerine rağmen, metalli ftalosiyanimlerin (MPcs) elektrokimyasal uygulamaları, organik çözücülerde düşük çözünürlükleri neden ile çözelti içerisinde kısıtlanmaktadır. Son yıllarda birçok periferik olarak süstitüe edilmiş ftalosiyanim türevi hazırlandı ve artan çözünürlükleri bunların çözeltide elektrokimyasal ve spektroskopik çalışmalarını daha kolay hale getirdi [8]. Bu özellikleri ftalosiyanimlere çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikler verir ve geniş bir uygulama alanına sahip olmasını sağlamaktadırlar [9].

Metalli ftalosiyanimler koordinasyon bileşiklerindedir, günümüzde üretilen teknolojik malzemeler arasında çok önemli bir yer almaktadır. Periferik durumlara farklı grupların eklenmesi metalli ftalosiyanim (MPc) bileşiklerine kimyasal sensör, fotodinamik terapi, sıvı kristal gibi alanlarda uygulama için yeterli özelliklere sahip malzeme oluşumunu sağlamaktadır [10].

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

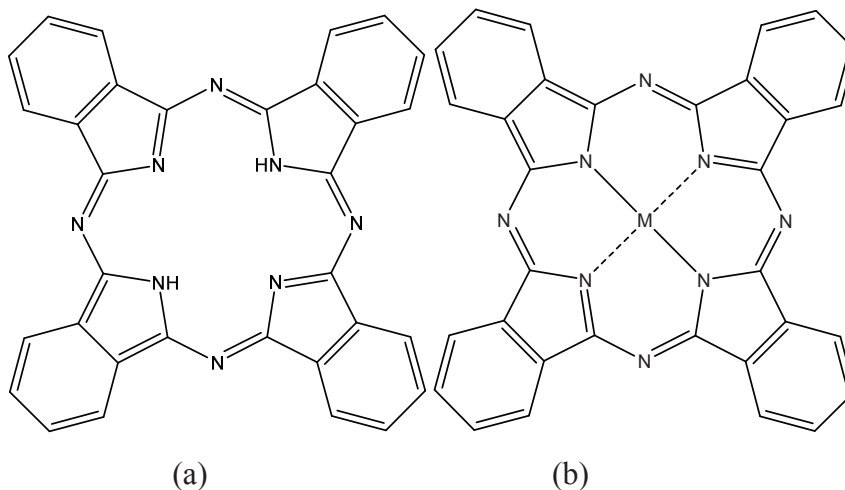
2.1. Ftalosiyanın Tarihsel Gelişimi

1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışmakta olan Braun ve Tcherniac yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik asit kullanarak o-siyanobenzamid sentezlemek isterken yan ürün olarak mavi-yeşil renkli bir bileşimde oluştuğunu bildirmişlerdir [11]. Bir başka zamanda Von der Weid ve Diesbach, Fribourg üniversitesinde 1927 yılında 200 °C'de bakır siyanürle piridin içerisinde o-dibromobenzenin reaksiyonu sonucu mavi-yeşil renkli bir bileşik olan ftalosiyanini elde etmiş fakat yapısı hakkında bilgi verememiştir. Benzer şekilde Scottish Dyes Limited şirketinin Grangemounth tesislerinde 1928'de emaye kaplama reaktörde, ftalik anhidrit ile amonyaktan ftalimid sentezi esnasında oluşan ve safsızlık diye adlandırılan maddenin, reaktörün hasarlı bölümlerinden ortaya çıkan demir metaliyle bir kompleks oluşturmuş olduğu Drescher ve Dunsworth tarafından ispatlanmıştır. 1929'da firma NH₃, ftalik anhidrit ve metal tuzundan sentezlenen ftalosiyanın bileşiğinin patentini almıştır [12].

Yunanca'da naphtha (kaya yağı) ve cyanine (koyu mavi) anlamlarına gelen terimlerden phthalocyanine sözcüğü türetilmiştir. 1933 yılında ise ilk kez ftalosiyanın (Pc) kelimesi, Profesör Reginald P. Linstead tarafından Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'inde çalıştığı sıralarda süstitüe ve süstitüe olmayan ftalosiyanınlar ve bu bileşiklerin türevlerinden meydana gelen organik bileşiklerin sınıflarını tanımlamak için kullanılmıştır [13]. Önemli bir sınıf olan ftalosiyanın (Pc) 1907'de tesadüfen sentezlenmiş olsa da yapısı 1930 yıllarında aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin önemi; pigmentlerde, boyar maddelerde, fotodinamik terapi araçlarında ve katalizör gibi çok farklı ve çeşitli alanlarda kullanılabilir olmasıdır [14].

2.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı

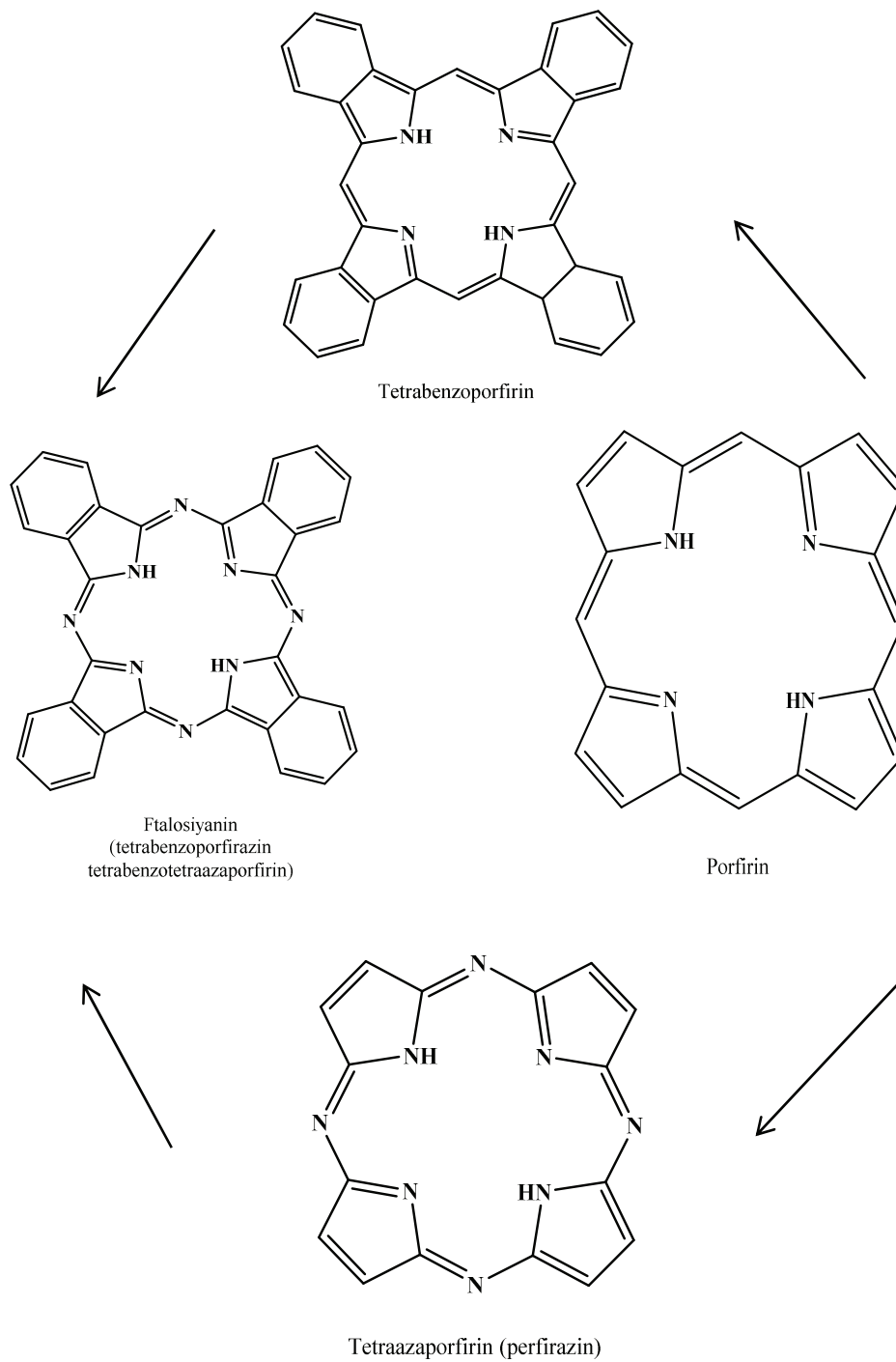
18 π -elektron sistemine sahip olan ftalosiyaninler, farklı çok sayıda metal iyonunu alabileceği büyüklükte bir merkezi boşluğa sahip 4 iminoizindolin ünitesinden meydana gelmiş simetrik yapıda bir makro halkadır.



Şekil 2.1. (a) metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc), (b) metalli ftalosiyanin (MPc) [15].

Yapıları bakımından porfirinlere benzeyen ftalosiyaninler; hemoglobin, vitamin B12 veya klorofil A maddeleri gibi doğal yapılarda yokturlar. Ftalosiyanin (Pc) tetrabenzotetraazaporfirindir ve 4 izoindolinin kondenzasyon ürünüdür. Ftalosiyaninler, porfirin sınıfının sentetik analogları oldukları için doğal yollarla oluşamazlar. Elektron transferi özelliğinden dolayı faydalı özellikleri vardır. Ftalosiyaninler merkezi boşluğunda, hidrojen (H) dahil 63 farklı elementel iyona bağlanabilme yeteneğine sahiptirler [16].

Porfirin bileşiklerinde bulunmayan ama Pc 'ler de bulunan 4 benzo grubunda gerçekleşen delokalizasyon π -elektron yoğunluğunu artırır ve spektrumların daha düşük enerji seviyesine kaymasına yol açmaktadır. Ftalosiyaninleri porfirinlerden ayıran başka bir özellikte moleküllerinde meta pozisyonda yer alan 4 azot (N) atomudur.



Şekil 2.2. Porfirin türevleri ve ftalosiyanim arasındaki yapısal benzerlik [17].

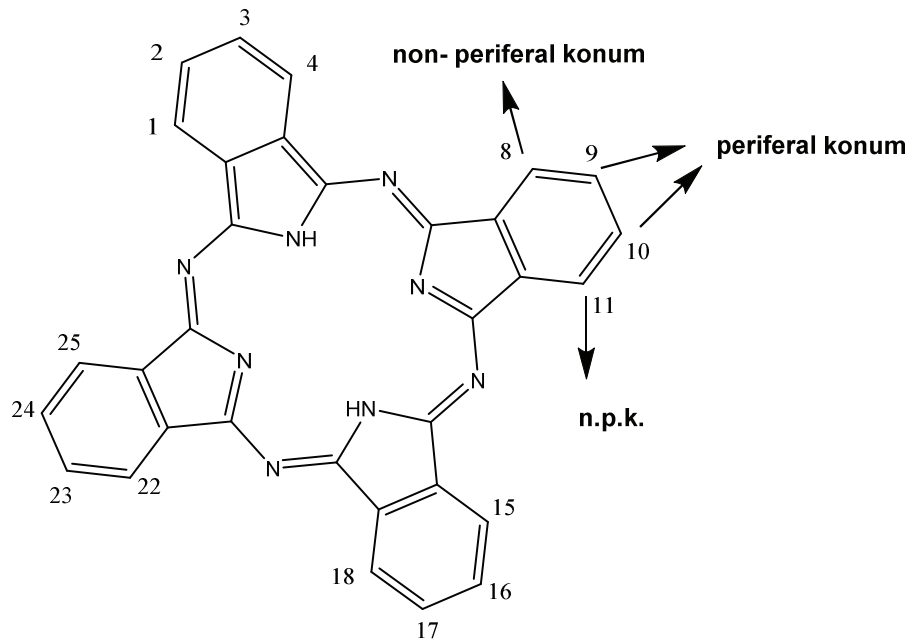
Ftalosiyanimlerin çözünürlüğü kullanım alanları için önemli bir ayrıntıdır. Pc'ler moleküller arası etkileşimlerinden dolayı organik çözücülerde çözünme özellikleri azdır [17].

2.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Klasik sistemli adlandırmada ftalosiyenin merkez metal iyonundan sonra organik halkadaki mevcut substitüentün ismi eklenerek isimlendirme yapılır. Sadece ftalosiyenleri isimlendirmek için geliştirilmiş adlandırma yöntemiyleyse çok sayıda ftalosiyenin (Pc) türevi adlandırılır. Bu Pc türevleri için gerekli kısaltmalarda yapılarak Pc bileşiklerinin moleküler yapısı üzerinde bir fikir verilir [18].

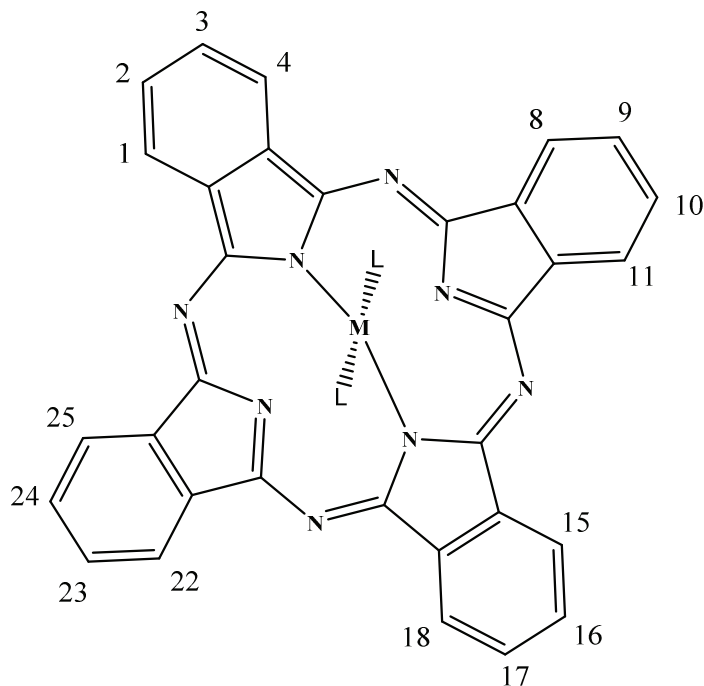
Metalsiz Pc'ler; 'dihidrojen Pc', 'serbest baz Pc' (H₂Pc) veya sadece Pc olarak adlandırılır. Metalli Pc'ler de ise (MPc), katyon Pc'den hemen önce yazılarak (örneğin ZnPc) kısaltma yapılır.

Şekil 2.3.'te ftalosiyenin (Pc) halkasının kabul edilen numaralandırma şekli gösterilmektedir. Süstitüsyonun, makro halkanın üzerinde konumlanabileceği 16 uygun pozisyon vardır.

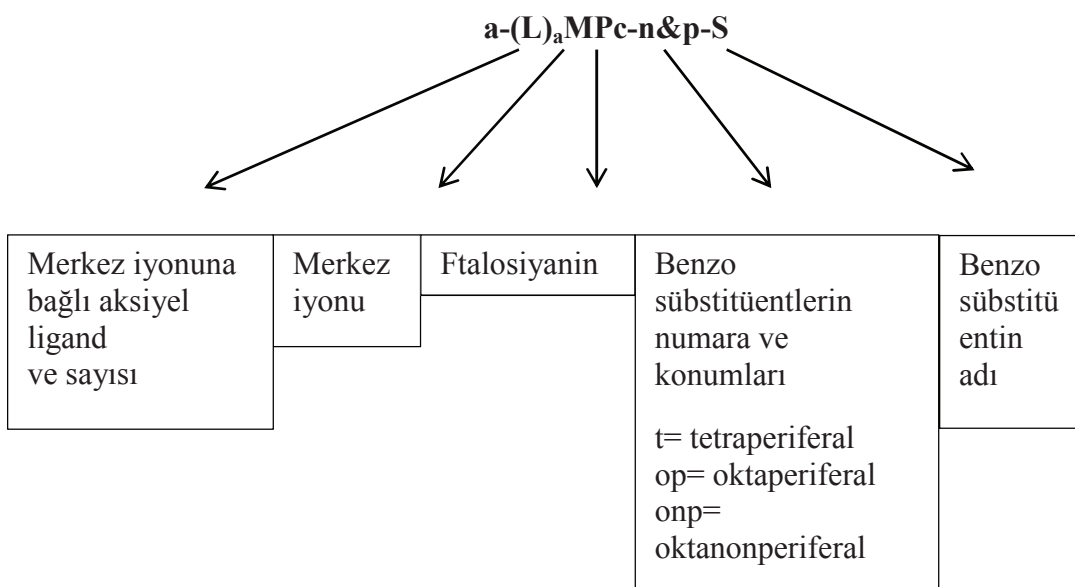


Şekil 2.3. Ftalosiyenin halkasında numaralandırma sisteminin gösterimi [19].

Pc'lerin isimlendirilmesi 'a-(L)-n&p-S-PcM' formülü ile yapılmaktadır.



Şekil 2.4. Ftalosiyanın serilerinin adlandırılması [20].



Şekil 2.5. Ftalosiyanın halka sisteminin basit isimlendirilme şeması [21].

2.4. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

2.4.1. Kimyasal özellikleri

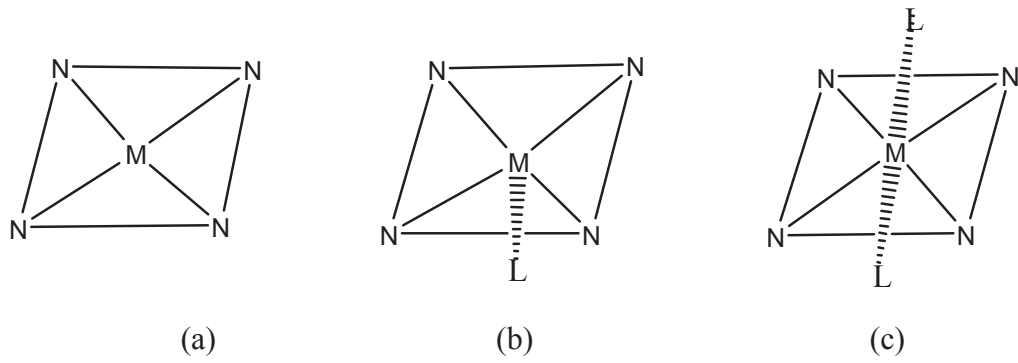
Pc bileşiğinin orta noktasındaki isoindolin H atomları yerine metal iyonları geçerek metalli ftalosiyeninler (MPc) oluşmaktadır. MPc'lerin sentezinde metal iyonunun verdiği template etkisi oluşan ürünün verimini arttırdığı için, metallsiz ftalosiyeninlere (H₂Pc) göre metalli ftalosiyeninlerde (MPc) verim daha yüksek olmaktadır.

Pc'lerin kimyasal özelliklerine metal iyonunun etkisi büyüktür. Metal atomunun çapı molekülün merkez boşluk çapına orantılı ise molekül kararlıdır. Metal iyonunun çapı, Pc'nin boşluk çapından 1,35 Å daha büyük ve ya daha küçük olursa metal atomları Pc'den kolayca ayrılır.

Metalli ftalosiyeninler (MPc) kovalent ile elektrovalent türlerine nazaran daha kararlıdır. Vakumda 400 ile 500 °C arasındaki sıcaklıklarda bozunmadan kuvvetli bir bağ taşınmasından dolayı HNO₃ (nitrik asit) haricinde anorganik asitlerle etkileşim gerçekleşse de yapılarında değişiklik olmaz. Pc'ler kuvvetli oksitleyici reaktiflerle (potasyum permanganat gibi) yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. MPc'ler katalizör olarak oksidasyon reaksiyonlarında görev alırlar [22].

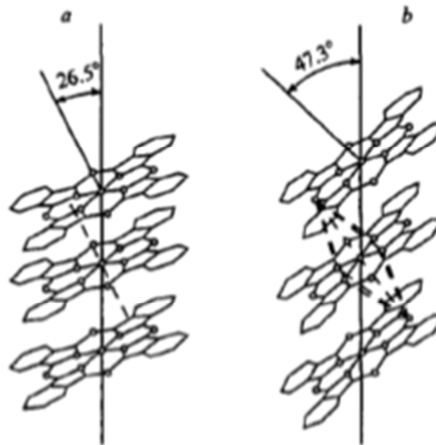
2.4.2. Fiziksel özellikleri

Pc'lerin koordinasyon sayısı 4 olan metaller ile yaptığı kompleksler kare düzlemsel yapıdadır Şekil 2.6.'da (a) gösterildiği gibi de D_{4h} simetrisindedir. (b)'de ise piramit yapı metalin koordinasyon sayısının 5 olmasından kaynaklanırken (c)'deki gibi 6 olduğunda oktahedral yapı oluşur.



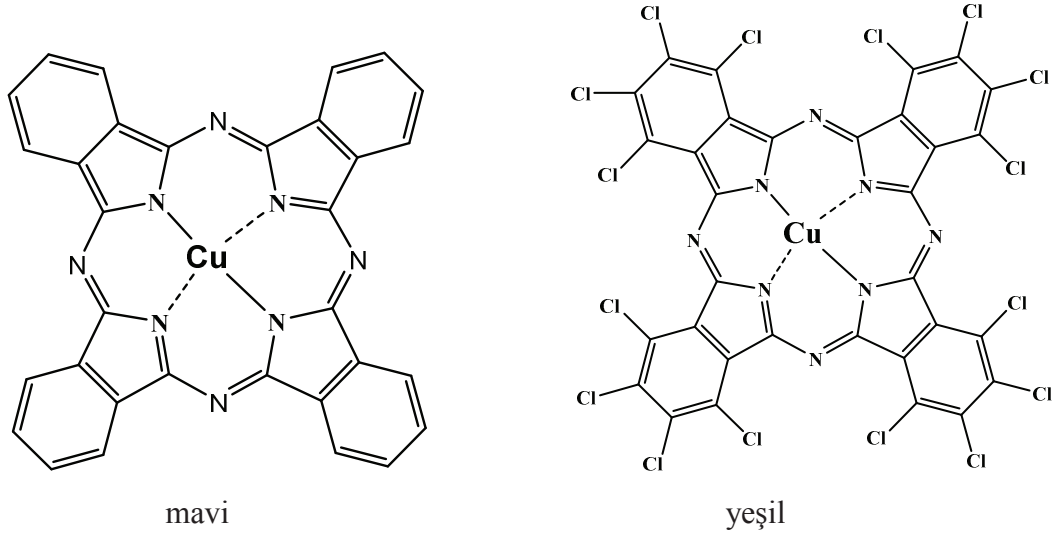
Şekil 2.6. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı [23].

Pc'lerin kristal yapıları üretim şekillerine göre değişkenlik gösterir. En önemli kristal formdaki yapıları ise α -formu ile termodinamik açıdan daha kararlı özellik gösteren β -formudur. β -forma sahip metal atomu oktahedral yapıya sahiptir ve bunların iki tanesi komşu molekülde bulunan azot (N) ile. α -formu ise daha bitişik bir yapıda üst üste gelecek şekilde Pc moleküllerini içermektedir.



Şekil 2.7. α -MPc ve β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi [23].

Pc'lere bağlanan süstitüen yapılar veya metaller Pc'lerin rengini belirten önemli etkenlerdendir. Bakır ftalosiyanın mavi renkteyken klorlanmış bakır ftalosiyanın yeşil renkte sentezlenmiştir [23].



Şekil 2.8. Bakır ftalosiyanın pigmentleri ftalosiyanın sahip olduğu bir diğer önemli özellik ise lüminesans özelliğidir [23].

2.4.3. Spektral özellikleri

2.4.3.1. Ftalosiyanın ¹H-NMR spektrumları

Ftalosiyanın ¹H-NMR spektrumlarında geniş diamagnetik halka kayması gözlenir, bunun sebebi makrosiklik özelliğe sahip olmalarındandır. Ftalosiyanın aromatik proton sinyalleri kendini düşük alanda gösterir. Aksiyele bağlı ligantlarda protonlar yüksek alana doğru kayma gösterir. Bu kaymalar makrosiklik protonların pozisyonlarına ve uzaklığına bağlıdır [24].

MPC'lerin ¹H-NMR spektrumunda ilk dikkat çeken özellik düzlemsel yapıya sahip olan 18 elektron sisteminin etkisiyle ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha yüksek olana kaymasıdır [25]. Pc'lerin ¹H-NMR spektrumunda piklerin genişlemesi konsantrasyondan ve agregasyondan kaynaklanır [26].

2.4.3.2. Ftalosiyeninlerin IR spektrumları

Pc'lerin IR ile FT-IR spektrumlarında meydana gelen band sayısındaki artış ve makrosiklik sistemin oldukça büyük olması, bütün bandların karakterize edilmesini güçleştirmektedir [27].

H₂Pc'lerin IR spektrumları ile arasındaki fark, ftalosiyeninlerin (Pc) iç kısmında bulunan 3280 cm⁻¹'de meydana gelen NH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Değişik Pc'lerin IR spektrumları arasındaki fark, benzer Pc'lerin α ve β formları arasındaki farktan azdır. Sülfonil süstitüentlerin yönelmesiyle Pc'ler, o-süstitüe olan ve süstitüe olmayanlara göre IR'de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına geçtiği görülmektedir [28].

2.4.3.3. Ftalosiyeninlerin kütle (MALDI-TOF) spektroskopisi

Analitik tayini yapılacak maddenin gaz iyonlarına dönüştürülmesi kütle spektrumunun temelini oluşturmaktadır. MALDI, çok az iyonlaşma tekniği olan analitin 200,000'e kadar molekül ağırlığı olan sentetik veya biyoorganik moleküllerin kütlelerinin ölçülmesinde kullanılmaktadır [29].

Pc gibi makrohalkalı yapı özelliği gösteren porfirin türevleri için yaygın olarak kütle spektroskopisi ile analiz kullanılmaktadır. Makrohalkalı bileşiklerin metal komplekslerinde ise kütle spektroskopisi analizlerinde metal iyonunun stabilizasyonu ciddi bir sorun oluşturmaktadır. Bunun sebebi, analiz sırasında metallerin stabilizasyonu birden değişerek, sabit moleküler iyon piklerinin alınabilmesine engel olmasıdır. Bu sebeplerden dolayı kütle spektroskopisinde yapılacak çalışmalarda metalin stabilizasyonunu korumak önemlidir. MPc'lerin kütle spektrumları, M⁺ ve M⁺² moleküler iyonlarını başlıca göstermektedir. Metalin makrohalkalı yapısından ayrılmadığı gözlenen Zn(II), Fe(III), Pt(II), Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metalleriyle sentezlenmiş ftalosiyeninler iken, Mg(II) ve Mn(II)'da metalin ayrılmasının yanında stabilizasyonunda değiştiği gözlemlenmiştir [30].

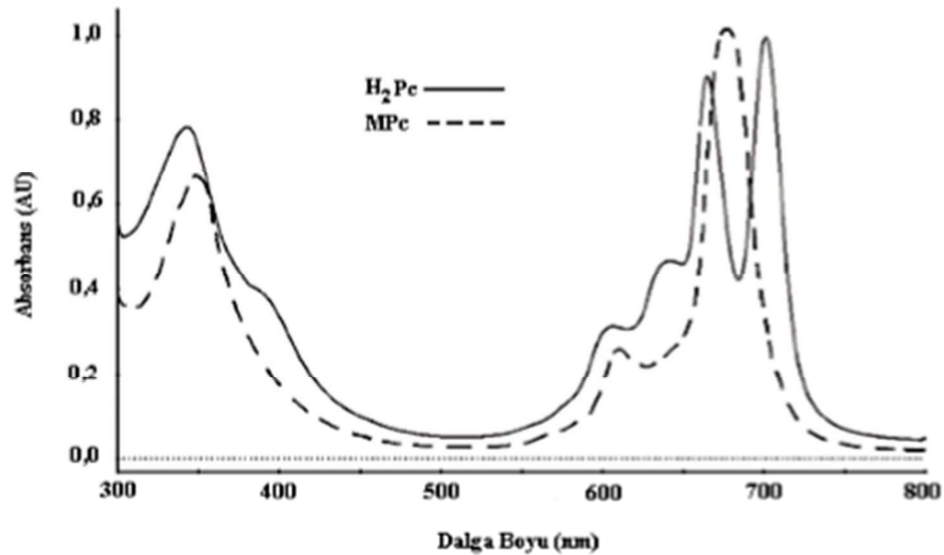
2.4.3.4. Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektroskopileri

Ftalosiyeninler π -elektronunca zengin olduklarından UV-Vis bölgesinde karakteristik absorpsiyon bandları verirler. Bu bandlar π - π^* geçişlerine denk gelmektedir. Oluşan bandların sıralaması şu şekildedir;

Q bandları; 800-500 nm

B (SORET) bandları; 420-320 nm

Q ve B bandları (π - π^* geçişleri) metal iyonlarına, çevre şartlarına, süstitüentlere, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonlarına bağlıdır.

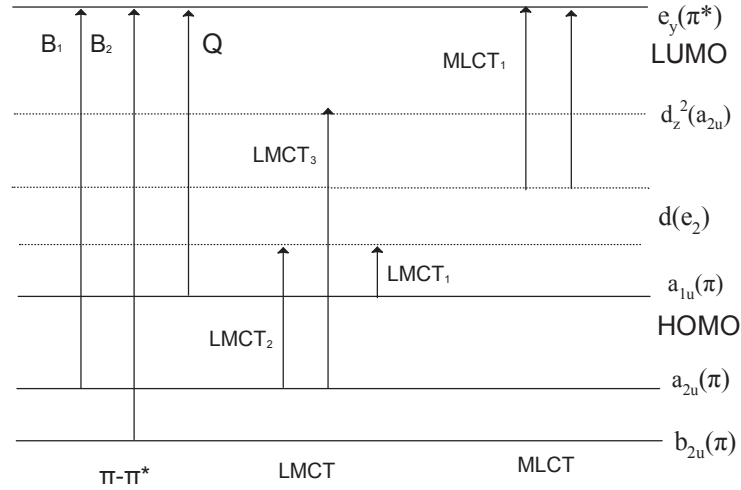


Şekil 2.9. Metalli ve Metalsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları [31].

Ftalosiyeninlerin metalli mi metalsiz mi olduklarının bilgisini bize π - π^* geçişlerindeki Q bandları verir [31].

Q bandları 650-720 nm arasında UV-Vis spektroskopisinde şiddetli band verirken 300-400 nm'de daha düşük B bandı pikleri verirler. Şiddeti Q bandı HOMO (temel hal) ve LUMO (uyarılmış hal) enerji seviyelerindeki π - π^* geçişlerinden kaynaklanırlar. B bandlarıysa a_{2u} veya b_{2u} orbitaliyle e_y orbitali arasındaki

geçişlerden kaynaklanır (Şekil 2.10). Metal-Ligant (MLCT) spektrumunda görülen diğer piklerdir, Ligant-Metal (LCMT) ise yük transfer geçişlerinde veya dimeriks komplekslerin π sistemleri arasındaki bağlantıdan kaynaklanabilir [32].



Şekil 2.10. Metalli ftalosiyenin enerji diyagramı [32].

2.4.3.5. Ftalosiyenin agregasyon özellikleri

Pc'ler fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı kanserin fotodinamik terapisi (PDT) için kullanılma özelliğine sahiptir. Pc'lerin agregasyon özelliğinin sebebi ftalosiyenin halkalarının aynı düzlem boyunca üst üste yığılmasıyla alakalıdır. Agregasyon sonucu Pc'lerin çok çeşitli solventlerine karşı çözümlerinin engellendiği gibi fotokimyasal özelliklerini de olumsuz etkiler. Agregasyon sonucu ışık absorpsiyonunun azaldığı gözlemi örnek olarak verilebilir. Pc agregasyonu, Pc'lerin floresans veriminde azalmaya sebep olması, triplet yaşam süresini azaltması ve fotosensitizer olarak kullanımını düşürmesi de bir diğer dezavantajdır. Bu sebeplerden ötürü, hidrofilik ve agregat olmamış Pc'lerin sentezi birçok alanda özellikle fotodinamik terapiye kullanılabilirliği açısından oldukça önemlidir. Pc'lerin elektrokimyasal özellikleri, ftalosiyenin yaygın kullanıldığı alanlar ile yakından ilişkilidir. Ftalosiyenin türevlerinin agregasyon, spektroskopik ve elektrokimyasal özellikleri merkez atomun değiştirilmesiyle, π konjuge sistemi veya makrohalka daki süstitüentlerin pozisyonlarının olabilecek değişiklikleriyle ayarlanabilirler [33].

2.4.4. Ftalosiyanınların elektrokimyasal özellikleri

Pc bileşiklerinin, fotovoltanik hücreler, Elektrofotografi, yüksek enerjili bataryalar, yarı iletken metallere, fotodinamik terapi, kimyasal ve gaz sensörler. Yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarında katalizör ve fotokatalizör vb. teknolojik alanda birçok yaygın kullanım alanları vardır. Bu yüzden redoks özellikleri bahsedilen bu alanlar açısından oldukça önem arz etmektedir. Merkez metal iyonu, bağlanılan ligand ve çözücü gibi ara basamakların çeşitliliği sayesinde bu makrosiklik halkaların kendilerine has redoks davranışları sergileyebilecek şekilde düzenlenebilmektedir.

Elektrokimyasal sistemlerde metali veya halka temelli olabilen ftalosiyanınlar, yükseltgenme ve indirgenme tepkime özellikleri gösterir. Temel haldeki redoks aktif metal merkezi içermeyen ftalosiyanınlar için genellikle HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkı hemen hemen 1,5 V büyüklüğündedir. Bu fark 1. yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin farkıdır [34].

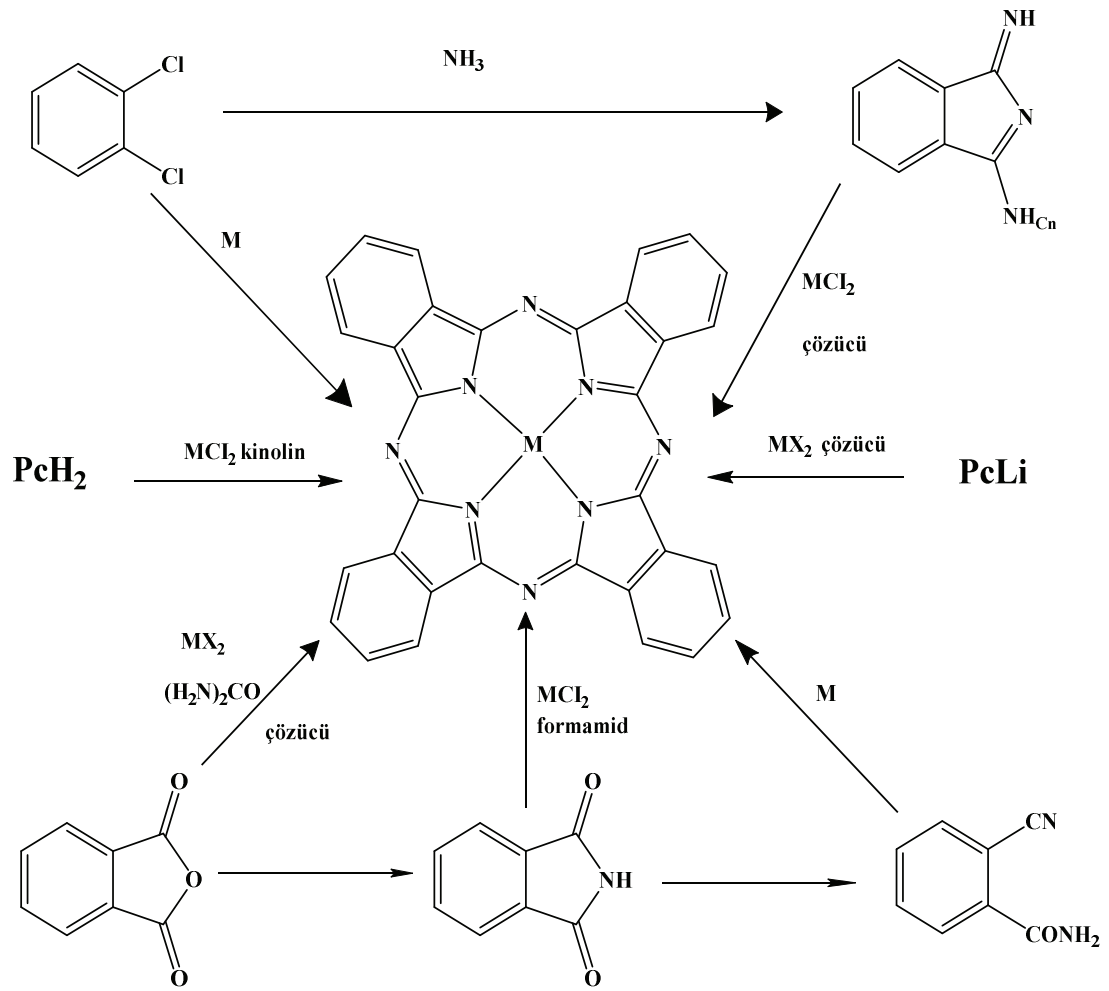
2.5. Ftalosiyanınların Sentez Yöntemleri

Pc'ler periyodik cetveldeki neredeyse tüm metal iyonlarını koordinasyon boşluklarına bağlayarak kompleks bir yapı oluştururlar. Bu özellikleriyle, ftalik anhidrit, ftalik asit, siyonobenzamid, ftalonitril, ftalimid, 1,2-dibromobenzen veya isoindolindiimin türevlerinden biri, genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde bir metal tuzu varlığında kullanılan metal tuzunun Pc türevini oluştururlar.

Reaksiyona girmemiş başlangıç maddesini ve oluşan yan ürünleri ortamdan uzaklaştırmak ftalosiyanın sentezindeki önemli bir husustur. Ftalosiyanın elektronik davranışını, sentez içindeki istemeyerek de olsa metal-iyon safsızlıkları olması etkiler. Çeşitli Pc hazırlama sentez yöntemleri aşağıda belirtilmiştir [35].

2.5.1. Metalli ftalosiyenin (MPc) sentezi

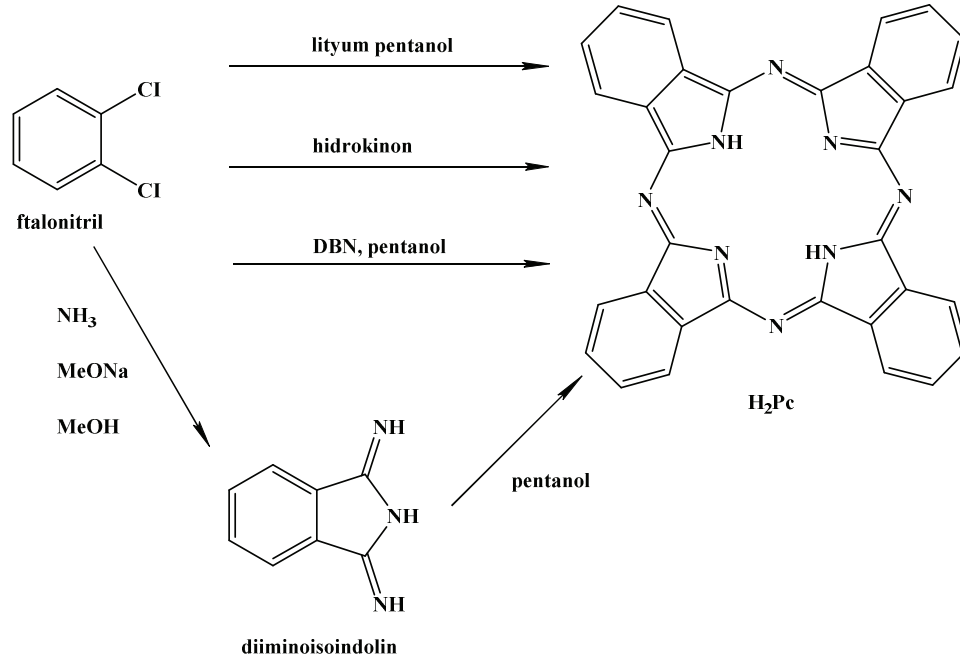
MPc'nin, diiminoisindolinden veya ftalonitrilden siklotetramerizasyon için template etki yapan metal atomu varlığında sentezlenebilir. Ayrıca metalli ftalosiyenler, metal tuzu ve üre varlığında ftalimid ya da ftalik anhidrit kullanılarak da elde edilebilir. Bununla beraber, metalsiz ftalosiyenin veya Li_2Pc 'nin kinolin ya da klornaftalen ve benzeri yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerde, metal tuzu ile reaksiyonundan metalli ftalosiyenin oluşabilir [36].



Şekil 2.11. Metalli ftalosiyenlerin (MPc) genel sentez yöntemleri [35].

2.5.2. Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) sentezi

Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile çok sayıda H_2Pc elde edilebilir. 1.basamak olarak diiminoisindolin sentezlenip diisoiminoindolin uygun şartlarda metalsiz ftalosiyanin yapısına dönüştürülür. Ftalonitril için indirgeyici madde olan hidrokinonun (4:1) içinde siklotetramerizasyonu ile H_2Pc hazırlanması sağlanır. Ayrıca geri soğutucuda pentanol içinde çözündürülmüş ftalonitril, Li (lityum) çözeltisiyle reaksiyona sokularak, Li_2Pc elde edilir daha sonra seyreltik sulu asit çözeltisiyle Li_2Pc 'nin demetalizasyonu sağlanarak da H_2Pc elde edilebilir. Alkali ve toprak alkalı metaller H_2Pc elde etmek için kullanılırlar. Asitlere karşı dayanıksız olan alkali ve toprak alkalı Pc'ler, asitle muamele edince, metal atomu kopar ve asit protonuyla yer değiştirirler [37].

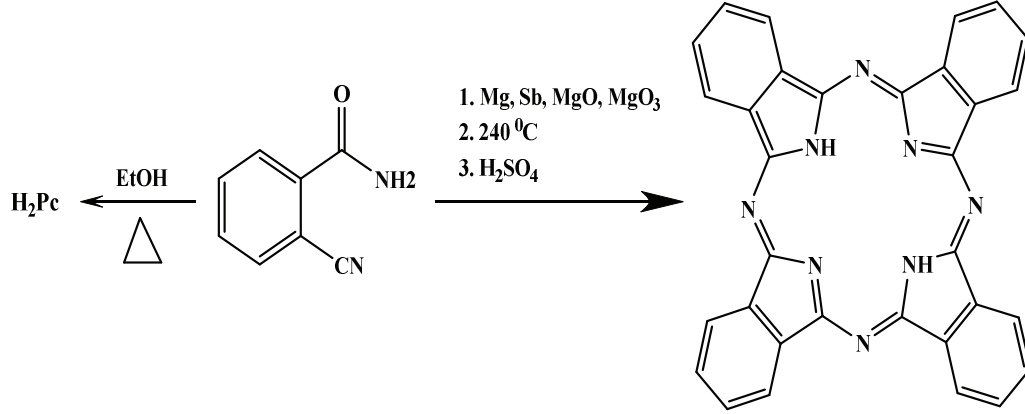


Şekil 2.12. Metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi [37].

2.5.3. o-siyano benzamid kullanılması ile Pc sentezi

o-siyano benzamidin etanolün kaynama noktasında yoğunlaştırılmasıyla ilk ftalosiyanin düşük verimde elde edilmiştir. Mavi renkte bir bileşiktir. Linstead bu sonuca varmış ve Mg metali, Sb metali ya da MgO , $MgCO_3$ gibi Mg tuzlarıyla 240

$^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde ısıtıldığında verimin %40'a kadar çıkabileceğini belirlemiştir dahası MPC'nin soğuk derişik H_2SO_4 'te metallsiz yapıya geçirilebildiğini gözlemlemiştir [38].

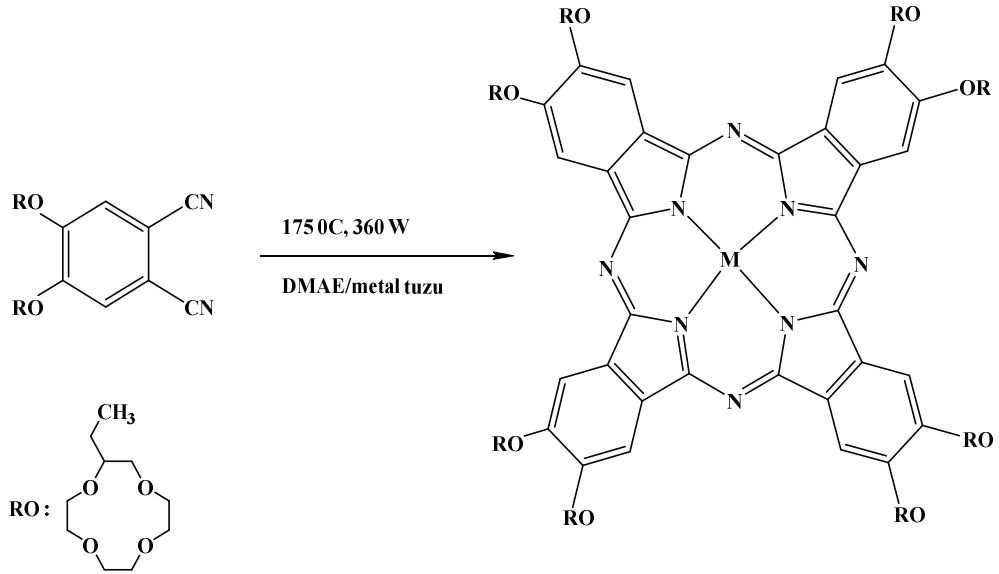


Şekil 2.13. o-siyano benzamid kullanılarak ftalosiyanın sentezi [38].

2.5.4. Ftalosiyanın mikrodalga yöntemiyle sentezlenmesi

Eski sentez yöntemlerinin yanı sıra son zamanlarda ftalosiyanın için yeni sentez yöntemleri geliştirilmektedir. Yeni yöntemler geliştirilmenin amacı daha pratik, verimi yüksek ve daha ekonomik reaksiyonlar bulmaktır.

Mikrodalga enerjisi (MW) kullanılarak yapılan çalışmalar, geliştirilen yeni yöntemlerin başında gelmektedir. 1980'li yıllardan beri mikrodalga enerjisi (MW) kimyasal reaksiyonlarda kullanılmıştır. MW enerjisi ile hem daha kısa süreli hem de daha verimli reaksiyon sonuçları elde edilmiştir. En güzel avantajı ise MW reaksiyonlarının çözücüsüz ortamda yapıyor olmasıdır. Bu sayede ürünler daha temiz olacağı için saflaştırma işlemi de daha kolay yapılabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı temiz kimya (Green Chemistry) adı verilen sınıfa giren reaksiyonlardır [39].



Şekil 2.14. Mikrodalga ışıma ile ftalosiyanın sentezi [39].

2.6. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmayan Pc ve bunların metal türevleri, derişik H₂SO₄'te çözüp daha sonra buzlu suyun içinde çöktürme metodu veya süblimasyon metodu ile saflaştırılabilmektedir. Organik bileşiklerin saflaştırılmasında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Yüksek sıcaklığa ve aynı zamanda kuvvetli asitlere dayanıklı olan bileşik türlerinde uygulanabilen bir metottur.

Süblimasyon metodu, süstitüe grupların olası dipol etkileşimlerden dolayı ftalosiyaninler için uygun bir metot değildir. Ayrıca ftalosiyaninlerin çözünlüklerinin çok az olmasından dolayı kromatografik metotların kullanılması ve kristallendirme işlemini imkansız yapmaktadır [40].

Bu yüzden saflaştırmak için;

- Süblimasyon metodu uygulanır.
- Derişik sülfirik asit ile çözüldürme yapıldıktan sonra buz üzerinden çöktürme işlemi uygulanır.
- Bazıları biraz çözünebilir böyle ftalosiyaninler için ekstraksiyon ve yeniden kristallendirilme yapılabilir.

Sübstitüe ftalosiyaninler için ise;

- a) Amino sübstitüe Pc'ler için derişik HCl asit içinde çözüdürme ve sonrasında buzlu suda çöktürme
- b) Çözücü buharlaştırma, Alümina üstünde kolon kromatografisi veya tekrar kristallendirme
- c) Jel geçirgenlik kromatografisi
- d) Çözünen sübstitüe Pc'lerin ekstraksiyonu ve çözücünün buharlaştırılması veya ekstakte edilmiş sübstitüe Pc'ni tekrar kristallendirme yoluyla saflaştırılabilirler [41].

2.7. Ftalosiyaninlerin Başlıca Kullanım Alanları

2.7.1. Pigment ve boyarmadde

CuPc'lerin (Bakır Ftalosiyanin) boya ve pigment konusunda önemi büyüktür. Pc'lerin ilk bulunduğu zamanlarda bu boyar madde ve pigment özelliğinin çok üstün olduğunun farkındalardır. 1935'de ilk kez Manastır Mavisi (Monastrol Blue) ticari adıyla CuPc üreilmeye başlanmıştır. H_2SO_4 'ten çöktürme ile α -tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentlerinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş Pc'ler kullanılarak daha büyük ve mat olan β -tipi taneciklere dönüşmesi önlenmiştir. Pc'ler pigment yapısında olduğu gibi boyarmaddelerin birçok çeşidinde de kullanılırlar. Bunlara örnek olarak reaktif, direkt, sülfür veya fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan suda çözünen boyalar verilebilir [42].

2.7.2. Katalizör

Redoks aktif merkez atomuna sahip ftalosiyaninler (Pc) kimi önemli reaksiyon çeşitlerinde katalizör olarak kullanılabilirler. Oksijenin indirgenmesi, düşük maliyete sahip yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacı ile çok fazla çalışması yapılan katalitik sistem reaksiyonudur. Lever ve ekibi MPC'ler ile kaplanmış pirolitik grafitini maliyeti yüksek platin metal atomlarının yerine kullanabilmek için araştırmalarını yapmışlardır [43].

2.7.3. Optik veri depolama

Kompakt disklerin 1982'den bu yana kullanımından depolama amacı ile zamanla gelişmesi, teknolojiye çok önemli bir yere sahiptir. Dijital veri olarak depolanan bilgiler lazer ile okunabilen bir sisteme sahiptir. Fotodiod ile yansıyan ışının değişimi ölçülerek alınan bilgiler için materyal yüzeyinin onu koruyan bir boyarmadde ile kaplanması gereklidir.

Bu nedenle bu tarz uygulamalar ısıya dayanıklı ve çözünebilir Pc türevlerini kullanmışlardır. İnce film şeklinde yüzeye uygulanan Pc'lerin lazerle süblimleştirilerek çizilmesiyle okuma ve yazma işlemleri sağlanır [44].

2.7.4. Sıvı kristal

Avusturalya'lı botanikçi Friedrich Reinitzer 1888'de kolesteril benzoat maddesinin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu üzerinde yaptığı çalışmalar sonucu fark etmiştir. Katı haldeki maddenin sıcaklığın artmasıyla opak renkli bir sıvıya daha sonrada berraklaştığını teyit etmiştir. Sıvı kristal adını opak renkli faza vermiştir.

Reinitzer'in bu keşfinden yıllar sonra sıvı kristalin elektriksel bir yük altında, içerisinden geçirilen ışının özelliklerinde değişiklikler olduğunu bilim insanları keşfetmişlerdir. Uzun ve ince moleküllere sahip olan sıvı kristaller, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında, otomotiv sektöründe, bilgisayar ekranlarının yüzeyinde, havacılık sanayisinde ve daha birçok sektörde kullanılmaktadır.

Tek boyutlu bir iletken özelliği taşıyan sıvı kristal ftalosiyanimler bu özellikleri ile oldukça ilgi toplarlar. Periferik pozisyonlarına Pc'lerin alki, alkoksi ve benzeri gruplar bağlayarak, ftalosiyanimlere termotropik sıvı kristal özelliği kazandırılabilir [45].

2.7.5. Elektrofotografi

Elektrofotografi, kopyalama ve yazma için günümüzün vazgeçilmez bir özelliğidir. Elektrofotografi baskı işlerinde önceden, foto iletken olarak amorf selenyum metali kullanılmaktaydı. Zehirli özellik taşımasından ve üretimi zor olduğundan onun yerine organik foto iletken maddeler üretilmiştir. Bundan 10 yıl sonrada oxo titanyum (titanil) Pc'ler sektörde çok önemli yer aldılar.

Oxo titanyum Pc'nin 2 kristal yapısının varlığı biliniyor olmasına rağmen X-ray spektrumunda çeşitlilik gösteren birçok kristal formunun olduğu keşfedilmiştir. Konica tarafından geliştirilmiş Y-formu birçok oxo titanyum Pc arasında en duyarlısı olarak belirtilmiştir. Ticari isimleri OPTRON olan galyum Pc ve alüminyum μ -oxo dimer gibi yeni iletken Pc'leri Orient Chemicals bir süre önce pazara sunmuştur [46].

2.7.6. Fotodinamik terapi

Tümörün tedavisi ve kontrolünde fotodinamik tedavi çok yeni olmasına rağmen umutlandırıcı bir yöntemdir. Periferal süstitüye Pc'nin kompleksleri bu yöntemde foto uyarıcı olarak kullanılır. Tümörlü dokunun üzerine foto uyarıcı maddenin yerleştirilmesi ve O (oksijen) bulunan ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilerek meydana gelen singlent oksijen, tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde aynı yöne iki e^- (elektron) taşıyan oksijen sipinleri, uyarılmış halde meydana gelen singlent oksijen farklı açılarda iki e^- bulundurur ve temel haldekine göre daha kısa ömürlü ve yüksek enerjili olur. Görünür dalga boyu aralığında ışınları absorblayan porfirin ve Pc'lere bazı sınırlamalar getirilmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın uzun bir süre kendini güneş ışınlarından uzak tutması gerekmektedir. İzotiyosiyanat gruplar bulunduran foto uyarıcı maddeler, hastaya verilen fotohissedici maddenin hasta vücudunda yayılmasını önlemek için yeni yeni sentezlenmiştir. Bu yeni tür maddeler, amin gruplarına kanser hücrelerine uygun şekilde seçilen antikor ile bağlanmakta böylece foto uyarıcı antikorla belirlenmektedir. Foto uyarıcı bağlı antikor hasta vücuduna verildiğinde tüm vücuda veya bölgeye yayılmada direkt tümör hücrelerine toplanmaktadır. Toplanılan bölgeye uygun dalga boyunda lazer ışını ile oluşan

singlet oksijen kanserli hücreleri ortadan kaldırır. Böylelikle, hasta kişi güneş ışığına da maruz kalsa hücrelerde hasarlanma meydana gelmez [47].

2.7.7. Kimyasal sensör yapımı

Sensör uygulamalarında Pc'lerin optik, redoks ve elektriksel özelliklerinin belli çevre koşullarında değiştirilebilmesi sebebiyle oldukça ilgi çekmektedir. Elektrokimyasal sensörlerin organik filmlerle elektrot yüzeylerinin kimyasal modifikasyonu sensör çalışmalarının ilerlemesini sağlamıştır. Çeşitli dimorfik formların kristal modifikasyonu üzerine, organik yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri konulmuştur. Pc'lerin metal kompleksleri çoklu veya tekli tabaka halinde sensör cihazlarına kullanıldıkları zaman azotoksit (NO_x) benzeri gaz veya organik çözücülerin buharlarını algırlarlar [48].

2.7.8. Non-Linear optik

Işığın non-linear ortamdaki davranışlarını araştırıp inceleyen bölüm optik dalında 'non-linear' olarak isimlendirilmiştir. Lazer mekanizmasının gelişmesiyle artan şiddetli ışık kaynaklarının insan gözüne zarar vermesi sebebiyle optik sensörler ile ilgili araştırmalar artmıştır. Organik ve organometalik bileşikler lazer ışınının şiddetini azaltması için kullanılmıştır. Bunun sebebi bu bileşiklerin geniş bir aralıkta non-linear özelliğe sahip olmalarıdır. Sentezlenmeleri basittir, kendilerine özgü cevaplamaları hızlıdır ve oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap verirler. Pc'ler çok daha kullanışlı non-linear optik özelliğe bazı yapısal değişikliklerle getirilebilirler. Son yıllarda ftalosiyanimler, ikinci harmonik jenerasyon (SGH), üçüncü hamonik jenerasyon (THG) ve optiksel azaltıcı cihazlar da kullanım için incelenmişlerdir. Bunlardan düşük simetriye sahip ftalosiyanimler daha çok telekomünikasyon sistemlerinde, data üretiminde ve yüksek hızlı elektro-optik düğmelerde kullanılmaktadır. [49].

2.8. Voltametri

Bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu durumlar altında akımın, uygulanan potansiyel sonrası ölçümün bir fonksiyona dönüştürülmesinden yararlanarak, analit hakkında bilgi alınan elektroanalitik metotlara voltametri denir.

Voltametri, akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyon olmadığı şartlarda yapılan ölçümlerden farklı olarak elektrokimyasal hücrede oluşan akımın, tam konsantrasyon polarizasyon şartlarında ölçülmesine dayanır. Ayrıca voltametri; farklı ortamlarda oluşan indirgenme ve yükseltgenmenin incelenmesi, moleküler oksijen tayini, adsorpsiyon yüzeydeki etkinin araştırılması, farmasötik bakımdan türlerin analizi ve elektrot yüzeyinde meydana gelen elektron aktarım mekanizmasının araştırılması gibi çeşitli alanlarda kullanılır.

Mikroelektrotlar yani yüzey alanı birkaç mm^2 'den daha küçük olan çalışma elektrotları voltametricide kullanılır. Yüzey alanı birkaç mikrometrekare ya da daha küçük ultramikroelektrotlar da kullanılmaktadır [50].

2.8.1. Voltametricide Kullanılan Elektrotlar

Voltametric ölçümlerde genel olan katot ve anot elektrotlara ek olarak referans bir elektrotun da ilavesiyle üç elektrot bulundurulmuş sistemlerde gerçekleştirilir. Uygulamada yer alan elektrotlar; indikatör (veya çalışma), karşılaştırma (veya referans), ve karşıt elektrotlar olarak isimlendirilir.

2.8.1.1. İndikatör elektrot (Çalışma elektrodu)

İndikatör elektrotu sistem içerisinde gerilim uygulamasıyla yüzeydeki indirgenme ya da yükseltgenme basamaklarının gerçekleştiği elektrottur. Voltametricide genel olarak farklı şekil ve büyüklükte iletkenlik sağlayan yüzeyler kullanılır. Bu elektrotlar altın (Au), platin (Pt) ya da gümüş (Ag) ve benzeri metallerin ya da grafit, camsi karbon

veya bor katkılı elmas ve benzeri karbon malzemelerin bir polimerin içine küçük diskler halinde gömülmesi ile elde edilir.

2.8.1.2. Karşılaştırma elektrodu (Referans elektrot)

Karşılaştırma elektrodu, çözelti içerisindeki bileşimden bağımsız olarak sabit bir elektrot potansiyeline sahiptir. İyi bir referans elektrot diyebilmek için, elektrotun sıcaklık değişimiyle etkilenmemesi, tersinir olması, zaman bağımlı olmadan sabit bir potansiyel vermeli ve az miktarda akım aldığı anda kısa süre içerisinde eski haline dönmesi gerekir. Yaygın olarak en çok gümüş/gümüş klorür ($Ag/AgCl_2$) ve doygun kalomer elektrot kullanılır.

2.8.1.3. Karşıt elektrot

Karşıt elektrot yaygın olarak geniş yüzeyli platin bir plaka ya da helezon şeklinde platin tel, karşıt elektrot olarak kullanılır. Çalışma elektrotunun yüzeyinden farklı olarak karşıt elektrotun yüzeyi minimum on kat daha büyük olmalıdır. Bunun sebebi uygulanan deneylerde indikatör elektrotta meydana gelen yarı reaksiyonlarla ilgilenilecek olmasıdır. Yarı reaksiyonun yavaş gerçekleşmesi gerekir. Ayrıca elektrotun iletkenliği de iyi olmalıdır aksi bir durumda ara yüzeylerden daha az miktarda akım geçişi olur [51].

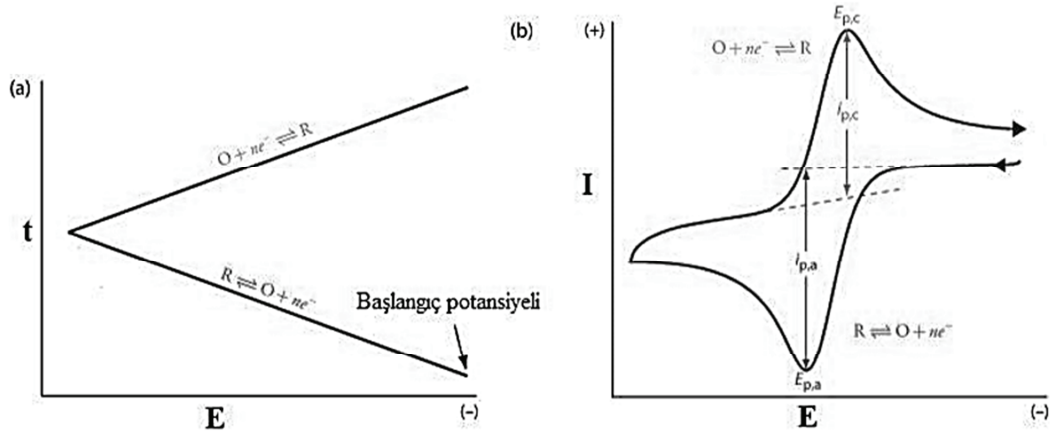
2.8.2. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri aynı zamanda Hızlı Lineer Sweep voltametri olarakta adlandırılır. Redoks reaksiyonlarının mekanizmasının incelenmesinde hem ideal hem de çok yönlü bir tekniktir [52].

En yaygın olarak, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının incelenmesi, reaksiyon ara ürünlerinin gözlenmesi ve elektrotlarda meydana gelen ürünlerin oluşum sonrasında reaksiyonlarını yakalamada kullanılır. Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyel bir yönde devam ederken ters yöne gidip gelmesi sonucu

akımın taranması ile ölçülür. Dönüşümlü voltametrde tek bir atom döngüsü, bir yarım döngü ya da birçok döngü kullanılabilir.

CV tekniğinde, tarama hızının değiştirilmesiyle pik yüksekliklerinin tarama hızıyla değişiminden, difüzyon, adsorpsiyon ve elektronların aktarım sayılarına eşlik eden kimyasal reaksiyonun olup olmadığına ve aynı zamanda büyüklüğü ölçülebilir. Ayrıca ileri-geri tarama pikleriyle reaksiyonun mekanizması hakkında bilgi alınıp, kinetik verilerde belirlenebilir [53]. Bu teknik ile sistemin, hangi potansiyellerde ve kaç adımda redoks tepkimeleri verdiği, elektrokimyasal tersinebilirliği ve tepkime sonucu oluşan ürünlerin kararlılığı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir [54].

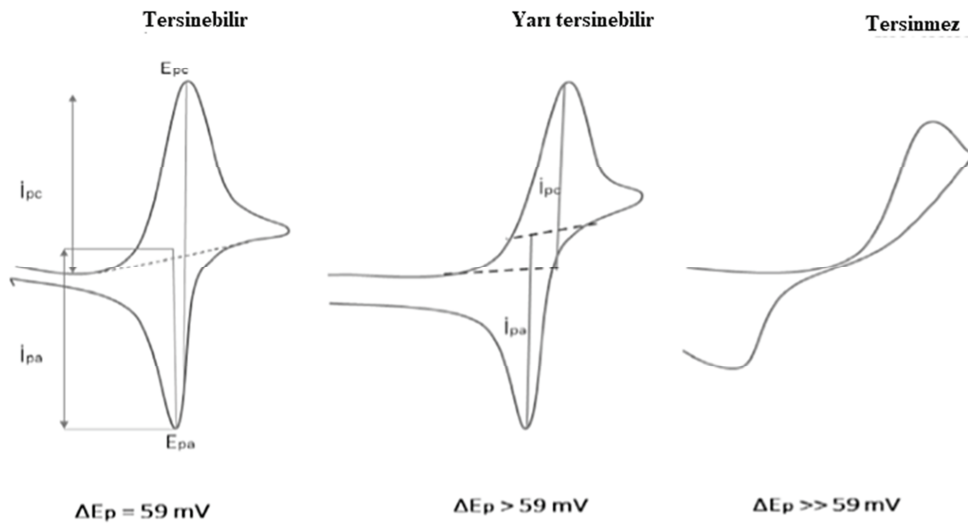


Şekil 2.15. a) Uygulanan potansiyelin zamanla değişimi b) Akım-potansiyel eğrisi (dönüşümlü voltametri) [55].

Şekil 2.15.'de dönüşümlü voltametrde (CV) uygulanan potansiyelin zamanla değişimi ve akım/potansiyel eğrisi (dönüşümlü voltametri) gösterilmiştir. Katodik pik ($E_{p,c}$), anodik pik potansiyeli ($E_{p,a}$), katodik pik akımı ($I_{p,c}$) ve anodik pik akımı ($I_{p,a}$) dönüşümlü voltametrde önemli parametrelerdir. Tersinebilir bir elektrokimyasal reaksiyonda, anodik potansiyel taraması sırasında oluşan yükseltgenmeye ait pik oluşur. Tersine çevrilen taramada ise yükseltgenen ürün elektrotta tekrar indirgenir ve bu yönde yeni bir pik oluşur. Katodik potansiyelin taramasının gözlenen tersinebilir bir indirgenme reaksiyonu da bu şekilde oluşur.

Kimyasal ve tersinebilir reaksiyonların oluşmadığı elektrokimyasal tepkimelerde $E_{p,a}$ (anodik pik gerilimi) ve $E_{p,c}$ (katodik pik gerilimi) arasında $59/n$ mV'lik gerilim farkı

oluşur (n , aktarılan elektronun sayısıdır) ve \dot{I}_{pa} (anodik pik akımı) ile \dot{I}_{pc} (katodik pik akımı) şiddetleri eşit olmaktadır. $E_{1/2}$ değeri $0,028/n$ 'dir. Elektrot tepkimelerinin tersinebilirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirlerinden daha uzak potansiyeller ve daha yayvan gözlenir (Şekil 2.16). Tersinmez elektrot tepkimelerindeyse anodik ve katodik pikler birbirlerinden oldukça uzaklaşır ve bölümleri birbiriyle karşı karşıya gelmez yani simetrilerini tamamen kaybetmiştir veya geri pik gözlenmez [55].



Şekil 2.16. Dönüşümlü voltametri elde edilen tersinebilir, yarı tersinir ve tersinmez voltametriler [55].

2.8.3. Kare dalga voltametri (SWV)

Kare dalga voltametrisinin kullanımında son zamanlarda büyük bir artış meydana gelmiştir. Bunun sebebi teorinin çok iyi gelişmesi, ölçümü yapabilen cihazların yaygın kullanılması ve özellikle reaksiyonun meydana geldiği elektrot yüzeyinde hassas ölçümlerin alınabiliyor olmasıdır. Barker kapasitif akımı ayırmak için bir rampaya konulan düşük şiddetli simetrik özellikli kare dalgaları kullanarak, ardışık iki adet yarım dairenin uçlarında ölçülen akımın farkını kaydetmiştir. Bilgisayar kontrollü cihazların kullanılması ile yüksek şiddet ve yüksek kare dalga frekanslarda çalışmayı sağlayan SWV tekniği geliştirilmiştir [56].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Potasyum karbonat (K_2CO_3) Cas: 584-08-7, dimetil sülfoksit (DMSO) Cas: 67-68-5, potasyum permanganat ($KMnO_4$) Cas: 7722-64-7, diklorometan (CH_2Cl_2) Cas: 75-09-2, magnezyum sülfat ($MgSO_4$) Cas: 7487-88-9, sodyum askorbat ($C_6H_7O_6Na$) Cas: 134-03-2, dötero kloroform ($CDCl_3$) Cas: 865-49-6, bakır(II) sülfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) Cas: 7758-99-8, etilasetat ($C_4H_8O_2$) Cas: 107-92-6, hekzan (C_6H_{14}) Cas: 92112-69-1, 2-dimetilaminoetanol (DMAE) Cas: 108-01-0, N,N-dimetilformamid (DMF) Cas:68-12-2, dötero DMSO Cas: 67-68-5, tetrabutilammonium hekzafulorofosfat Cas: 3109-63-5, 4-Nitroftalonitril ($O_2NC_6H_3-1,2-(CN)_2$) Cas: 31643-49-9, propargil alkol Cas: 107-19-7, TLC Silicagel 60 F₂₅₄, azidometil fenil sülfid ($C_6H_5SCH_2N_3$) Cas: 77422-70-9, Cobalt(II) asetat tetrahidrat ($C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$) Cas: 6147-53-1, çinko asetat ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$) Cas: 557-34-6, Nikel diklorohidrat ($NiCl_2 \cdot 2H_2O$) Cas: 69098-15-3, saf su.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Deneysel çalışmalar sırasında Heidolph ve VWR ısıtıcı karıştırıcılar kullanılırken çözücü uzaklaştırma işlemleri BUCHI R-3 döner buharlaştırıcı kullanılarak gerçekleştirildi. Madde tartımları KERN hassas terazide tartıldı.

1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları, VARIAN Infinity Plus model 300 MHz'lik Nükleer Manyetik Rezonans spektrometresi (NMR) cihazı ile elde edildi. Kütle spektrumları Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS cihazında kaydedildi. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları FT-IR spektrometresi Perkin

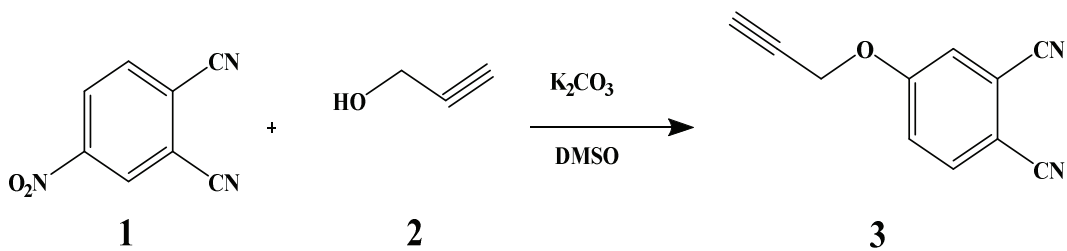
Elmer Spectrum Two cihazı ile ölçüldü, UV spektrumları ise Shimadzu UV-2600 ultraviyole Spektrofotometre cihazı ile elde edildi.

Dönüşümlü voltagram (CV)-(SWV) Parstat 2273 potantiyostat / galvanostat ile spektrumlar ölçüldü.

3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Yöntem A: 4-(prop-2-in-1-iloksi) ftalonitril sentezi

5,78 mmol 4-Nitroftalonitril üzerine 12 ml DMSO ve 0,0434 mmol K_2CO_3 ilave edildi ve yarım saat karıştırıldı. Reaksiyon 5,78 mmol propargil alkolün ilavesiyle 3 saat sürecekle oda sıcaklığında azot atmosferinde gerçekleştirildi. Bu sürenin sonunda 300 ml saf su ilave edilip hafif ısıtılarak ve karıştırılarak iyice çökmesi sağlandı. gooch kroze kullanılarak 10 defa saf su ile yıkanarak safsızlıklardan arındırıldı. Hafif kloroform ilavesiyle süzgeçten madde temizlenip behere alındı. Üzerine 100 ml kadar diklorometan ilave edilip çözündü ve $MgSO_4$ ile çözeltideki su uzaklaştırılıp kurutma sağlandı. İyice kurduğundan emin olunan **3** maddesinin kontrolü etilasetat:hegzan (1:3 oranında) solventleri ile silicagel kolonu ile temizlendikten sonra TLC ile kontrolü gerçekleştirdi.

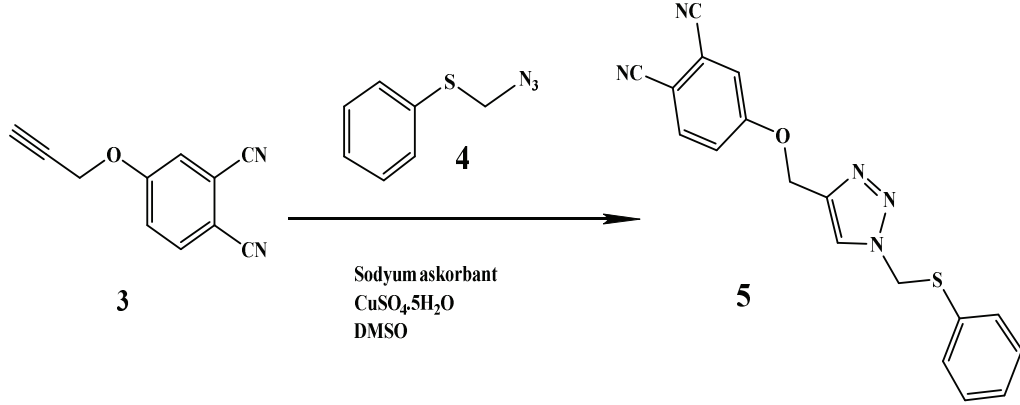


Şekil 3.1. 4-(prop-2-in-1-iloksi) ftalonitril sentez şeması

3.2.2. Yöntem B: 4-((1-((feniltiyometil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi) ftalonitril sentezi

4,7 mmol 4-(prop-2-in-1-iloksi) ftalonitril ile 4,7 mmol azidometil fenil sülfid maddesi reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 0,47 mmol g sodyum askorbat, 0,47

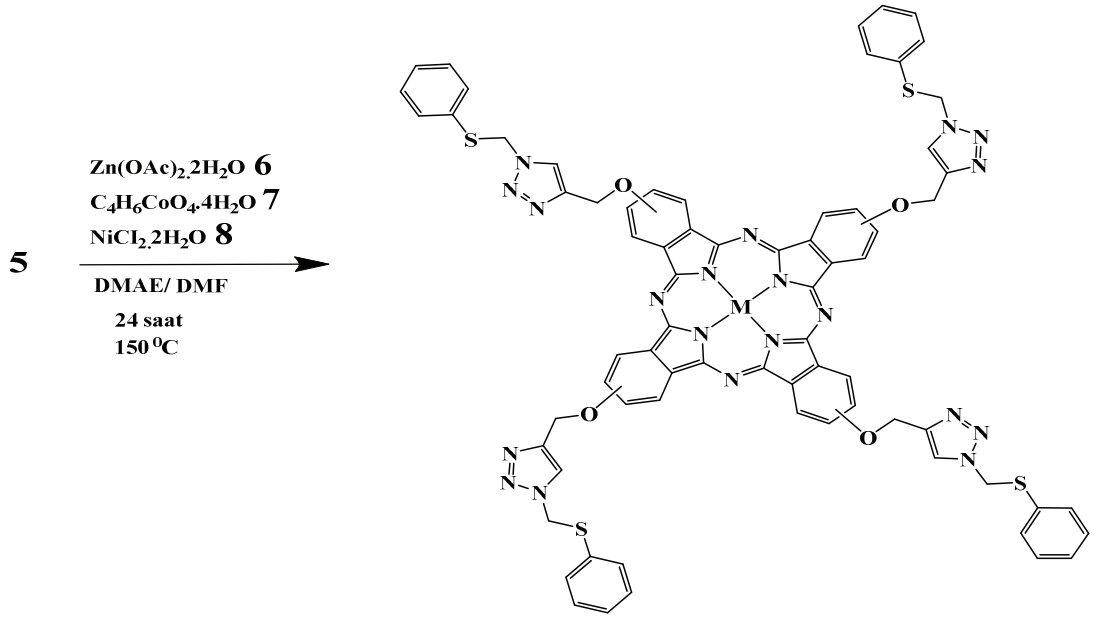
mmol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 18 ml DMSO ilave edilip 24 saat azot atmosferinde reaksiyon başlatıldı. Bu sürenin sonunda oluşan ürün 200 ml kadar saf su ilavesiyle oluşan beyaz çökelek vakumda süzüldü. Ürün kuruması için 50°C 'de etüve bırakılır. TLC ile kontrol edilen ürün kurumanın sonunda 2:1 oranında (etilasetat:hegzan) silicagel kolon kromatografisi uygulandı. Sonuç olarak **5** maddesi elde edildi.



Şekil 3.2. 4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi) ftalonitril sentez şeması

3.2.3. Yöntem C: 4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi) süstitüe ile ftalosiyanın sentezi

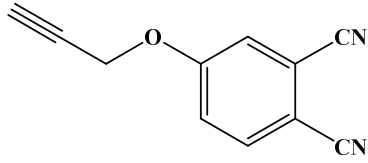
Zn-Pc için 0,87 mmol **5** maddesi ile 0,22 mmol $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Co-Pc için 0,58 mmol **5** maddesi ile 0,15 mmol $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ son olarıktan Ni-Pc sentezlemek için 0,58 mmol **5** maddesi ile 0,15 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reaksiyon balonuna alındı. Bu 3 ayrı ftalosiyanın sentezi içinde işlemlerin kalanı aynı devam ettirildi. Üzerlerine 5 ml DMAE ve 10 ml DMF solvent olarak ilave edildi. Yağ banyosunda geri soğutucu ile inert ortamda 24 saat sürecek reaksiyon 150°C 'de başlatıldı. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına getirilen ftalosiyanın çözeltileri 100 ml saf su ile gooch krozede süzüldü ve olabilecek safsızlıklardan uzaklaştırmak için etilasetat:hegzan (3:1) karışımında silicagel kolon kromatografisi ile temizlendi. TLC kontrolünden sonra etil asetatta çözünmediği fark edilen ftalosiyanınların oluşabilecek yan ürünlerden kurtarabilmek amacıyla gooch krozede bol etil asetat ile yıkanarak ürünler saflaştırıldı. Sonuç olarak **6**, **7** ve **8** maddeleri elde edildi.



Şekil 3.3. Zn-Pc, Co-Pc, Ni-Pc oluşum mekanizması

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. 4-(prop-2in-1-iloksi) ftalonitrilin Deneysel Sonuçları



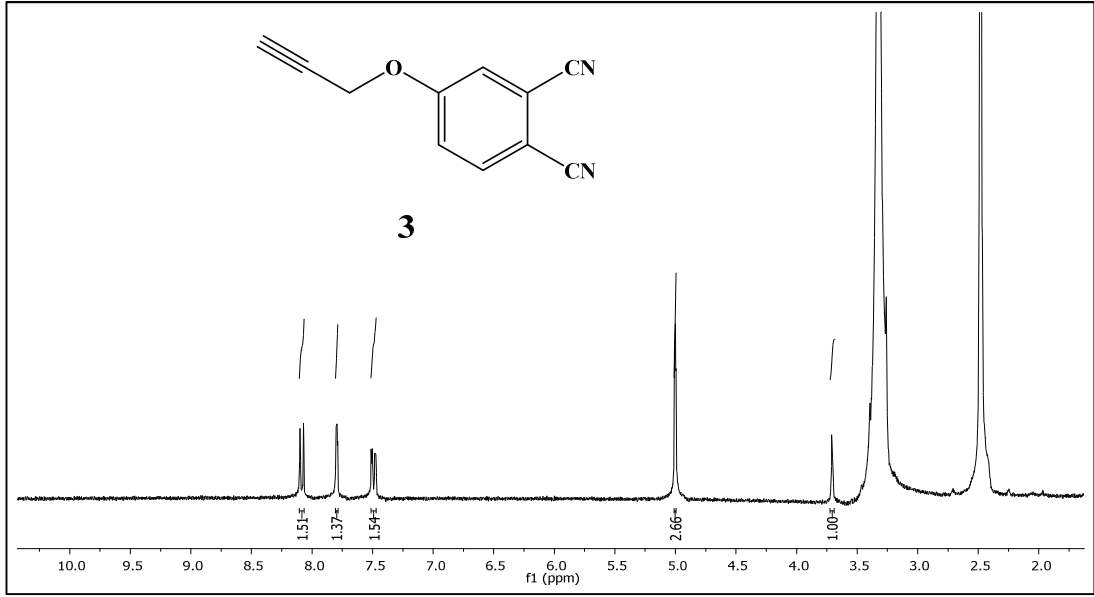
3

4-(prop-2in-1-iloksi) ftalonitril;

1 gram (3,78 mmol) 4-nitroftalonitril üzerine 6 g (0,0434 mmol) K_2CO_3 ve 0,35 ml (5,78 mmol) propargil alkolün ilavesiyle Yöntem A'ya göre sonuçlar Tablo 4.1.'de belirtildiği gibidir.

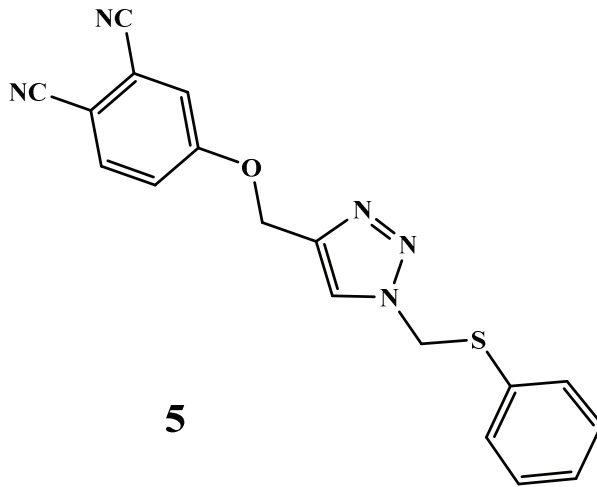
Tablo 4.1. 4-(prop-2in-1-iloksi) ftalonitrilin deneysel sonuçları

Molekül formülü	: $C_{11}H_6N_2O$
Molekül ağırlığı	: 182,18 g
Ürün miktarı	: 63 mg
Verim	: %81
1H NMR (300 MHz, DMSO)	: δ 8.09 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.49 (dd, $J = 8.8, 2.7$ Hz, 1H), 5.00 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 3.71 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H).
Elementel analiz sonuçları (Teorik)	: C:72,52; H:3,32; N:15,38
Elemental analiz sonuçları (Deneysel)	: C:72,02; H:3,42; N:15,48



Şekil 4.1. 4-ftalonitril bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu

4.2. 4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi) ftalonitrilin deneysel sonuçları

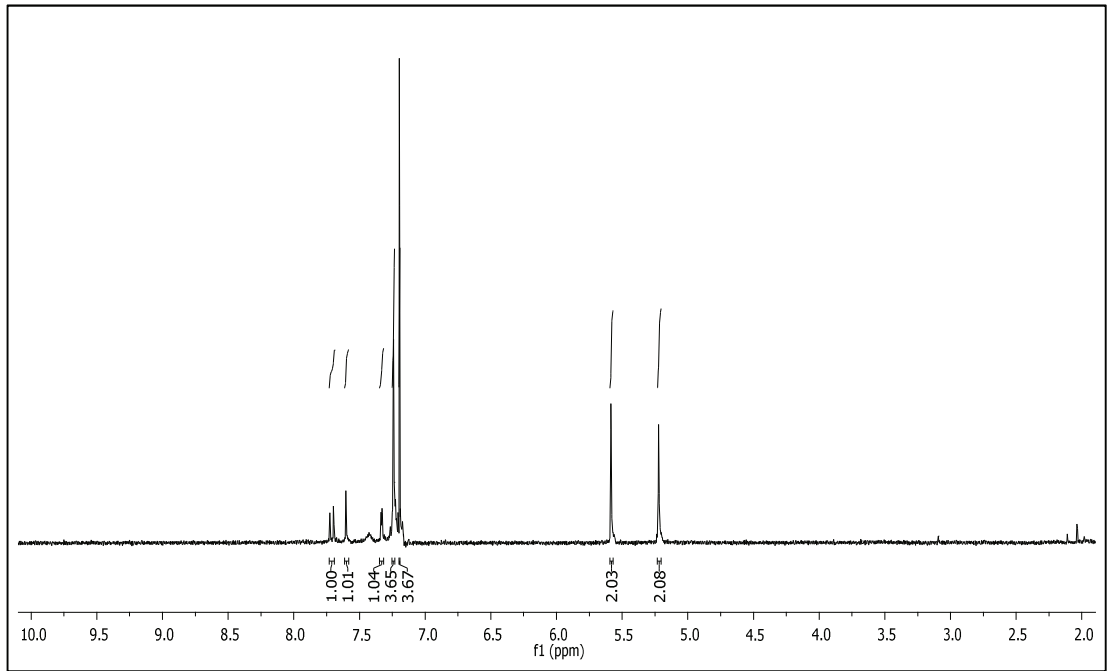


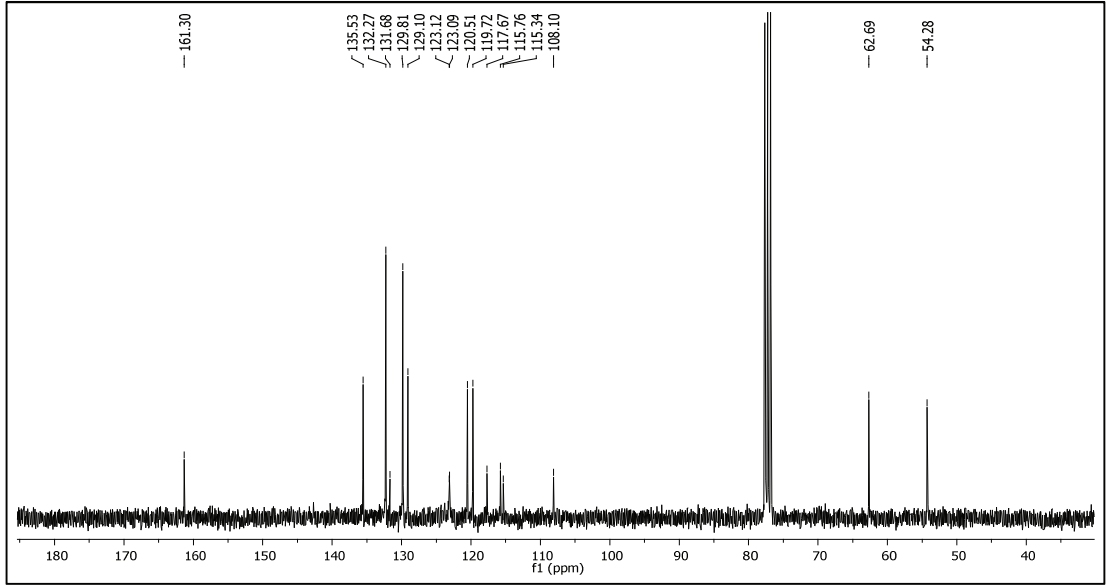
4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi) ftalonitrilin;

0,8556 g (4,7 mmol) 4-(prop-2-in-1-iloksi) ftalonitril ile 0,70 g (4,7 mmol) azidometil fenil sülfid maddesi üzerine 0.127 g (0,47 mmol) sodyum askorbat, 0,1172 g (0,47 mmol) CuSO₄.5H₂ ilavesi sonucu Yöntem B'ye göre sonuçlar Tablo 4.2'de belirtildiği gibidir.

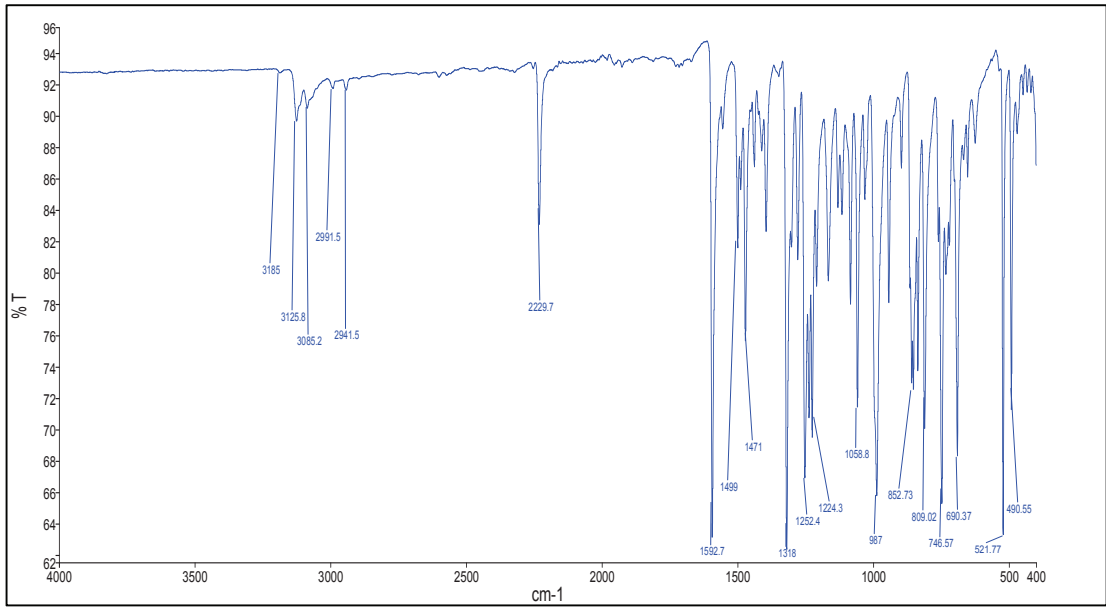
Tablo 4.2. 4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi) ftalonitrilin bileşiminin deney sonuçları

Molekül formülü	: C ₁₆ H ₆ N ₃ O ₅
Molekül ağırlığı	: 297,38 g
Ürün	: 1,4677 mg
Verim	: %89,96
¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃)	: δ 7.71 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.33 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.24 (s, 3H), 7.21–7.18 (m, 3H), 5.59 (s, 2H), 5.22 (s, 2H)
¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃)	: δ 161.30, 135.53, 132.27, 131.68, 129.81, 129.10, 123.12, 123.09, 120.51, 119.72, 117.67, 115.76, 115.34, 108.10, 62.69, 54.28
FT-IR (ATR Sistem, cm ⁻¹)	: 3185, 3125, 3085, 2991, 2941, 2230, 1592, 1500, 1471, 1318, 1252, 1224, 1058, 987, 852, 809, 746, 690, 521, 490;
Elementel analiz sonuçları (Teorik)	: C:62,23; H:3,77; N:20,16; S:9,23
Elemental analiz sonuçları (Deneysel)	: C,61.82; H,3.65; N:20,36; S:9,32

Şekil 4.2. 4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi) ftalonitrilin bileşiminin ¹H NMR spektrumu

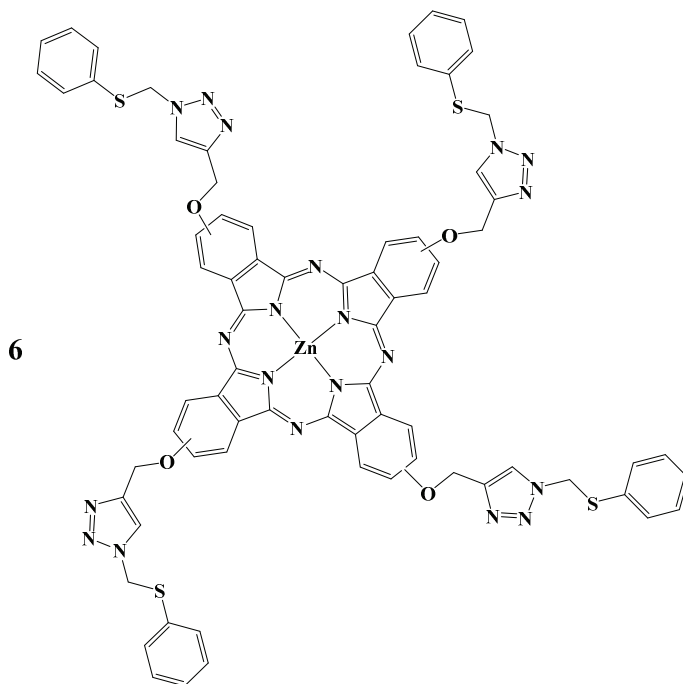


Şekil 4.3. 4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi) ftalonitrilin bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.4. 4-((1-((feniltiyo)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi) ftalonitrilin bileşiminin FT-IR spektrumu

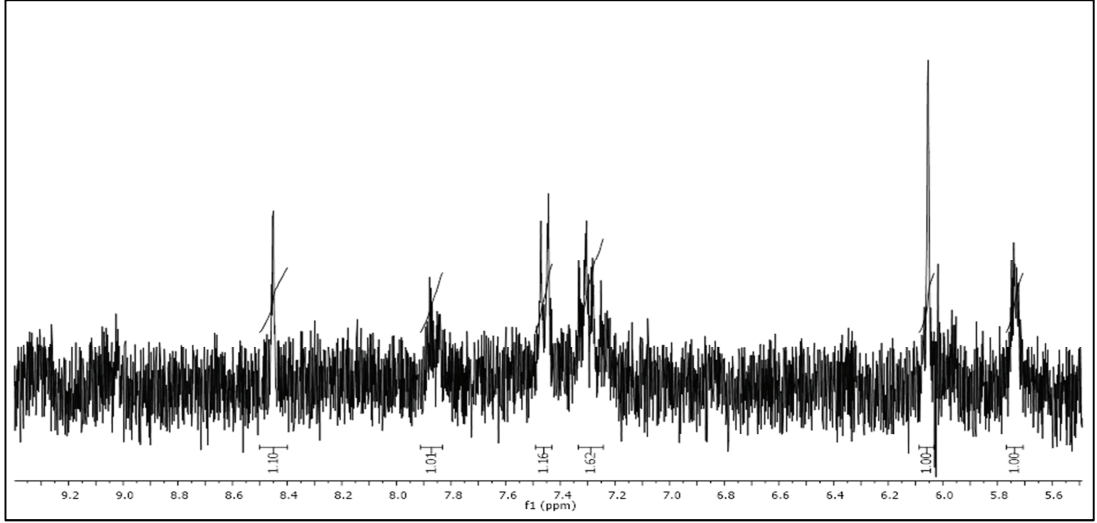
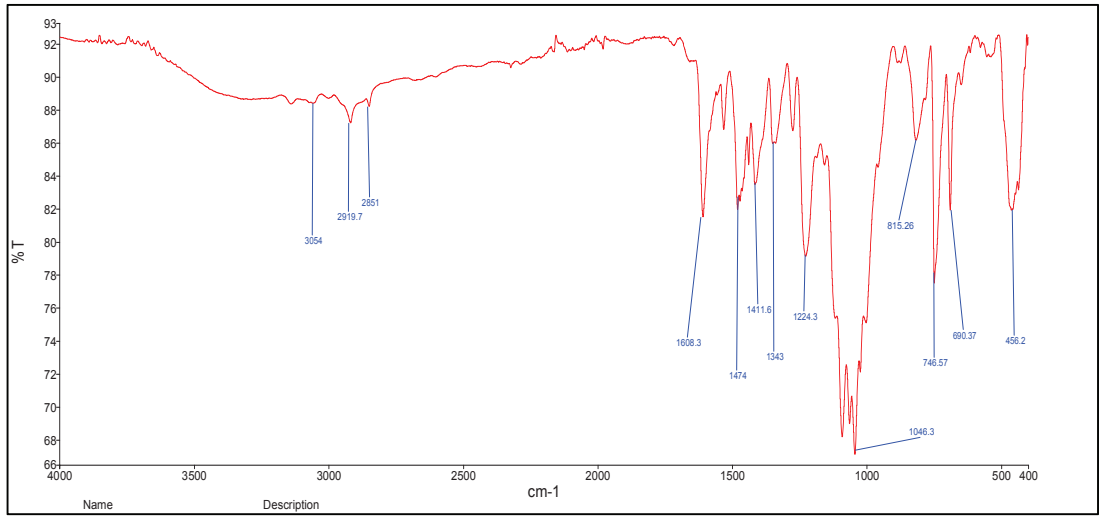
4.3. Zn-Pc, Co-Pc, Ni-Pc bileşiklerinin deneysel sonuçları



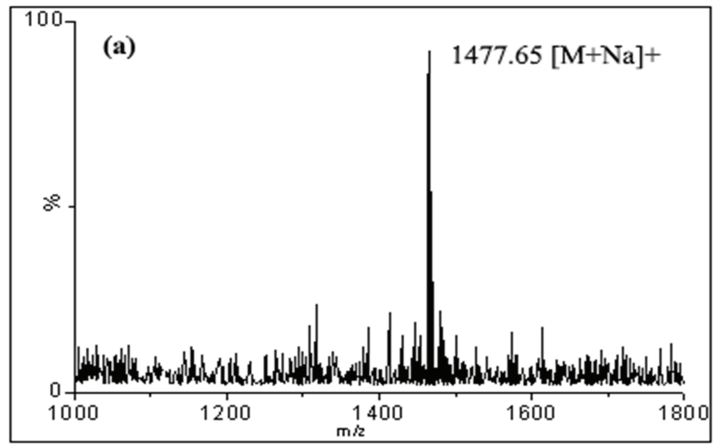
Zn-Pc sentezi için 300 mg (0,87 mmol) **5** maddesi ile 47 mg (0,22 mmol) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ birleştirilmesi sonucu 24 saat süren reaksiyonun Yöntem C'ye göre sonuçları Tablo 4.3.'de verildiği gibidir.

Tablo 4.3. Zn-Pc'nin bileşiğinin deneysel sonuçları

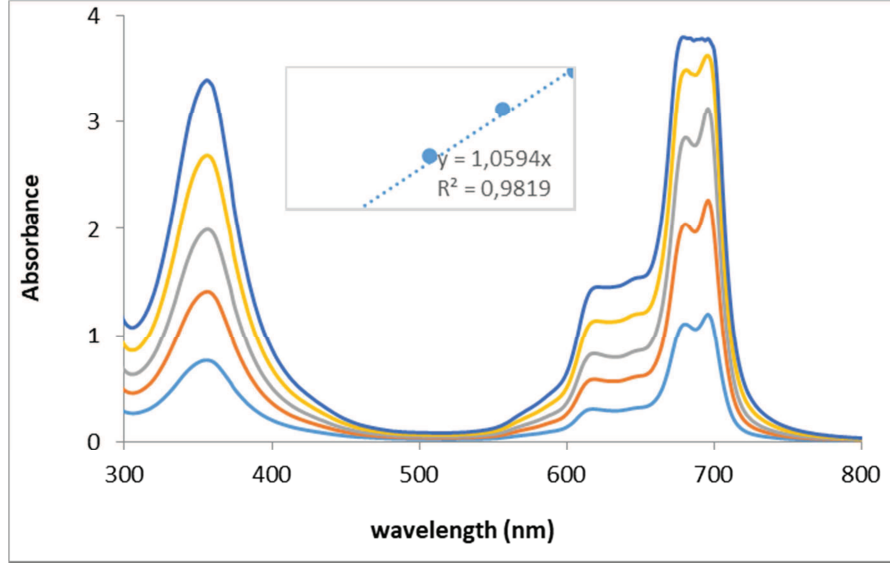
Molekül formülü	: $C_{72}H_{52}N_{20}O_4S_4Zn$
Molekül ağırlığı	: 1477,65 g
Ürün	: 147 mg
Verim	: %40,1
1H NMR (300 MHz, DMSO)	: δ 8.54–8.36 (m, 8H), 7.93–7.79 (m, 8H), 7.53–7.39 (m, 8H), 7.38–7.21 (m, 12H), 6.13–5.97 (m, 8H), 5.79–5.68 (m, 8H).
FT-IR (ATR Sistem, cm^{-1})	: 3054, 2919, 2851, 1608, 1474, 1411, 1343, 1224, 1046, 815, 746, 690, 456;
UV-visible	: Şekil 4.5'de gösterilmiştir
Dönüşümlü voltametri (CV)	: Şekil 4.6'da gösterilmiştir
Dönüşümlü voltametri kare dalga (SWV)	: Şekil 4.7'de gösterilmiştir
MS (TOF-ESI) m/z $[M+Na]^+$: 1477,95 g

Şekil 4.5. Zn-Pc bileşiminin ^1H NMR spektrumu

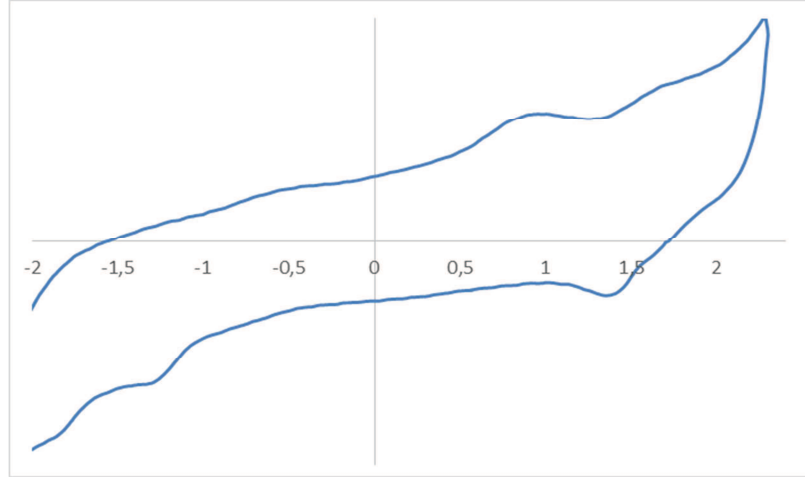
Şekil 4.6. Zn-Pc bileşiminin FTIR spektrumu



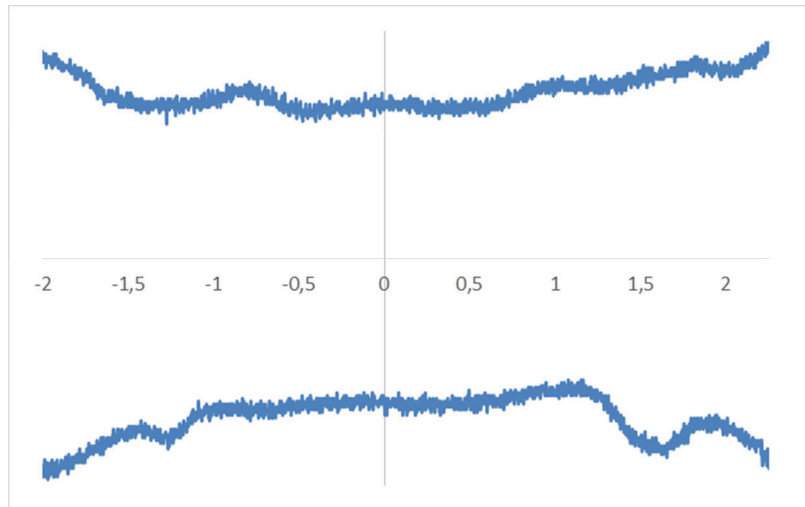
Şekil 4.7. Çinko ftalosiyanın bileşiminin kütle spektrumu



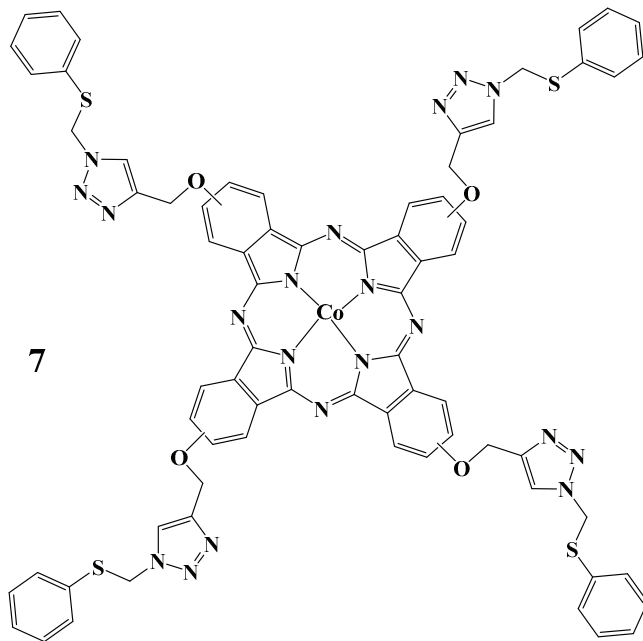
Şekil 4.8. Zn-Pc bileşğinin farklı konsantrasyonlarda kloroform içinde UV-Vis. spektrumu



Şekil 4.9. Zn-Pc bileşğinin CV spektrumu



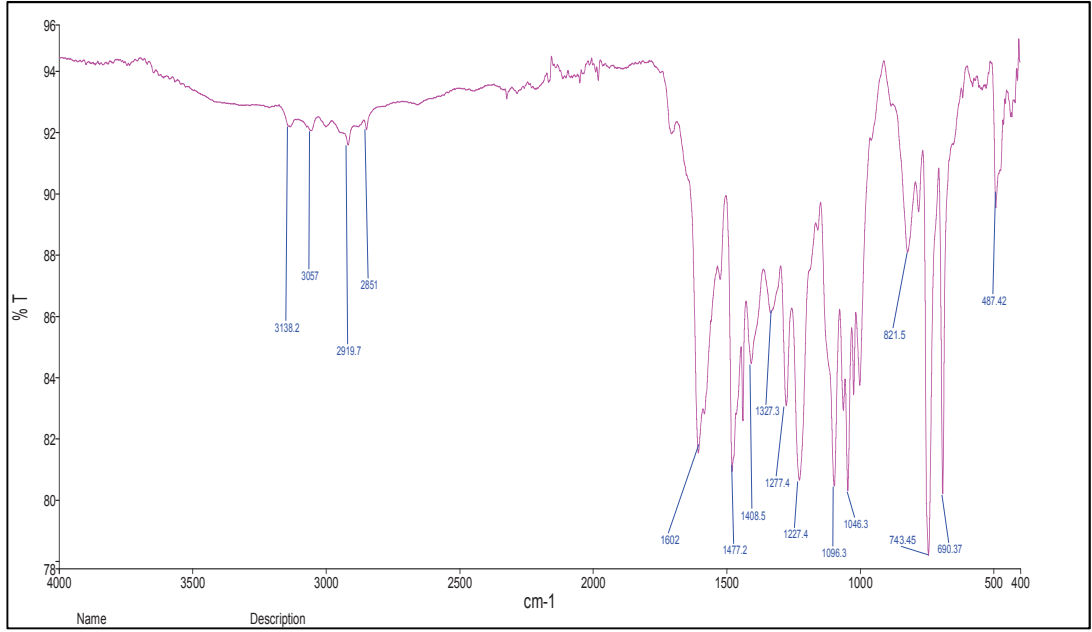
Şekil 4.10. Zn-Pc bileşğinin kare dalga (SWV) spektrumu



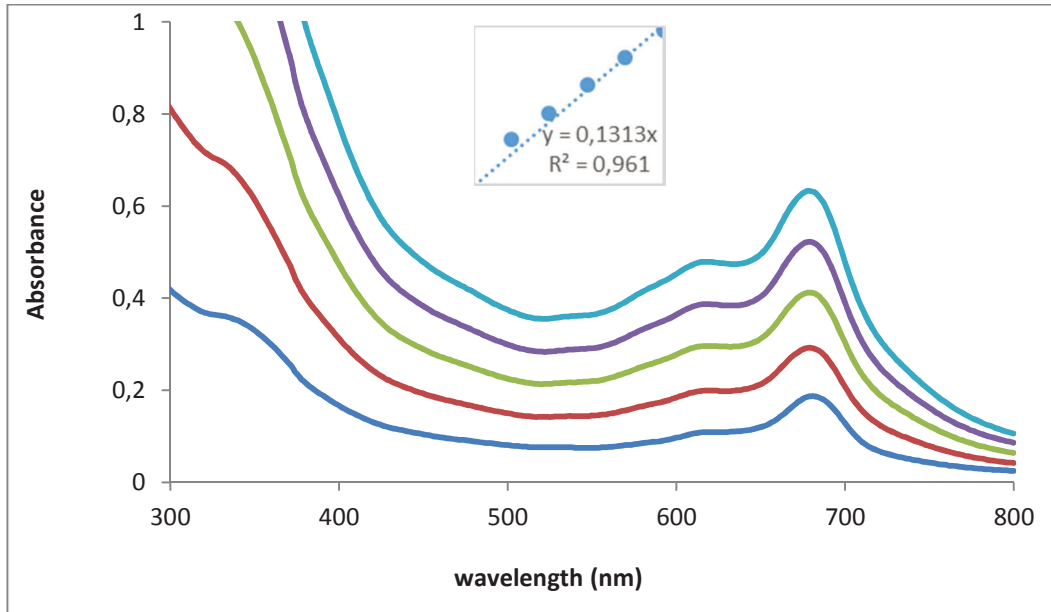
Co-Pc sentezi için 200 mg (0,58 mmol) **5** maddesi ile 36 mg (0,15 mmol) $C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$ reaksiyonunun Yöntem C'ye göre sentez sonuçları Tablo 4.4.'de verildiği gibidir.

Tablo 4.4. Co-Pc'nin bileşiğinin deneysel sonuçları

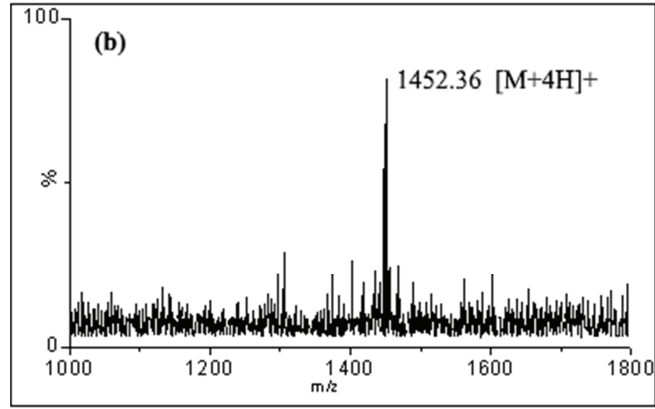
Molekül formül	: $C_{72}H_{52}CoN_{20}O_4S_4$
Molekül ağırlığı	: 1452,36 g
Ürün	: 75 mg
Verim	: %30,8
FT-IR (ATR Sistem, cm^{-1})	: 3138, 3057, 2919, 2851, 1602, 1477, 1408, 1327, 1277, 1227, 1096, 1046, 821, 743, 690, 487;
UV-visible	: Şekil 4.11'da verilmiştir
Dönüşümlü voltametri (CV)	: Şekil 4.12'da verilmiştir
Dönüşümlü voltametri kare dalga (SWV)	: Şekil 4.13'de verilmiştir
MS (TOF-ESI) m/z $[M+4H]^+$: 1452,55 g



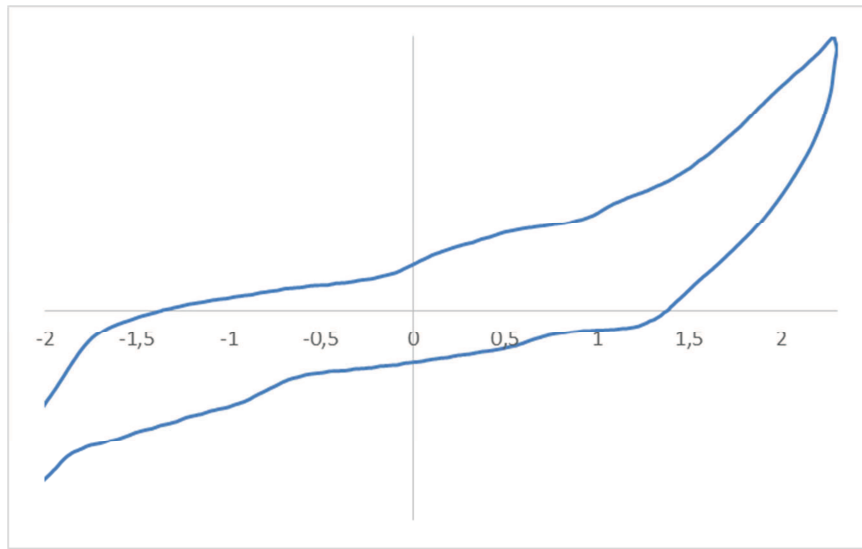
Şekil 4.11. Co-Pc bileşiğinin FTIR spektrumu



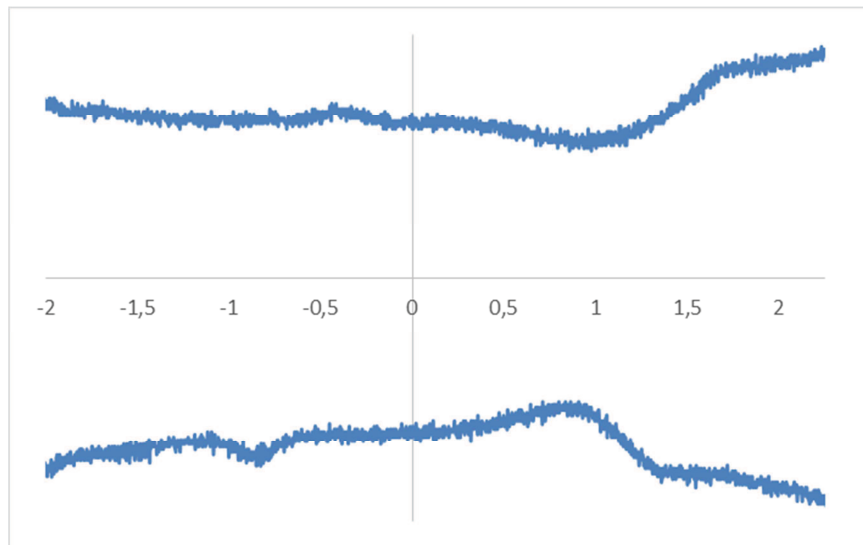
Şekil 4.12. Co-Pc bileşiğinin farklı konsantrasyonlarda kloroform içinde UV-visible spektrumu



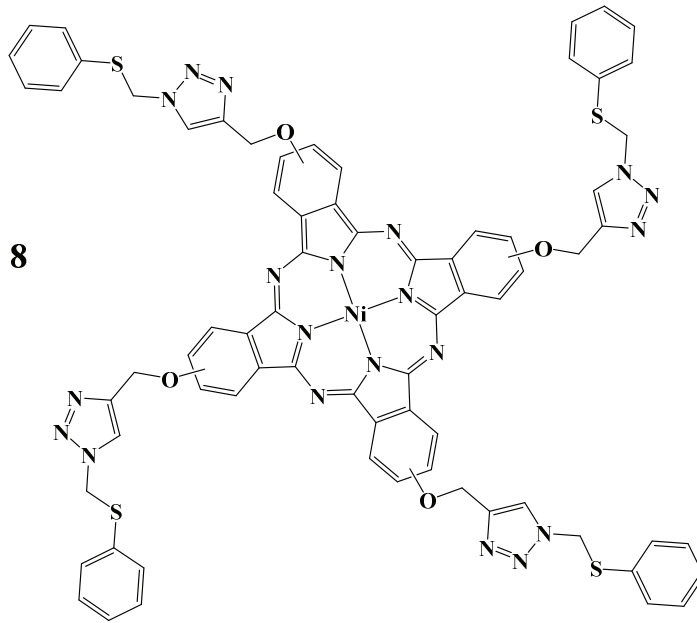
Şekil 4.13. Kobalt ftalosiyanın bileşiminin kütle spektrumu



Şekil 4.14. Co-Pc bileşiminin CV spektrumu



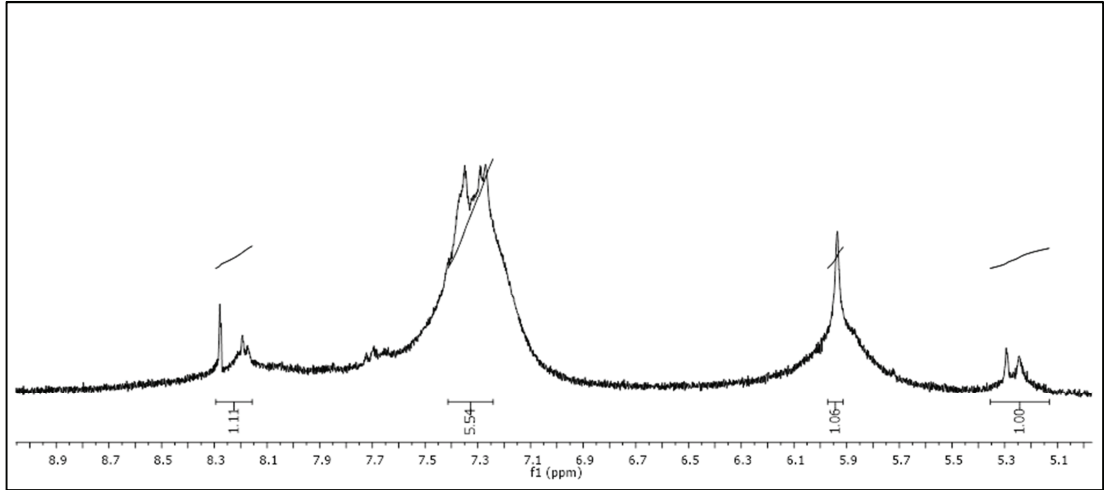
Şekil 4.15. Co-Pc bileşiminin kare dalga (SWV) spektrumu



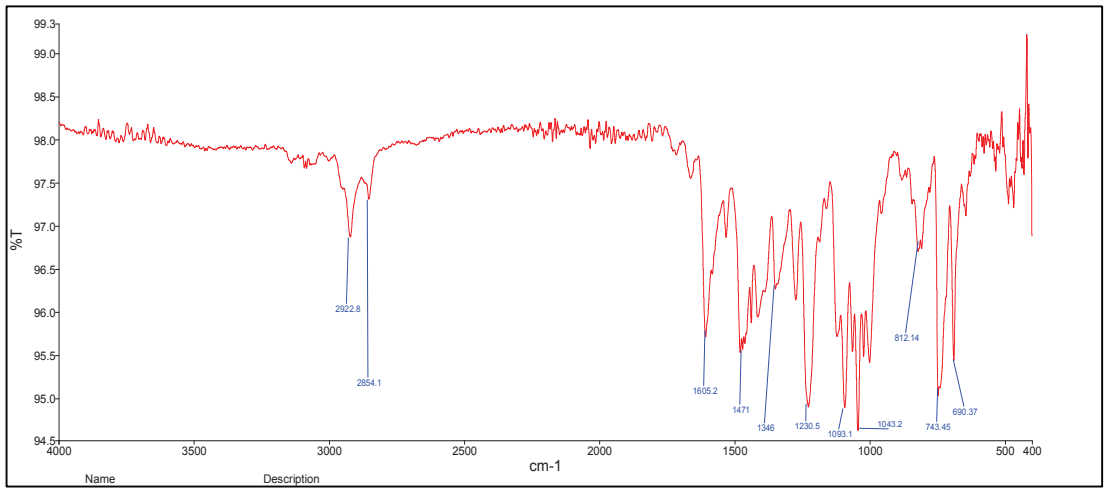
Ni-Pc sentezi için 200 mg (0,58 mmol) **5** maddesi ile 25 mg (0,15 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reaksiyonunun Yöntem C'ye göre deney sonuçları Tablo 4.6.'da verildiği gibidir.

Tablo 4.5. Ni-Pc'nin bileşiminin deneysel sonuçları

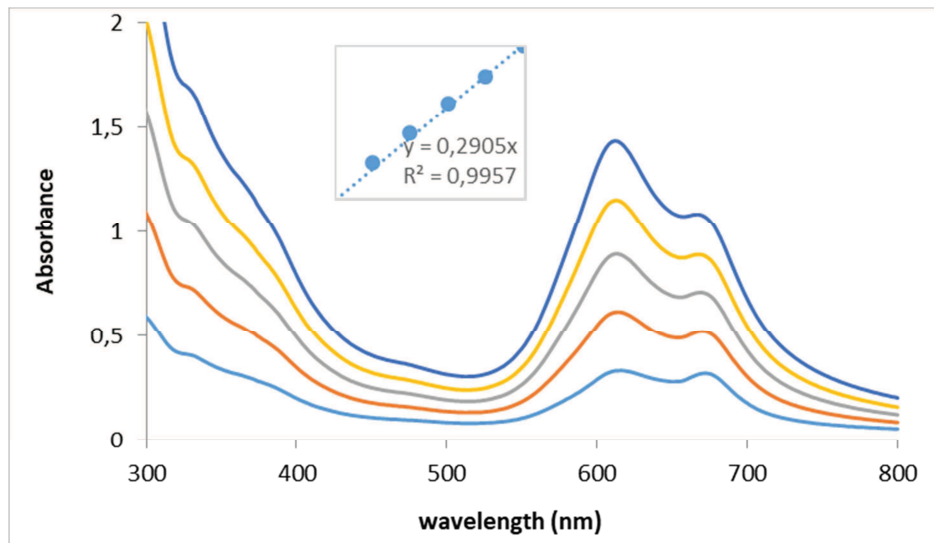
Molekül formülü	: $\text{C}_{72}\text{H}_{52}\text{N}_{20}\text{NiO}_4\text{S}_4$
Molekül ağırlığı	: 1487,28 g
Ürün	: 130 mg
Verim	: %53,5
^1H NMR (300 MHz, DMSO)	: δ 8.34–8.06 (m, 8H), 7.51–7.09 (m, 28H), 6.05–5.78 (m, 8H), 5.35–5.17 (m, 8H)
FT-IR (ATR Sistem, cm^{-1})	: 2922, 2854, 1605, 1471, 1346, 1230, 1093, 1043, 812, 743, 690
UV-visible	: Şekil 4.16.'da gösterilmiştir
Dönüşümlü voltametri (CV)	: Şekil 4.17.'de gösterilmiştir
Dönüşümlü voltametri kare dalga (SWV)	: Şekil 4.18.'de gösterilmiştir
MS (TOF-ESI) m/z $[\text{M}+\text{K}]^+$: 1487,62 g



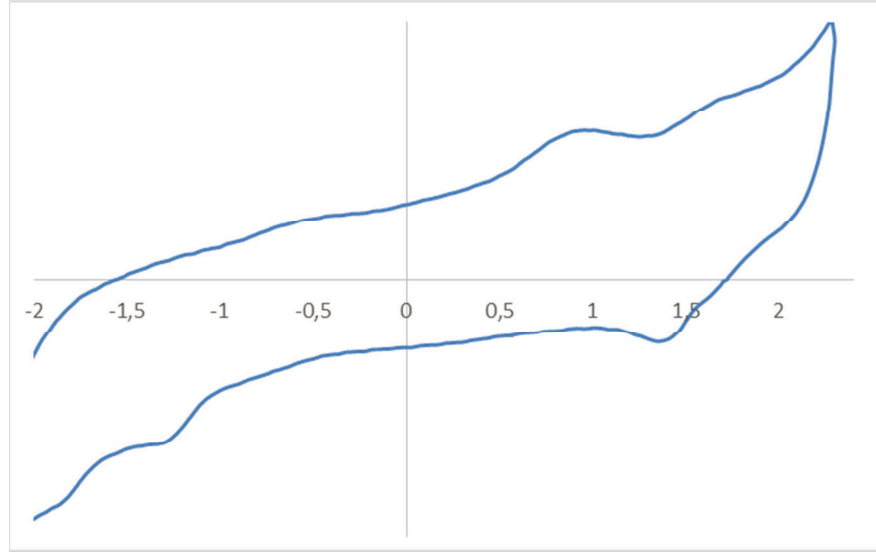
Şekil 4.16. Ni-Pc bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



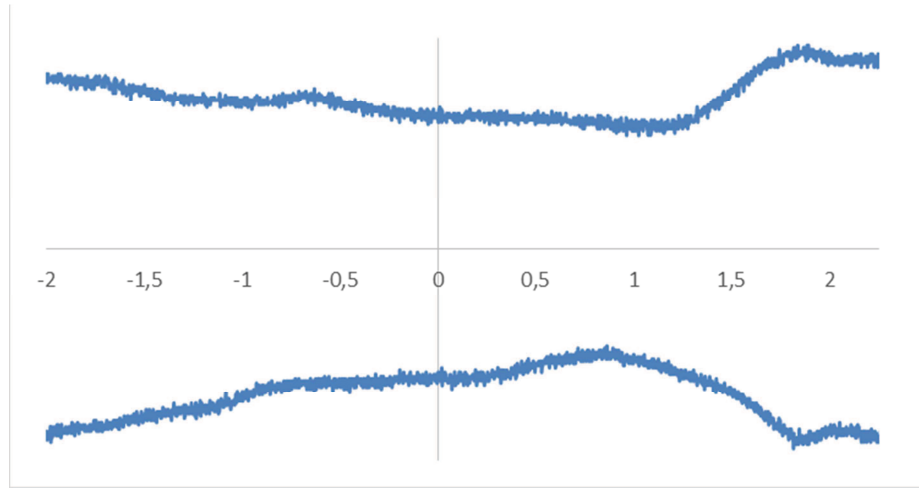
Şekil 4.17. Ni-Pc bileşiğinin FTIR spektrumu



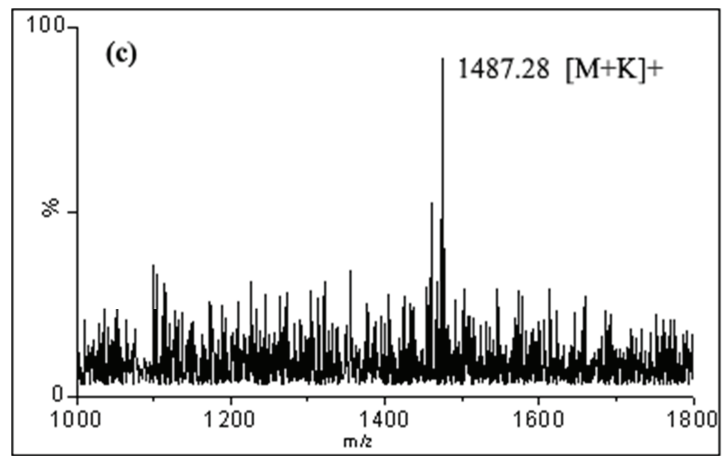
Şekil 4.18. Ni-Pc bileşiğinin farklı konsantrasyonlarda kloroform içinde UV-visible spektrumu



Şekil 4.19. Ni-Pc bileşiğinin CV spektrumu



Şekil 4.20. Ni-Pc bileşiğinin kare dalga (SWV) spektrumu



Şekil 4.21. Nikel ftalosiyanın bileşiğinin kütle spektrumu

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Ftalosiyanın bileşikleri sahip oldukları 18 π -elektron sistemi sayesinde geniş bir potansiyel aralığında hem indirgenebilen hem de yükseltgenen ve geniş bir spektral aralıkta kuvvetli ışık absorpsiyonu gösterebilen maddelerdir. Sahip oldukları zengin redoks özellikleri nedeniyle birçok reaksiyonu da elektrokimyasal olarak katalizleyebilmektedirler. Diğer taraftan, değişik süstitüent ve metaller ile modifiye edildiklerinde elektrokimyasal redoks, spektral ve elektrokatalitik özellikleri de önemli derecede değişiklik göstermekte, redoks proseslerine renk değişimleri eşlik etmekte ve bu nedenle birçok teknolojik alanda kullanılabilirler. Bu çalışmada ilk olarak, azot atmosferinde ve potasyum karbonat varlığında bazik ortamda, 4-nitroftalonitril ile propargil alkolün nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuyla **3** bileşiği sentezlendi. **3** bileşiğinden yola çıkılarak; azidometil fenil sülfat bileşiği ve bakır (II) sülfat penta hidrat katalizörlüğünde Click reaksiyonuyla sentezlenen ftalonitril türevi (**5**), Zn(OAc)₂·2H₂O, Co(OAc)₂·4H₂O, NiCl₂·2H₂O metal tuzlarıyla DMAE/DMF içerisinde yüksek sıcaklıkta reaksiyona sokularak sırasıyla; **Pc-6**, **Pc-7**, **Pc-8** kompleksleri sentezlendi. Oluşan ham ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılarak istenen ürünler elde edildi.

Sentezlenen ara bileşikler ve nihai ürün olan ftalosiyanınların (**Pc-6**, **Pc-7**, **Pc-8**) yapılarının aydınlatılmasında; IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR teknolojileri kullanıldı.

4-nitroftalonitril ve propargil alkolün reaksiyonuyla elde edilen ham ürün etilasetat/hekzan karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılarak **3** bileşiği %81 verimle elde edildi. Bileşiğin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 5.00 ve 3.71 ppm'deki (Şekil 4.1.) sinyaller propargil grubunun varlığını ve **3** bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

Click reaksiyonu alkin grubu ile azit türevleri arasında ve bakır katalizörlüğünde gerçekleşen, sonuç olarak triazol türevleri veren bir reaksiyondur. Ligant olarak kullandığımız ftalonitril türevini elde etmek için bu reaksiyondan faydalandık. Bunun için; propargil grubu içeren ftalonitril ve azidometil fenil sülfid bileşikler reaksiyona sokuldu ve elde edilen ham ürün etilasetat/hekzan karışımında kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Ftalosiyanın kompleksleri oluşturmak için ligant olarak kullanılacak ftalonitril türevi (**5**) %89 verimle elde edildi. Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 5.59 ve 5.22 ppm'deki sinyaller hetero atomlara (oksijen ve kükürt) bağlı alifatik grupların protonlarına aittir. Bunun yanı sıra bir önceki bileşiğin (**3**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.1.) görülen alkin grubuna ait protonun sinyalinin kaybolması Click reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde görülen 16 karbon sinyali (12 aromatik C, 2 nitril C ve 2 alifatik C) önerilen bileşiğin yapısı ile uyumludur. Aynı zamanda **5** bileşiği için alınan FT-IR spektrum sonuçları Şekil 4.4.'e göre incelendiğinde; aromatik bölgeye ait C-H gerilmesi 3085 cm^{-1} , alifatik bölgeye ait C-H gerilmesi 2992 cm^{-1} , N=N gerilme titreşimleri 1592 cm^{-1} , aromatik C=C gerilme titreşimleri 1500 cm^{-1} , nitril grubuna ait C-N karakteristik gerilme 2230 cm^{-1} aromatik etere ait C-O-C 1252 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu veriler **5** nolu bileşiğin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

Bilindiği üzere ftalosiyanın komplekslerinin proton NMR spektrumları bileşiğin yapısına göre genellikle yayvan sinyaller şeklinde görülmekte ve buda bileşiğin yapısını doğrulamayı zorlaştırmaktadır. Ayrıca kobalt gibi paramanyetik özellik gösteren metallerin komplekslerinin NMR spektrumları alınamamaktadır. Her ne kadar bu gibi problemler yaşansa da ftalosiyanine bağlı R gruplarına ait sinyallerin spektrumda görünmesi bileşiğin oluştuğunu gösteren kanıtlardan birisidir. Ftalosiyanın IR spektrumları incelendiğinde **Pc-6** için; 3054 cm^{-1} C-H aromatik gerilmesi, 2920 cm^{-1} C-H alifatik gerilmesi, 1608 cm^{-1} N=N gerilmesi, 1474 cm^{-1} C=C gerilmesi, 1224 cm^{-1} C-O-C gerilmesi **Pc-7** için; 3057 cm^{-1} C-H aromatik gerilmesi, 2920 cm^{-1} C-H alifatik gerilmesi, 1602 cm^{-1} N=N gerilmesi, 1477 cm^{-1} C=C gerilmesi, 1227 cm^{-1} C-O-C gerilmesi **Pc-8** için; 2923 cm^{-1} C-H aromatik gerilmesi, 2854 cm^{-1} C-H alifatik gerilmesi, 1605 cm^{-1} N=N gerilmesi, 1471 cm^{-1}

C=C gerilmesi, 1471 cm⁻¹ C-O-C gerilmesi gözlemiştir ve liganta ait (5) IR spektrumunda 2230 cm⁻¹ de görülen nitril grubunun bağlarının gerilmesinden kaynaklanan sinyal, ftalosiyanın komplekslerinin (Pc-6, Pc-7, Pc-8) IR spektrumlarına bakıldığında görülmemektedir. Bu da ftalosiyanın komplekslerinin oluştuğunu gösteren kanıtlardan biridir.

Ftalosiyanınlar sahip oldukları konjuge π sisteminden dolayı UV-Vis bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelen 300-400 nm'de Soret veya B bandı ve 600-700 nm'de Q bandı verirler. Özellikle, görünür bölge kısmındaki Q bandının konumu hem süstitüentler hem de merkezi metal katyonu tarafından etkilenmektedir. Elde edilen bileşiklerin UV-Vis spektrumlarında bu iki bandın varlığına bakıldığında ftalosiyanınların oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.7., Şekil 4.11., Şekil 4.16.). Metalli ve metalsiz ftalosiyanınları ayırt etmek için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantlarından yararlanılır. Bu aralıkta metalsiz ftalosiyanınlar iki eşit bant verirken, metalli ftalosiyanınlar daha şiddetli tek bir bant verirler. Bu farklılığın sebebi metalli ve metalsiz ftalosiyanınların simetrisinden kaynaklanmaktadır. Metalli ftalosiyanınlar D_{4h} simetrisinde iken metalsiz ftalosiyanınlar D_{2h} simetrisindedir. D_{4h} simetrisinden D_{2h} simetrisine geçiş LUMO'da dejenerasyona yol açar. Bu da metalsiz ftalosiyanınlar deki Q bandında yarıma meydana getirir. Metalli ftalosiyanınların 600-700 nm'deki Q bandı HOMO→LUMO geçişine karşılık gelmektedir. **6** bileşiğinin UV spektrumları incelediğinde 690 nm'de Q bandı ve 358 nm'de B bandı görüldü. **7** bileşiğinin UV spektrumunu incelediğimizde 678 nm'de Q bandı ve 418 nm'de B bandı ortaya çıkmıştır. **8** bileşiğinin UV spektrumları incelendiğinde 612 nm'de Q bandı ve 312 nm'de B bandı görüldü. Ayrıca omuz şeklindeki bantlar agregasyon olarak tanımlandı. Agregasyonun spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kayması olarak tanımlanır. Metalli ftalosiyanınların UV-Vis spektrumlarında (**6,7,8**) Q bantlarının solunda agregasyon pikleri **6** maddesi için 658,608 nm'de gözlenirken **7** bileşiği için 648,604,572 nm olarak gözlenirken **8** bileşiği için agregasyon gözlenmemiştir.

Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları, azot gazı geçirilmiş 0,5 mm kompleks ve 0,1 M tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat içeren kloroform çözücüsü içerisinde

0,100 V s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. 3 mm yarıçapında yüzey alanı olan camsı karbon elektrot (GCE), Pt tel ve Ag/AgCl tel sırasıyla çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. E_{1/2} değerleri 0.100 Vs-1 tarama hızında GCE elektroduna karşı ((E_{pa}+E_{pc})/2) olarak verilmiştir. Üretilen ftalosiyanın voltametrik sonuçları kare dalga sonuçlarıyla desteklenmek üzere; **Pc-6** bileşiğinin Şekil 4.8'deki dönüşümlü voltametri çalışmaları incelendiğinde R₁ (E_{1/2} = -1,31 V) olarak adlandırılan bir redüksiyon çifti vermiştir. Aynı kompleksin anodik potansiyel taraması sırasında bir adet tersinir olmayan yükseltgenme piki (0,84) verdiği belirlenmiş bir adet anodik indirgenme piki (1,52) belirlenmiştir, katodik potansiyel taraması sırasında ise bir adet tersinir olmayan yükseltgenme piki (-1,73) vermiştir. **Pc-7** bileşiğinin Şekil 4.12.'deki sonuçları incelendiğinde bir tersinir O₁ (E_{1/2}= 1,45 V) olarak adlandırılan oksidasyon çifti piki ve birde tersinir R₁ (E_{1/2}=-0,57) olarak redüksiyon çifti vermiştir. **Pc-8** bileşiğinin Şekil 4.17'deki sonuçları incelendiğindeyse bir tersinir O₁ (E_{1/2}=1,8 V) oksidasyon çifti verirken birde tersinir R₁ (E_{1/2}=-0,88 V) redüksiyon çifti vermiştir.

Sonuç olarak, yeni Zn (II), Co (II) ve Ni (II) ftalosiyaninler, periferik pozisyonlarda dört triazol grubu taşıyan bileşikler olarak sentezlendi. İyi bilinen Pc sentezleme yöntemi **Pc-6**, **Pc-7** ve **Pc-8** ftalosiyaninlerin doğrudan sentezlenmesi için kullanılmıştır. Alkin bileşiği (**3**), oda sıcaklığında potasyum karbonat varlığında 4-nitroftalonitril ve propargil alkolün reaksiyonuyla elde edildi. Bu bileşik, klik ürünü olan bir triazol bileşiği verecek şekilde bakır (II) sülfat penta hidrat ve sodyum askorbatın katalizi altında azidometil fenil sülfid ile **4** reaksiyona sokuldu. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MALDI-TOF MS, UV-vis spektroskopisi ve elementel analiz tekniklerinin birleştirilmesiyle tamamen karakterize edilmiştir. Elektronik absorpsiyon spektrumları, tüm ftalosiyaninlerin toplanmamış moleküller olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Bekaroğlu, Ö., Phthalocyanines Containing Macrocycles, Applied Organometallic Chemistry, 605, 1996.
- [2] Şener, M.K., Burkut Koçak, M., Cihan, A., Hacimli esterik süstitüentler içeren ftalosiyanimler, 60, 2005.
- [3] Ali, H. E. A., Synthesis and characterization of novel oxo- and azo- bridged phthalocyanines bearing isomeric phenylphenoxy groups, Marmara University, Institute For Graduate Studies, Department of Chemistry, Ph. D. Thesis, 2017.
- [4] Cansu, Ç., Sudaki bazı uçucu organik bileşikler ve ağır metallerin ftalosiyanim kaplanmış bir sensör ile algılanma mekanizmasının incelenmesi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi, İstanbul, 2005.
- [5] Kalkan, A., Altuntaş Bayır Z., Bifenil süstitüentler içeren ftalosiyanimler, 87, 2008.
- [6] Kulaç, D., 4-nitrokatekol'den çıkarak yeni tip metalli ve metalsiz ftalosiyanimlerin sentez ve özelliklerinin tayini. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2006.
- [7] Sönmez, Y., Synthesis and characterization of tetranitro and tetraamino zinc phthalocyanines and their combinations with mica-titania pigment, Middle East Technical University, Chemical Engineering Department, Master of Science, 2014.
- [8] Dauda, A., Synthesis and characterization of 7-hydroxycoumarin containing new type of phthalocyanine compounds and investigation of thermal and electrochemical properties, Republic Of Turkey Fırat University, Department of Chemistry, Master Thesis, 2017.
- [9] Yeşildağ, D., Synthesis of phthalocyanine containing poly (methyl methacrylate) by atp, Istanbul Technical University, Graduate School Of Science Engineering And Technology, Department of Polymer Science and Technology, M. Sc. Thesis, 2015.

- [10] Şener, M.K., Gül, A., Burkut Koçak, M., Bifenil-malonik ester süstitüe yeni ftalosiyanimler, 325, 2005.
- [11] Ok, S., Synthesis of Asymmetrically Substitued Fluorinated Phthalocyanines, Master of Science, York University, Chemistry, Toronto, Canada, 2006.
- [12] De Deisbach, H. and Von der Weid, E., Quelques Sels Complexes des odinitriles avec le cuivre et la pyridine, Helvetica Chimica Acta, 886-888, 1927.
- [13] Bağdır, B., Yeni ftalosiyanim sentezi ve karakterizasyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2006.
- [14] Leznoff C.C., Lever A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications VCH, Publishers 1, Weinheim, New York, 1996.
- [15] Arıbal, A., 7-oksokumarin süstitüe metalli metallsiz ftalosiyanim bileşiklerinin sentezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2007.
- [16] Sakamoto, K., Okumura, O.E., Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines, Materials, 1127-1179, 2009.
- [17] Bilen, C., 3,4,5-trğmetoksgfenoksg grupları içeren alfa ve beta süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanim bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2016.
- [18] Thomas, A.L., Phthalocyanine Research and Applications, CRC Pres, Boca Raton, Florida, 1990.
- [19] Albay, A., 4-kloro-3-nitrofenol süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanim bileşiklerinin sentezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2006.
- [20] Lee C. H., Design and Syntheses of Advanced Organic Materials with Phthalocyanines, Doctor of Philosopy in Chem., The Graduate College of the Illinois of Technology, Chicago, Illinois, 2008.
- [21] Sharman, W. M., Van Lier, J. E., The Porphyrin Handbook Phthalocyanines Synthesis, Synthesis of Phthalocyanine Precursors, 1-60, 2003.
- [22] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applicatians, Vol. 4, VCH, Weinheim, New York, 1996.

- [23] Şirin, A., Ester süstitüe yeni ftalosiyenin sentezi ve karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [24] Durmuş M., Nyokong, T., Synthesis Photophysical and Photochemical Properties of Tetra- and Octa Substituted Gallium and Indium Phthalocyanine, Polyhedron., 26-33, 2007.
- [25] Bayır, Z.A., Synthesis and Characterization of Novel Soluble Octacationic Phthalocyanines, Dyes and pigments, 65-235-242, 2005.
- [26] Durmuş, M., Bıyıklıoğlu, Z., Kantekin, H., Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Crown Ether Substituted Zinc Phthalocyanines, Synthetic Metals, 159-1563–157, 2009.
- [27] Merey, S. ve Bekaroglu, Ö., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines With For Tridentate NNS Substituents and Four Chloro Groups, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1-8, 1999.
- [28] Mikhalenko, S. A., Luk'yanets, E. A., Zn. Obshch. Khim., Journal of porphyrins and phthaloyanines, 2554, 1936.
- [29] Karaoğlu H., Pekbelgin, R., Dietilaminofenoksi Grupları İçeren Oktasüstitüe Ftalosiyeninler, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Doktora Tezi. 2012.
- [30] Srinivasan, N., Haney, C.A., Lindsay, J.S., Zhang, W., Chait, B.T., Investigation of MALDI-TOF Mass Spectrometry of Diverse Synthetic Metalloporphrins, Phthalocyanines And Multiporphrin Arrays, Journal Of Porphrins And Phthalocyanines, 283, 1999.
- [31] Gürel, E., Azo veya oksii grubu ile halkaya bağlı (trimetil) fenil süstitüentleri içeren ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2016.
- [32] Şen, P., Yeni tip Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [33] Bulut, M., Özkaya, A.R., Alemdar, A., Preparation, Characterization, Electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of novel α -tetra[7-oxo-3(2-chloro-4-fluorophenyl)coumarin]-substituted metal free, cobalt and zinc phthalocyanines, Synthetic Metals, 1556-1565, 2010.

- [34] Yazar, Z., Ftalosiyenin elektrokimyasal davranışlarının eş zamanlı UV-VİS spektroskopisi ve elektrokolorimetri destekli olarak incelenmesi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2016.
- [35] Moser, F.H., Thomas, A.L., The Phthalocyanines, Volume 1, Properties, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983.
- [36] Pekbelgin Karaoğlu, H.R., Dietilaminofenoksi grupları içeren oktasüstitüe ftalosiyeninler, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Doktora Tezi, 2012.
- [37] Özgür, N., Alkil zincirleri ile süstitüe asimetrik ftalosiyenin sentezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [38] Byrne, G. T., Linstead, R. P., Lowe, A. R., Phthalocyanines, Part II, The preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From o-Cyanobenzamide and Phthalimide, J. Chem. Soc, 1017-1022, 1934.
- [39] Çakar, M., 2h-1-benzopiran-2-on türevi ftalosiyenin sentezi ve spektral özellikleri, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2009.
- [40] Güler, H.E., 2h-1-benzopöran-2-on türevi metalli ve metalsiz ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2011.
- [41] Leznoff, C.C., Syntheses of Metal-Free Substituted Phthalocyanines, Phthalocyanines Properties and Application, 1 March, 5-50, 1989.
- [42] Esenpınar, A.A., Mono hidroksi-2h-1-benzopiran-2-on türevi ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2005.
- [43] Kaplan, E., Yeni tip ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [44] Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö., Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, Appl. Organomet. Chem., 10, 557-577, 1996.
- [45] Naldöğen, N., (karboksifenilazo) fenoksi süstitüe metalli ftalosiyeninlerin mikrodalga ile sentezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, 2014.

- [46] Aygün, M., Kumarin-ester fonksiyonel grupları içeren çinko(II) ve indiyum(III) metalli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2015.
- [47] Kazuo Oda, Shun-ichiro Ogura, Ichiro Okura., Preparation of a Water-Soluble Fluorinated Zinc Phthalocyanine and Its Effect For Photodynamic Therapy, Journal of Photochemistry and Photobiology B, Biology, 59, 20-25, 2000.
- [48] Altunbaş, A.K., Periferik konumda oksa-aza grubu taşıyan metalleri ftalosiyanın sentezi ve karakterizasyonu, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [49] Henari, F., Davey, A., Blau, W., Haisch, P. And Hanack, M., The Electronic and Non-Linear Optical Properties of Oxo-Titanium Phthalocyanines, J. Phorphyrns Phthalocyanines, 3, 331-338, 1999.
- [50] Skoog, D., West, D., ve Holler, J., Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, 497, 1996.
- [51] Tural, H., Ertaş, F. N., Gökçel, H., Enstrümental Analiz ve Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Baskı Atölyesi, İzmir, 339, 2006.
- [52] Baş, H., Aksiyel süstitüe yeni silisyum ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon, 2016.
- [53] Matemadombo,F., Substituted Phthalocyanines, Development and SelfAssembled Monlayer Sensors Studies, Master in Science, Rhodes University, Science Institue, Grahamstown, 2006.
- [54] Erik, E.Z., Tifensülfüron-Metil Herbisitininin Diferansiyel Puls Polarografisiyle Tayini, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2007.
- [55] Hurabiat B., Farklı Metal Merkezleri içeren Tetrakloro Tetratimol Ftalosiyanın Bileşiklerinin Elektrokimyasal Spektroelektrokimyasal ve Elektrokatalitik İncelenmesi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2018.
- [56] Dede, G., Ftalosiyanın Redoks Davranışlarının Eş Zamanlı Spektroelektrokimya Destekli Olarak Voltametrik İncelenmesi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2015.

ÖZGEÇMİŞ

Serap Sağlam, 18.06.1994 tarihinde Gebze'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Gebze'de tamamladı. 2012 yılında Arslan Çimento Anadolu Teknik Lisesinden mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi kimya teknolojisi bölümünü kazandıktan sonra 2014'te DGS sınavı ile Sakarya Üniversitesi Kimya bölümünü kazandı ve 2017 yılında mezun oldu. 2017'de aynı Üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı.