



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KÜKÜRT KÖPRÜLÜ METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE SPEKTRAL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Cemile SESLİKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Zafer ODABAŞ

İSTANBUL, 2022



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KÜKÜRT KÖPRÜLÜ METALLİ VE
METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE SPEKTRAL
ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

Cemile SESLİKAYA

(520819005)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Zafer ODABAŞ

İSTANBUL, 2022



**MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES**



**SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND
INVESTIGATION OF SPECTRAL
PROPERTIES OF SULFUR-BRIDGED
METALLO AND METAL-FREE
PHTHALOCYANINES**

Cemile SESLİKAYA

MASTER THESIS

Department of Chemistry
Organic Chemistry Program

THESIS SUPERVISOR

Prof. Dr. Zafer ODABAŞ

ISTANBUL, 2022

ÖNSÖZ

Bu çalışma Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma, 3-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril, 4-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril ve 4,5-bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril bileşikleri ile bu bileşiklerden sentezlenen metalli (Fe, Co, Mn, Ni) ve metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonunu içermektedir.

Çalışmalarım sırasında tez danışmanlığımı yapmış olan, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Zafer ODABAŞ'a maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında birlikte güzel vakit geçirdiğimiz ve her zaman bana yardımcı olan arkadaşlarım Safnaz ŞAHİN'e, Rüveyda AĞCAABAT'a, Özlem ZAYİN'e, Sertaç Hikmet Atalay'a ve Zehra KAZANCIÇOK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım desteğini esirgemeyen ve her konuda yardımcı olan Sentez Müdürü Sayın Aydın ALEMDAR'a, çok kıymetli Yasal Uyum Direktörüm Zeynep Derya MAZICI'ye teşekkürlerimi sunarım. Eğitimin her zaman önemini vurgulayan ve en büyük destekçilerinden biri olan değerli Genel Müdürümüz Sara Sibel GÜLÇİÇEK ELKAZA'ya, MG International Fragrance Company aileme teşekkür ederim. Aklımın işte kalmaması için her daim destek olan değerli Regülasyon Departmanı Müdürüm Nilay ALAN'a ve çalışma arkadaşım Eylül VURAL'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince beni koşulsuz destekleyen ve her zaman başaracağıma benden daha çok inanan ve kendime olan inancımı arttıran dostlarım Emel DOĞANAY'a, Gökür KILIÇ ÖZÇELİK'e, Seher EMİROĞULLARI'na, Hayrunnisa KASAP'a, Hanife ATA'ya ve Pınar ASKER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Eğitim hayatım boyunca her zaman desteklerini hissettiren bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan sevgiyle her daim yol gösteren annem Hatice SESLİKAYA'ya, babam Recep SESLİKAYA'ya, kardeşlerim Fatih, Erol, Selim SESLİKAYA ve Canan ÇELEBİ'ye can-ı gönülden teşekkür ederim.

ŞUBAT 2022

Cemile SESLİKAYA

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
YENİLİK BEYANI.....	viii
SEMBOLLER.....	ix
KISALTMALAR.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
TABLO LİSTESİ	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyaninler ve Porfirinler	3
2.2. Ftalosiyanin Tarihçesi	4
2.3. Ftalosiyaninin Yapısı	5
2.4. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri.....	6
2.4.1. Metaloftalosiyanin sentezi (MPc).....	6
2.4.2. Metalsiz ftalosiyanin sentezi (H ₂ Pc)	8
2.5. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması	8
2.6. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	9
2.7. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri.....	10
2.8. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	10
2.8.1. Elektrovalent olan ftalosiyaninler.....	11
2.8.2. Kovalent olan ftalosiyaninler.....	11
2.9. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri	11
2.9.1. Ftalosiyaninlerin absorpsiyon (UV- Vis) spektroskopisi.....	11

2.9.2.	Ftalosiyeninlerin infrared (FT-IR) spektroskopisi.....	14
2.9.3.	Ftalosiyeninlerin NMR spektrumları.....	16
2.9.3.1.	¹ H-NMR spektrumu.....	16
2.9.3.2.	¹³ C-NMR spektrumu	18
2.9.4.	Ftalosiyeninlerin kütle spektroskopisi (MALDI-TOF-MS)	19
2.10.	Ftalosiyeninlerin Başlangıç Ftalonitrillerinin Çeşitleri	20
2.10.1.	Oksijen üzerinden süstitüe ftalonitril sentezi	20
2.10.2.	Kükürt üzerinden süstitüe ftalonitril sentezi.....	20
2.10.3.	Azo üzerinden süstitüe ftalonitril sentezi	21
2.10.4.	Asetilen (alkendiil) üzerinden süstitüe ftalonitril sentezi.....	21
2.10.5.	Etilen (alkendiil) üzerinden süstitüe ftalonitril sentezi.....	22
2.10.6.	İmin üzerinden süstitüe ftalonitril sentezi	22
2.11.	Ftalosiyeninlerin Çözünürlüğü.....	23
2.12.	Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri	23
2.13.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	25
2.13.1.	Kimyasal sensör.....	26
2.13.2.	Pigment ve boyar madde	26
2.13.3.	Katalizör	27
2.13.4.	Langmuir-Blodgett (LB) filmleri	27
2.13.5.	Optik veri depolama	27
2.13.6.	Fotodinamik terapi (PDT)	28
2.13.7.	Elektrokromik görüntüleme.....	29
2.13.8.	Sıvı kristaller	30
2.13.9.	Non-Lineer optik cihazlar.....	30
2.13.10.	Güneş pilleri	30
3.	KULLANILAN CİHAZLAR	31

3.1.	MALDI-TOF	31
3.2.	¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR	31
3.3.	UV-Vis	31
3.4.	FT-IR	31
3.5.	Diğer Cihazlar.....	31
4.	ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖZGÜN DEĞERİ	32
5.	METERYAL VE YÖNTEM	33
5.1.	3-Nitroftalonitril Sentezi.....	35
5.2.	4-Nitroftalonitril Sentezi.....	35
5.3.	4,5-Dikloroftalonitril Sentezi.....	36
5.4.	Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi	36
5.4.1.	3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1) sentezi.....	37
5.4.2.	4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (2) sentezi.....	39
5.4.3.	4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) sentezi.....	42
5.4.4.	4-Kloro-5-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril sentezi.....	45
5.5.	Tetra Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi	45
5.5.1.	α-Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi	45
5.5.1.1.	1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo) ftalosiyenin (4) sentezi.....	45
5.5.1.2.	1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato kobalt (II) (7) sentezi.....	48
5.5.1.3.	1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato nikel (II) (10) sentezi.....	51
5.5.1.4.	1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato mangan (III) asetat (13) sentezi	54
5.5.1.5.	1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato demir (II) (16) sentezi.....	56
5.5.2.	β - Süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.....	59

5.5.2.1.	2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (5) sentezi.....	59
5.5.2.2.	2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (8) sentezi.....	61
5.5.2.3.	2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (11) Sentezi	64
5.5.2.4.	2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (14) sentezi	66
5.5.2.5.	2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (17) Sentezi	69
5.6.	Okta Beta Süstitüe Ftalosiyanınların Sentezi.....	71
5.6.1.	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (6) sentezi	71
5.6.2.	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (9) sentezi.....	74
5.6.3.	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (12) sentezi.....	76
5.6.4.	2,3,9,10,16,17,23,24- oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (15) sentezi	79
5.6.5.	2,3,9,10,16,17,23,24- oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (18) sentezi.....	81
6.	BULGULAR VE TARTIŞMA	84
6.1.	Başlangıç Bileşiklerinin Molekül Yapılarının Aydınlatılması	84
6.1.1.	Alfa, Beta ve Beta-Beta Süstitüe Ligandlar	84
6.2.	Ftalosiyanınların Molekül Yapılarının Aydınlatılması.....	87
6.2.1.	Alfa Tetra, Beta Tetra ve Beta Okta Süstitüe Metalsiz ve Metalli Pcs.....	87
6.2.2.	Alfa Tetra, Beta Tetra ve Beta Okta Süstitüe Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanın Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları.....	87
6.2.3.	Alfa Tetra, Beta Tetra ve Beta Okta Süstitüe Ftalosiyanın Bileşiklerinin UV-Vis Spektrumları	90
6.2.3.1.	Alfa tetra süstitüe Pcs	90

6.2.3.2.	Beta tetra sübstitüe Pc'ler	94
6.2.3.3.	Beta Okta sübstitüe Pc'ler	100
6.2.4.	Alfa Tetra, Beta Tetra ve Beta Okta Sübstitüe Ftalosiyanin Bileşiklerinin MALDI-TOF Kütle Spektrum Analizleri.....	111
7.	SONUÇLAR.....	113
	KAYNAKLAR.....	114
	ÖZGEÇMİŞ.....	123



ÖZET

KÜKÜRT KÖPRÜLÜ METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE SPEKTRAL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Ftalosiyanınların (Pcs) kimyasal ve fiziksel kararlılıklarının yanı sıra tasarım esneklikleri, kullanım alanının çeşitliliği ve geniş spektroskopik özellikleri nedeniyle ilk sentezlerinden bu yana birçok bilim insanının ilgisini çekmektedir.

Pc bileşiklerinin literatürdeki örnekleri incelendiğinde, büyük çoğunluğunun oksijen (okso) köprülü olduğu görülmektedir. Bu çalışma kapsamında olan kükürt (tiyo) köprülü Pc bileşiklerin fiziksel, kimyasal ve spektral özellikleri okso köprülü analoglarından çok farklıdır. Kükürt köprülü Pc leri sentezlemek için kullanılan merkaptanların kötü kokulu oluşu ve sentezlerinin zorluğu ve çözünürlük problemleri nedeniyle literatürde kükürt köprülü Pc lere ait çok fazla yayın bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, öncelikle 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril bileşikleri 4-metoksitiyofenol ile reaksiyona sokulup öncelikle tiyo köprülü başlangıç bileşikleri ve bunlar kullanılarak da metalli ve metalsiz Pc'lerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen, saflaştırılan ve molekül yapıları aydınlatılan yeni Pc bileşiklerinin geniş bir şekilde fiziksel, kimyasal ve spektral özellikleri araştırılmış ve bu tezde mümkün olduğunca literatürden okso köprülü analogları ile kıyasları yapılmıştır. Tez çalışmasından sonra orijinal Pc bileşiklerin kullanım alanlarının araştırılması, geliştirilmesi ve uluslararası makalelerinin basılması planlanmaktadır. Böylelikle okso ve tiyo köprülü Pc'ler hakkında çok önemli bilgiler ile literatüre katkıda bulunulacak ve bu gelişme, tiyo köprülü Pc sentezini hedefleyen bilim adamlarına ışık tutacak ve yol gösterecektir.

ŞUBAT 2022

Cemile SESLİKAYA

Anahtar kelimeler: Ftalosiyanın, tiyo köprüsü, sentez, karakterizasyon, spektral özellikler

ABSTRACT

SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF SPECTRAL PROPERTIES OF SULFUR-BRIDGED METALLO AND METAL-FREE PHTHALOCYANINES

Besides Phthalocyanines' chemical and physical stability, their design flexibility, for design variety of uses areas and broad spectroscopic features have attracted the attention of many scientists since their discovery.

When the examples of the Pc compound in the literature are examined, it is seen that the vast majority of them are oxygen (oxo) bridged. The physical, chemical and spectral properties of sulfur (thio) bridged Pc compounds within the scope of this study are very different from their oxo bridged analogs. Because of the bad odor of mercaptans used to synthesize sulfur-bridged Pcs, the difficulty of their synthesis and their solubility problems, there are not many references to sulfur-bridged Pcs in the literature.

In this study, it is firstly aimed to synthesize thio-bridged starting compounds by reacting of mercaptan (thiol) compounds with appropriate 3- nitrophthalonitrile or 4-nitrophthalonitrile or 4,5-dichlorophthalonitrile compounds and to synthesize metallo and metal-free Pcs by using them. The physical, chemical and spectral properties of the novel synthesized Pc compounds were determined. The spectroscopic properties of these phthalocyanines were be investigated and compared with their oxo-bridged analogs from the literature whenever possible. After the thesis study, it is planned to research and develop the usage areas of original Pc compounds and to publish their international articles. Thus, with very important information about oxo and thio bridged Pcs will be added to the literature and this development will shed light and guide the scientists who aim for thio bridged Pc synthesis.

FEBRUARY 2022

Cemile SESLİKAYA

Keywords: Phthalocyanine, sulfur bridged, synthesis, characterization, spectral properties

YENİLİK BEYANI

3-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(1)**, 4-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(2)** ve 4,5-bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(3)** bileşikleri ile bu bileşiklerden sentezlenen 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin **(4)**, 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin **(5)**, 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin **(6)**, 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato kobalt (II) **(7)**, 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato kobalt(II) **(8)**, 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato kobalt (II) **(9)**, 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato nikel (II) **(10)**, 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato nikel (II) **(11)**, 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato nikel (II) **(12)**, 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato mangan (III) asetat **(13)**, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato mangan (III) asetat **(14)**, 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato mangan (III) asetat **(15)**, 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato demir (II) **(16)**, 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato demir (II) **(17)**, 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenato demir (II) **(18)**, ftalosiyeninler ilk kez bu çalışmada sentezlenmiş ve yapıları UV-*Vis*, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

Prof. Dr. Zafer ODABAŞ

Cemile SESLİKAYA

SEMBOLLER

A	: Absorbans
R	: Alkil grubu
°C	: Santigrat derece
$\lambda_{\max}$	: Maksimum dalgaboyu
δ	: Kimyasal kayma
ε	: Molar absorplama katsayısı
α	: Alfa
β	: Beta
log	: Logaritma
M	: Molarite
g	: Gram
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
mL	: Mililitre
ppm	: Milyonda bir kısım
sa	: Saat
dk	: Dakika
MHz	: Megahertz
T	: Geçirgenlik

KISALTMALAR

DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
THF	: Tetrahidrofuran
TMS	: Tetrametilsilan
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spectroscopy
M	: Metal
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
Pc	: Ftalosiyenin
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromotography)
TEA	: Trietanolamin
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
FAB	: Hızlı atom bombardımanı (Fast Atom Bombardment)
¹H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole-(Görünür) Spektroskopisi
Maldi-Tof	: Uçuş Zamanlı, Matriks Destekli Lazer İyonlaştırıcı (Matrix Assisted Laser Desorption/İoniztion-Time of Fly)
NLO	: Nonlineer Optik
PDT	: Fotodinamik Terapi
PS	: Foto Algılayıcı
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Yörüngesi
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Molekül Yörüngesi
LB	: Langmuir-Blodget

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1. Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanin Yapısı	3
Şekil 2. 2. A) Porfirin B) Porfirazin C) Tetrabenzoporfirin D) Ftalosiyanin.....	4
Şekil 2. 3. o-Siyanobenzamid Sentezinde Elde Edilen Metalsiz Pc.....	5
Şekil 2. 4. Periferal ve Non- Periferal Konumları Belirtilmiş Ftalosiyaninin Yapısı	6
Şekil 2. 5. Metalli Ftalosiyanin Sentez Şeması	7
Şekil 2. 6. Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi	8
Şekil 2. 7. Metalli (yeşil) ve Metalsiz (mavi) Pc'lerin Genel UV-Vis Spektrumu.....	12
Şekil 2. 8. Pc'ler de D_{4h} ve D_{2h} Elektronik Geçişleri.....	13
Şekil 2. 9. UV-Vis Enerji Seviyelerinin Elektronik Geçişleri (Q ve B bantları ve Ligand-Metal (LMCT) ve Metal-Ligand (MLCT) Yük Transfer Geçiş Bantları)	13
Şekil 2. 10. Non-periferal (Alfa) Tetra, Periferal (Beta) Tetra ve Periferal (Beta) Okta Sübstitüe Metalsiz Pc'lerin 10^{-5} M DCM içerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	14
Şekil 2. 11. H_2Pc Molekülünün FT-IR Spektrumu	15
Şekil 2. 12. MPc Molekülünün FT-IR Spektrumu	15
Şekil 2. 13. Metalsiz Pc ^1H -NMR Spektrumu.....	17
Şekil 2. 14. Metalli Pc ^1H -NMR Spektrumu	17
Şekil 2. 15. Metalsiz Pc ^{13}C -NMR Spektrumu.....	18
Şekil 2. 16. Metalli Pc ^{13}C -NMR Spektrumu.....	18
Şekil 2. 17. Metalsiz Pc Bileşiğinin MALDI-TOF Spektrumu.....	19
Şekil 2. 18. Fenol Türevi ve 4,5-dikloroftalonitril Bileşiği ile Oksijen Üzerinden Sübstitüe Ftalonitril Sentezi	20
Şekil 2. 19. Fenol Türevi ve 4-Nitroftalonitril Bileşiği ile Oksijen Üzerinden Sübstitüe Ftalonitril Sentezi	20
Şekil 2. 20. Kükürt Üzerinden Sübstitüe Ftalonitril Sentezi	21
Şekil 2. 21. Azo Üzerinden Sübstitüe Ftalonitril Sentezi.....	21
Şekil 2. 22. Asetilen Üzerinden Sübstitüe Ftalonitril Sentezi	22
Şekil 2. 23. Etilen Köprülü Ftalonitril Sentezi	22

Şekil 2. 24. İmin Üzerinden Sübstitüe Ftalonitril Sentezi	23
Şekil 2. 25. Ftalosiyaniplerde Gözlemlenen Agregasyon Çeşitleri.....	24
Şekil 2. 26. H Tipi Agregasyon Veren NiPc'nin UV-Vis Spektrumu	25
Şekil 2. 27. Fotosensitizerin Mekanizması.....	29
Şekil 5. 1. Genel Sentez Yöntemi Ortam ve Koşullar: (i) N ₂ , K ₂ CO ₃ , DMF, 60 °C, 1 gün. (ii) Li/n-pentanol, DMF (iii) Fe(CH ₃ COO) ₂ , Mn(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O, Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O, Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O ve NaCH ₃ O, 350 °C, 20 dakika.	34
Şekil 5. 2. 3-Nitroftalonitril Sentez Şeması.....	35
Şekil 5. 3. 4-Nitroftalonitril Sentez Şeması.....	35
Şekil 5. 4. 4,5-Dikloroftalonitril Sentez Şeması.....	36
Şekil 5. 5. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1) Sentezi.....	37
Şekil 5. 6. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril'in (1) FT-IR Spektrumu	38
Şekil 5. 7. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril'in (1) ¹ H-NMR Spektrumu.....	38
Şekil 5. 8. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1) ¹³ C-NMR Spektrumu	39
Şekil 5. 9. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (2) Sentezi.....	39
Şekil 5. 10. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril'in (2) FT-IR Spektrumu	41
Şekil 5. 11. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril'in (2) ¹ H-NMR Spektrumu.....	41
Şekil 5. 12. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril'in (2) ¹³ C-NMR Spektrumu.....	42
Şekil 5. 13. 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) Sentezi.....	42
Şekil 5. 14. 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) FT-IR Spektrumu	43
Şekil 5. 15. 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) ¹ H-NMR Spektrumu	44
Şekil 5. 16. 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) ¹³ C-NMR Spektrumu	44
Şekil 5. 17. 4-Kloro-5-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril Sentezi.....	45
Şekil 5. 18. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanipler (4) Sentezi	46
Şekil 5. 19. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanipler (4) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	47

Şekil 5. 20. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin 1.10 ⁻⁵ M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	(4) 48
Şekil 5. 21. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin Maldi-TOF Spektrumu	(4) 48
Şekil 5. 22. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (7) Sentezi	(7) 49
Şekil 5. 23. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (7) FT-IR Spektrumu.....	(7) 50
Şekil 5. 24. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (7) 1.10 ⁻⁵ M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	(7) 50
Şekil 5. 25. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (7) Maldi-TOF Spektrumu	(7) 51
Şekil 5. 26. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (10) Sentezi	(10) 51
Şekil 5. 27. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (10) FT-IR Spektrumu.....	(10) 52
Şekil 5. 28. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (10) 1.10 ⁻⁵ M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	(10) 53
Şekil 5. 29. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (10) Maldi-TOF Spektrumu	(10) 53
Şekil 5. 30. 1(4), 8(11), 15(18) ,22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (13) Sentezi	(13) 54
Şekil 5. 31. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (13) FT-IR Spektrumu.....	(13) 55
Şekil 5. 32. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (13) 1.10 ⁻⁵ M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	(13) 55
Şekil 5. 33. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (13) Maldi-TOF Spektrumu	(13) 56
Şekil 5. 34. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (16) Sentezi	(16) 56
Şekil 5. 35. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (16) FT-IR Spektrumu.....	(16) 57
Şekil 5. 36. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (16) 1.10 ⁻⁵ M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	(16) 58

Şekil 5. 37. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (16) Maldi-TOF Spektrumu	58
Şekil 5. 38. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano (5) Sentezi	59
Şekil 5. 39. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano (5) FT-IR Spektrumu.....	60
Şekil 5. 40. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano (9) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	60
Şekil 5. 41. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano (5) Maldi-TOF Spektrumu	61
Şekil 5. 42. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (8) Sentezi	61
Şekil 5. 43. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (8) FT-IR Spektrumu.....	62
Şekil 5. 44. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (8) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	63
Şekil 5. 45. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (8) Maldi-TOF Spektrumu	63
Şekil 5. 46. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (11) Sentezi	64
Şekil 5. 47. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (11) FT-IR Spektrumu.....	65
Şekil 5. 48. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (11) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	65
Şekil 5. 49. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (11) Maldi-TOF Spektrumu	66
Şekil 5. 50. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (14) Sentezi	66
Şekil 5. 51. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (14) FT-IR Spektrumu	67
Şekil 5. 52. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (14) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	68
Şekil 5. 53. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (14) Maldi-TOF Spektrumu	68

Şekil 5. 54. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (17) Sentezi	69
Şekil 5. 55. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (17) FT-IR Spektrumu.....	70
Şekil 5. 56. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (17) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	70
Şekil 5. 57. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (17) Maldi-TOF Spektrumu	71
Şekil 5. 58. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (6) Sentezi 71	
Şekil 5. 59. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (6) FT-IR Spektrumu.....	72
Şekil 5. 60. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (6) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	73
Şekil 5. 61. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (6) Maldi-TOF Spektrumu	73
Şekil 5. 62. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (9) Sentezi.....	74
Şekil 5. 63. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (9) FT-IR Spektrumu.....	75
Şekil 5. 64. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (9) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	75
Şekil 5. 65. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (9) Maldi-TOF Spektrumu	76
Şekil 5. 66. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (12) Sentezi.....	76
Şekil 5. 67. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (12) Sentezi Deneysel Verileri	77
Şekil 5. 68. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (12) FT-IR Spektrumu.....	77
Şekil 5. 69. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (12) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	78
Şekil 5. 70. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (12) Maldi-TOF Spektrumu	78

Şekil 5. 71. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (15) Sentezi	79
Şekil 5. 72. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (15) FT-IR Spektrumu	80
Şekil 5. 73. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (15) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	80
Şekil 5. 74. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (15) Maldi-TOF Spektrumu.....	81
Şekil 5. 75. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (18) Sentezi.....	81
Şekil 5. 76. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (18) FT-IR Spektrumu	82
Şekil 5. 77. 2,3,9,10,16,17,23,24- oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (18) 1.10^{-5} THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	83
Şekil 5. 78. 2,3,9,10,16,17,23,24- oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (18) Maldi-TOF Spektrumu	83
Şekil 6. 1. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1) ^1H -NMR Dataları.....	85
Şekil 6. 2. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1) ^{13}C -NMR Dataları.....	85
Şekil 6. 3. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (2) ^1H -NMR Dataları.....	85
Şekil 6. 4. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (2) ^{13}C -NMR Dataları.....	86
Şekil 6. 5. 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) ^1H -NMR Dataları.....	86
Şekil 6. 6. 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) ^{13}C -NMR Dataları.....	87
Şekil 6. 7. Alfa Tetra Süstitüe Ftalosiyanınların FT-IR Spektrumları	88
Şekil 6. 8. Beta Tetra Süstitüe Ftalosiyanınların FT-IR Spektrumları	89
Şekil 6. 9. Beta Okta Süstitüe Ftalosiyanınların FT-IR Spektrumları.....	89
Şekil 6. 10. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (4) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu	90
Şekil 6. 11. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (7) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu	91
Şekil 6. 12. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II)	

(10) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu.....	91
Şekil 6. 13. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (13) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu .	92
Şekil 6. 14. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (16) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu	92
Şekil 6. 15. Alfa Tetra Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M DCM Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	93
Şekil 6. 16. Alfa Tetra Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M DMSO Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	93
Şekil 6. 17. Alfa Tetra Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M THF Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	94
Şekil 6. 18. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (5) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu	95
Şekil 6. 19. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (8) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu	95
Şekil 6. 20. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (11) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu.....	96
Şekil 6. 21. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (14) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu ..	96
Şekil 6. 22. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (17) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu	97
Şekil 6. 23. Beta Tetra Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M DCM Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	98
Şekil 6. 24. Beta Tetra Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M DMSO Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	99
Şekil 6. 25. Beta Tetra Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M THF Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	99
Şekil 6. 26. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (6) 1.10^{-5} M DCM, DMSO THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu.....	100
Şekil 6. 27. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (9) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu.....	101
Şekil 6. 28. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (12) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu.....	101

Şekil 6. 29. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (15) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu.....	102
Şekil 6. 30. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (18) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu.....	102
Şekil 6. 31. Beta Okta Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M DCM Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	103
Şekil 6. 32. Beta Okta Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M DMSO Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	104
Şekil 6. 33. Beta Okta Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M THF Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	104
Şekil 6. 34. Alfa Tetra, Beta Tetra ve Beta Okta Süstitüe Metalsiz Pc'lerin 1.10^{-5} M DMSO içerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	105
Şekil 6. 35. Alfa Tetra ve Beta Tetra Süstitüe NiPc'lerin 1.10^{-5} M Derişimli Çözeltilerinin UV-Vis Spektrumları.....	106
Şekil 6. 36. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (4) 1.10^{-5} M, $0,5.10^{-5}$ M ve $0,25.10^{-5}$ M DCM Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	108
Şekil 6. 37. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (7) 1.10^{-5} M, $0,5.10^{-5}$ M ve $0,25.10^{-5}$ M DCM Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	109
Şekil 6. 38. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (5) 1.10^{-5} M, $0,5.10^{-5}$ M ve $0,25.10^{-5}$ M DCM Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	109
Şekil 6. 39. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (8) 1.10^{-5} M, $0,5.10^{-5}$ M ve $0,25.10^{-5}$ M DCM Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	110
Şekil 6. 40. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (6) , H_2Pc 1.10^{-5} M, $0,5.10^{-5}$ M ve $0,25.10^{-5}$ M DCM Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	110
Şekil 6. 41. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (9) $CoPc$ 1.10^{-5} M, $0,5.10^{-5}$ M ve $0,25.10^{-5}$ M DCM Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu.....	111

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1. Ftalosiyenin Bileşiğinin Genel FT-IR Pikleri.....	16
Tablo 5. 1. 3-Nitroftalonitril Reaksiyon Verim Hesap Tablosu	35
Tablo 5. 2. 4-Nitroftalonitril Reaksiyon Verim Hesap Tablosu	36
Tablo 5. 3. 4,5-Dikloroftalonitril Reaksiyon Verim Hesap Tablosu	36
Tablo 5. 4. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1) Sentezi Deneysel Verileri.....	37
Tablo 5. 6. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (2) Sentezi Deneysel Verileri.....	40
Tablo 5. 7. (1-2) 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) Sentezi Deneysel Verileri	43
Tablo 5. 9. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (4) Sentezi Deneysel Verileri	46
Tablo 5. 10. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (7) Sentezi Deneysel Verileri	49
Tablo 5. 11. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (10) Sentezi Deneysel Verileri	52
Tablo 5. 12. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (13) Sentezi Deneysel Verileri	54
Tablo 5. 13. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (16) Sentezi Deneysel Verileri	57
Tablo 5. 14. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (5) Sentezi Deneysel Verileri	59
Tablo 5. 15. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (8) Sentezi Deneysel Verileri	62
Tablo 5. 16. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (11) Sentezi Deneysel Verileri	64
Tablo 5. 17. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (14) Sentezi Deneysel Verileri	67
Tablo 5. 18. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (17) Sentezi Deneysel Verileri	69
Tablo 5. 19. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (6) Sentezi Deneysel Verileri.....	72

Tablo 5. 20. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (9) Sentezi Deneysel Verileri 74

Tablo 5. 21. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (15) Sentezi Deneysel Verileri..... 79

Tablo 5. 22. 2,3,9,10,16,17,23,24- oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (18) Sentezi Deneysel Verileri 82

Tablo 6. 1. Pc Moleküllerinin THF, DCM ve DMSO Çözücülerindeki UV-Vis Spektrumlarındaki Q Bandı Dalga Boyu Değerleri..... 107

Tablo 6. 2. Alfa Tetra, Beta Tetra ve Beta Okta Süstitüe Pc Bileşiklerinin MALDI-TOF Analiz Tablosu 112



BÖLÜM I

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Pcs yapısal olarak insan vücudunda çeşitli metabolizma faaliyetlerinde aktif rol alan porfirin grubu B12 vitamini (kobalamin), kana kırmızı rengini veren hemoglobin ve yeşil yapraklı bitkilere yeşil rengini veren klorofil A gibi bileşiklere benzemelerine rağmen porfirinler gibi doğal değildirler, sentetik olarak laboratuvar ortamında sentezlenirler. Yapısal olarak bakıldığında, Pc yapısının porfirinden farkı; iminoizoindolin yapıları arasında ve pirol yapısına konjuge olmuş benzen halkası ihtiva eden azo köprüleri bulunan tetrabenzo tetraazo porfirin ya da dört izoindolin yapısının kondenzasyon ürünleri olarak tanımlanabilir [1-3]. Ftalosiyanin bileşiklerinin porfirinlere benzetilmesi ve porfirinler kadar işlevsel özelliklerinin olabileceği düşünülerek yıllardır bu alanda birçok araştırma yapılmış ve yapılmaya da devam edilmektedir. Pc bileşiğinin ilk zamanlarda çok yönlü ve işlevsel bir pigment özelliği göstermesi ve süstitüe grupların değiştirilmesiyle renk yelpazesinin genişletilmeye çalışılması bununla beraber dalga boyu aralıklarının da değişerek düşük enerji ve yüksek enerji alanlarına kaymalar olup olmadığının incelenmesi ve yorumlanması bunlara ek yeni özellikler keşfedilmeye çalışılması Pc bileşiğinin keşfinden bu yana üzerinde durulan bir konu olmuştur. Bu sebeple yıllardır yapılan çalışmalarda Pc bileşiğine ilave edilen süstitüe grupları; okso, tiyo, azo, imin, alkenil ve alkinil köprüleri yardımıyla bağlayarak Pc bileşiklerinin karakteristik ve spektroskopik özelliklerinin değişimleri araştırılıp geliştirilmeye çalışılmıştır [4].

Bu çalışmada çok geniş kullanım alanına sahip olan ftalosiyanin bileşiğinin literatüründe çok fazla çalışma yapılmamış ve çok fazla kaynak bulunamayan orijinal kükürt köprülü metallsiz ve redoks aktif performanslı metalli ftalosiyanin bileşiklerini sentezlenmiş, saflaştırılmış ve karakterize edilmiş daha sonra elde edilen bu bileşiklerin fiziksel, kimyasal ve spektral özellikleri incelenmiştir. Kükürt köprülü başlangıç bileşiklerinin sentezinde kullanılan ve saf halleri oldukça pahalı olan 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril bileşiklerini laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Daha sonra 4-metoksitiyofenol ile 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril bileşiklerini ile reaksiyonlarından kükürt köprülü ligandlar (3-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1), 4-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (2) ve 4,5-bis((4-

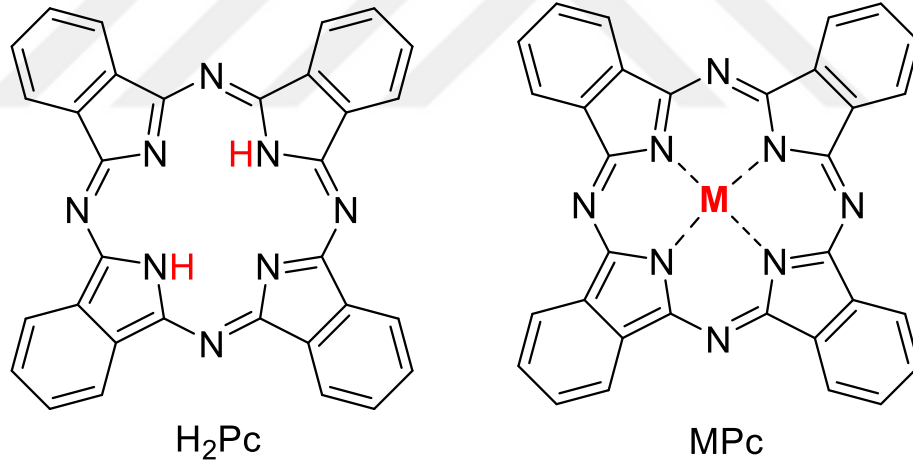
metoksifenil)tiyo)ftalonitril (**3**) sentezlenmiş ve molekül yapıları karakterize edilmiştir. Elde edilen bu kükürt köprülü ligandlar kullanılarak Pc bileşikleri sentezlenerek, molekül yapıları aydınlatılmış ve spektroskopik özellikleri incelenerek fiziksel ve kimyasal özellikleri yorumlanmıştır. Yeni sentezlenen Pc bileşiklerinin fiziksel, kimyasal ve spektral özellikleri literatürdeki okso köprülü analogları ile kapsamlı bir şekilde karşılaştırılmıştır. Bu çalışma ışığında literatüre kükürt köprülü Pc bileşikleriyle ilgili yeni ve faydalı bilgiler ilave edilerek literatürde çok az kaynak ihtiva eden kükürt köprülü Pc'ler ve özellikleri konusunun biraz daha geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca ülkemizde daha sınırlı sayıda çalışılmış olan kükürt köprülü Pc bileşiklerinin elektrokimyasal davranışlarının aydınlatılması ve bu alanda literatüre güncel ve faydalı bilgiler eklenecek.

BÖLÜM II

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler ve Porfirinler

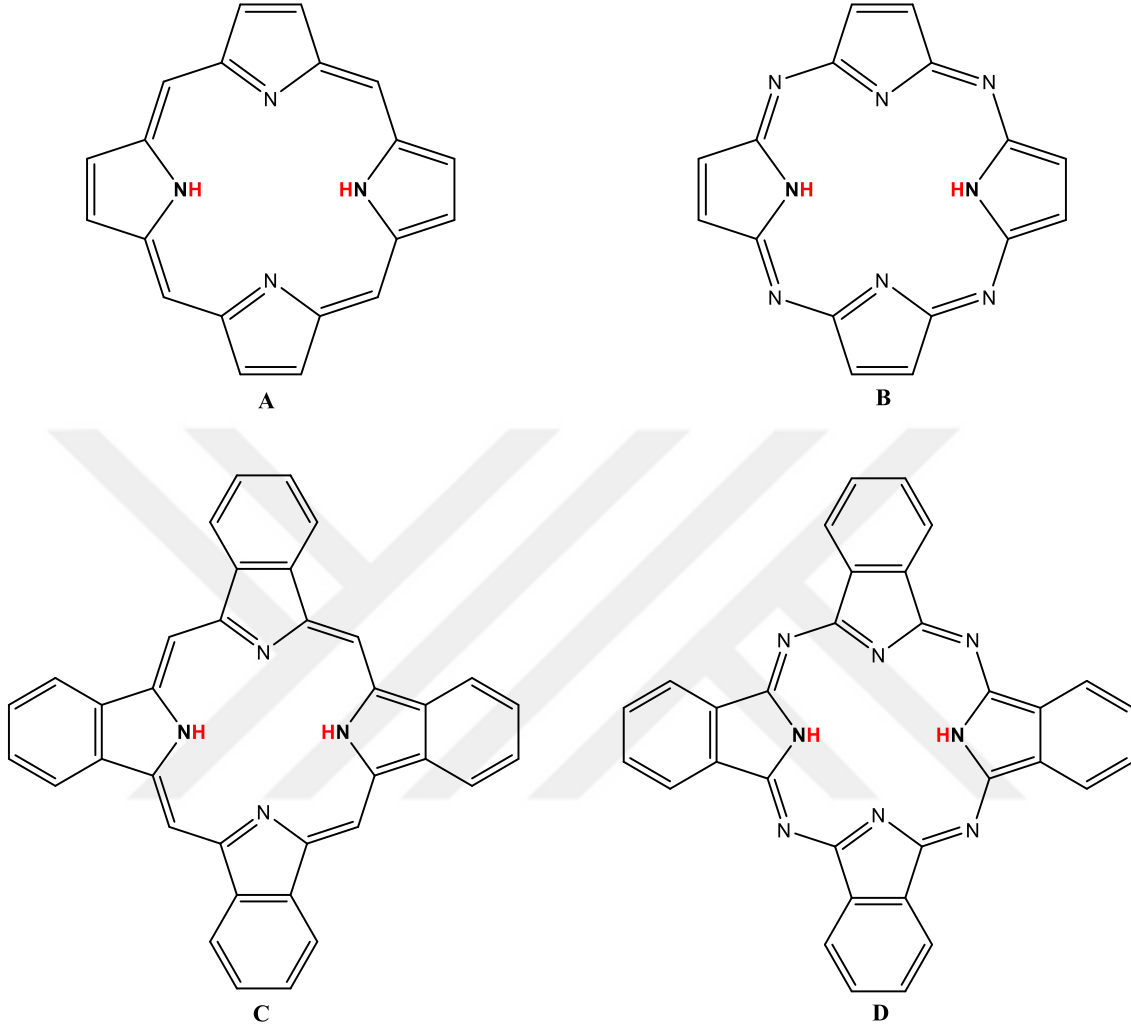
1907 de Braun ve Tcherniac tarafından Londra’da bir şirkette tesadüfen yan ürün olarak sentezlenen dört iminoizindolin yapısından meydana gelen 18 π elektron sistemine sahip aromatik makro molekül yapı olan ftalosiyaninler 1930’lar da yapısal olarak aydınlatılabilmektedir [4]. Sentetik tetrapirrol yapısındaki Pcs merkezinde ya metal atomu (MPc) ya da iki hidrojen atomu (H_2Pc) içerebilirler. N atomları üzerinden halkaya bağlanmış dört izoindolin grubu taşırlar. Bu halleriyle doğal porfirinlere yapısal olarak benzeyen ve işlevsel olarak da bu yapılara yakın sentetik yeni yapıların oluşturulması amaçlanan dört benzo alt birimi ihtiva eden makro moleküllerdir [5, 6].



Şekil 2. 1. Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanin Yapısı

Ftalosiyaninlerin yapısal olarak porfirinlerden farkı; temel porfirin çekirdeği benzersiz ve ilgi çekici bir yapıda olup dört metin köprüsü ile birbirine bağlanan dört pirrol halkasından oluşmuş makrosiklik bir yapıdır. Porfirinlerin eşsiz özellikleri ve işlevleri nedeniyle onlara benzeyen Pc molekülleri de büyük önem arz etmekte ve benzer özellikler yakalamak adına üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır [7]. . Porfirinler doğada her yerde bulunan, düzlemsel aromatik makrosikliklerdir. Monometalik kompleksleri solunum ve fotosentez gibi birçok önemli kilit olaylarda rol

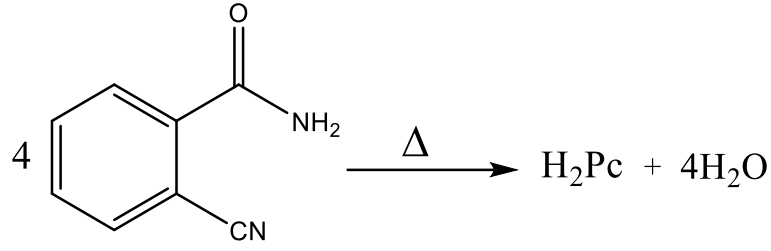
alırlar [8].



Şekil 2. 2. A) Porfirin B) Porfirazin C) Tetrabenzoporfirin D) Ftalosiyenin

2.2. Ftalosiyenin Tarihçesi

Sentetik makro halkalı bileşik olan Ftalosiyenin 1900'lü yılların başında Londra'daki bir şirkette çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritin yüksek sıcaklıktaki o-siyanobenzamid sentezi yapılırken mavi renkli yan ürün olarak elde edilmiştir. Ftalosiyenin ismini de ilk kez Profesör Reginald P. Linstead tarafından bu makrosiklik yapı ve türevlerini tanımlamak için kullanılmıştır [9].

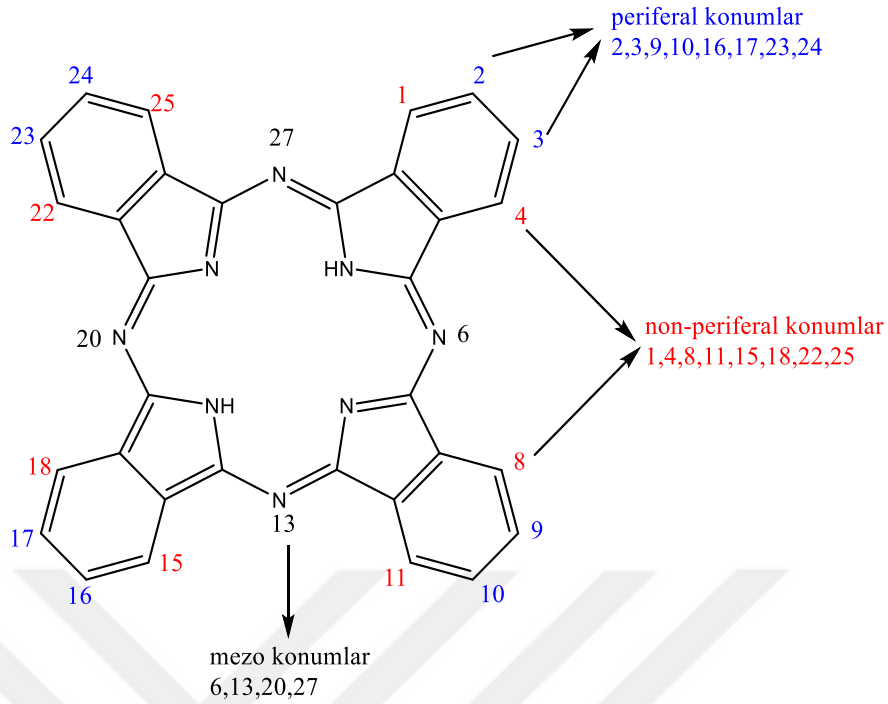


Şekil 2. 3. o-Siyanobenzamid Sentezinde Elde Edilen Metalsiz Pc

1927 yılında ise Von der Weid ve De Diesbach pridinin orto-dibromobenzeni bakır (I) siyanür (CuCN) eşliğinde %23 verim ile 1,2- disiyanobenzenin sentezlenmesi esnasında mavi renkli bir kompleks elde edilmiştir [10, 11].

2.3. Ftalosiyaninin Yapısı

Genel olarak Pc molekülü simetrik bir düzlemde dört yoğunlaştırılmış izoindolin halkasından ve 18 π elektrondan oluşan bir heterosiklik sistemdir. Pc'nin kaynaşmış benzen halkaları üzerinde farklı sübstitüentlerin dâhil edilmesine izin veren periferel(β) (2,3),(9,10),(16,17),(23,24) ve non-periferel(α) (1,4),(8,11),(15,18),(22,25) olmak üzere 16 olası ikame pozisyonu mevcuttur [12]. Pc molekülüne farklı özellikler kazandırmak adına bu pozisyonlara farklı substitüentler eklenerek çözünürlük arttırılması ya da azaltılması, Q bandının kırmızıya ya da maviye kayması gibi farklı fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırılabilir. Merkez metal atomu çeşitliliği de Pc molekülünün farklı fiziksel ve kimyasal özellik kazandırılmasını sağlayan bir başka etkidir.



Şekil 2. 4. Periferal ve Non- Periferal Konumları Belirtilmiş Ftalosiyanın Yapısı

2.4. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

Periyodik cetveldeki birçok metalle sentezlenen ftalosiyanınlar ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, 2-siyanobenzamid, ftalonitril, iminoizoindolin veya o-dibromobenzen gibi başlangıç maddeleri yüksek kaynama noktalı çözücülerin içinde 150°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda metalsiz ve metal ya da metal tuzunun eşdeğeri ile reaksiyona sokularak ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilebilir [13-15].

Birçok farklı yol Pc oluşumuna yol açtığı için Pc oluşumu tek tip bir mekanizmaya göre ilerlemez. Siklotetramerizasyon reaksiyonu oldukça ekzotermik olduğundan ve mekanik çalışmaları karmaşıklaştıran sert koşullar altında gerçekleştiğinden mekanizmalar tam olarak anlaşılamamıştır [16].

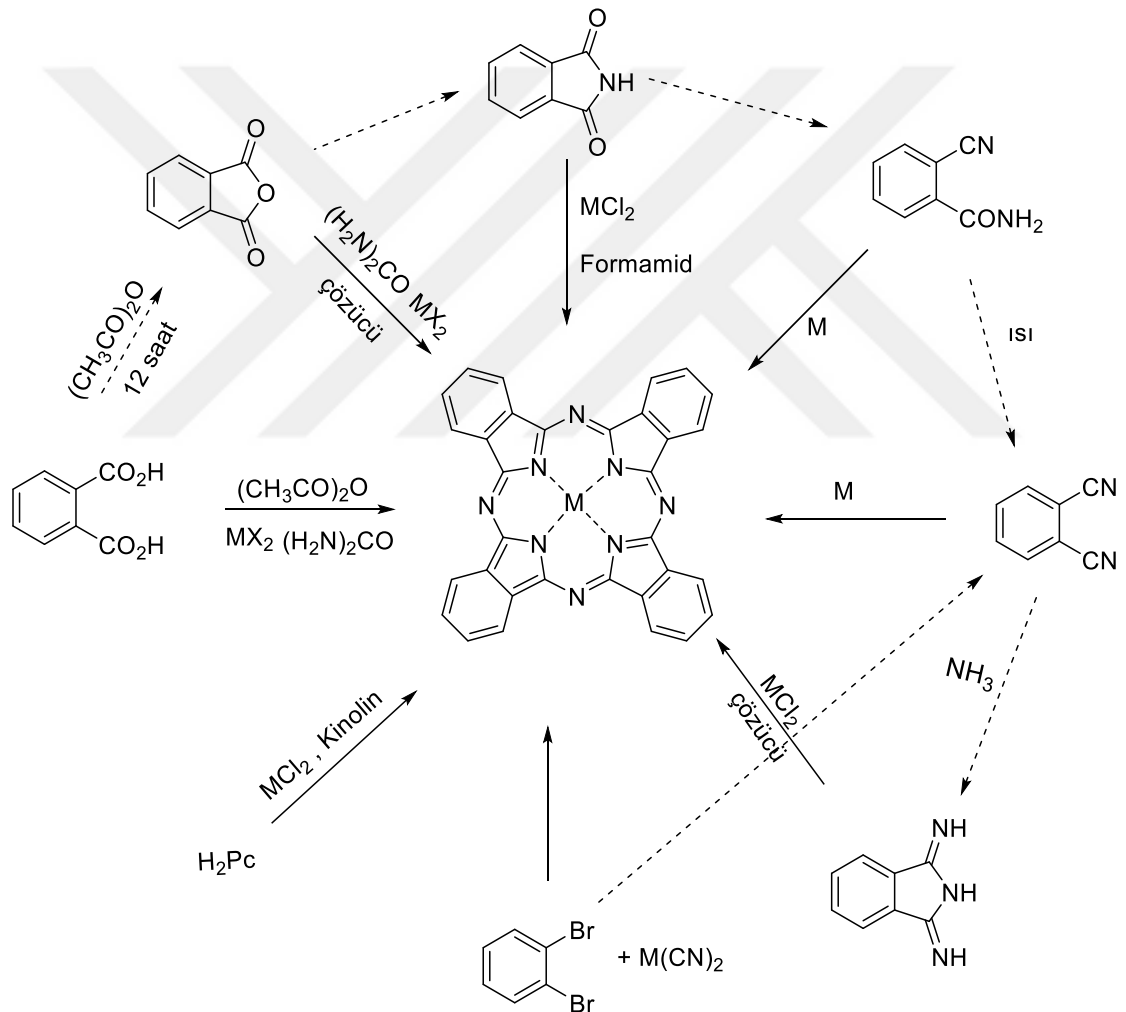
2.4.1. Metaloftalosiyanın sentezi (MPc)

Metalli Pc sentezlenecek olan yapının süstitüe ihtiva eden konumuna göre 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril, 4,5-dikloronitroftalonitril metalsiz Pc ya da diiminoisoindolinden başlayarak ortama istenilen metal iyonu ilave edilip sentezlenebilir. Metalsiz Pc'den metalli Pc sentezlenirken metalsiz Pcs'in zayıf çözünürlüğü olması nedeni ile kaynama noktası yüksek olan aromatik solventlerin

kullanılması gerekir [17].

Metal ihtiva eden Pcs katalizör olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni olarak metalli Pcs kolay sentezlenmeleri, düşük maliyette olmaları ve kararlılıklarının yüksek olması önemli rol oynamaktadır. MPc bileşikleri içerdikleri metalin cinsine ve yükseltgenme basamağının çeşitliliğine göre sürekli indirgenip yükseltgenebildikleri için çok hızlı elektron geçişi sağlarlar [18, 19].

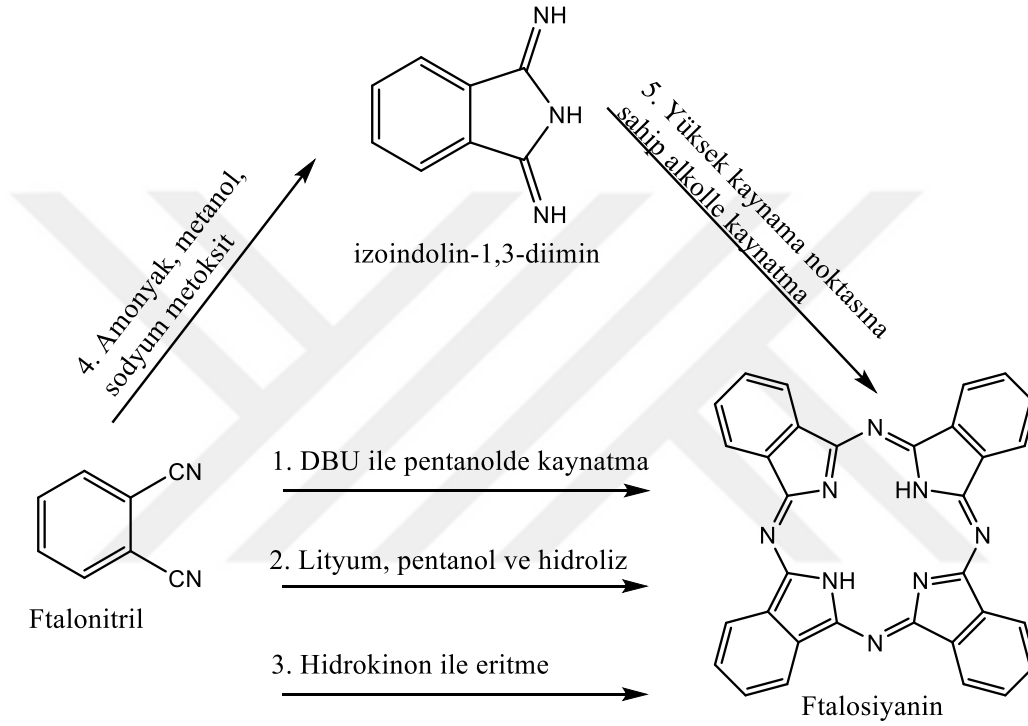
Aşağıda metalli ftalosiyanın sentez yöntemleri şematize edilmiştir [16].



Şekil 2. 5. Metalli Ftalosiyanın Sentez Şeması

2.4.2. Metalsiz ftalosiyanin sentezi (H₂Pc)

Metalsiz ftalosiyaninlerin sentezinde alkali metaller (Li⁺, Na⁺) ve toprak alkali metaller (Ca²⁺, Mg²⁺) kullanılmakta olup solvent varlığında veya solventsiz olarak ftalonitrilin yüksek sıcaklıklara maruz bırakılarak siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyaninler sentezlenmektedir [12].



Şekil 2. 6. Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.5. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması

Süstitüe olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyaninleri saflaştırmak için kullanılan en yaygın yöntem, derişik sülfirik asit içinde çözülerek yüksek sıcaklığa ve kuvvetli asitlere maruz bırakılan ftalosiyaninlerin buzlu suda tekrar çöktürölme yöntemi veya süblimasyon metodları kullanılmaktadır [20, 21].

Çözünürlüğü düşük olan Pcs süblimasyon ya da çöz-çöktür prosesleri uygulanamadığı için çeşitli organik çözücüler ve su ile muamele edilerek safsızlıkları uzaklaştırma işlemleri yapılabilir. Bazı çözünmeyen metalli Pcs de kristallendirme, kromotografik yöntemler ve çöz-çöktür yöntemleri, çözünebilen metalli ftalosiyaninler de ise ekstraksiyon ve kristallendirme metodu uygulanamamaktadır [22-24].

Sübstitüe yapıların etkisiyle çözünürlüğü kuvvetlendirilmiş Pcs'e tüm organik yapılara uyarlanabilen safsızlıkları uzaklaştırma metotları uygulanabilir. Kolon kromatografisi yönteminde absorban olarak alümina ya da silika kullanılarak safsızlıklar uzaklaştırılmaktadır. Bazı Pc molekülleri asite karşı duyarlı olduklarından dolayı asit ile muamele edilerek saflaştırma uygulanamamaktadır [25, 26].

Ftalosiyaninleri saflaştırmak için uygulanan yöntemler aşağıda belirtilmiştir [27].

- a) Ftalosiyaninleri derişik H_2SO_4 ' de çözdükten sonra süzüp soğuk suda ya da buzlu suda tekrar çöktürme işlemi (Çöz – Çöktür),
- b) Silikajel ya da alüminanın absorban olarak kullanılıp kolon kromatografisi yapılması ve sonrasında çözücünün uzaklaştırılması işlemi,
- c) İnce tabaka kromatografisi (TLC)
- d) Amino sübstitüe ftalosiyaninleri konsantre HCl ile suda çözüp organik kirliliklerden arındırdıktan sonra seyreltik baz kullanarak çöktürme işlemi,
- e) Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)
- f) Safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünmeyen sübstitüe ftalosiyaninleri çeşitli çözücülerde yıkama,
- g) Jel geçirgenlik yöntemi
- h) Süblimasyon metodu

2.6. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Pc makro moleküllerinin sübstitüe olabilmeleri için benzen üzerinde alfa konumları 1,4,8,11,15,18,22,25 ve beta konumları 2,3,9,10,16,17,23,24 olan C atomları üzerinden gerçekleşir. Alfa sübstitüe yapılar non-periferal (periferal olmayan) olarak, beta sübstitüe yapılar ise periferal olarak da isimlendirilmektedir. Metalsiz Pcs sübstitüe grupların konumları belirtildikten sonra "ftalosiyanin" diye belirtilerek adlandırılır. Metalli Pcs ise sübstitüe gruplar belirtildikten sonra metal ismi "ftalosiyanato" kelimesinin sonuna eklenerek parantez içinde değeriği belirtilerek adlandırılır (CuPc, ZnPc gibi) [28]. Aksiyeller de bulunan ligandlar katyon adının sonunda belirtilirler.

2.7. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninler Hückel'in π elektron prensibine göre makrosiklik yapıda olan 16 atom ve 18 π elektron yapısına sahip ve kuvvetli $\pi - \pi^*$ geçişleri gösteren mavi – yeşil renk veren bileşikler olup en baskın fiziksel özellikleri koyu renkli maddeler olmaları ve kararlılıklarıdır. Metalli ftalosiyaninler düşük simetri özelliğinin sebep olduğu kristal örgü anizotropisine sahip oldukları için fiziksel özelliklerin yanında optik, elektriksel, manyetik ve mekanik özelliklerinde de farklılıklar meydana gelmektedir. Pc moleküllerinin çok büyük yapıda ve düzlemsel olması moleküllerin kolayca istiflenmesine sebep olduğu için Pc'lerin özellikle suda ve birçok organik çözücüde çözünmesini zorlaştırır. Ftalosiyaninlerde çözünürlüğün düşük olması bir dezavantajdır çünkü uygulamalarda kullanılabilir olması için çözünürlük çok önemlidir. Pc'lerin çözünürlüğü, periferik ya da nonperiferik konumlara çeşitli süstituentlerin bağlanmasıyla artırılabilir [13].

2.8. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerini etkileyen önemli faktörler merkez atomunun ve süstituentlerin çeşitliliğidir. Ftalosiyaninlerin kararlılığını merkezdeki boşluğun çapı ve o boşluğa yerleşecek metal iyonunun çapı arasındaki uyum belirler, merkezdeki boşluk ile hemen hemen aynı çapa sahip olan metaller kararlı yapıda ftalosiyanin oluştururlar. Ftalosiyaninin oyuk çapı $1,35 \text{ \AA}$ 'dur. Metalin iyon çapı, $1,35 \text{ \AA}$ olan boşluğun çapından küçük ya da büyük olduğunda metal atomları Pc kavitesinde tutunamayıp kolaylıkla ayrılırlar [29].

Ftalosiyanin molekülleri gergin yapıya sahip olan dört izoiminoindolin çekirdeği içeren 18 π elektronlu yapılardır ve bu π elektron sistemi delokalizasyon özelliğinin etkisiyle olağanüstü elektriksel, optik ve magnetik özellikler sergileyen termal ve kimyasal yapı bakımından dayanıklı bileşiklerdir.

Merkez metal atomu yapıya iki farklı şekilde bağlanma olasılığı vardır [14, 19]:

1. Elektrovalent
2. Kovalent

2.8.1. Elektrovalent olan ftalosiyaninler

- a) 1A ve 2A grubu metalleri ihtiva ederler.
- b) Organik solventlerde genellikle çözünürlükleri yoktur.
- c) Yüksek sıcaklıklarda vakumla süblimleşme görülmez.
- d) Anorganik asitlerin seyreltilmiş formları, sulu alkol ve suyla muamelede kolay bir şekilde metalli ftalosiyaninden metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanine dönüşür.

2.8.2. Kovalent olan ftalosiyaninler

- a) Kovalent ftalosiyaninler elektrokovalent ftalosiyaninlere göre kararlı yapıdadırlar.
- b) Nitrik asit dışındaki başka anorganik asitler ile muamelesinde yapı olarak herhangi bir farklılık görülmez.
- c) Organik çözücülerde çözünürler.
- d) 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda vakumlu ortamda bazı türler bozunmadan süblime olur.

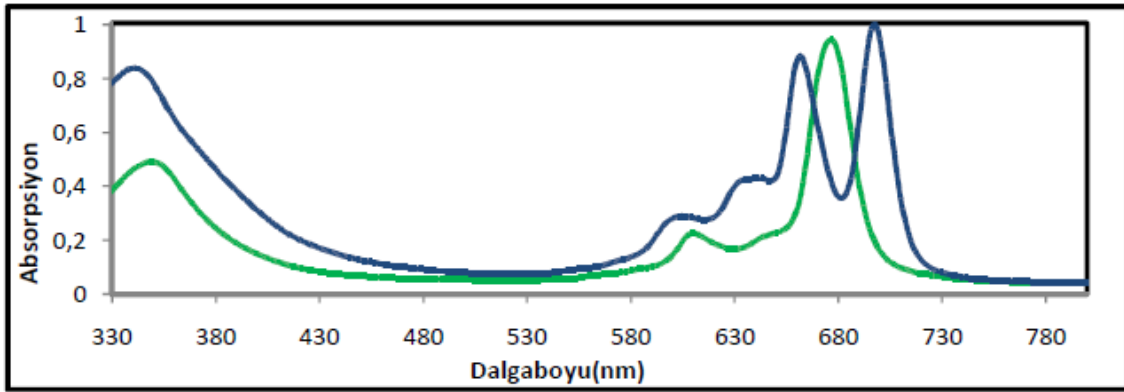
2.9. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

2.9.1. Ftalosiyaninlerin absorpsiyon (UV- Vis) spektroskopisi

Pcs'in benzersiz kimyasal ve fiziksel özellikleri 18 π -elektron sistemine sahip olmalarından kaynaklanmakta olup spektral ftalosiyaninlerin renginin saflığı ve derinliği, görünür bölge spektrumunun kırmızı bölgesinde yaklaşık 650-750 nm arasındaki izole ve keskin bir bant (Q bandı) ile anlaşılmaktadır ve Q bandı bağlanan substitüentler ile ne kadar kırmızıya kayarsa renk skalasına yeni renkler eklenebileceğinden Q bandı Pc moleküllerinin çeşitliliği için önemli bir belirteçtir. İkinci bant olan B bandı (Soret bant) ise, 320-370 nm arasında görülür ve genel olarak şiddeti Q bandına göre daha azdır [30].

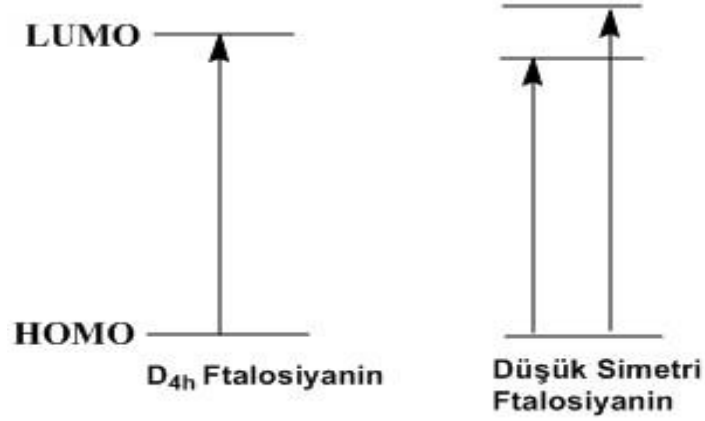
Q bandı π - π^* geçişleri a_{1u} simetrisinden e_g simetrisine geçişlerden (HOMO-LUMO) kaynaklanmaktadır [1]. Metalsiz H_2Pc 'ler D_{2h} simetrisi (düşük simetri) gösterirken metallenmiş hali (MPc) D_{4h} simetrisi göstermektedir [31]. Q bantları Pc'lerin metalli ya da metalsiz olup olmadığı hakkında bilgi verirler. Metalsiz Pc'ler de çift bant oluşurken, metalli Pc'ler kuvvetli tek bir bant oluştururlar. Metalli Pc yapısında Pc bileşiği üzerinde mevcut olan ve metal ile bağ yapan dört adet N atomu birbirlerine

eşdeğer oldukları için metalli Pc bileşikleri D_{4h} simetrisine sahip olurlar. HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişine karşılık gelen tekli Q bandı verir. Metallsiz Pc'ler de ise Pc halkası üzerinde yer alan N atomları ikiyeşerli gruplar halinde $-NH$ ve $-N=$ yapısında bulundukları için molekülün simetrisinde değişiklik olur ve molekülün simetrisi D_{4h} 'dan D_{2h} olarak değişir. Oluşan bu simetri değişimi nedeniyle molekülün LUMO orbitalinde deformasyon gözlemlenir ve iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir [32].



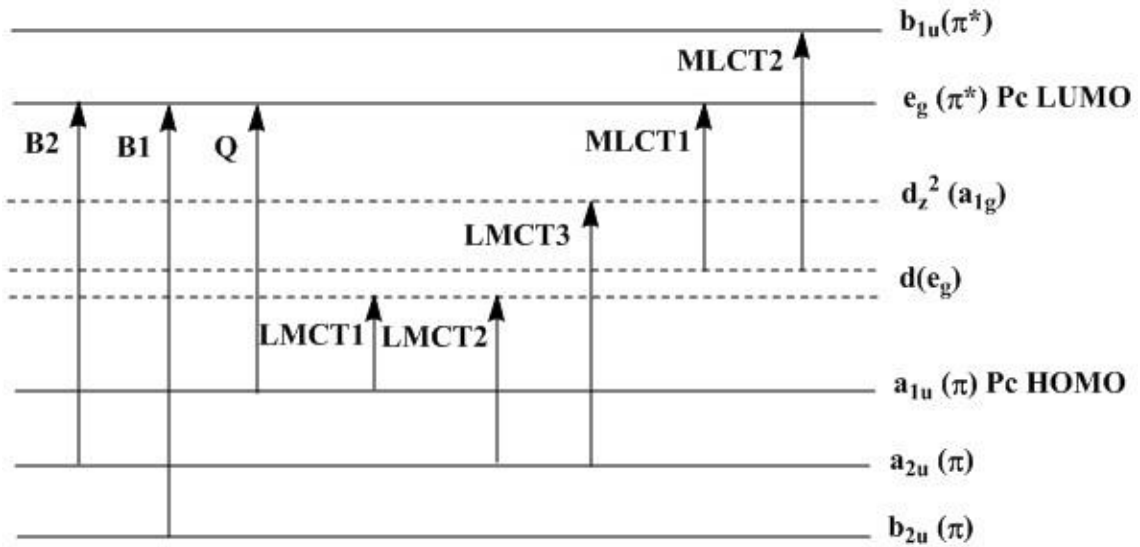
Şekil 2. 7. Metalli (yeşil) ve Metallsiz (mavi) Pc'lerin Genel UV-Vis Spektrumu

Yarılmış ve yarılmamış Q bandı Pc'lerin simetri farklılığından ortaya çıkmaktadır. Yarılmamış Q-bandının dalga boyu saptanırken en yüksek absorpsiyon değerinden çizilen dikmenin işaret ettiği yer baz alınırken, metallsiz Pc'de yarılmış Q bandının dalga boyu ise yarıлма ürünü iki pikin en yüksek iki farklı absorpsiyon değerinin işaret ettiği iki farklı dalga boyunun aritmetik ortalaması alınıp dalga boyu olarak tayin edilir [31].



Şekil 2. 8. Pc'ler de D_{4h} ve D_{2h} Elektronik Geçişleri

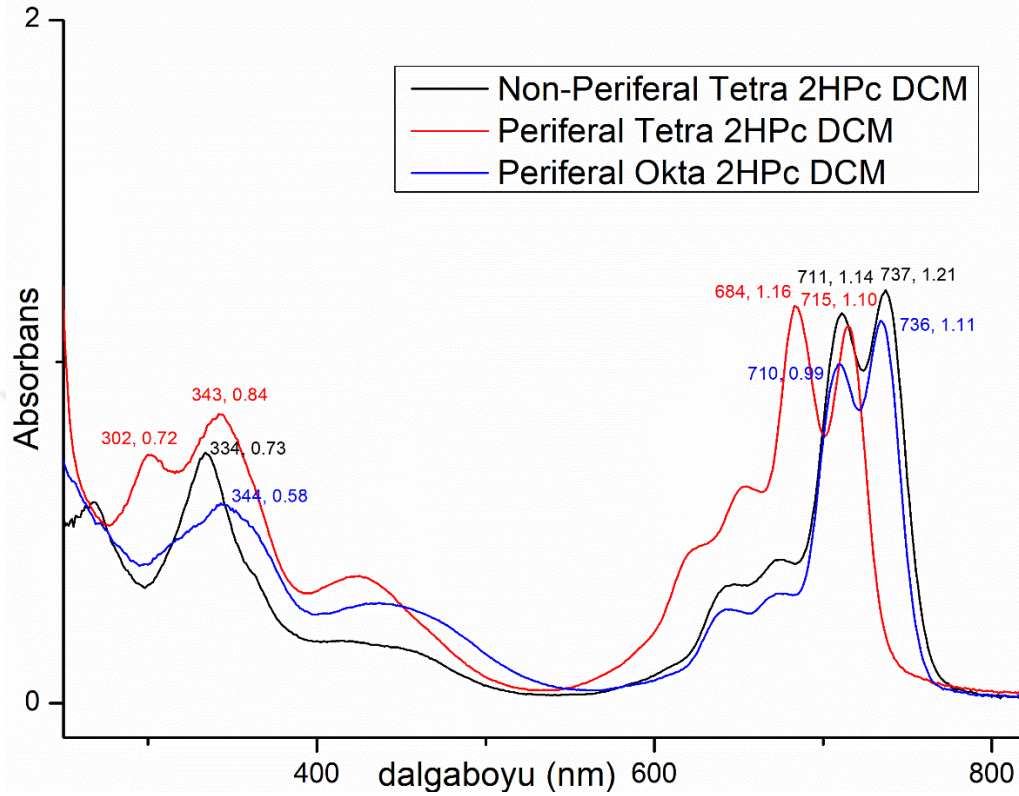
Q-bandı absorpsiyonu, a_{1u} simetrisindeki en yüksek dolu moleküler orbitalden örneğin simetrideki ($\pi \rightarrow \pi^*$) en düşük boş moleküler orbitale geçişle gerçekleşir. B-bandı veya soiret band absorpsiyonu $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ile gerçekleşir [33, 34].



Şekil 2. 9. UV-Vis Enerji Seviyelerinin Elektronik Geçişleri (Q ve B bantları ve Ligand-Metal (LMCT) ve Metal-Ligand (MLCT) Yük Transfer Geçiş Bantları)

Düzlemsel metal içeren Pc'lerin D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisi ile metalsiz Pc'nin LUMO yörüngesi Q_a ve Q_b olarak 2 bant oluşturur ve Q bandı ikiye bölünmüş olur. Kuvvetli bir baz kullanılarak metalsiz Pc protonları uzaklaştırılarak D_{2h} simetrisinden D_{4h} simetrisine sahip Pc^{2-} anyonu oluştuğundan Q bandı ikiye bölünmez. Metalli Pc'lerin Q bandının hangi nm de pik verdiği merkez metal iyonuna ve bağlı süstitüentlere göre değişmektedir [35-39]. İyonik yarıçapı $1,35 \text{ Å}$ 'dan küçük olan 2

değerlikli geçiş metalleri Pc molekülünün ortasındaki boşluğa oturabilir, metalin iyonik çapı 1,35 Å'dan büyük ise metal makrosiklik düzlemin dışına çıkar ve düzlemsellik bozulur [40].



Şekil 2. 10. Non-periferal (Alfa) Tetra, Periferal (Beta) Tetra ve Periferal (Beta) Okta Sübstütüe Metalsiz Pc'lerin 10^{-5} M DCM içerisindeki UV-Vis Spektrumu

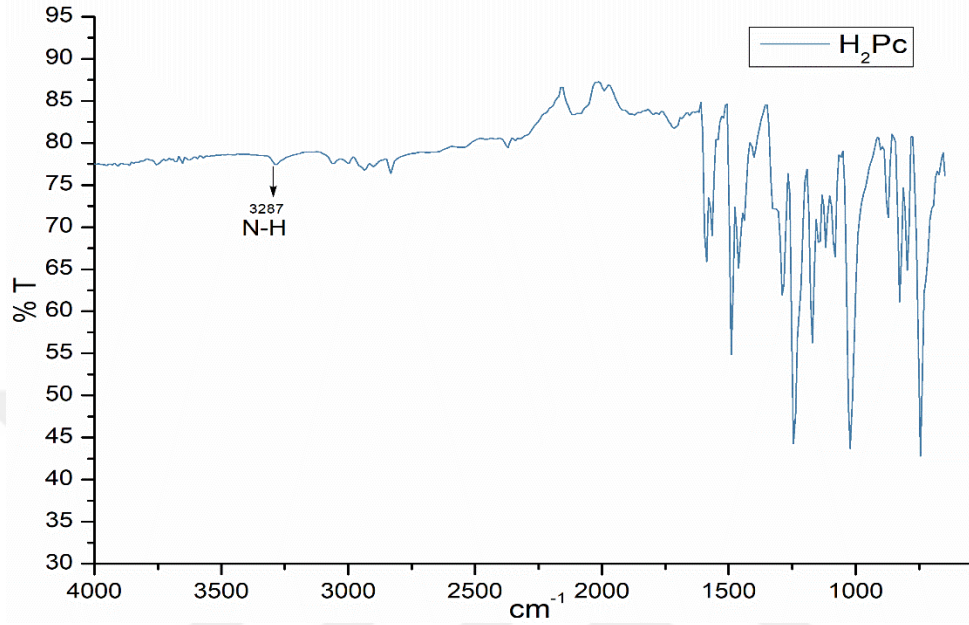
2.9.2. Ftalosiyeninlerin infrared (FT-IR) spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin sahip olduğu sübstütüentlerin sayısı ve çeşitliliği arttıkça çok daha karmaşık bir hal alabilirler [31, 41].

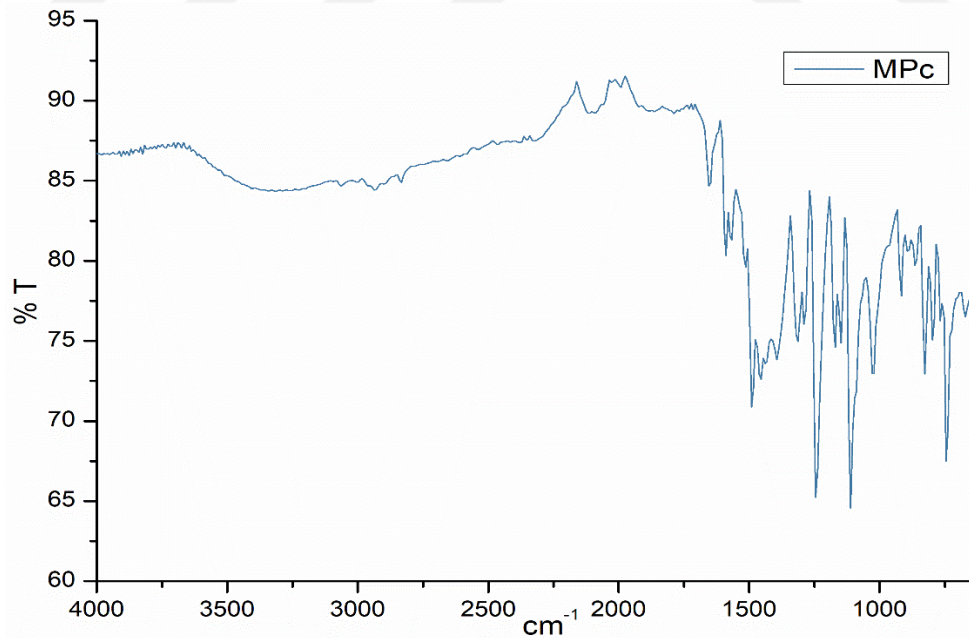
Metalsiz ftalosiyeninler metalli ftalosiyeninlerden farklı olarak, halka boşluğunda bulunan N-H bağlarının titreşim piklerinden dolayı $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ civarında bir pik verirler. Metalli Pc'lerin kükürtlü türevlerinde aril C-S gerilme titreşim bandı baskın olarak $670-715\text{ cm}^{-1}$ civarında gelmektedir. Aromatik halkadan dolayı gözlemlenen karakteristik bantlar C-C gerilme bandı $1475-1600\text{ cm}^{-1}$ de, C=C titreşim bandı $475-600\text{ cm}^{-1}$ de, C-H gerilme bandı $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ de ve düzlem dışı C-H gerilme bandı $750-800\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmektedir [42-44].

Metalsiz ve metalli Pcs'in FT-IR spektrumlarındaki en önemli fark, metalsiz

Pcs'in iç kısmında bulunan -NH grubunun titreşim frekansından kaynaklanan pikin gözlenmesidir ve bu pik metallsiz Pc metalli Pc'e dönüştüğünde kaybolacağı için metallsiz Pc'in metalli Pc'e dönüşüp dönüşmediği ile ilgili bilgi elde edilebilir [45, 46].



Şekil 2. 11. H₂Pc Molekülünün FT-IR Spektrumu



Şekil 2. 12. MPc Molekülünün FT-IR Spektrumu

Metallsiz Pcs de -NH piki Şekil 2.11'de ki gibi 3200-3400 aralığında gözlemlenirken metalli Pcs de Şekil 2.12'de olduğu gibi bu aralıkta pik

gözlemlenmemektedir. Bu -NH pikinin kaybolması metallsiz Pc'nin metalli Pc'ye dönüştüğünün ispatı niteliğindedir [47].

Pc molekülünün FT-IR spektrumlarında gözlemlenen temel pikler aşağıdaki tabloda şematize edilmiştir:

YAPI	GERİLME-TİTREŞİM PİKLERİ
C-C	475-600 cm^{-1}
Düzlem Dışı C -H	750-800 cm^{-1}
Aromatik eter	1215-1235 cm^{-1}
Aromatik C-H	3000-3100 cm^{-1}
N-H	3200-3400 cm^{-1}
C-S	650-950 cm^{-1}
Aromatik C-C	1475-1600 cm^{-1}

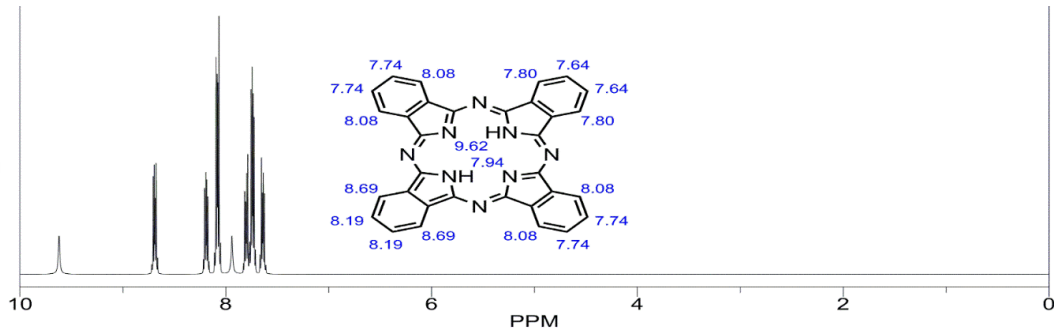
Tablo 2. 1. Ftalosiyenin Bileşiğinin Genel FT-IR Pikleri

2.9.3. Ftalosiyeninlerin NMR spektrumları

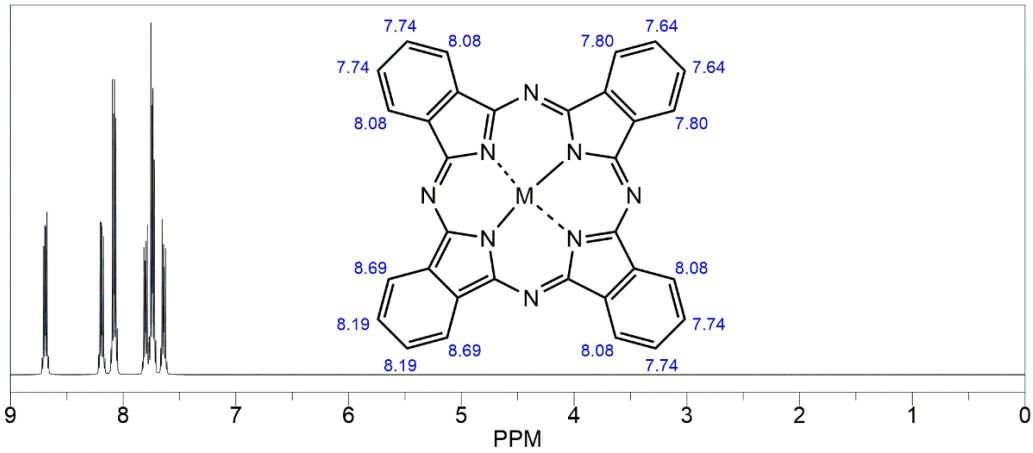
2.9.3.1. ^1H -NMR spektrumu

Makromolekül olan ftalosiyeninlerin karakterizasyonunda kullanılan diğer bir yöntem de ^1H -NMR spektroskopisi olup Pcs de molekül içi ve moleküller arası etkileşimler kuvvetli olduğundan ^1H -NMR spektroskopisi çoğu zaman anlamlı spektrumlar veremeyebilirler. Ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumları çoğunlukla heteroaromatik halka akımının etkisiyle belirlenir. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri uzaklığa ve makrosiklik protonlarının konumlarına göre düşük alanda, aksiyelden bağlı ligandların protonları ise yüksek alanda ortaya çıkar. Okta süstitüe Pcs tek izomer şeklinde bulundukları için ^1H -NMR da düzgün ve keskin pikler verirken, tetra süstitüe Pcs izomer karışımları şeklinde oldukları için ^1H -NMR da sinyalleri geniş pikler verirler. Uygun şartlar sağlanarak spektrumu alınan metallsiz Pc bileşikleri 18π elektron sistemine sahip olduklarından dolayı ^1H -NMR spektrumlarında -NH grubuna ait yayvan pikler ve diamanyetik halka kayması gösterirler, Pc çekirdek kısmında bulunan (-NH) protonları TMS'den daha kuvvetli alana doğru kayma

göstererek negatif bölgede bile gözlemlenebilirler. Yüksek alana doğru kaymaya sebep olan bu güç büyük halka sistemindeki protonların bağlı konumu ve aralarındaki mesafeden kaynaklanmaktadır ve aromatik çekirdeğe yakın yan zincirlerdeki protonlar, paramanyetik merkezin çekiminden etkilendiği için spektrumda gözlenememektedir. Metalli Pcs'e ait ^1H -NMR spektrumlarında N-H bağından kaynaklanan pikler FT-IR spektroskopisindeki gibi metalli Pc ye dönüştükten sonra gözlemlenemez [48-51].



Şekil 2. 13. Metalsiz Pc ^1H -NMR Spektrumu



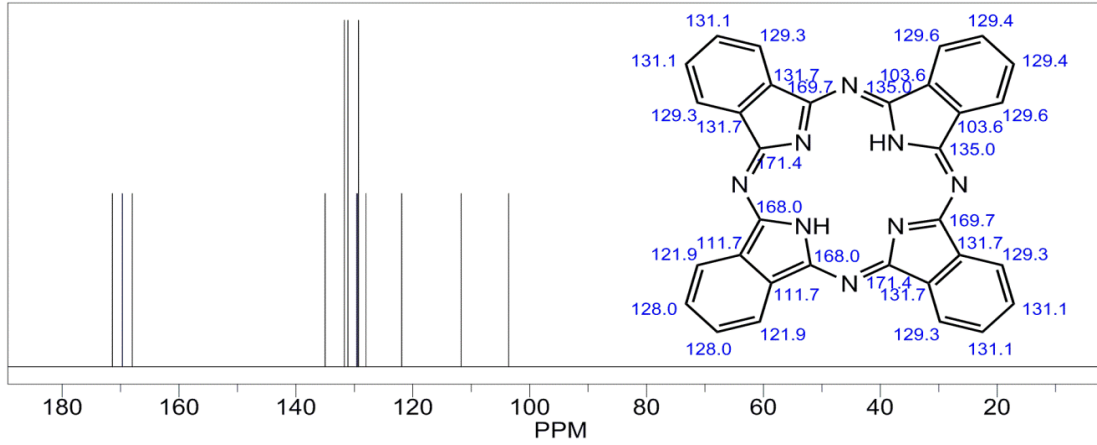
Şekil 2. 14. Metalli Pc ^1H -NMR Spektrumu

Ftalosiyanınların ^1H -NMR spektrumlarındaki pikler başlangıç maddeleri olan ftalonitrillere göre daha yayvandır. Bu yayvanlığın sebebi ise ftalosiyanınların makrosiklik yapısından kaynaklı agregasyonu ya da birbirlerinden ayrılırken oluşan kimyasal değişimlerdir ve bunun neticesinde ortaya çıkan ürünün izomer karışım şeklinde olmasıdır. Bu durum yalnızca pik genişliğini değil, kimyasal kaymayı da önemli derecede etkileyen bir etmen olmaktadır [52]. Ayrıca agregasyondan kaynaklı

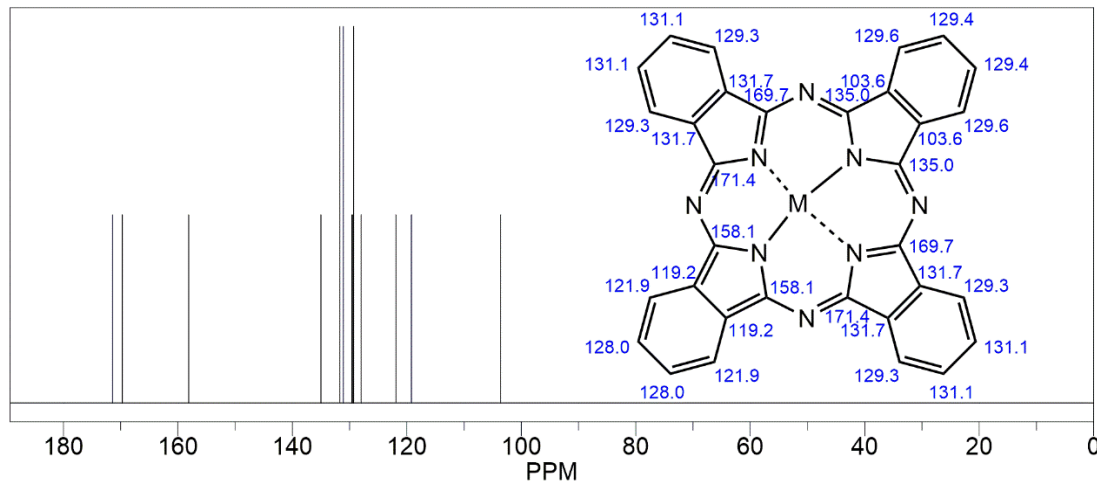
olarak düzlemsel ftalosiyanın ^1H -NMR spektrumunda, farklı sıcaklık ve derişimlerde aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma değeri gösterdiği saptanmıştır [53-55].

2.9.3.2. ^{13}C -NMR spektrumu

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinin C atomuna uygulandığı ^{13}C -NMR spektroskopisinde aromatik ve alifatik yapıların C atomları üzerinden Pc karakterizasyon yapılır ^{13}C -NMR yalnızca ^{13}C izotopunu algılar ve ^1H -NMR spektroskopisinden çok daha az duyarlı olmasına rağmen, ^{13}C -NMR spektroskopisi, organometalik ve organik bileşikleri karakterize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2. 15. Metalsiz Pc ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 2. 16. Metalli Pc ^{13}C -NMR Spektrumu

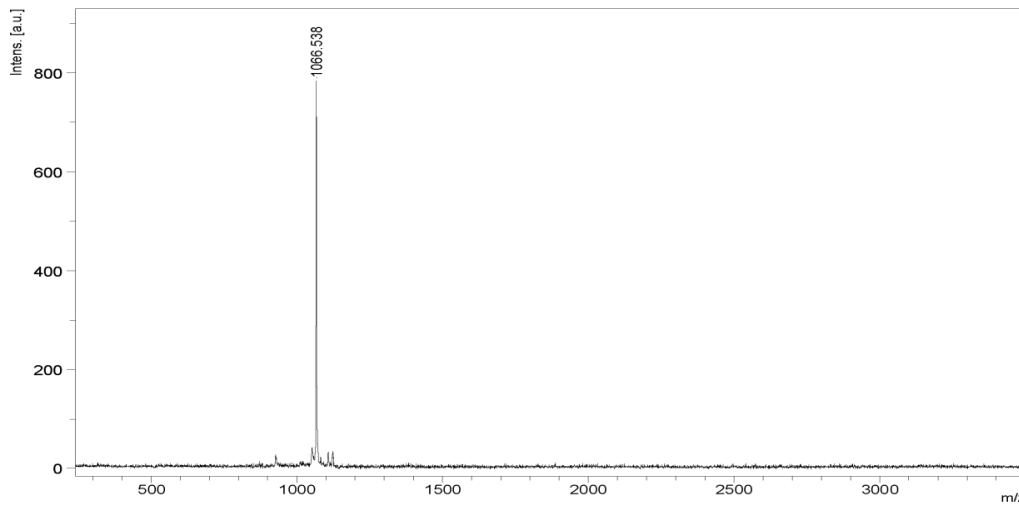
2.9.4. Ftalosiyeninlerin kütle spektroskopisi (MALDI-TOF-MS)

Kütle spektrometrisinde, matris destekli lazer desorpsiyon/ionizasyonu ile minimum parçalanma ile büyük moleküllerden m/z (kütle/yük) oranına göre ayrılan iyonlar için bir lazer enerjisi ve emici matris kullanılarak yapılan bir ionizasyon yöntemidir.

Kütle spektroskopisi kesin sonuçlar verdiği için ftalosiyeninlerin yapısının aydınlatmasında önemli bir rol oynamaktadır. Pc bileşiklerinin kütle spektroskopisinde aşırı parçalanmaların gerçekleşmemesinden dolayı Pcs'in MALDI-TOF kütle spektrumlarında moleküler iyon piki (M^+) yoğun bir şekilde görülmektedir. Metal atomunun Pc merkezine tam oturmadığı durumlarda metal atomu Pc bileşiğinden ayrılabilir [56-58].

MALDI-TOF kütle spektrumu yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin kütle analizinde diğer kütle spektrometrelerine göre daha yumuşak iyonlaştırma yapabildiği için Pc moleküllerinin yapı tayinlerini aydınlatmak için de kütle analizinde en çok tercih edilen yöntemlerdendir [59, 60].

Metalli ftalosiyeninlerin kütle spektrumları $[M]^+$ ve $[M]^{2+}$ iyonlarını göstermektedir. Co(II), Ni(II), Fe(III), Zn(II) ve Cu(II) metallerini içeren ftalosiyeninlerin analizlerinde metalin Pc yapısından ayrılması gözlemlenmezken Li ve Mg(II) gibi metalleri içeren Pcs'in analizlerinde ise stabilizasyonunun değişmesi ve metalin ayrılması gözlemlenmektedir [31, 61].



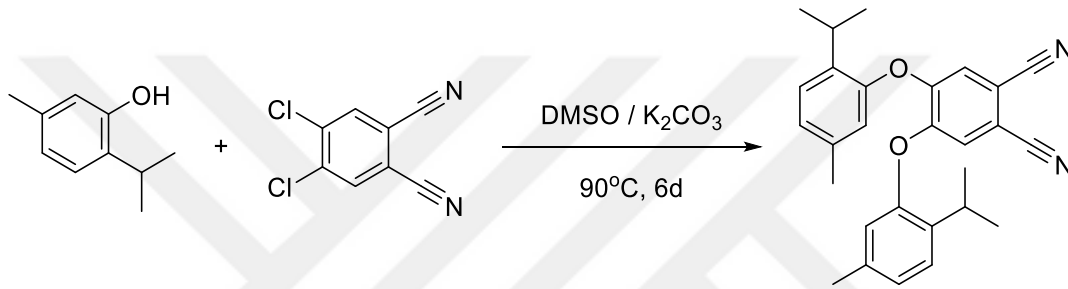
Şekil 2. 17. Metalsiz Pc Bileşiğinin MALDI-TOF Spektrumu

2.10. Ftalosiyaninlerin Başlangıç Ftalonitrillerinin Çeşitleri

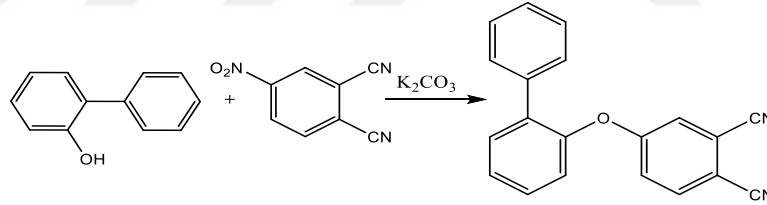
2.10.1. Oksijen üzerinden sübstitüe ftalonitril sentezi

Oksijen üzerinden sübstitüe ftalosiyaninleri sentezlemek için “O” atomu içeren ftalonitril türevlerinin başlangıç bileşiği olması gerekmektedir. Fenol türevlerinin 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril türevi bileşikler ile reaksiyonu sonucu “O” atomu üzerinden sübstitüe ftalonitril bileşikleri sentezlenmektedir [16, 62].

Literatürde en çok kaynağa sahip olan ve üzerine birçok çalışma yapılan sübstitüe ftalosiyanin çeşididir.



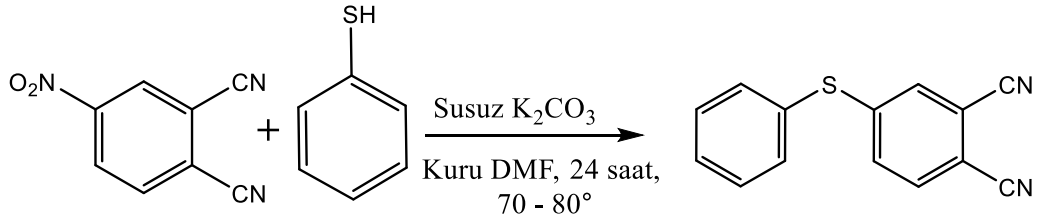
Şekil 2. 18. Fenol Türevi ve 4,5-dikloroftalonitril Bileşiği ile Oksijen Üzerinden Sübstitüe Ftalonitril Sentezi



Şekil 2. 19. Fenol Türevi ve 4-Nitroftalonitril Bileşiği ile Oksijen Üzerinden Sübstitüe Ftalonitril Sentezi

2.10.2. Kükürt üzerinden sübstitüe ftalonitril sentezi

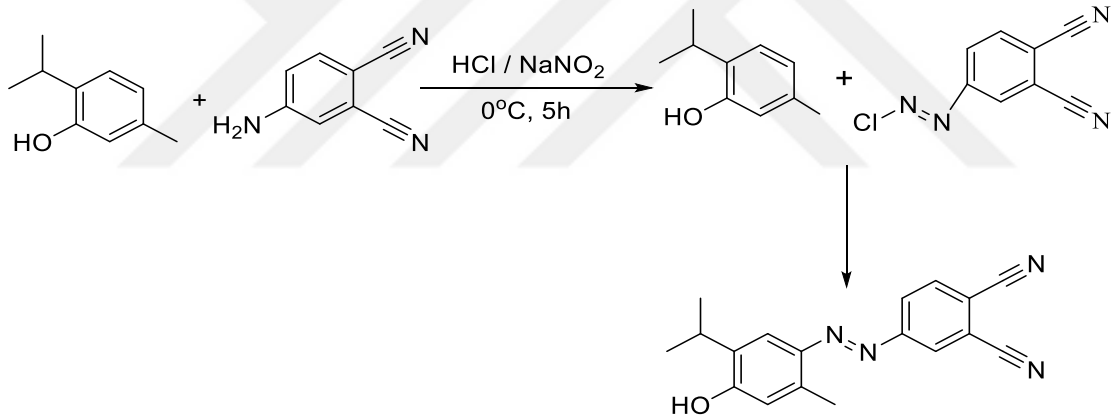
Kükürt üzerinden sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri ve ligandları oksijen üzerinden sübstitüe ftalosiyaninlere benzer olarak fenol yapısının kükürt ihtiva eden türevi olan tiyol türevi bileşikler ile sentezlenir [63].



Şekil 2. 20. Kükürt Üzerinden Sübstitüe Ftalonitril Sentezi

2.10.3. Azo üzerinden sübstitüe ftalonitril sentezi

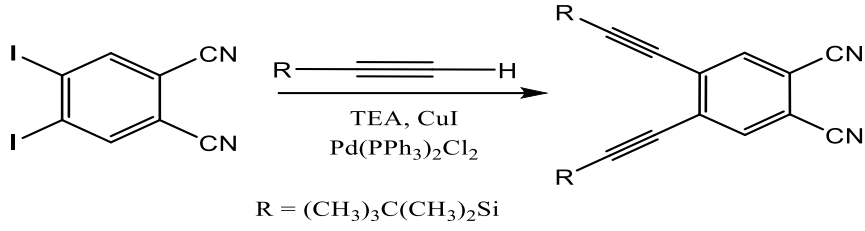
Azo üzerinden sübstitüe başlangıç ligandlarının sentezinde 4-aminofthalonitril bileşiğinden başlanarak NaNO_2 ve kuvvetli inorganik asitler varlığında sıcaklık 0-5 °C'yi geçmeyecek şekilde reaksiyon gerçekleştirilir. 5 °C üzerinde kenetleme reaksiyonu öncesi oluşan diazonyum tuzları kararsız olduğu için sıcaklığın yükselmemesine dikkat edilmelidir [12, 16].



Şekil 2. 21. Azo Üzerinden Sübstitüe Ftalonitril Sentezi

2.10.4. Asetilen (alkindil) üzerinden sübstitüe ftalonitril sentezi

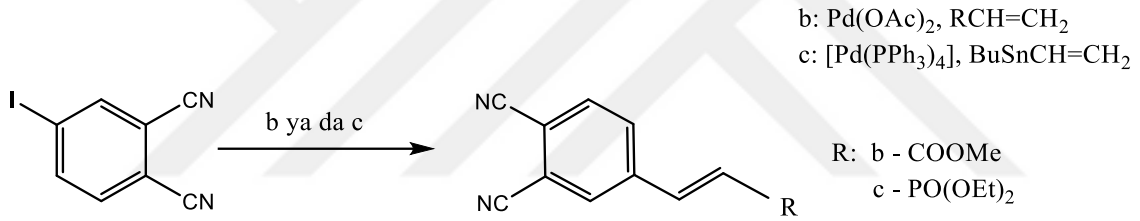
4,5-Diyodoftalonitrilin ve tertbutildimetilsililasetilen ile Sonogashira reaksiyon koşullarında yapılan reaksiyon ile asetilen üzerinden sübstitüe 4,5-bis(ter-butildimetilsililetinil)ftalonitril bileşiği elde edilmiştir [64, 65].



Şekil 2. 22. Asetilen Üzerinden Sübstitüe Ftalonitril Sentezi

2.10.5. Etilen (alkendiil) üzerinden sübstitüe ftalonitril sentezi

Çapraz eşleşme reaksiyonları günümüzde hem Pc öncüllerinin (ftalonitriller) sentezi hem de detaylandırma için kullanılmaktadır. Suzuki ve Stille eşleşmeleri de uygun şekilde ikame edilmiş ftalonitril öncüllerinin hazırlanması için kullanılmıştır. Öncül üzerinde C-C bağının uygulanması güçlü bir araya gelme eğilimleri nedeniyle bazı durumlarda izole edilmesinin zor olduğu kanıtlanmış iyodo ftalosiyanınlerin oluşumunu engeller [66-68].



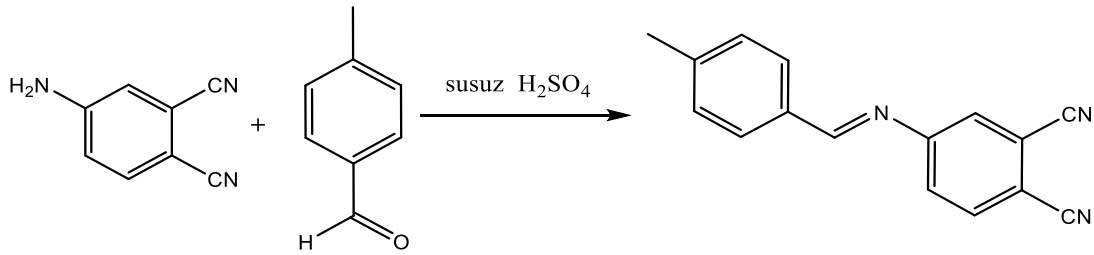
Şekil 2. 23. Etilen Köprülü Ftalonitril Sentezi

Bununla birlikte, genel olarak, bir iyodo ikameli Pc üzerinde birleştirme reaksiyonunun gerçekleştirilmesinin, hâlihazırda alkinil, alkenil ve aril parçasını içeren ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu ile karşılaştırıldığında, genel olarak daha başarılı bir yol olduğu gözlemlenmiştir [69, 70]. Bir iyodo Pc'ye uygulanan ilk Pd katalizli reaksiyonlar alkinil-, alkenil- ve aril- ikameli makrosiklik hazırlanması Van Lier ve çalışma arkadaşı tarafından 1997 yılında rapor edilmiştir. O zamana kadar erişilemeyen bileşiklerin yolunu açan çeşitli örnekler tarif edilmiştir [71].

2.10.6. İmin üzerinden sübstitüe ftalonitril sentezi

İmin üzerinden sübstitüe ftalonitril sentezlerken aldehit olarak benzaldehit kullanırsak havanın O_2 ile benzoik asit oluştuğu için ortamda H^+ ilavesine gerek yoktur ama başka bir aldehit kullanılacak ise ortamda H^+ olmalıdır. Ortamı asidik hale

getirmek için ise susuz asitler tercih edilmelidir aksi halde su –CN gruplarını bozabilmektedir [72].



Şekil 2. 24. İmin Üzerinden Sübstitüe Ftalonitril Sentezi

2.11. Ftalosiyenin Çözünürlüğü

Ftalosiyenin makro halkalı yapısından dolayı çözünürlüğünü olumsuz yönde etkileyen en önemli faktör agregasyondur. Moleküllerarası çekim kuvvetlerinden dolayı makro molekülü iki ya da daha fazla yapının uç uca ya da üst üste yığılması ile agregasyon ortaya çıkar. Pcs'in çözünürlüğünün çeşitli solventlerde iyi olması kullanım alanı çeşitliliği ile doğru orantılı olduğu için büyük önem arz etmekte olup Pcs'in çözünürlüğünü arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır [73].

Ftalosiyenin çözünürlüğünü arttırmak için:

- Makro halkanın etrafına uzun zincirli, geniş yer kaplayan yapıların sübstitüe edilmesi,
- Metale eklenen aksiyal konumlu ligandların sübstitüe edilmesi gibi işlemler yapılmaktadır. Böylelikle bu substitüentler yapılar arasında boşluk oluşmasını sağlayarak yığılmaları önler ve agregasyon düşmesi ile çözünürlükleri artar.

Tetra sübstitüent Pcs'in de okta sübstitüent Pcs'e oranla çözünürlüğü daha fazladır. Bu durum tetra sübstitüe ftalosiyenin yapısal izomer karışımı olarak sentezlenmesinden kaynaklanmaktadır [74, 75].

2.12. Ftalosiyenin Agregasyon Özellikleri

Moleküllerarası çekim güçlerinden dolayı Pc molekülü gibi makro molekülü birden fazla yapının uç uca ya da üst üste etkileşimi agregasyon olarak tanımlanmaktadır. Çözelti içerisindeki Pc molekülleri moleküller arası etkileşimler ile

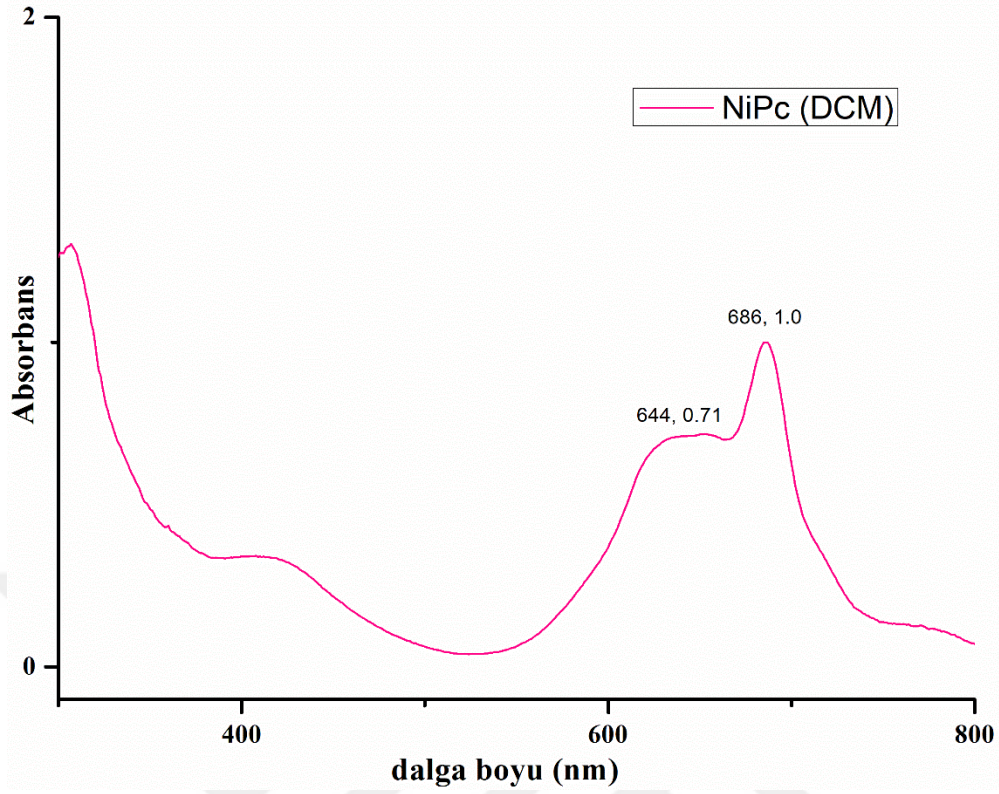
yan yana geldiğinde J tipi agregasyon ya da alt alta geldiğinde H tipi agregasyon olarak oligomerik ya da dimerik formlarda istiflenirler. Pc agregasyonuna, Van der Waals kuvvetleri, çözücünün cinsi, makro siklik halkaların birbirleri arasındaki etkileşimler, sıcaklık, konsantrasyon, çözücünün polaritesi, merkez iyonunun atom ağırlığındaki artış, merkez iyonunun aksiyal konumlarına çift dişli (ambidentat) ligandların bağlanması, merkez atomunun cinsi, bağlı olan süstitüentlerin hacmi ve pozisyonu, faz hali, Pc'in metalli ya da metalsiz oluşu etki etmektedir [12, 13, 73].

Pcs de gözlemlenen agregasyon türleri H-tipi agregasyon (yüz yüze) ve J tipi agregasyon (yan yana) olmak üzere iki çeşittir. H tipi agregasyon da moleküller yatay düzlem ile 90°'lik açı oluşturacak şekilde birbirlerine paralel konumda istiflenerek agregasyon kümeleri oluştururlar. Bunun neticesinde, UV-Vis spektrumunda daha düşük dalga boyuna sahip genişlemiş Q bandlarının oluştuğu gözlenmiştir (Hipsokromik Kayma). J tipi agregasyon da ise moleküller birbirleri ile uç uca yatay düzlem ile 0°'lik açı oluşturacak şekilde istiflenerek agregasyon kümeleri oluştururlar. Bunun akabinde, UV-Vis spektrumunda yüksek dalga boyuna sahip genişlemiş Q bandlarının oluştuğu gözlemlenmiştir (Batokromik Kayma) [76].



Şekil 2. 25. Ftalosiyanınlerde Gözlemlenen Agregasyon Çeşitleri

Pc halkasında bulunan metallerin agregasyon sıralaması $Cu > H > Fe > VO > Zn > Co > Al$ şeklindedir. Çözücülerin polaritesi arttıkça agregasyon da artar. Hacimli substitüentler ve metale aksiyal konumdan bağlanan ligandlar sterik engel oluşturacağı için yığılmaları azaltır ve böylelikle agregasyon da azalmış olur [77].



Şekil 2. 26. H Tipi Agregasyon Veren NiPc'nin UV-Vis Spektrumu

2.13. Ftalosiyenin Kullanım Alanları

1900'lü yılların başlarında şans eseri keşfedilen ftalosiyenin molekülü; merkezindeki 2 adet H atomunun metallerle kolayca yer değiştirebilir oluşu, fiziksel ve kimyasal kararlılığı, peripheral ve non-periferel konumlarına çeşitli süstitüentlerin süstitüe edilmesiyle farklı özellikler kazanmasından dolayı bilim dünyasında çok önemli ve geniş bir yer edinmiş olup günümüzde de ftalosiyeninle ilgili çalışmalar hızlı bir şekilde çoğalarak devam etmektedir [78-80]. Ftalosiyeninler ile ilgili birçok yayın, yazılmış binlerce tez bulunmasına rağmen gelişmeye, araştırılmaya elverişli yapısından ve kullanım alanlarının çeşitliliğinden dolayı üzerinde hali hazırda birçok araştırma yapılmaktadır [31]. Pc başlangıçta sadece pigment olarak kullanılsa da kısa sürede kullanım alanlarının çeşitliliğinden dolayı birçok alanda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bunlar; güneş pilleri [62], kanser hücrelerinin fotodinamik terapi ile tedavisi [81], kaydedilebilir kompakt diskler [16], kimyasal sensörler [82], non-lineer optik [83], kataliz [84], fotokataliz [85], aktif matriks likit kristal ekranlar ve fotovoltaiik cihazlar gibi birçok alandır.

2.13.1. Kimyasal sensör

Ftalosiyeninler redoks, optik, yarı iletken ve elektriksel özelliklerinin uyarlanması kolay olduğu için sensör olarak kullanıma oldukça elverişlidir. Kimyasal sensör olarak kullanılması amaçlanan Pc bileşikler O_2 , NO_2 , O_3 ve Cl_2 gibi gazları, organik çözücü buharlarını ve diğer oksitleyici gazları algılamak için kullanılmıştır ve kullanılması hedeflenmektedir. En önemli özellikleri bu seçilen gazların Pc ile etkileşime girmeleri gerekmektedir [13, 86].

İndirgen ve yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilerek kimyasallara karşı dirençleri artırılan Pcs en çok çalışma alanına sahip sensörlerdir. Ftalosiyeninlerin en büyük avantajlarından biri de bu değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi [87-89].

2.13.2. Pigment ve boyar madde

Ftalosiyeninlerin ilk bulunuş yıllarından itibaren çok üstün bir boyar madde (pigment) olduğu tespit edilmiş olup, endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. İlk olarak Monastral Blue diğer adıyla Manastır Mavisi ticari adıyla CuPc 1935 yılında üretimine başlanmıştır [90].

Ftalosiyeninlerin parlaklıklarını arttırmak için sülfürik asitte çöktürülerek α tipi bakır ftalosiyeninler elde edilmiş olup kararlılıklarını arttırmak için ise bu α tipi bakır ftalosiyeninler halojenlendirilmiştir. Bu halojen içeren CuPc molekülleri 1936 yılında Almanya'daki "IG Farbenindustrie" 1937'de ise Amerika'da "Du Pont" şirketleri bünyesinde "Halojen Mavisi" ticari ismiyle üretilmiştir. Renk skalasında mavi ve yeşil tonlarının birçok çeşidine sahip Pc moleküllerinin α -formu orta derecede kararlı kırmızı mavi renkte olup yağlı boya üretiminde kullanılırken, α -formuna göre daha kararlı hali olan yeşilimsi β -formu ise denetim pulu (bandrol) mürekkeplerinde kullanılmaktadır [12, 50].

Pc bileşiklerinin mavi ile yeşil renk yelpazesindeki tüm boyaların renklendirilmesinde pigment olarak kullanım alanı vardır. Bunlar otomobil cilaları, emayeler, emülsiyon boyaları, dış cephe boyaları, azo reaktif boyalar, suda çözünen boyalardır. Ftalosiyeninlerin geliştirilen floküle olmayan ve kristalize tipleri boya sistemlerinin dayanıklılığını arttıracak şekilde formüle edilerek istenilen standartlar

sağlanmaya çalışılmaktadır. Pastel ve koyu tonlarda dış ortamın etkilerine karşı çok iyi dayanıklılık gösterirler. Ftalosiyanın boyaların birçok çeşidinde diğer pigmentler ile karışım şeklinde bazı özel kullanım alanları bulmuştur. Bakır ftalosiyanınin %33-90 oranında sarı renkli α aromatik açilamino antrokinon ile yeşil renk elde etmek için karıştırılması, %50-75 halojene edilmiş izodibenzatronlar ile daha kırmızı bir pigment oluşturmak adına karıştırılması örnek olarak verilebilir [91].

2.13.3. Katalizör

Katalizörler gerek kimya alanında gerekse ticari alanda çok kullanılan maddeler olup redoks aktif merkez metal iyonları (Fe, Co, Mn, Ni) içeren Pcs birçok önemli reaksiyonları katalizlemektedir. Özellikle yanma sonucu ortaya çıkan karbondioksit gazının ilk CO'e sonra CO'in metanole elektrokimyasal indirgenmesi, fabrikalardan havaya salınan SO₂'nin yükseltgenmesiyle çevreye yayılan kirli ve zararlı gazların yok edilmesinde, benzinin oktan sayısının artırılmasında ve çevre sağlığı için büyük öneme sahip klorlu bileşiklerin bertaraf edilmesinde katalizör olarak kullanılırlar [92, 93].

2.13.4. Langmuir-Blodgett (LB) filmleri

Ftalosiyanınların tanecik özellikleri ve boyutları film yapılma potansiyeli gösterdikleri için Langmuir-Blodgett filmlerde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanın filmlerini yerleştirmek için kullanılan Langmuir olukları, sabit çevresel bariyer tasarımına sahiptir ve bir mikro elektronik temiz odadaki titreşim önleyici masalara yerleştirilmiştir. Optimum hazırlama koşullarını değerlendirmek için basınç alanı izotermi ve biriktirme profilleri dikkatle izlenir. Bu konuyla ilgili bir dizi ftalosiyanın üzerinde çalışılmıştır [94, 95].

2.13.5. Optik veri depolama

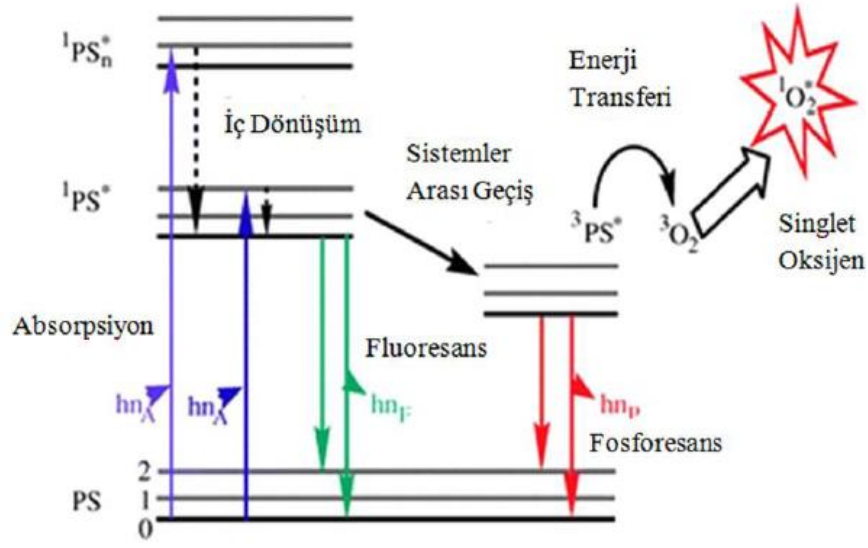
Optik veri depolama verileri kaydetmek, okumak ve bilgileri optik yöntemlerle depolamak bu bilgileri gerektiğinde geri çağırmak için kullanılan işlemdir. Ftalosiyanınlar ile ilgili bu alanda yapılan çalışmalar çok yüksek ve iyi kararlılıklarından dolayı geliştirilmesi amaçlanmıştır. Pcs bir defa yazılıp birçok defa okunan diskler (WORM) üstüne optik verilerin depolanmasında uzun vadede çok kullanışlı ve verimli ürünler olmuşlardır. İnce tabaka haline getirilen Pc malzeme üstüne

gönderilen noktasal lazer atışları ile malzemeyi bölgesel olarak süblimleştirir ve bu sayede oluşan boşluklar da optik olarak tespit edilip okuma veya yazma işlemleri gerçekleştirilir. Kobalt, kurşun, mangan gibi birçok MPc optik veri depolama alanında kullanılmaktadır [96].

2.13.6. Fotodinamik terapi (PDT)

Oscar Raab 1900'lü yıllarda akridin ve ışığın terliksi hayvan üzerinde sitotoksik etki yarattığını keşfederek PDT'nin miladı olarak kabul görmüştür. İlk klinik deneyi Von Tappeiner ve Jesionek tarafından yapılmış olup PDT'nin deri kanseri üzerindeki etkisini konu almışlardır. Bu iki değerli bilim insanı ışığa karşı hassas bir madde ile oksijen atomu eşliğinde oluşan kimyasal tepkimeleri ortaya çıkarmak amacı ile "Fotodinamik Etki" ibaresini literatüre kazandırmışlardır. PDT uygulamalarında kullanılan fotosensitizer (PS) verimlerinin düşük olmasından dolayı 20. yy ortalarına kadar önemli ölçüde bir yol katedilememiştir [97, 98].

Fotodinamik terapi fotokemoterapinin bir alt dalı olup toksik etki göstermeyen üç etkenin (ışık, oksijen ve fotosensitizer) beraber etkileşimine dayanarak bir molekül uygun dalga boyunda ışık ile uyarılan elektron temel hale birçok yoldan geri geçebilir. Bunlardan biri emisyon yani fotonun geri verilmesidir. Molekül bu esnada yüksek enerji seviyesinden düşük enerji seviyesine geçiş yapar. Potansiyel PS absorbladığı enerjiyi uzun bir müddet korur ve uyarılmış elektron, spinini değiştirerek sistemler arası geçiş sağlar. Triplet uyarılmış haldeki PS için kullanılan bir terim olup bu konumdaki PS üzerindeki fazla enerjisini moleküller arası çarpışma ile ya titreşim enerjisine dönüştürür ya da ışıma yaparak kaybeder ve temel hale geri döner. Bir diğer durumsa oksijen ortamında üzerindeki enerjiyi $^3\text{O}_2$ (triplet oksijen) molekülüne vererek $^1\text{O}_2$ (singlet oksijen) oluşturur ve ortaya çıkan $^1\text{O}_2$ yapısı tümör hücrelerini öldürür [99].



Şekil 2. 27. Fotosensitizerin Mekanizması

Ftalosiyaninlerin fotosensitizer olarak kullanılması oldukça yeni olup bu alanda kullanılacak Pc molekülleri yüksek dalga boylarında absorpsiyon yaptıkları için diğer PS moleküllerin göre daha avantajlıdır. Çünkü fotodinamik terapide PS olarak kullanılacak maddeler ne kadar yüksek dalga boyuna kayarsa bu PS'nin aktive edilmesi için insan vücuduna ters orantılı olarak düşük enerjili ışıma verilecektir. Bu da insan sağlığı açısından çok önemli bir durumdur. PS'de olması gereken özellikler şunlardır [100-103];

- ❖ Kısa süre içinde dokuda yüksek konsantrasyona ulaşabilmelidirler,
- ❖ Dokudan kısa sürede uzaklaşabilmelidirler,
- ❖ Kimyasal anlamda saf olmalıdırlar,
- ❖ Optimum doku geçirgenliği sağlayan dalga boyunda aktive olmalıdırlar,
- ❖ Seçici olarak neoplastik dokuda yoğunlaşmalıdırlar,
- ❖ Karanlıkta toksik etki göstermemelidirler,
- ❖ Singlet O₂ oluşmasını sağlamak için yüksek kuantım verimi olmalıdır.

2.13.7. Elektrokromik görüntüleme

Bir malzemenin bir elektrik potansiyelini çevirme uygulaması ile rengin değiştiği çift yönlü işlemlere elektrokromizm ve bu özelliğe de elektrokromik özellik denir. Bu renk değiştirme esnasında malzemede optik olarak ışık geçirgenliği (%T), yansıtması ve emiliminde (α) değişiklikler gerçekleşir. Pc moleküllerinin redoks

özellikleri yönünden ilgi çekici olup elektrokromik bileşikler olarak isimlendirilen bu yapılar görüntü panoları gibi birçok akıllı malzeme üretiminde kullanılmaktadır. En çok bilinen ve yaygın olan elektrokromik Pcs lantanitlerin LnHPc₂ (bisftalosiyanın) yapılarıdır. Sentezlenen komplekslerin doğrudan sentezleriyle genel formülü LnHPc₂ mavi renkli ve genel formülü LnPc₂ olan yeşil renkli bir ürün elde edilebilir [104].

2.13.8. Sıvı kristaller

Sıvı kristal faz, maddenin hem kristalimsi katı ve sıvı fazın karışımı olarak betimlenebilir. Madde bu halde katı kristaldeki gibi düzenli olduğu gibi sıvı fazdaki gibi akışkan ve hareketlidir. Sıvı kristal faz mezogen olarak isimlendirilir ve bu fazı oluşturabilen maddeler esnek uçlara sahiptir ve eğilmez bir merkez bölgeleri vardır. Uzun karbon zinciri ile süstitüe edilen ftalosiyanınler sıvı kristal özellik gösterirler [105].

2.13.9. Non-Linear optik cihazlar

Işığın belli bir yoğunlukta ve aralıkta ayrılmasından faydalanılan NLO cihazlar, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması, sahip oldukları geniş nonlineerlik, oluşumlarının kolay olması, geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri gibi özelliklere sahiptirler. Büyük ölçüde konjuge makro halkalar olan Pcs'in delokalize π elektronlarından kaynaklı yüksek nonlineerite göstermektedirler. Nonlineer optik cihazların geliştirilmesi bilgisayar dünyasında limitlerin aşılmasına olanak sağlamıştır [106].

2.13.10. Güneş pilleri

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alan güneş pilleri yarı iletkenler yardımıyla güneşten gelen ışığı direkt elektrik enerjisine çevirirler. Organik maddeler kullanılarak üretilen güneş pillerinde sıvı kristaller, iletken polimerler, pigmentler ve boyalar mevcuttur. Kuvvetli pigment özelliği gösteren ftalosiyanınler güneş pilleri üretiminde kullanılan boyalardandır [107].

BÖLÜM III

3. KULLANILAN CİHAZLAR

3.1. MALDI-TOF

Kütle ölçümleri için Gebze Teknik Üniversitesinde bulunan Bruker Daltonics microflex III MALDI-TOF spektrometresi kullanılmış olup hizmet alımı olarak temin edilmiştir.

3.2. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ölçümleri için Hacettepe Üniversitesi Laboratuvarında 400 MHz işletim frekanslı sıvı Bruker 400 MHz AV model NMR spektrometresi kullanılmış olup hizmet alımı olarak sağlanmıştır.

3.3. UV-Vis

UV-Vis işlemlerinde Shimadzu UV-2450 UV-Vis spectrophotometer cihazı kullanılmıştır. Bu ölçümler ve laboratuvar çalışmaları Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

3.4. FT-IR

FT-IR ölçümlerinde Agilent Cary 630 FT-IR Spektrometre cihazı kullanılmıştır. Bu ölçümler çalışmakta olduğum MG International Fragrance Company Sentez Laboratuvarında yapılmıştır.

3.5. Diğer Cihazlar

Çözücülerin uzaklaştırılması için Buchi marka B480 model ve Heidolph marka Laborota 4003 model döner buharlaştırıcı, vakum için Buchi marka V-500 model vakum pompası, erime noktalarının tayininde Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazları kullanılmıştır.

Karıştırma ve ısıtma işlemleri için Heidolph marka MT Hei-Standard model magnetik karıştırıcı ve ısıtıcı, hassas tartımlar için Ohaus Adventurer Pro marka 0,1 mg hassasiyetinde, içten kalibrasyonlu terazi, kurutma işlemleri için Nüve marka FN400 model ve Ecocell marka etüvler ile Heraeus Vacutherm marka vakum etüvü kullanılmıştır.

BÖLÜM IV

4. ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖZGÜN DEĞERİ

Bu çalışma, bilim adamları tarafından üzerine çok çalışma yapılan ftalosiyanın molekülünün kükürt üzerinden sübstitüe yapıları ile ilgilidir. Pc'ler tüm dünyada çok çalışılmasına rağmen özellikle kükürt üzerinden sübstitüe edilen türevleri literatürde sınırlı sayıda bulunmaktadır. Bu çalışmada **orijinal** kükürt üzerinden sübstitüe edilen metalli ve metalsiz Pc bileşikleri sentezlenerek bu kükürt üzerinden sübstitüe Pc molekülüne kattığı özellikleri incelemiş, yorumlanmış ve geliştirilmiş olup Pc molekülünün kullanım alanlarına yeni bilgiler eklenmiştir. Sentezlenen bu **orijinal** Pc moleküllerinin özellikle tüm dünyada en çok çalışılan oksijen üzerinden sübstitüe Pc'lere göre nasıl farklılıklar gösterdiği ve bu farklılıkların hangi özellikleri ortaya çıkardığı bu çalışmaya başlarken bizim merak ettiğimiz ve öğrenmek istediğimiz konulardan olmuştur. Böylelikle **okso ve tiyo üzerinden sübstitüe Pc moleküllerini karşılaştırma açısından yeni veriler elde edilerek**, literatürde bu kapsamda eksik olan bilgiler aydınlatılmıştır. Elde edilen Pc molekülüne bağlanan farklı metaller ile metalli Pc'lerin de kütüphanesi genişletilmiş farklı metallerin bağlanmasıyla nasıl değişimler olduğu gözlemlenmiştir. Bu değişen metallerin bileşiklere ait UV-Vis spektrumlarındaki bantlara ait dalga boyu üzerindeki etkisi büyük önem arz etmektedir. Bu alanda çalışma yapmak ve var olanı geliştirmek isteyen bilim insanlarına farklı bir bakış açısı kazandıracaktır. Yapılması hedeflenen ve yapılan her çalışma gibi bu çalışma da **Pc molekülünün işlevselliğine yeni ve faydalı bir yaklaşım kazandırmıştır.**

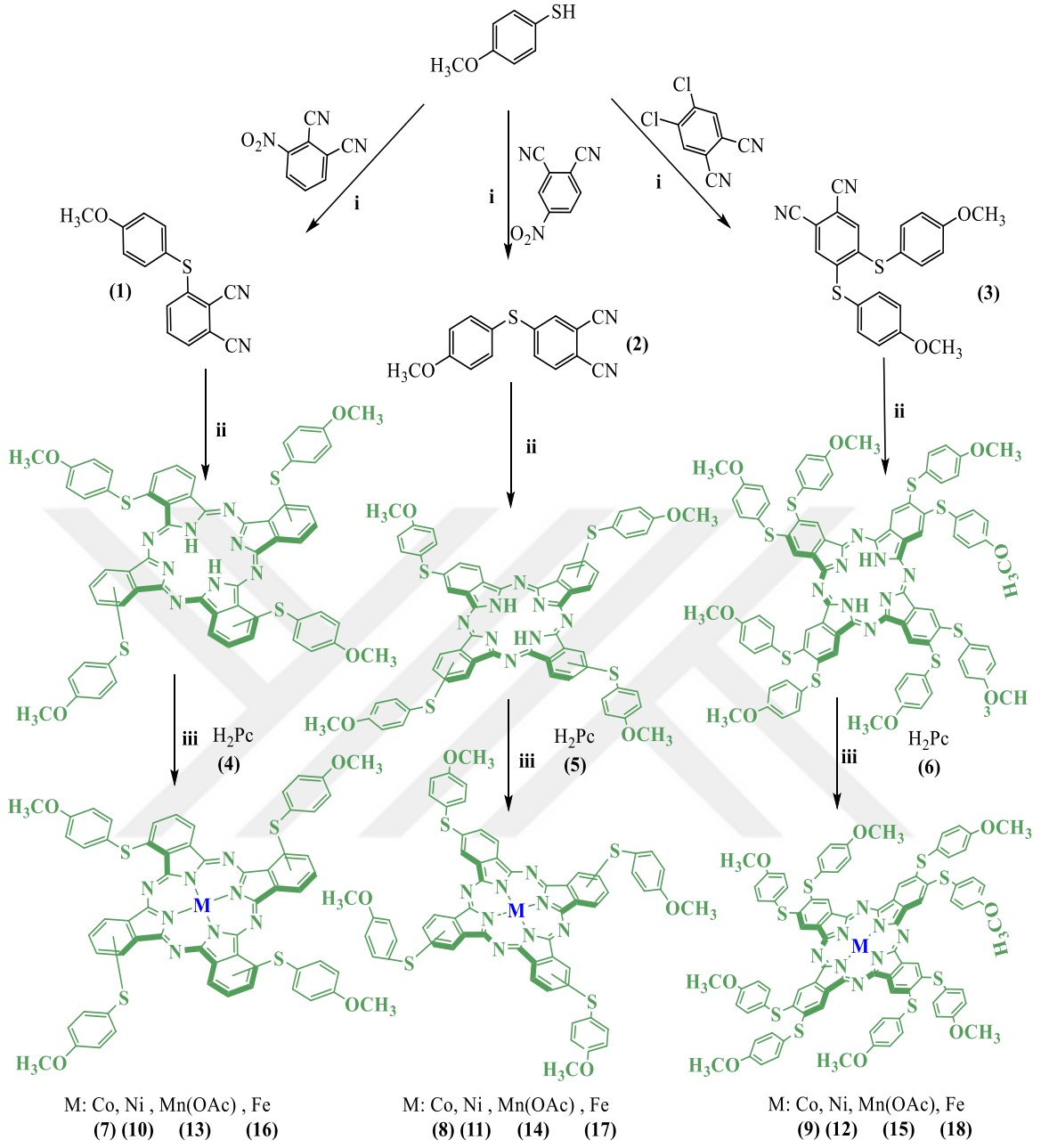
BÖLÜM V

5. METERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada aşağıdaki adımlar takip edilmiştir.

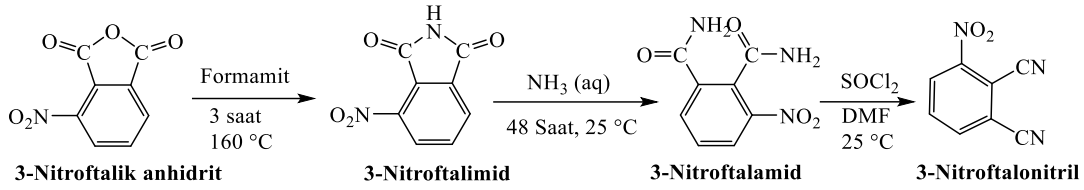
1. Ftalonitril bileşiklerinin sentezlenmesi
2. 4-metoksitiyofenol bileşiği kullanılarak 3-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(1)**, 4-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(2)** ve 4,5-bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(3)** sentezi
3. Orijinal Pc bileşiklerinin **(4-18)** sentezi





Şekil 5. 1. Genel Sentez Yöntemi Ortam ve Koşullar: (i) N_2 , K_2CO_3 , DMF, 60°C , 1 gün. (ii) Li/n-pentanol, DMF (iii) $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve NaCH_3O , 350°C , 20 dakika.

5.1. 3-Nitroftalonitril Sentezi



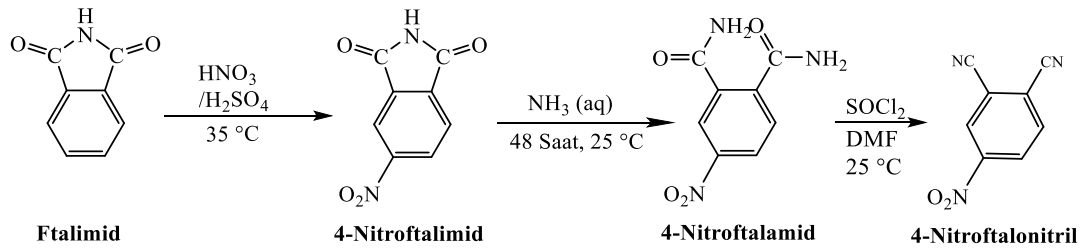
Şekil 5. 2. 3-Nitroftalonitril Sentez Şeması

11,10 g (0,057 mol) 3-nitroftalik anhidrit bileşiğinden yola çıkarak ilk önce 3-nitroftalimid sentezlenmiştir. Elde edilen 10,76 g (0,048 mol) 3-nitroftalimid bileşiğinden 8,28 g (0,036 mol) 3-nitroftalamid elde edilmiştir. Elde edilen 3-nitroftalamid DMF ve SOCl_2 varlığında 24 saat boyunca oda koşullarında karıştırılmıştır ve 6,04 g (0,026 mol) 3-nitroftalonitril elde edilmiştir. Süzülüp kurutulan katının saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilmiştir [12, 101].

Molekül Formülü :	$\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3$
Molekül Kütlesi :	173,02 g
Ürün :	6,72 g
Verim :	%73 (Krem rengi toz)

Tablo 5. 1. 3-Nitroftalonitril Reaksiyon Verim Hesap Tablosu

5.2. 4-Nitroftalonitril Sentezi



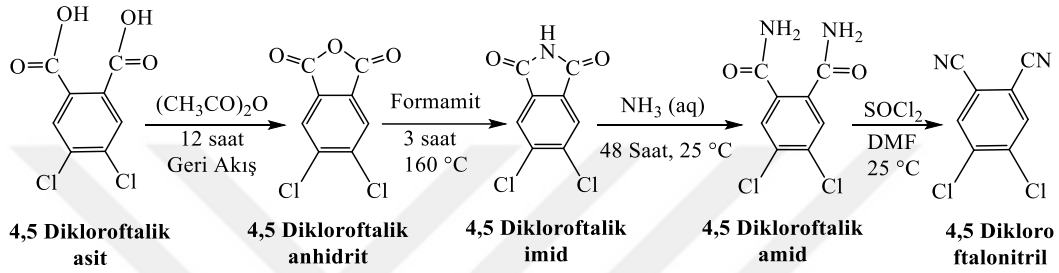
Şekil 5. 3. 4-Nitroftalonitril Sentez Şeması

4-Nitroftalonitril sentezinde 3-nitroftalonitril sentezinden farklı olarak ftalimid bileşiğinden başlayıp 4-nitroftalamid sentezlenmiştir. Sonraki basamaklar 3-nitroftalonitril sentezinin aynısıdır [13].

Molekül Formülü :	$C_8H_3O_2N_3$
Molekül Kütlesi :	173,02 g
Ürün :	11,66 g
Verim :	%75 (Beyaz kristal toz)

Tablo 5. 2. 4-Nitroftalonitril Reaksiyon Verim Hesap Tablosu

5.3. 4,5-Dikloroftalonitril Sentezi



Şekil 5. 4. 4,5-Dikloroftalonitril Sentez Şeması

4,5-Dikloroftalonitril bileşiğini sentezlemek için 15 g (0,067 mol) 4,5-dikloroftalik asit bileşiği 35 mL asetik anhidrit bileşiği ile 12 saat süre boyunca geri akış altında $140^\circ C$ 'de kaynatıldı. Oluşan asetik asit bir yandan damıtılır. Geriye kalan çökelti soğutularak önce petrol eteri daha sonrada dietileter ile yıkandı. Sonrasında ise 3-nitroftalonitril sentezindeki aşamalar takip edildi ve 4,5-dikloroftalonitril bileşimizi elde ettik [12, 108].

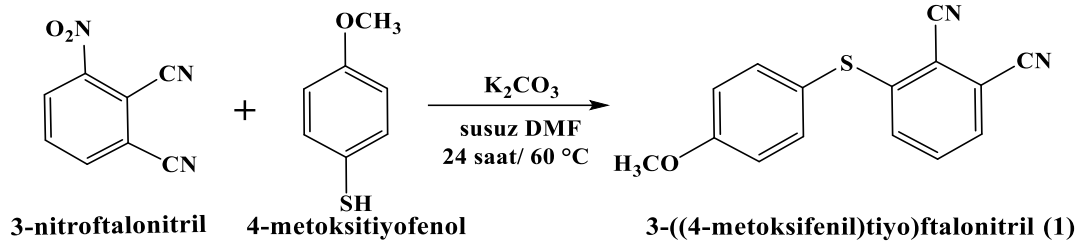
Molekül Formülü :	$C_8H_2Cl_2N_2$
Molekül Kütlesi :	197,02 g
Ürün :	8,30 g
Verim :	%76 (Beyaz toz)

Tablo 5. 3. 4,5-Dikloroftalonitril Reaksiyon Verim Hesap Tablosu

5.4. Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi

Başlangıç bileşiklerini sentezlemek için 4-metoksitiyofenol bileşiği kullanılarak kükürt üzerinden süstitüe 3-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(1)**, 4-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(2)** ve 4,5-bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(3)** başlangıç bileşikleri sentezlenmiştir.

5.4.1. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1) sentezi

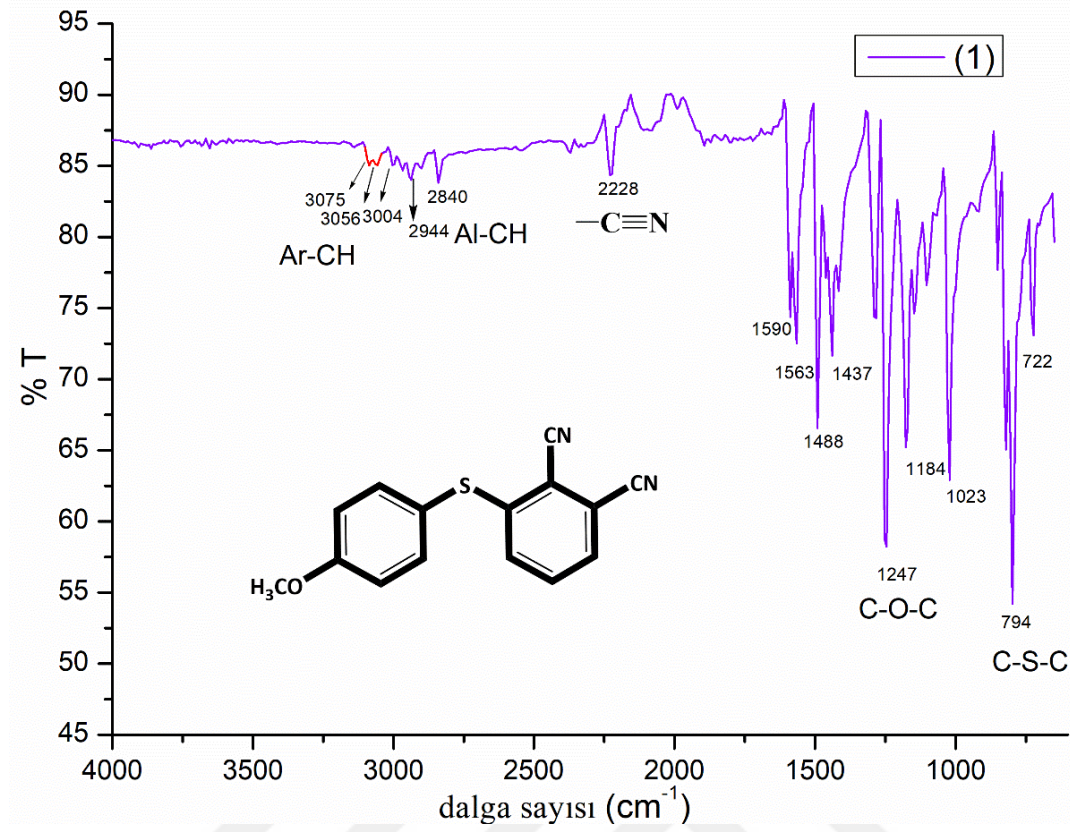


Şekil 5. 5. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1) Sentezi

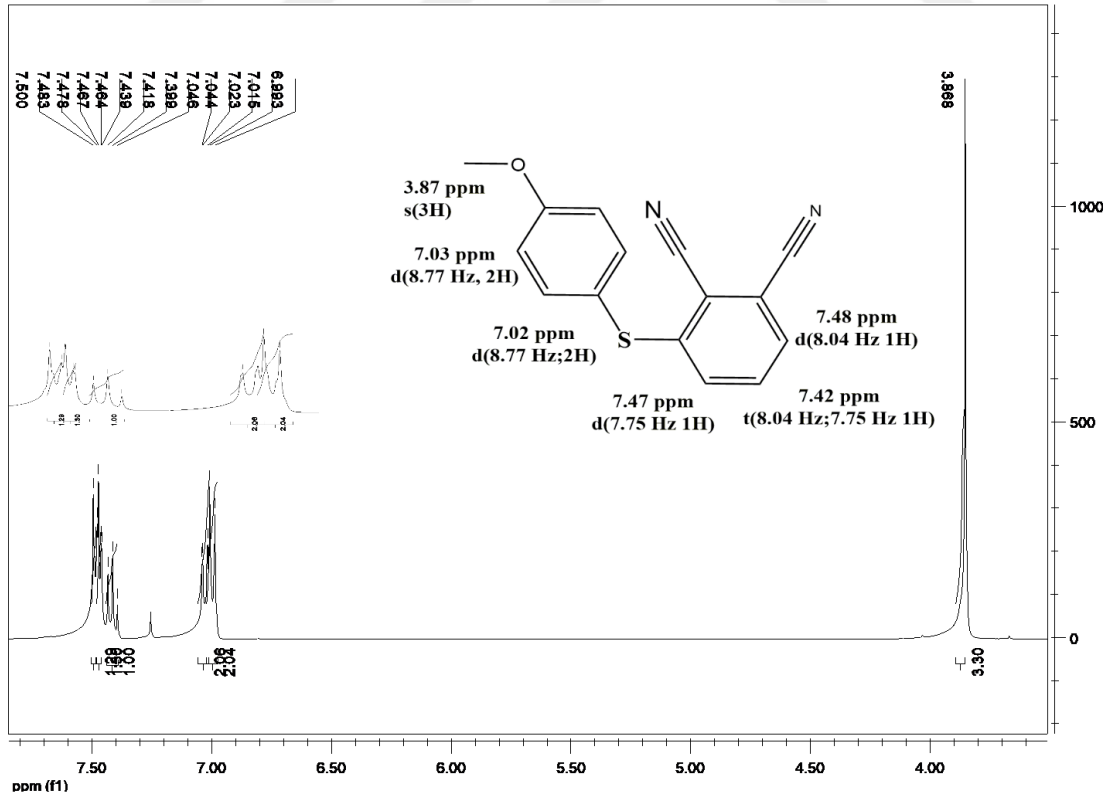
1,22 g (0,007 mol) 3-nitroftalonitril ve 0,90 mL (1,00 g/0,007 mol) 4-metoksitiyofenol bileşiği 4,10 mL (0,007 mol) kuru DMF içinde çözülür. Karışıma 1,47 g (0,010 mol) K_2CO_3 eklenerek vakum altında ve oda sıcaklığında 15 dk karıştırılır. Vakum ile havasını alınan balonu ısıtıcı üzerinde kurulan düzenekte geri soğutucu altında 24 saat boyunca 60 °C’de karıştırılır. Oluşan 3-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1) oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suyun içine dökülür. Çökelti süzülüp, bol suyla yıkanır ve kurutulur. TLC ile ürünün saflığı kontrol edilir. Safsızlıkları elimine etmek için Silika jel’in duran faz, kloroformun hareketli faz olarak kullanıldığı kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılarak saf ürün elde edilir.

Molekül Formülü	: $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$
Molekül Ağırlığı	: 266,32 g
Ürün	: 1,70 g
Verim	: %76 (Beyaz toz)
Erime Noktası	: 111,10 °C
Çözünürlük	: CHCl_3 , DCM, DMF, DMSO
FT-IR γ max (cm^{-1})	: 722, 794 (C-S-C), 1023, 1184, 1247 (C-O-C), 1437, 1488, 1563, 1590, 2228 ($\text{-C}\equiv\text{N}$), 2840 (Al-CH), 2944 (Al-CH), 3004 (Ar-CH), 3056 (Ar-CH), 3075 (Ar-CH).
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	: δ , ppm 3,87 (s,3H), 7.02 (d, J = 8.77 Hz, 2H), 7.03 (d, J = 8.77 Hz, 2H), 7.42 (t, J = 8.04 Hz; 7,75 Hz 1H), 7.47 (d, J = 7,75 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 8.04 Hz, 1H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	: δ , ppm 55.58 (1C), 112.12 (1C), 113,83 (1C), 115.41 (1C), 116.01 (2C), 116.94 (1C), 118.65 (1C), 129.42 (1C), 130.55 (1C), 132.77 (1C), 137.45 (2C), 148.78 (s,1C),161.57 (1C).

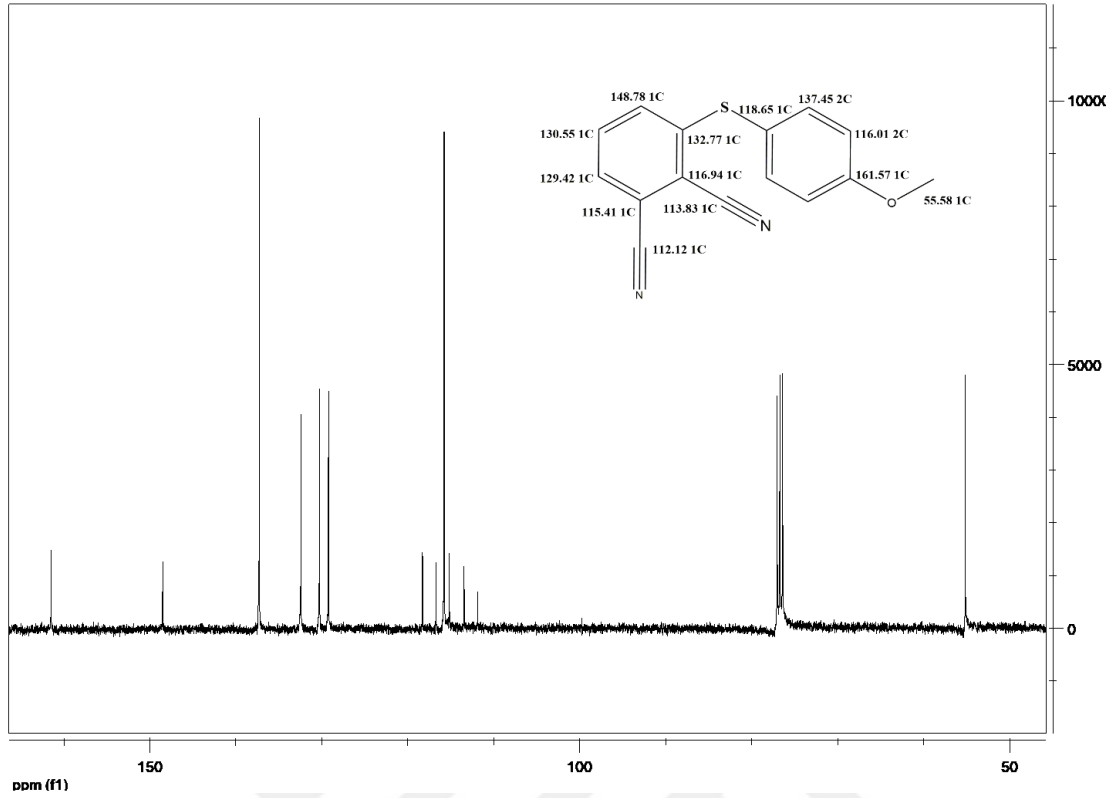
Tablo 5. 4. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1) Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 6. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril'in (1) FT-IR Spektrumu

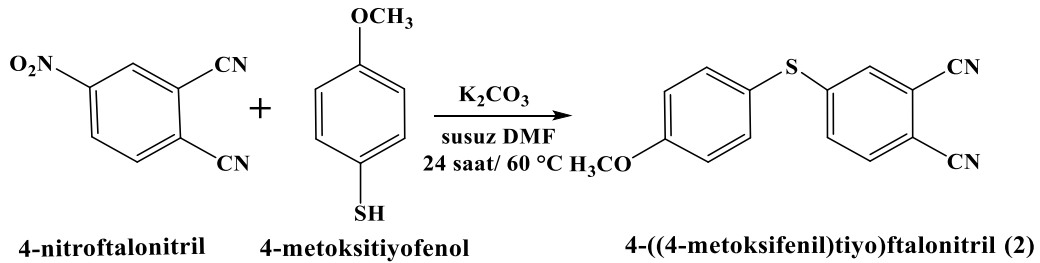


Şekil 5. 7. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril'in (1) ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 5. 8. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1) ^{13}C -NMR Spektrogramı

5.4.2. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (2) sentezi



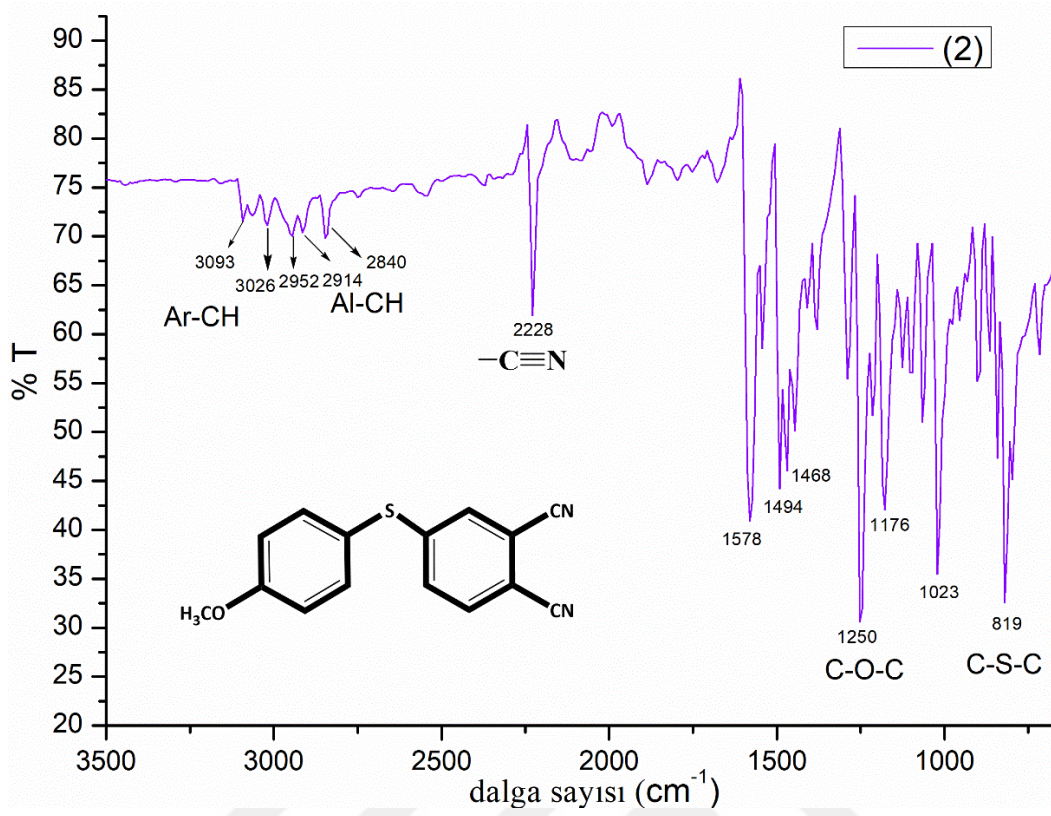
Şekil 5. 9. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (2) Sentezi

1,22 g (0,007 mol) 4-nitroftalonitril ve 0,90 mL (1,00 g/0,007 mol) 4-metoksitiyofenol bileşiği 4,10 mL kuru DMF içinde çözülür. Karışıma 3,47 g (0,010 mol) K_2CO_3 eklenerek vakum altında ve oda sıcaklığında 15 dk karıştırılır. Vakum ile havası alınan balonu ısıtıcı üzerinde kurulan düzenekte geri soğutucu altında 24 saat boyunca 60 $^\circ\text{C}$ 'de karıştırılır. Oluşan 4-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (2) oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suyun içine dökülür. Çökelti süzülüp, bol suyla yıkanır ve kurutulur. TLC ile ürünün saflığı kontrol edilir. Safsızlıkları elimine etmek için Silika jel'in duran faz, kloroformun hareketli faz olarak kullanıldığı kolon

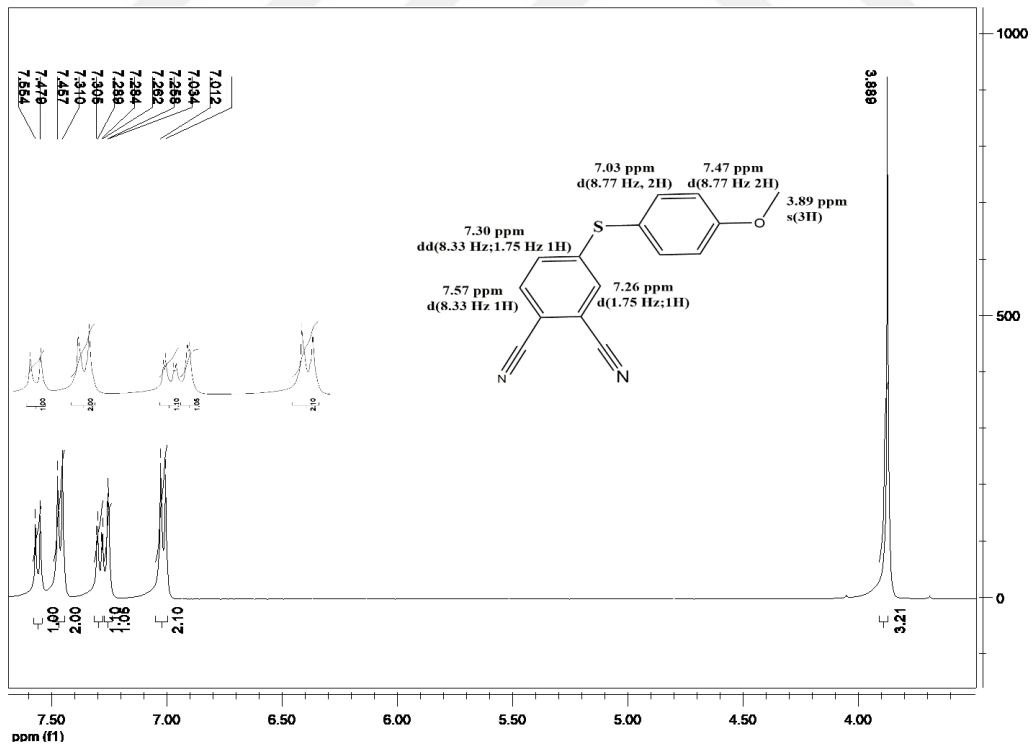
kromatografisi yöntemiyle saflaştırılarak saf ürün elde edilir.

Molekül Formülü	: C ₁₅ H ₁₀ N ₂ OS
Molekül Ağırlığı	: 266,32 g
Ürün	: 1,87 g
Verim	: %85 (Beyaz toz)
Erime Noktası	: 112,2 °C
Çözünürlük	: CHCl ₃ , DCM, DMF, DMSO
FT-IR γ max (cm⁻¹)	: 715, 819 (C-S-C), 845, 899, 1023, 1063, 1176, 1250 (C-O-C), 1287, 1384, 1447, 1468, 1494, 1541, 1578, 2228 (-C≡N), 2840 (Al-CH), 2914 (Al-CH), 2952(Al-CH), 3026 (Ar-CH),3093 (Ar-CH).
¹H-NMR (CDCl₃)	: δ , ppm 3,89 (s,3H), 7.03 (d, <i>J</i> = 8.77 Hz, 2H), 7.26 (d, <i>J</i> = 1.75 Hz, 1H), 7.30 (dd, <i>J</i> = 8.33 Hz, 1,75 Hz 1H), 7.47 (d, <i>J</i> = 8.77 Hz, 2H), 7.57 (d, <i>J</i> = 8,33 Hz,1H).
¹³C-NMR (CDCl₃)	: δ , ppm 55.58 (1C) , 110.79 (1C), 115.25 (1C), 115.62 (1C), 116.15 (2C),116.24(1C), 118.17 (1C), 129.22 (1C), 129.38 (1C), 133.22 (1C), 137.38 (2C), 149.72 (1C),161.65 (1C).

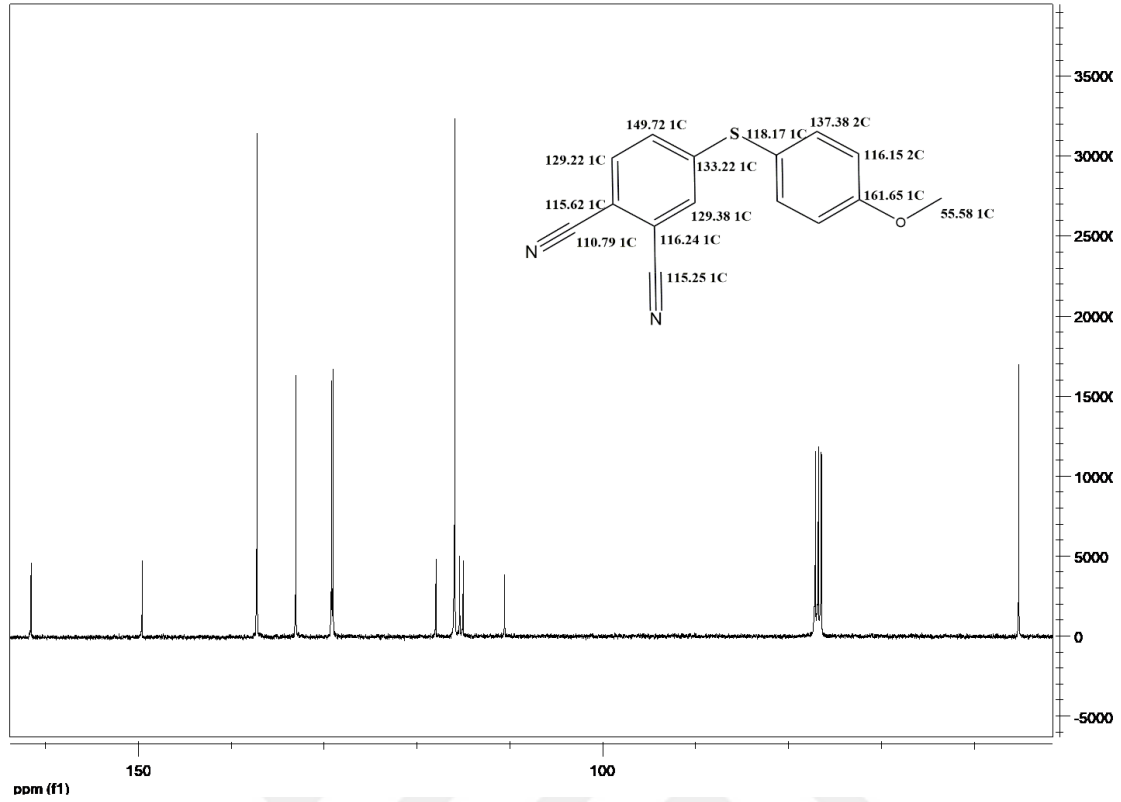
Tablo 5. 5. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (**2**) Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 10. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril'in (2) FT-IR Spektrumu

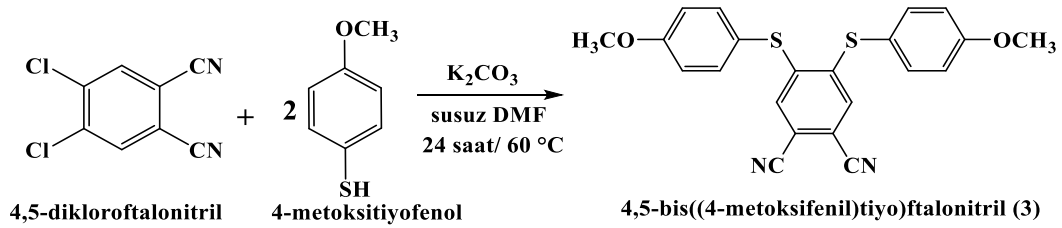


Şekil 5. 11. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril'in (2) ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 5. 12. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril'in (2) ¹³C-NMR Spektrumu

5.4.3. 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) sentezi

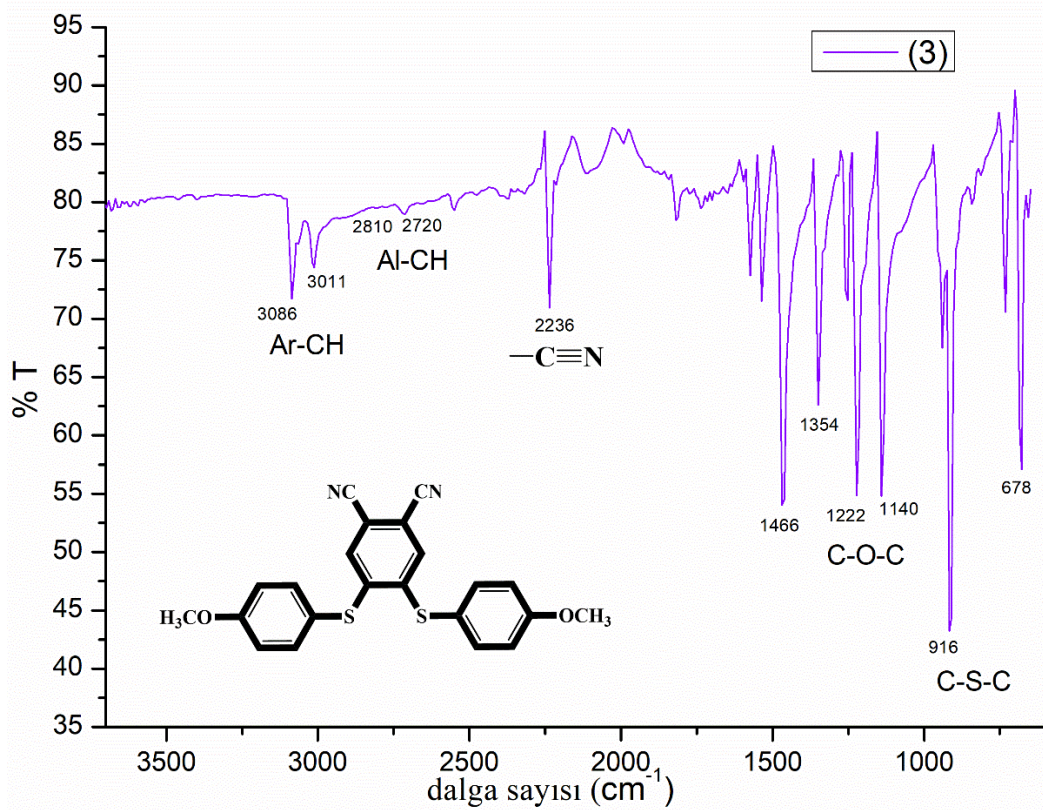


Şekil 5. 13. 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) Sentezi

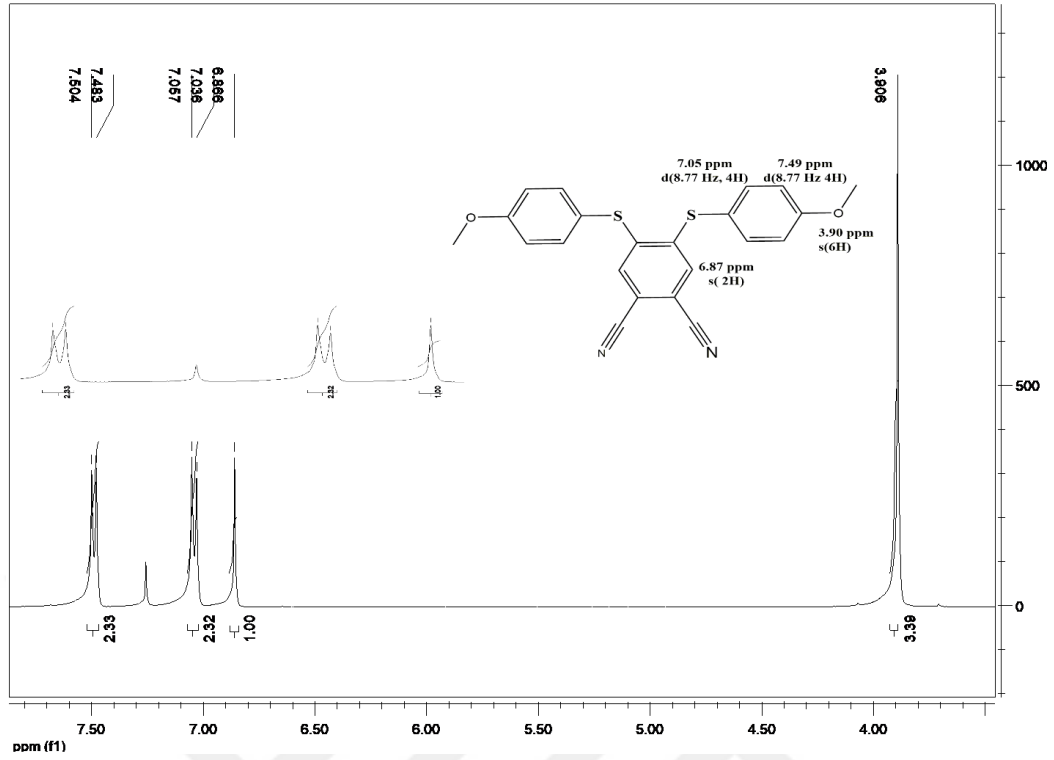
1,40 g (0,007 mol) 4,5-dikloroftalonitril ve 1,80 mL (2,00 g/0,014 mol) 4-metoksitiyofenol bileşiği 10 mL kuru DMF içinde çözülür. Karışıma 3,94 g (0,028 mol) K₂CO₃ eklenerek vakum altında ve oda sıcaklığında 15 dk karıştırılır. Vakum ile havası alınan balonu ısıtıcı üzerinde kurulan düzenekte geri soğutucu altında 24 saat boyunca 60 °C'de karıştırılır. Oluşan 4,5-bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suyun içine dökülür. Çökelti süzülüp, bol suyla yıkanır ve kurutulur. TLC ile ürünün saflığı kontrol edilir. Safsızlıkları uzaklaştırmak için Silika jelin duran faz, kloroformun hareketli faz olarak kullanıldığı kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılarak saf ürün elde edilir.

Molekül Formülü	: C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₂
Molekül Ağırlığı	: 404,50 g
Ürün	: 2,91 g
Verim	: %85 (Beyaz toz)
Erime Noktası	: 192,2 °C
Çözünürlük	: CHCl ₃ , DCM, DMF, DMSO
FT-IR γ max (cm⁻¹)	: 682, 730, 916 (C-S-C), 939, 1140, 1222 (C-O-C), 1259, 1354, 1466, 1535, 1572, 2236 (-C≡N), 2549, 2720 (Al-CH), 2810 (Al-CH), 3011 (Ar-CH), 3086 (Ar-CH).
¹H-NMR (CDCl₃)	: δ , ppm 3.90 (s,6H), 6.87 (s,2H), 7.05 (d, J = 8.77 Hz, 4H), 7.49 (d, J = 8.77 Hz, 4H).
¹³C-NMR (CDCl₃)	: δ , ppm 55.58 (2C), 111,15 (2C), 115,89 (2C), 116,32 (4C), 118.16 (2C), 128.97 (2C), 137.44 (4C), 144.70 (2C), 161.89 (2C).

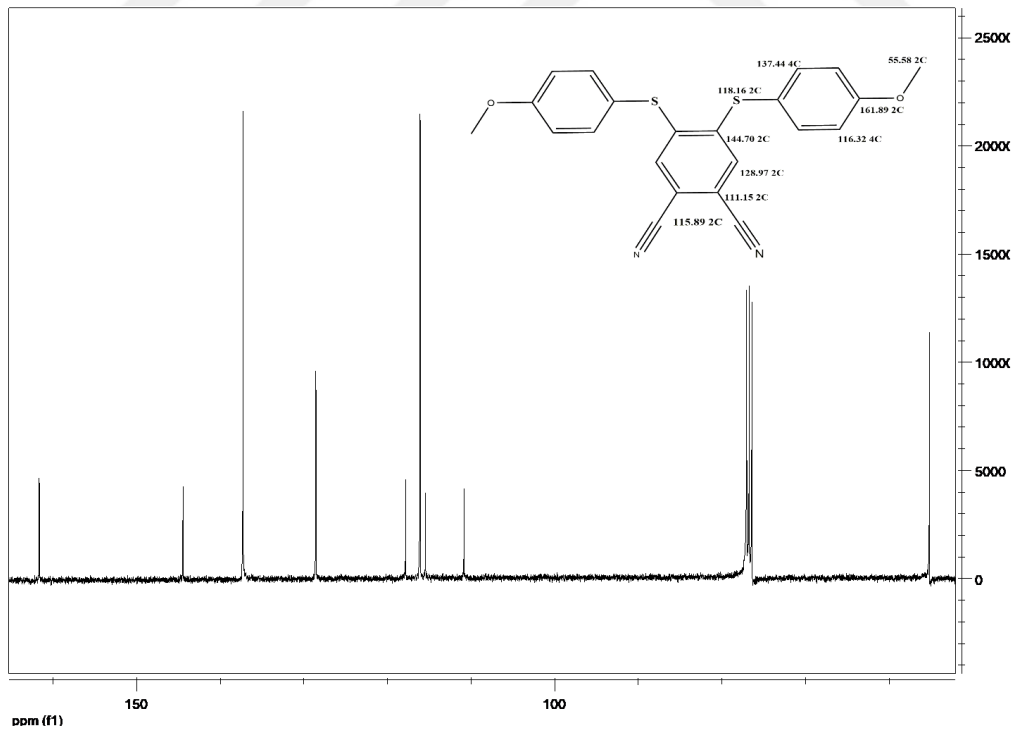
Tablo 5. 6. (1-2) 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (**3**) Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 14. 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (**3**) FT-IR Spektrumu

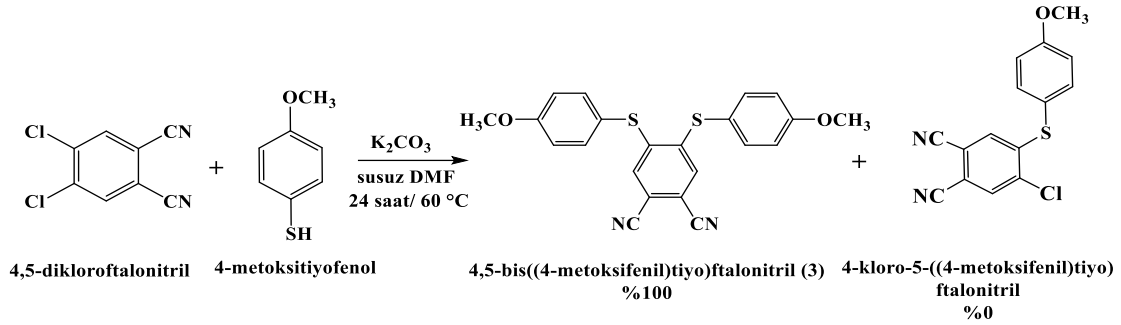


Şekil 5. 15. 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 5. 16. 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) ¹³C-NMR Spektrumu

5.4.4. 4-Kloro-5-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril sentezi



Şekil 5. 17. 4-Kloro-5-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril Sentezi

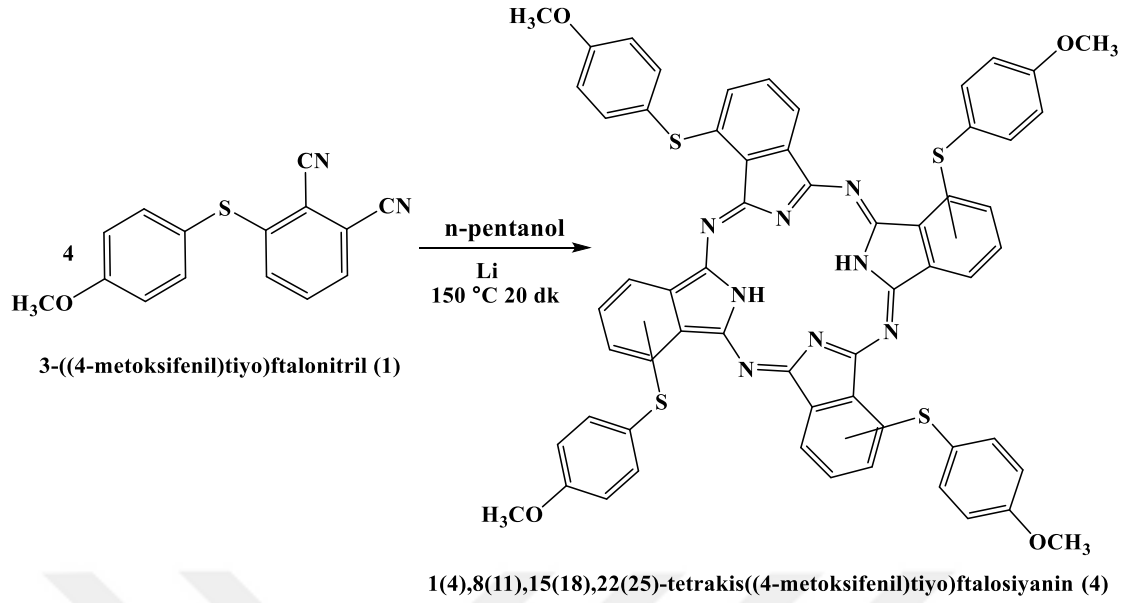
4-kloro-5-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril bileşiğinin sentezi için 1-1 oranında başlangıç bileşikleri (4,5-dikloroftalonitril ve 4-metoksitiyofenol) kullanılarak reaksiyon düzeneği kurulmuştur. Reaksiyon sonucunda 4-kloro-5-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril bileşiğinin oluşmadığı 4,5-bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (**3**) yapısını tercih ettiği gözlemlenmiştir. 4-Kloro-5-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril bileşiği elde edilememiştir.

5.5. Tetra Sübstitüe Ftalosiyenin Sentezi

5.5.1. α -Sübstitüe Ftalosiyenin Sentezi

5.5.1.1. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo) ftalosiyenin (**4**) sentezi

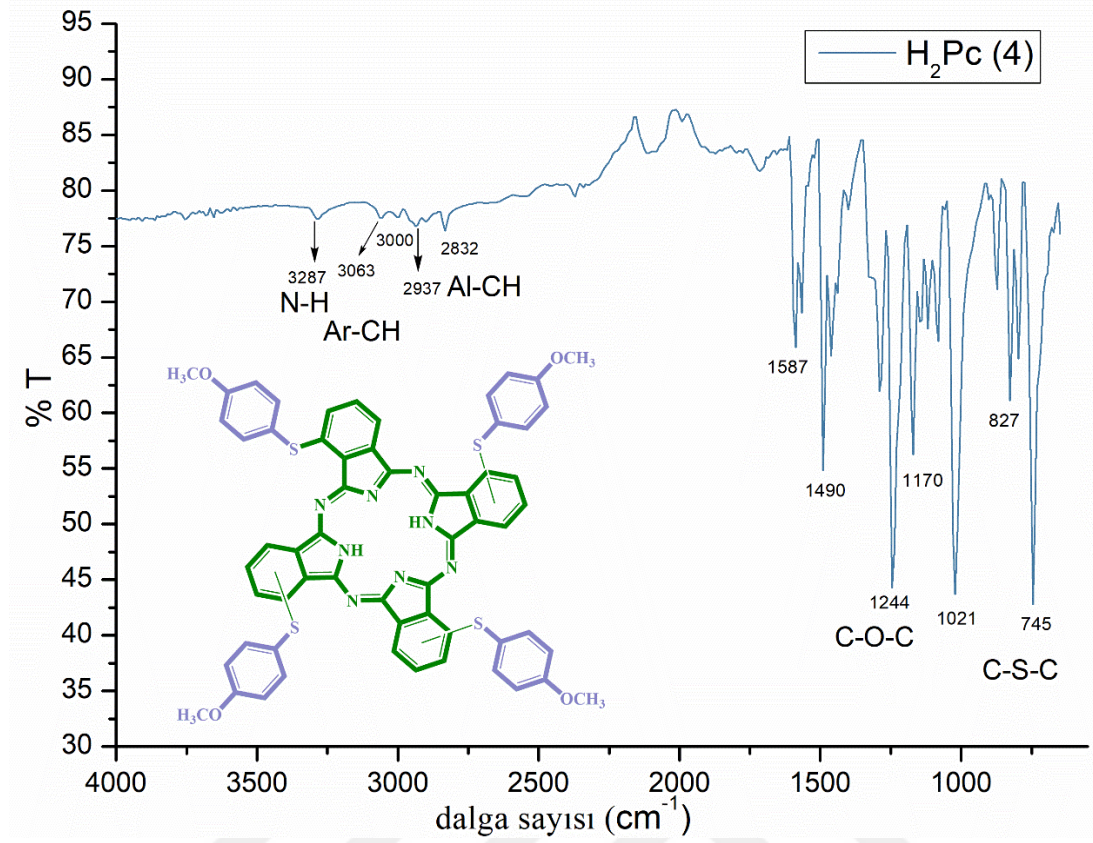
0,5 g (0,001 mol) 3-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril bileşiği reaksiyon tüpüne koyulur ve üzerine 5 mL n-amil alkol (n-pentanol) ve 0,1 g (0,014 mol) Li metali ilave edilir. Karışımı ısı tabancası ile 350 °C sıcaklıkta 20 dakika ısıtıyoruz sarıdan yeşile doğru renk geçişi gözlemlenir. Karışım 5 mL 1-1 oranda etanol ve metanol karışımı ile seyreltildikten sonra oda sıcaklığına soğutup hacimce 70/30 oranında asetik asit-su ilavesiyle yeşil renkli Pc (**4**) çöktürülür. Elde edilen ürün, soksalet cihazında sıcak asetik asit-su yıkanıp kurutuldu. Ürün oda koşullarında DMF ve THF de iyi, DCM ve DMSO da az çözünmektedir.



Şekil 5. 18. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (**4**) Sentezi

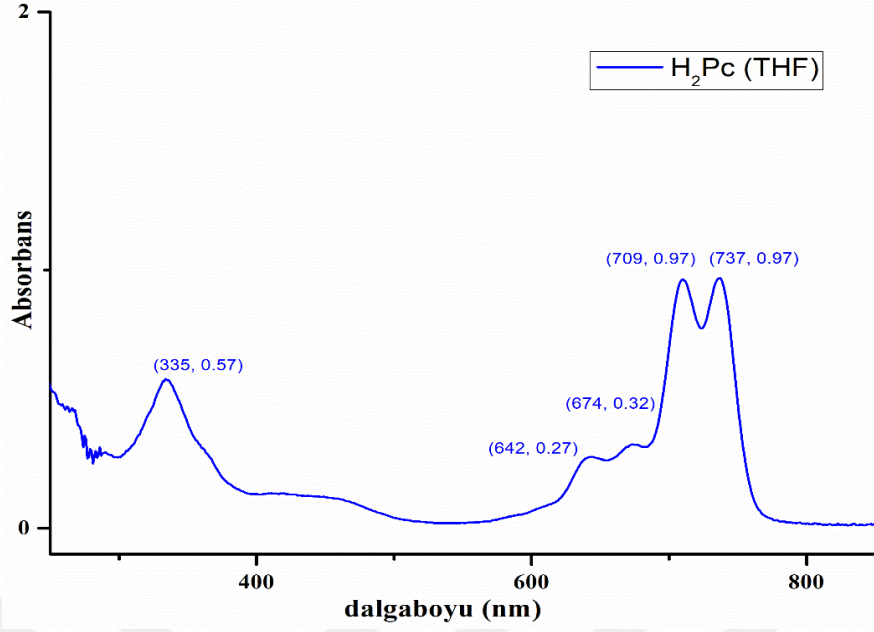
Molekül Formülü	: C ₆₀ H ₄₂ N ₈ O ₄ S ₄
Molekül Ağırlığı	: 1067,29 g
Ürün	: 0,27 g
Verim	: %55
Çözünürlük	: DCM, DMSO, THF
FT-IR γ max (cm⁻¹)	: 745(C-S-C), 827, 1021, 1170, 1244 (C-O-C), 1259, 1354, 1490, 1587, 2832 (Al-CH), 2937 (Al-CH), 3000 (Ar-CH), 3063(Ar-CH), 3287(N-H).
UV-Vis (THF 1x 10⁻⁵) λ_{max} (nm) (log ϵ)	: 335(4.75), 642(4.43), 674(4.5), 709(4.98), 737(4.98)
MALDI data (m/z)	: 1066.21 (M – H) ⁺

Tablo 5. 7. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (**4**) Sentezi
Deneysel Verileri

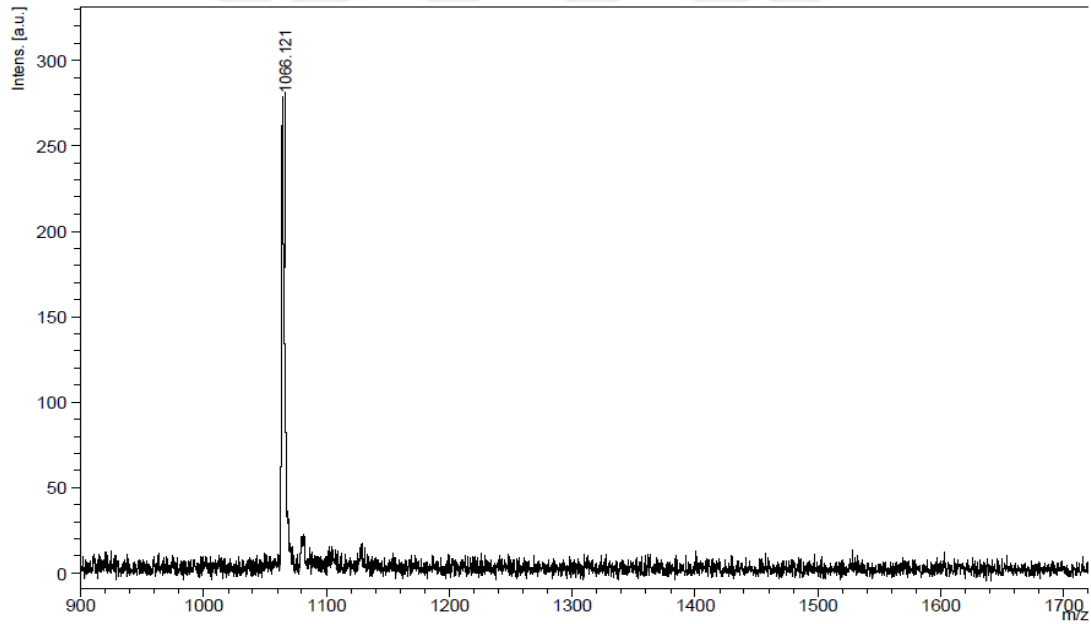


Şekil 5. 19. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (4) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

FT-IR spektrumunda da görüldüğü gibi ligand (1)'e ait 2228 cm^{-1} de gelen nitril piki Pc (4)'ye dönüştüğünde kayboluyor ve 3287 cm^{-1} civarı yeni N-H piki gözlemleniyor. Nitril pikinin kaybolup N-H pikinin oluşması ligandın Pc'ye dönüştüğünün en önemli göstergelerinden biridir.



Şekil 5. 20. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (**4**) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu

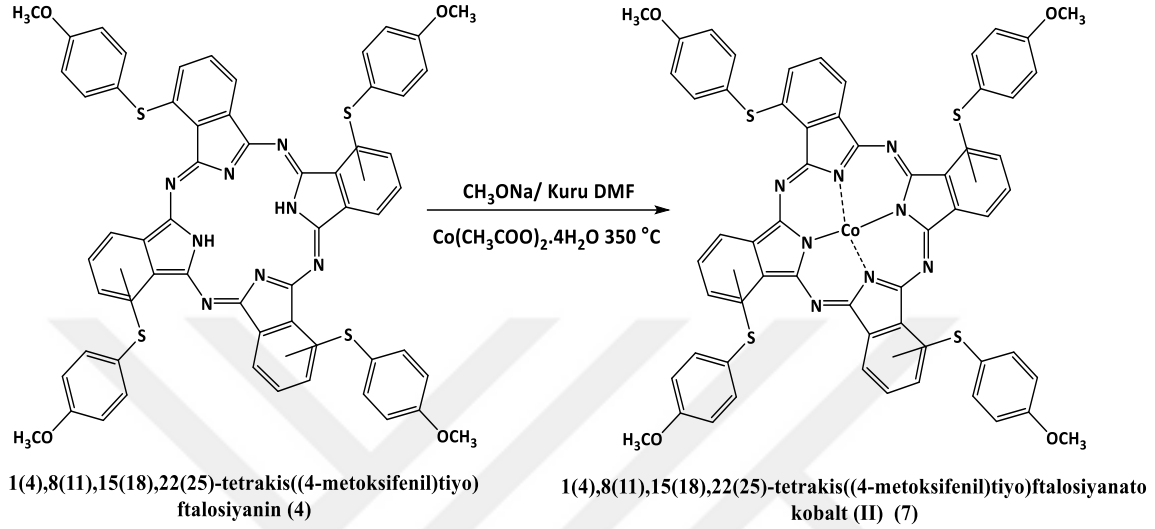


Şekil 5. 21. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (**4**) Maldi-TOF Spektrumu

5.5.1.2. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanatobalt (II) (**7**) sentezi

0.05 g (0,040 mmol) α -süstitüe H_2Pc , 0.005 g (0,10 mol) CH_3ONa , 0.04 g (0,16 mmol) $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ve 2 mL kuru DMF $350^\circ C$ sıcaklıkta 20 dk boyunca

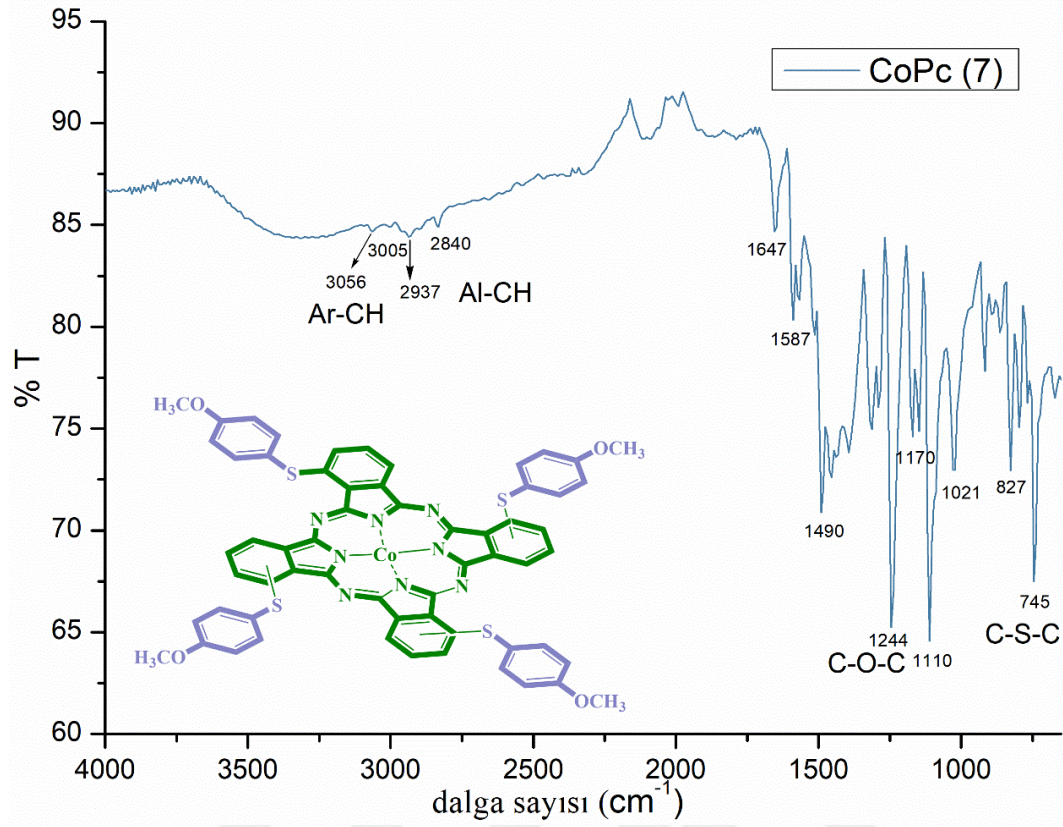
kariştırılarak ısıtıldı. Isıtıldıkça renk yeşilden maviye döndü. Karişım hacimce 70/30 oranında asetik asit-su ilavesiyle yeşilimsi mavi renkli Pc (7) çöktürüldü. Elde edilen ürün, sıcak su ve metanol ile yıkanıp kurutuldu.



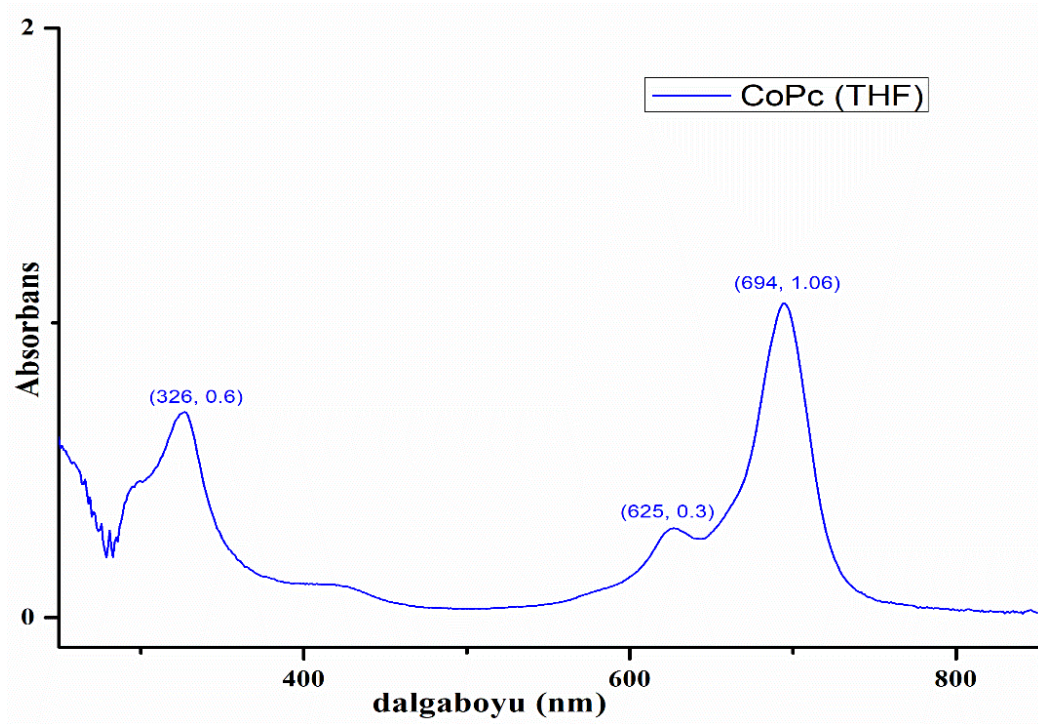
şekil 5. 22. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyonato kobalt (II) (7)
Sentezi

Molekül Formülü :	C ₆₀ H ₄₀ CoN ₈ O ₄ S ₄
Molekül Ağırlığı :	1124,210 g
Ürün :	0,048 g
Verim :	%96
Çözünürlük :	DCM (sıcak), DMSO (sıcak), THF (sıcak)
FT-IR γ max (cm⁻¹) :	745(C-S-C), 827, 1021, 1110, 1170, 1244(C-O-C), 1287, 1315, 1393, 1453, 1490, 1587, 1647, 2840(Al-CH), 2937(Al-CH), 3005(Ar-CH), 3056(Ar-CH).
UV-Vis (THF 1x 10⁻⁵) λ_{max} (nm) (log ϵ) :	326 (4.77), 625 (4.77), 694 (5.02).
MALDI data (m/z) :	1125.10 (M + H) ⁺

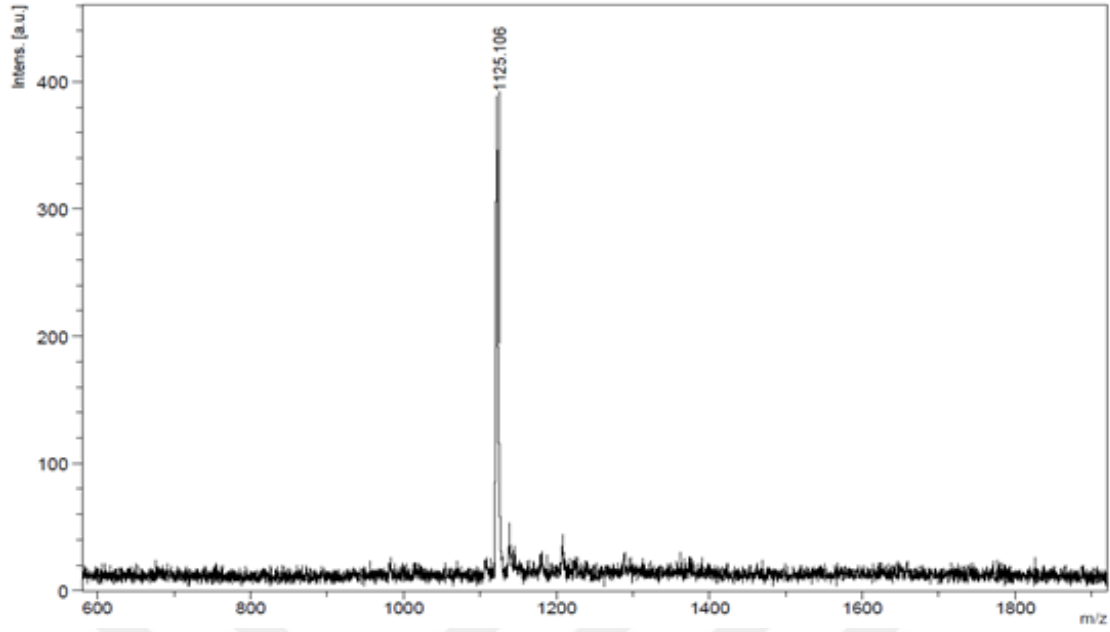
Tablo 5. 8. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyonato kobalt (II) (7)
Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 23. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (7)
FT-IR Spektrumu



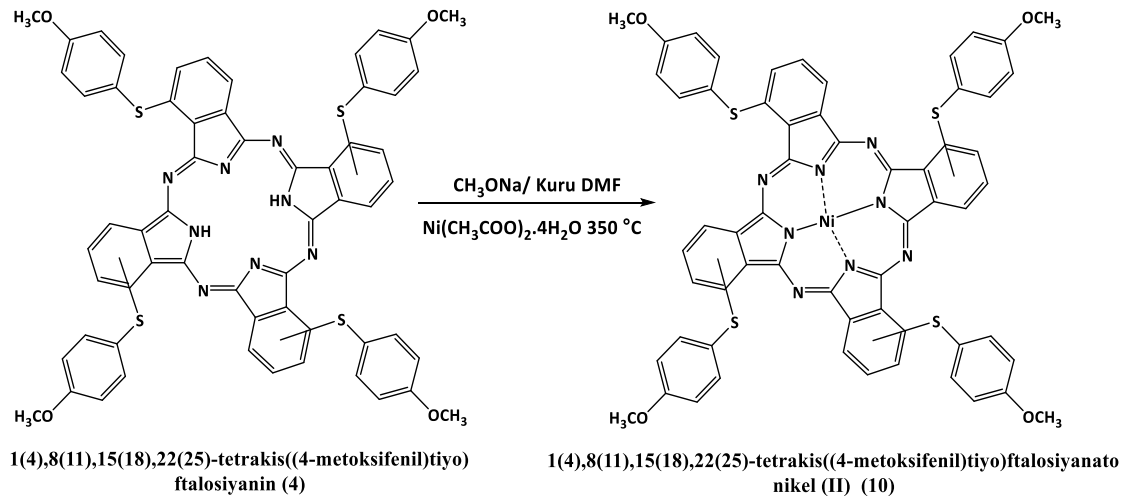
Şekil 5. 24. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (7)
1.10⁻⁵ M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 5. 25. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (7)
Maldi-TOF Spektrumu

5.5.1.3. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (10) sentezi

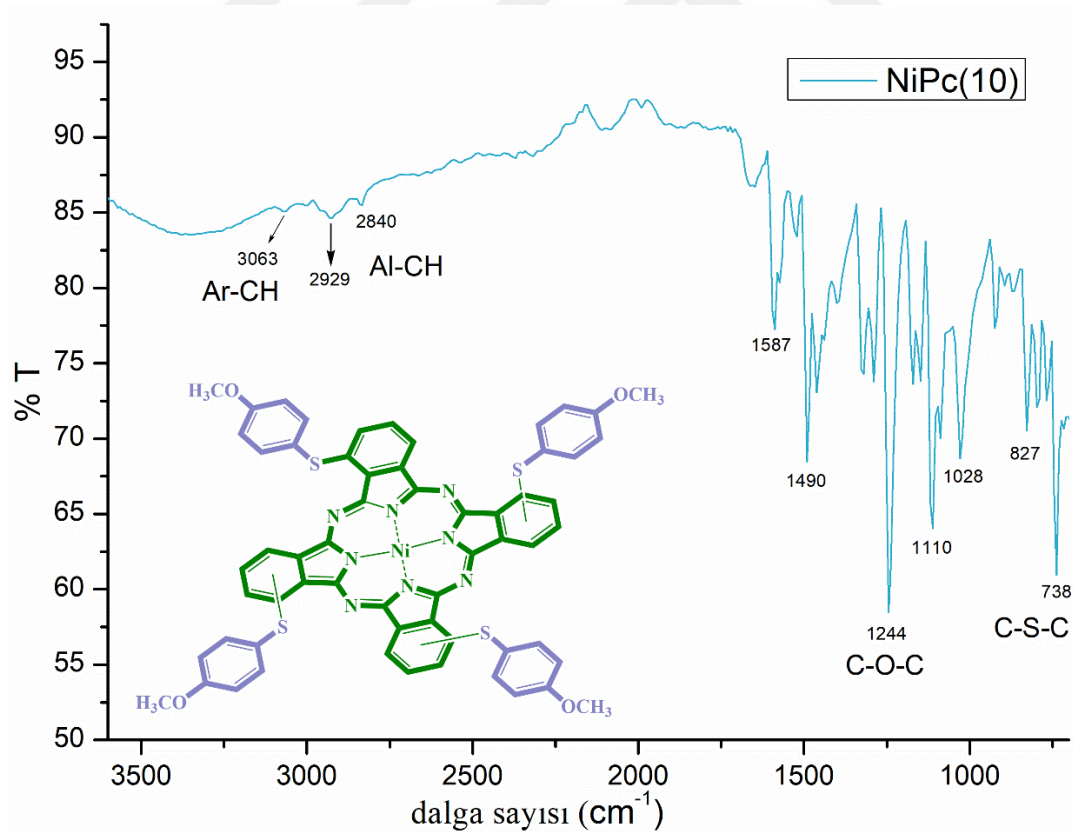
NiPc de CoPc gibi Ni metalinin asetatı olan $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,04 g (0,16 mmol) tuzu kullanılarak aynı yöntemle sentezlendi.



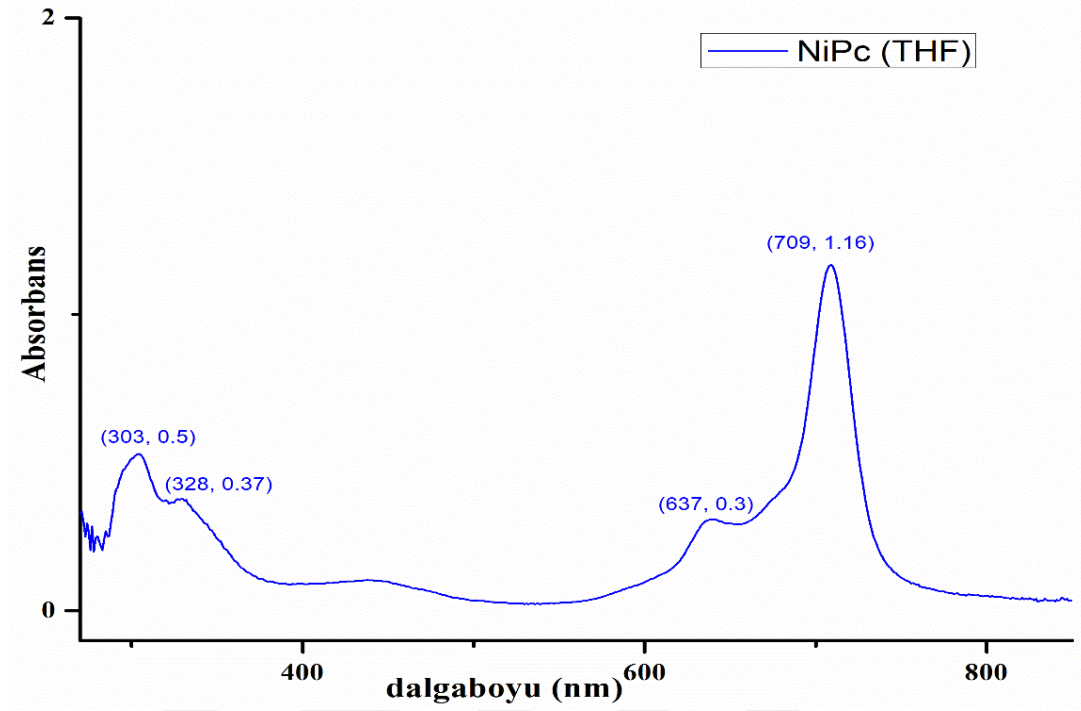
Şekil 5. 26. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (10)
Sentezi

Molekül Formülü :	$C_{60}H_{40}NiN_8O_4S_4$
Molekül Ağırlığı :	1123,90 g
Ürün :	0,049 g
Verim :	%98
Çözünürlük :	DCM (sıcak), DMSO (sıcak), THF (sıcak).
FT-IR γ max (cm^{-1}) :	736 (C-S-C), 827, 924, 1028, 1110, 1169, 1244(C-O-C), 1292, 1326, 1463, 1490, 1587, 1654, 2840(Ar-CH), 2929(Ar-CH), 3002(Ar-CH), 3063 (Ar-CH).
UV-Vis (THF 1×10^{-5}) λ_{max} (nm) (log ϵ) :	303 (4.69), 328 (4.5), 637 (4.47), 709 (5.06).
MALDI data (m/z) :	1124,13 M^+ .

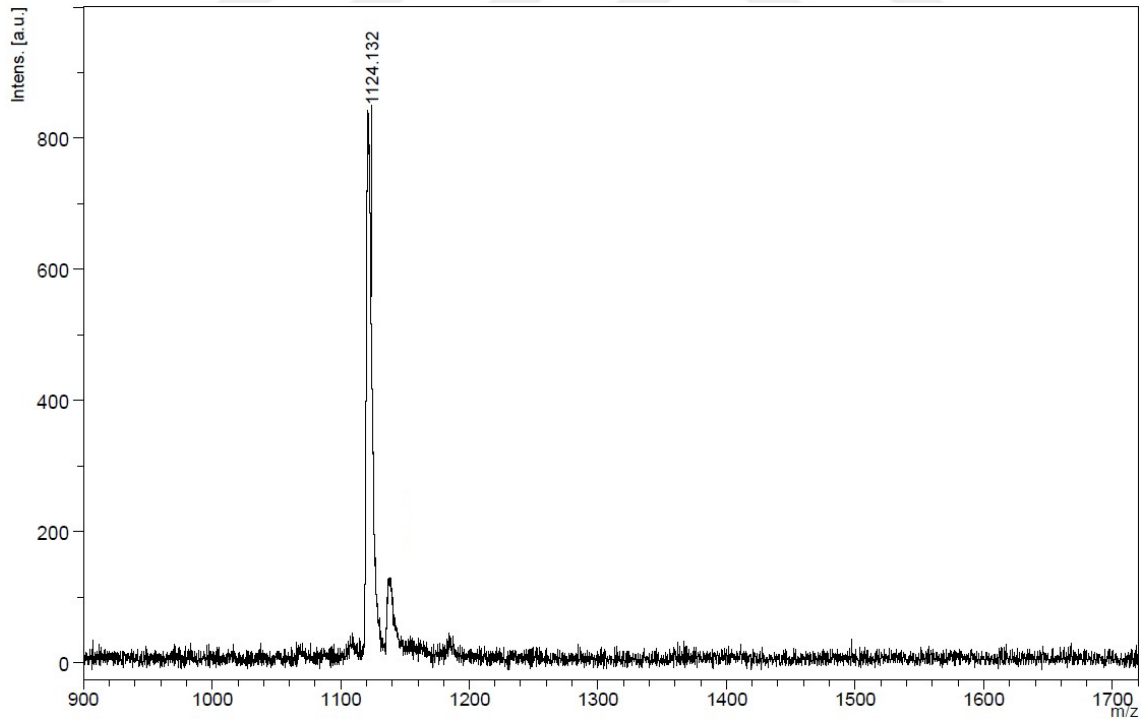
Tablo 5. 9. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato nikel (II) (**10**)
Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 27. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato nikel (II) (**10**)
FT-IR Spektrumu



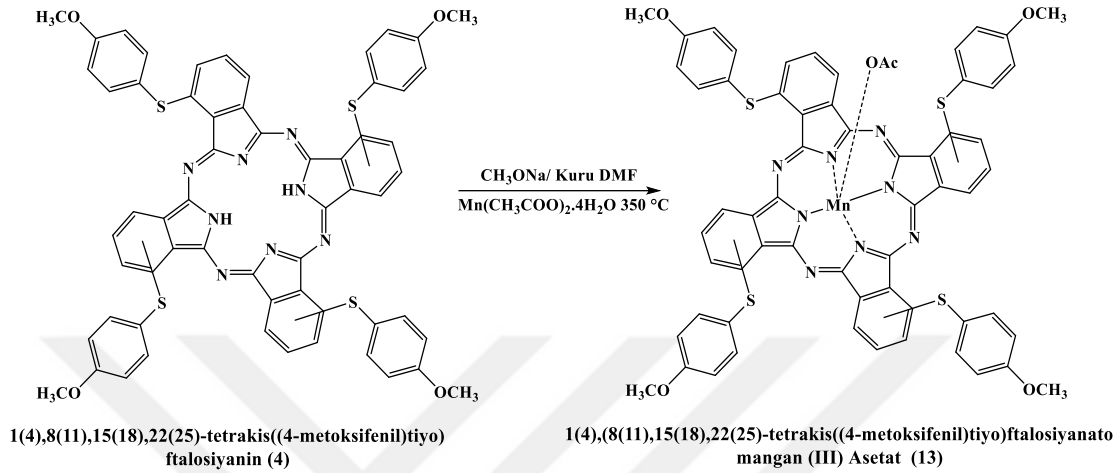
Şekil 5. 28. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosıyanato nikel (II) (10)
1.10⁻⁵ M THF İerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 5. 29. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosıyanato nikel (II) (10)
MALDI-TOF Spektrumu

5.5.1.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (13) sentezi

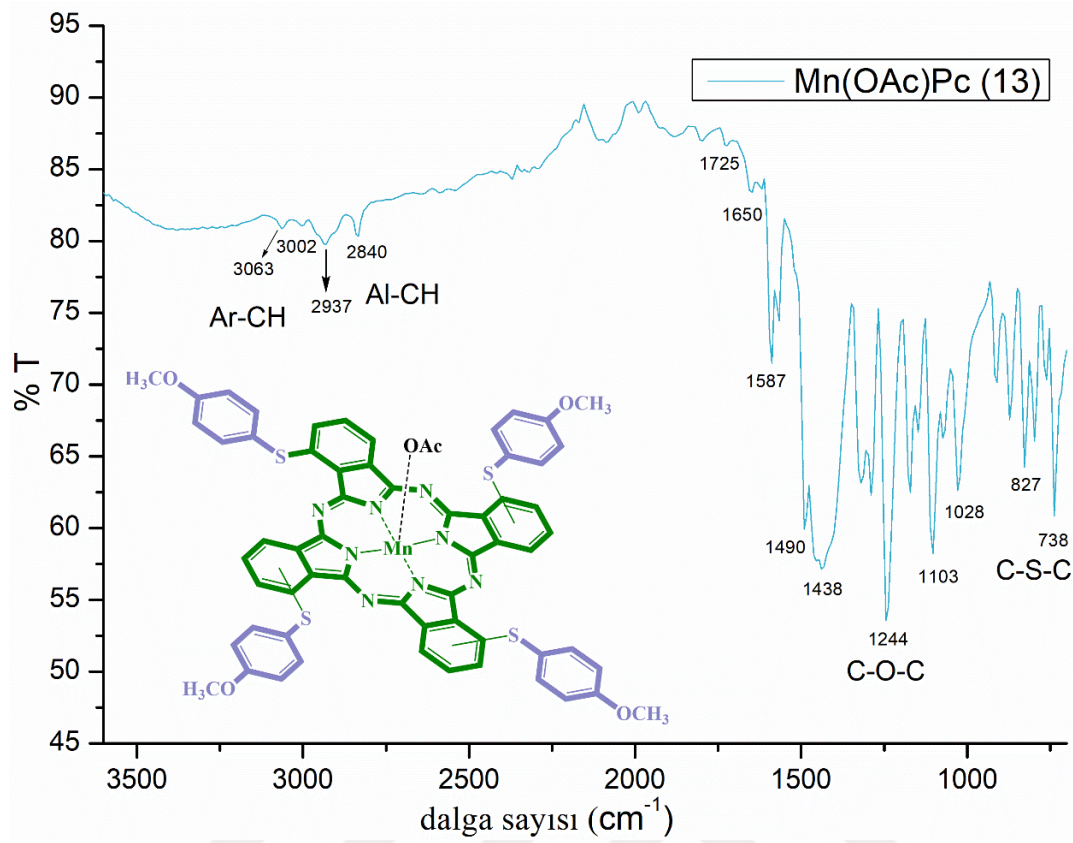
MnPc bileşiği 0.04 g (0,16 mmol) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak diğer metalli Pc bileşikleri gibi aynı metodla sentezlendi.



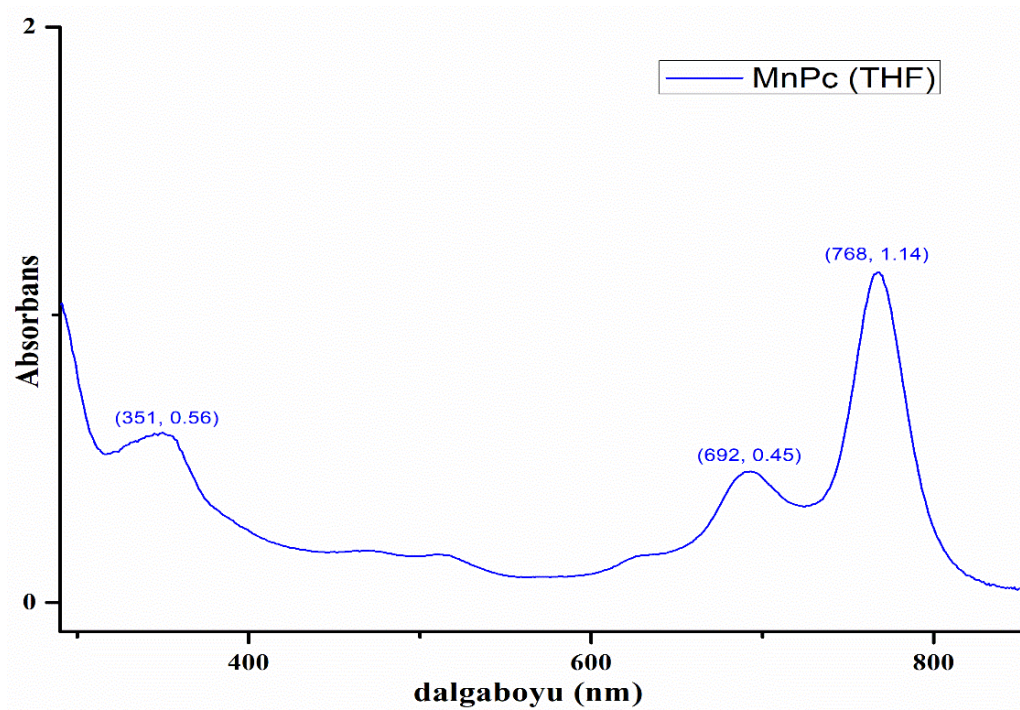
Şekil 5. 30. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (13) Sentezi

Molekül Formülü :	$\text{C}_{62}\text{H}_{43}\text{MnN}_8\text{O}_6\text{S}_4$
Molekül Ağırlığı :	1120,2 g (MnPc); 1179,25 (Mn(OAc)Pc)
Ürün :	0,049 g
Verim :	%98
Çözünürlük :	DCM, DMSO, THF
FT-IR γ max (cm^{-1}) :	738(C-S-C), 827, 910, 1028, 1103, 1173, 1244(C-O-C), 1289, 1320, 1438, 1490, 1587, 1650, 1725 (C=O), 2840(Al-CH), 2937(Al-CH), 3002(Ar-CH), 3063(Ar-CH).
UV-Vis (THF 1×10^{-5}) λ_{max} (nm) (log ϵ) :	351 (4.74), 692 (4.65), 768 (5.05).
MALDI data (m/z) :	1121.064 (M-(OAc)+H) ⁺

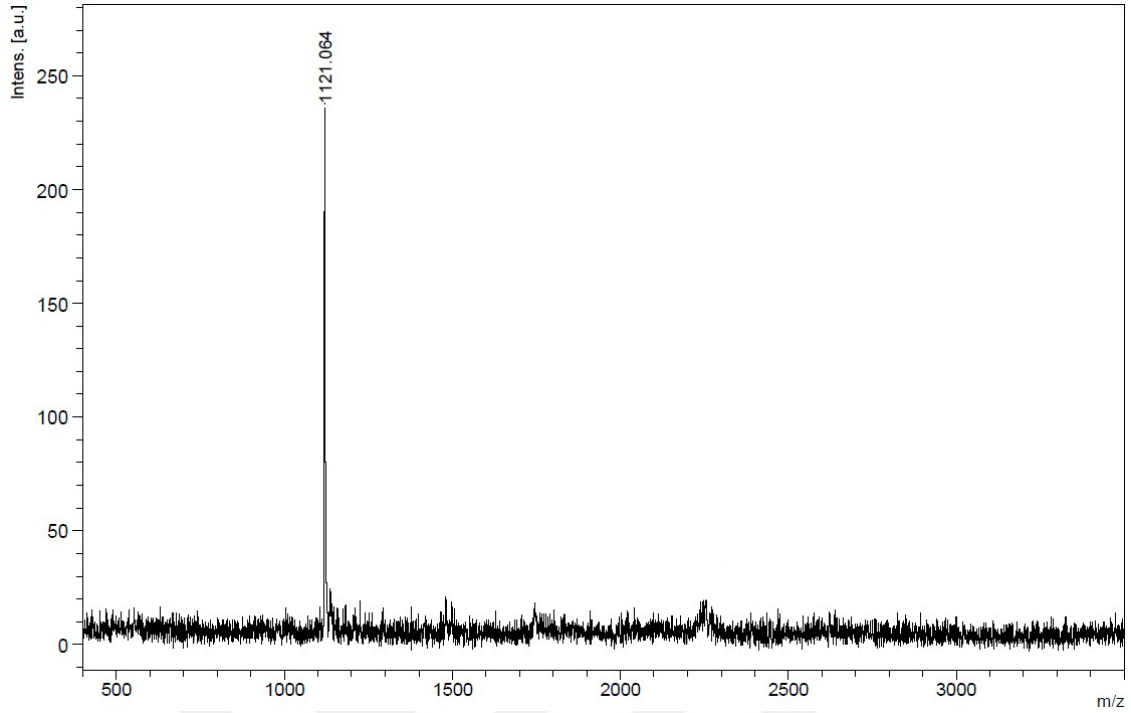
Tablo 5. 10. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (13) Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 31. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (**13**) FT-IR Spektrumu



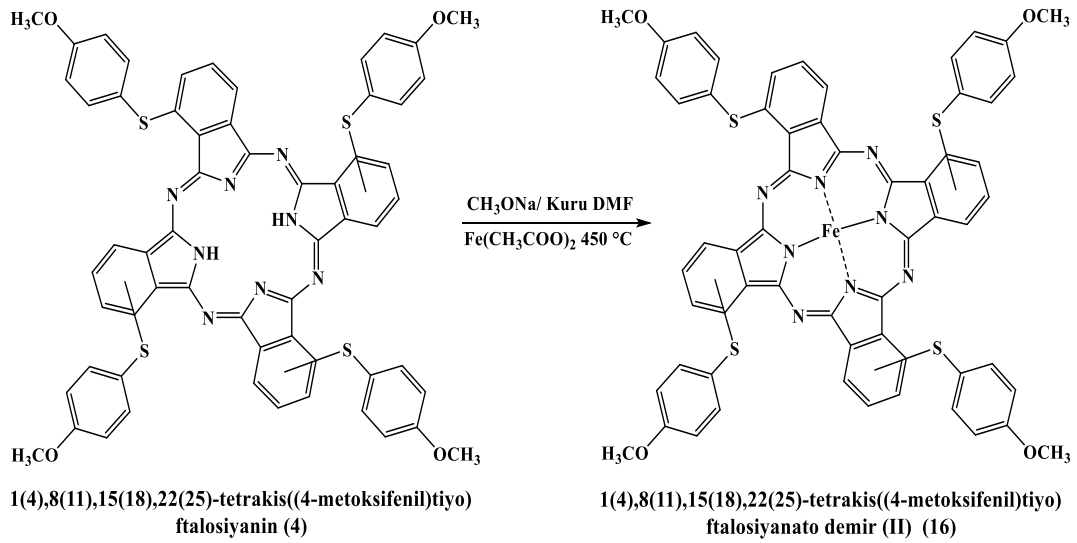
Şekil 5. 32. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (**13**) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 5. 33. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (**13**) Maldi-TOF Spektrumu

5.5.1.5. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (**16**) sentezi

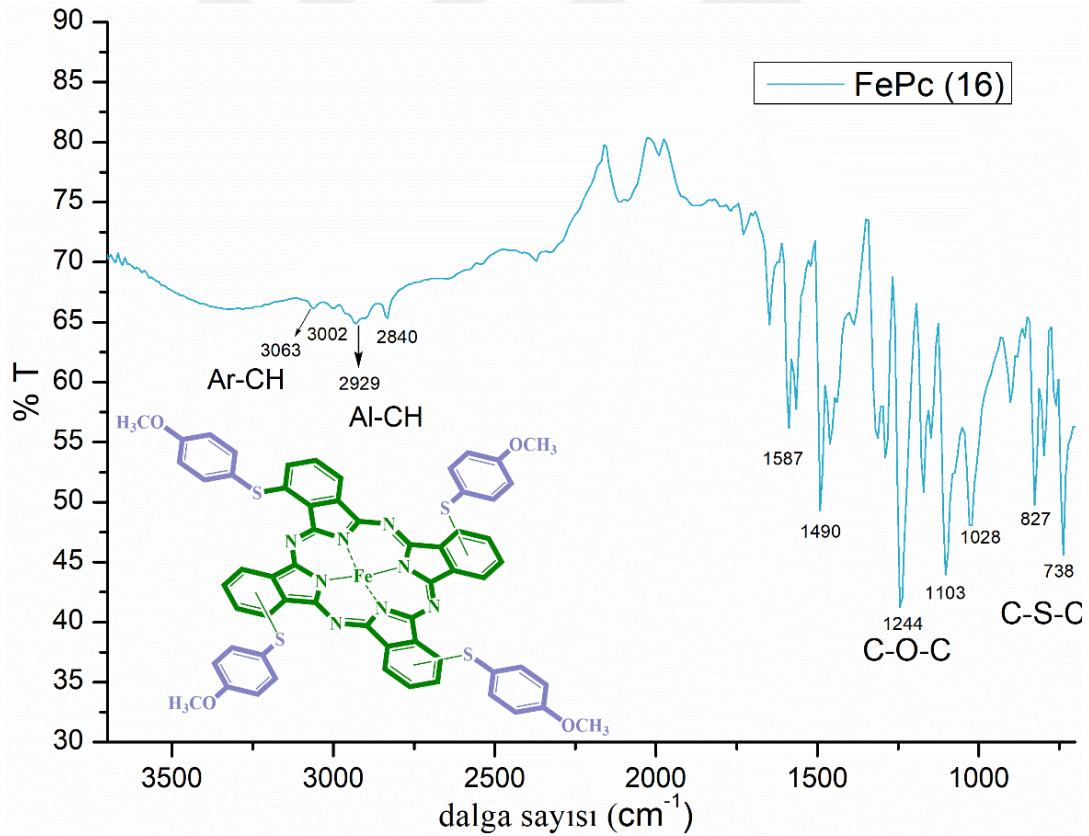
Metalsız alfa süstitüe 2HPc ve ısı tabancası ile 450 °C’de 0,04 g (0,16 mmol) $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kullanılarak alfa süstitüe FePc sentezlendi.



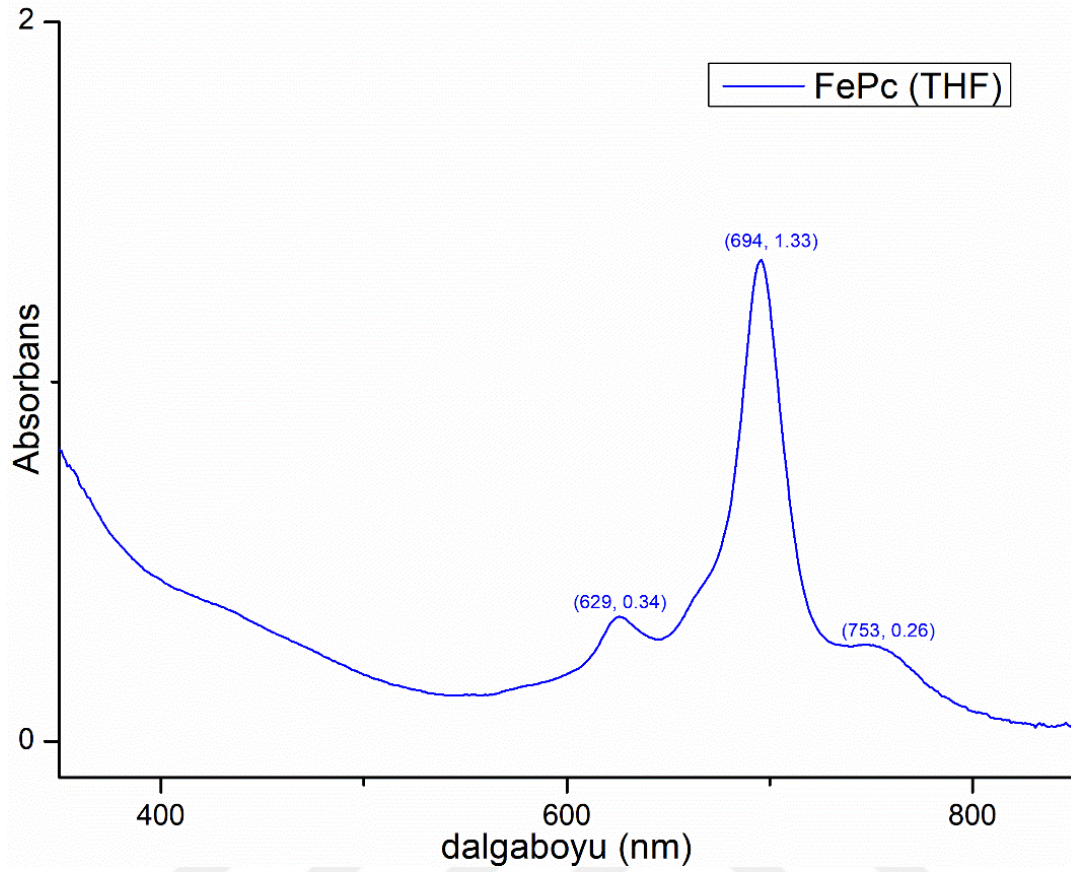
Şekil 5. 34. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (**16**) Sentezi

Molekül Formülü :	$C_{60}H_{40}FeN_8O_4S_4$
Molekül Ağırlığı :	1121,1 g
Ürün :	0,048 g
Verim :	%96
Çözünürlük :	DCM, DMSO (sıcak), THF (sıcak)
FT-IR γ max (cm^{-1}) :	738(C-S-C), 827, 902, 1028, 1103, 1244(C-O-C), 1291, 1312, 1461, 1492, 1565, 1587, 1645, 1728, 2840(Al-CH), 2898(Al-CH), 2929(Al-CH), 2959(Al-CH), 3002(Ar-CH), 3063(Ar-CH).
UV-Vis (THF 1×10^{-5}) λ_{max} (nm) (log ϵ) :	629 (4.5), 694 (5.12), 753 (4.41)
MALDI data (m/z) :	1122,307 (M+H) ⁺ ;1137,98 (M + H ₂ O) ⁺

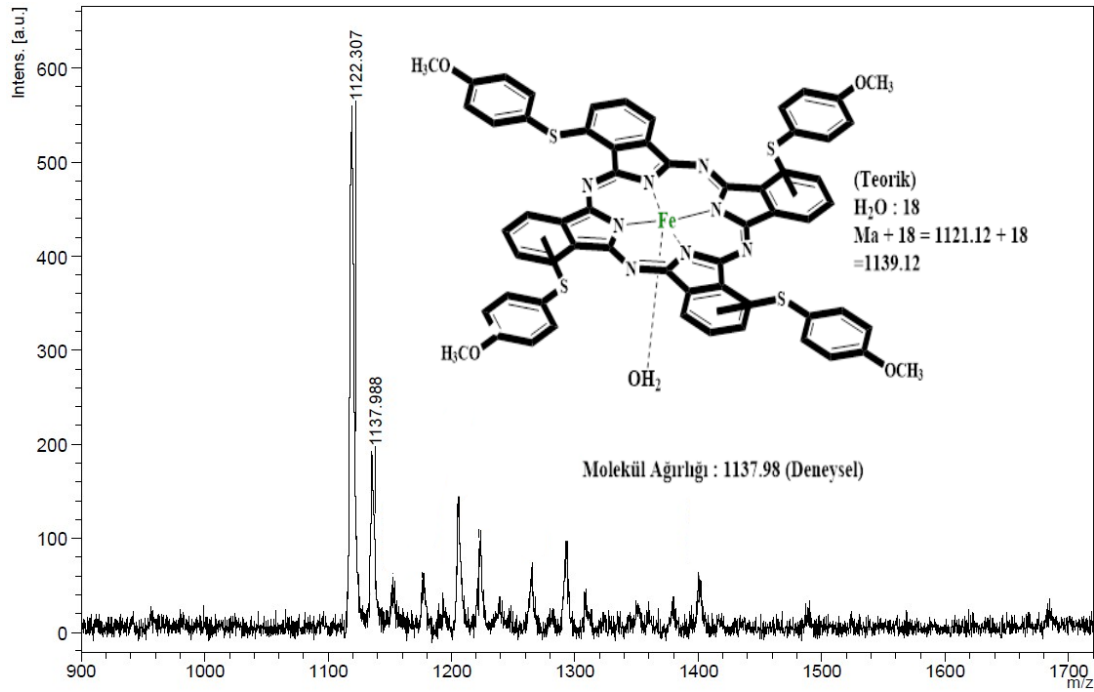
Tablo 5. 11. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato demir (II) (16) Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 35. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato demir (II) (16) FT-IR Spektrumu



Şekil 5. 36. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato demir (II) (16) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu

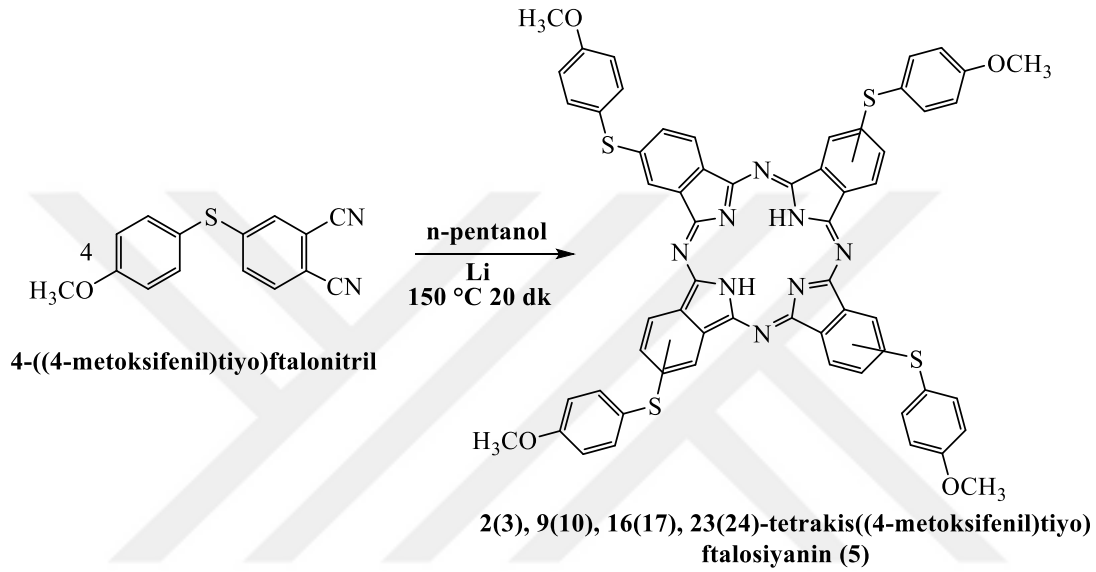


Şekil 5. 37. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato demir (II) (16) Maldi-TOF Spektrumu

5.5.2. β - Sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

5.5.2.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (5) sentezi

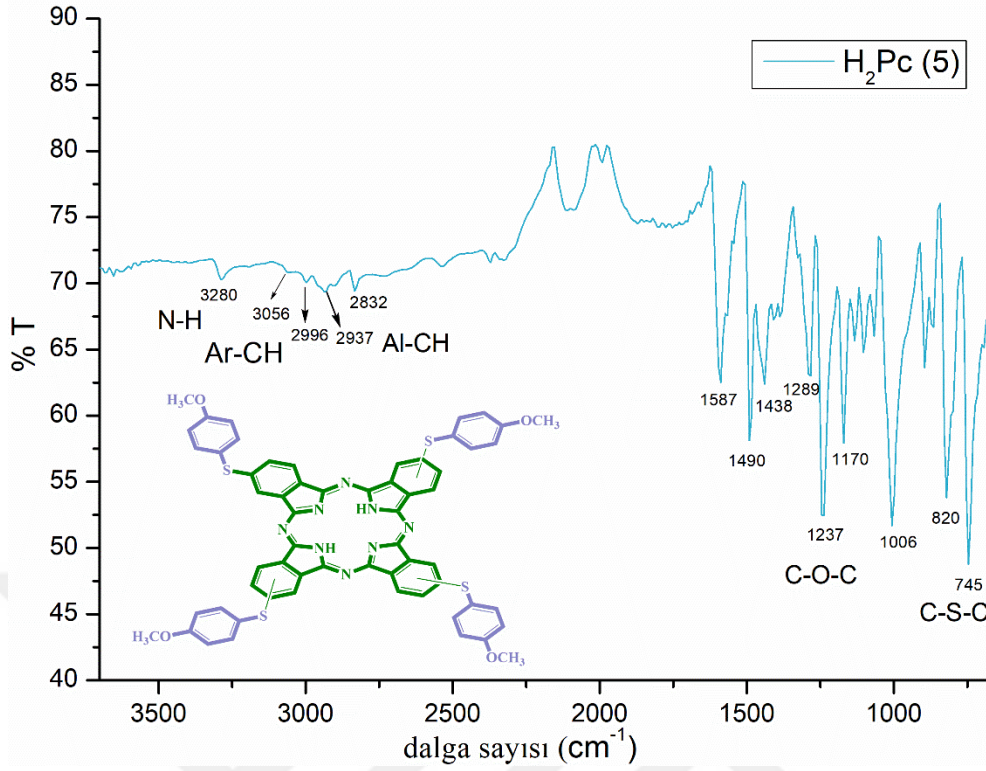
Beta sübstitüe Pc'ler de alfa sübstitüe Pc'ler gibi tek fark olarak 3-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril bileşiği yerine 4-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril bileşiği kullanılarak aynı yöntemle sentezlendi.



Şekil 5. 38. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (5) Sentezi

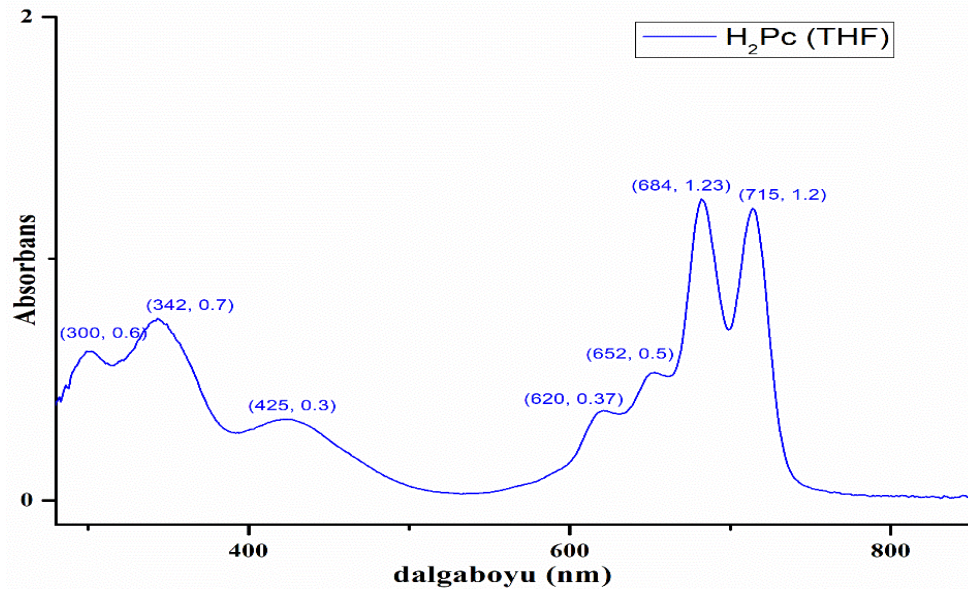
Molekül Formülü	: C ₆₀ H ₄₂ N ₈ O ₄ S ₄
Molekül Ağırlığı	: 1067,29 g
Ürün	: 0,21 g
Verim	: %42
Çözünürlük	: DCM (sıcak), DMSO (sıcak), THF (sıcak)
FT-IR γ max (cm⁻¹)	: 745(C-S-C), 820, 1006, 1170, 1237(C-O-C), 1289, 1438, 1490, 1587, 2832(Al-CH), 2937(Al-CH), 2996(Al-CH), 3056(Ar-CH), 3280(N-H).
UV-Vis (THF 1x 10⁻⁵) λ_{max} (nm) (log ϵ)	: 300 (4.77), 342 (4.84), 425 (4.47), 620 (4.5), 652 (4.69), 684 (5.08), 715 (5.07).
MALDI data (m/z)	: 1066,53 (M-H) ⁺ .

Tablo 5. 12. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (5) Sentezi Deneysel Verileri

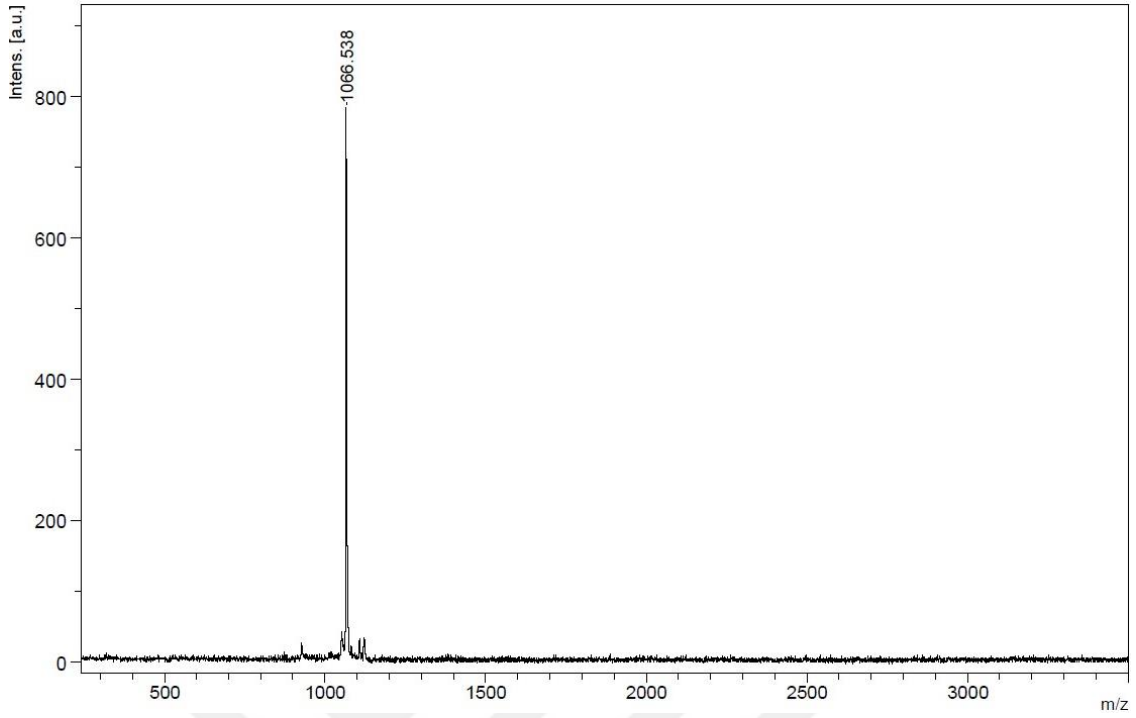


Şekil 5. 39. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (5) FT-IR Spektrumu

Başlangıç bileşiğine ait FT-IR spektrumunda da görüldüğü gibi 2228 cm^{-1} de gelen nitril piki ligand Pc (5)'ye dönüştüğünde kayboluyor ve 3280 cm^{-1} civarı N-H piki gözlemleniyor.



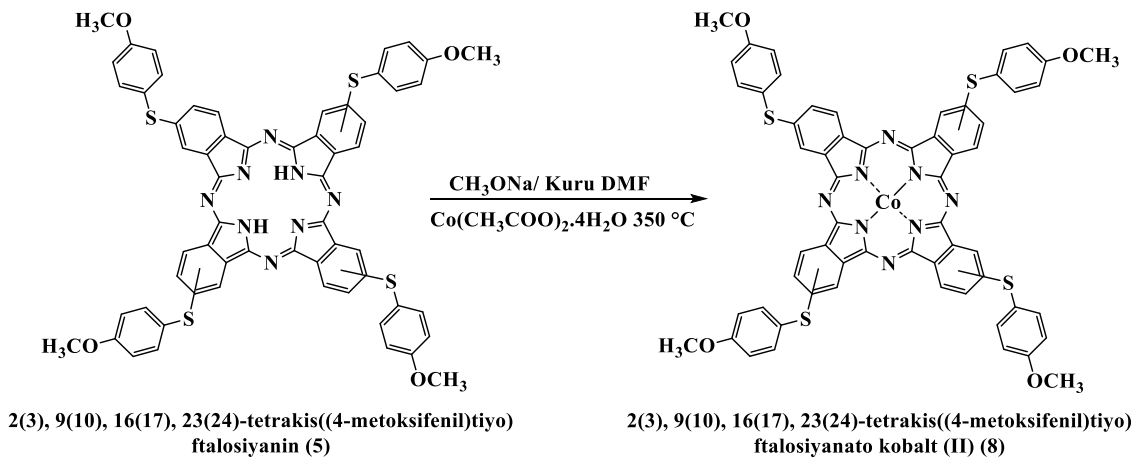
Şekil 5. 40. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (9) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 5. 41. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (5) Maldi-TOF Spektrumu

5.5.2.2. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato kobalt (II) (8) sentezi

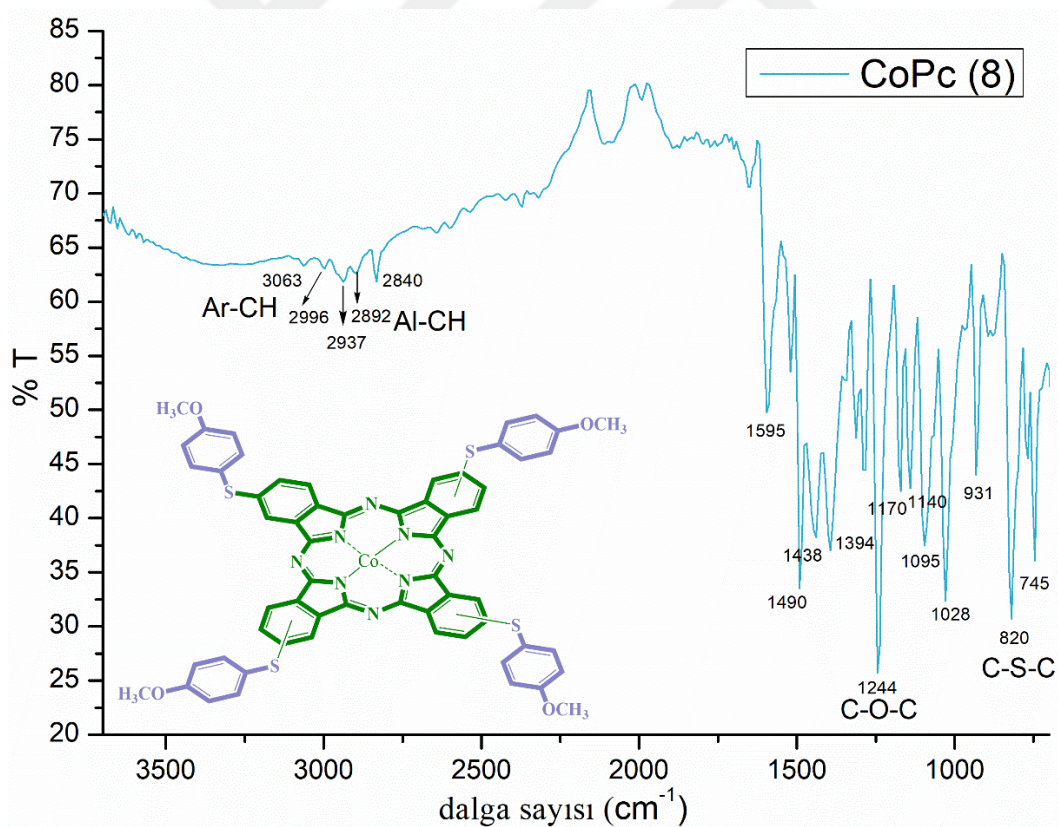
Beta CoPc’de alfa CoPc gibi aynı yöntemle sentezlenmiş olup tek fark olarak başlangıç Pc olarak metalsiz Pc (5) kullanılmıştır.



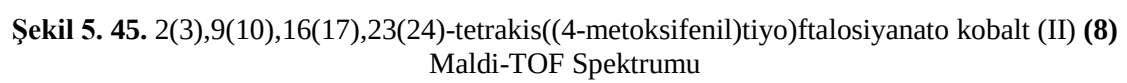
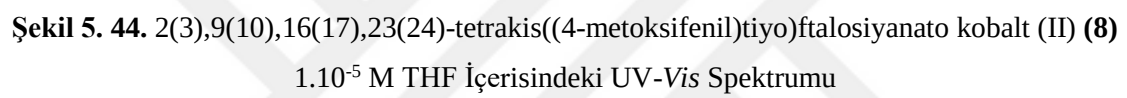
Şekil 5. 42. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato kobalt (II) (8) Sentezi

Molekül Formülü :	$C_{60}H_{40}CoN_8O_4S_4$
Molekül Ağırlığı :	1124,21 g
Ürün :	0,048 g
Verim :	%96
Çözünürlük :	DCM (sıcak), DMSO (sıcak), THF (sıcak).
FT-IR γ max (cm^{-1}) :	745(C-S-C), 820, 931, 1028, 1095, 1140, 1170, 1244(C-O-C) 1304, 1438, 1490, 1595, 2840(AI-CH), 2892(AI-CH), 2937(AI-CH), 2996(AI-CH), 3063(Ar-CH).
UV-Vis (THF 1×10^{-5}) λ_{max} (nm) (log ϵ) :	330 (4.78), 611 (4.38), 674 (4.98).
MALDI data (m/z) :	1124,12 (M^+).

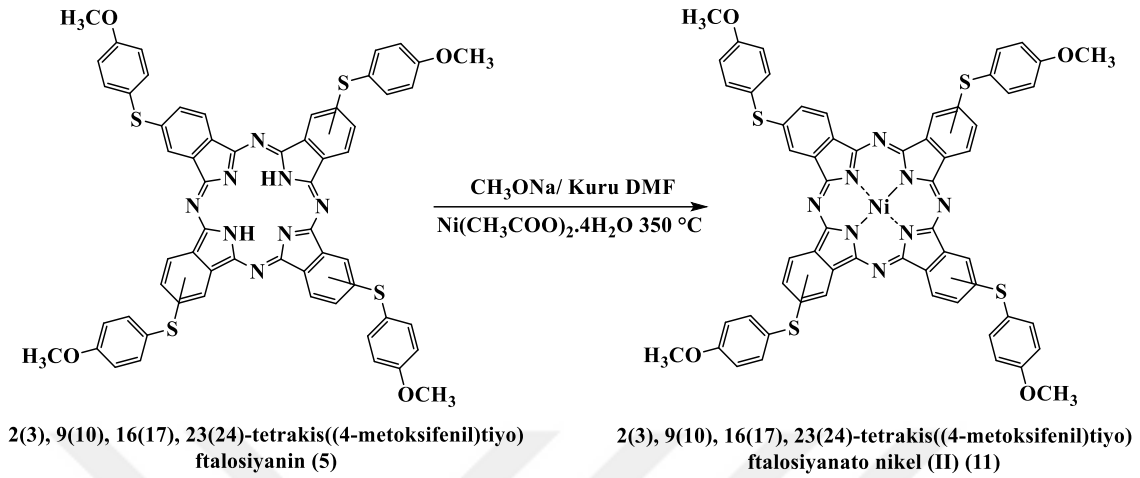
Tablo 5. 13. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato kobalt (II) (**8**)
Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 43. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato kobalt (II) (**8**)
FT-IR Spektrumu



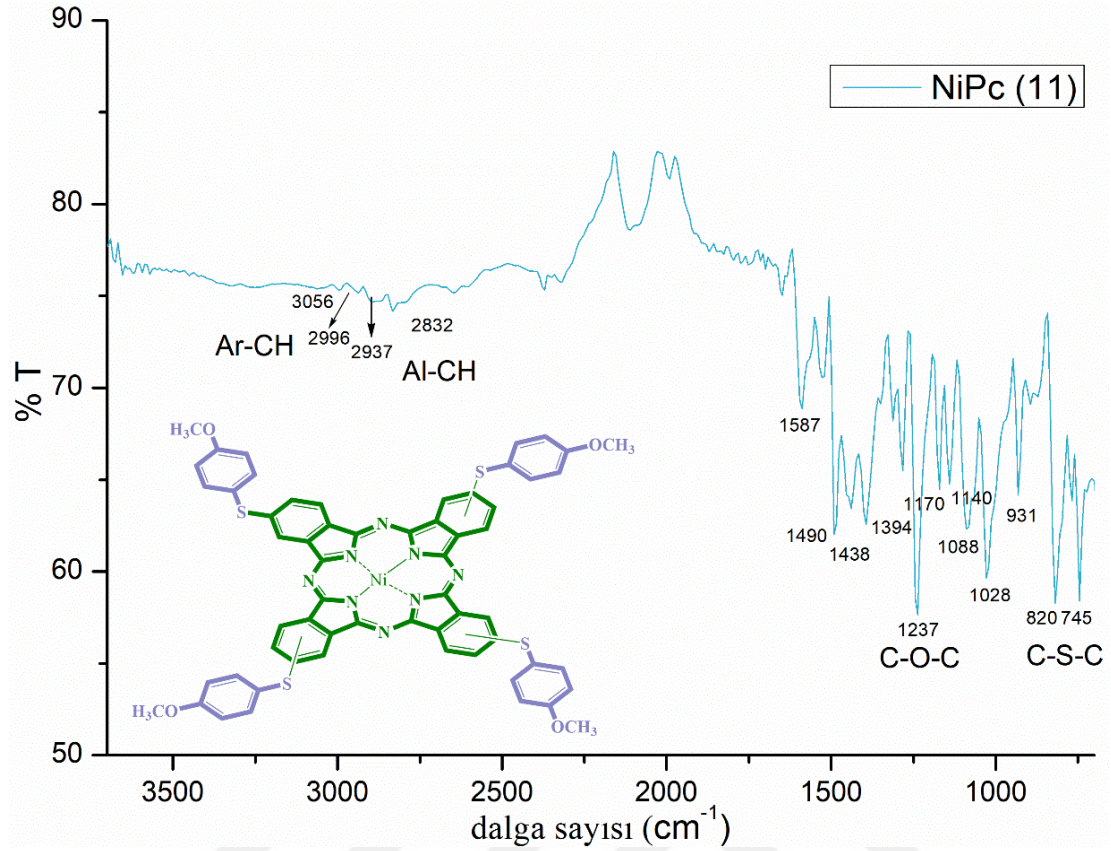
5.5.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato nikel (II) (11) Sentezi



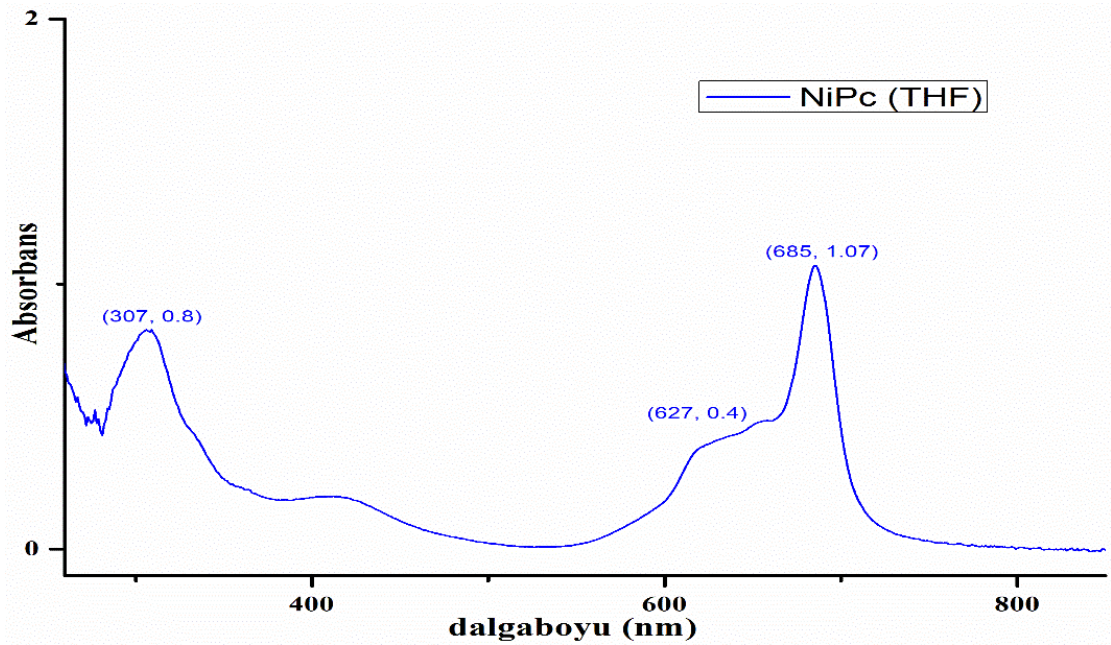
Şekil 5. 46. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato nikel (II) (11) Sentezi

Molekül Formülü :	$C_{60}H_{40}N_8NiO_4S_4$
Molekül Ağırlığı :	1123,9 g
Ürün	: 0,048 g
Verim	: %96
Çözünürlük	: DCM (sıcak), DMSO (sıcak), THF (sıcak).
FT-IR γ max (cm^{-1})	: 745(C-S-C), 820, 931, 1028, 1088, 1140, 1170, 1237(C-O-C), 1394, 1438, 1490, 1587, 2832(Al-CH), 2937(Al-CH), 2996(Al-CH), 3056(Ar-CH).
UV-Vis (THF 1×10^{-5}) λ_{max} (nm) (log ϵ)	: 307 (4.9), 627 (4.6), 685 (5.02).
MALDI data (m/z)	: 1122,82 (M – H) ⁺ .

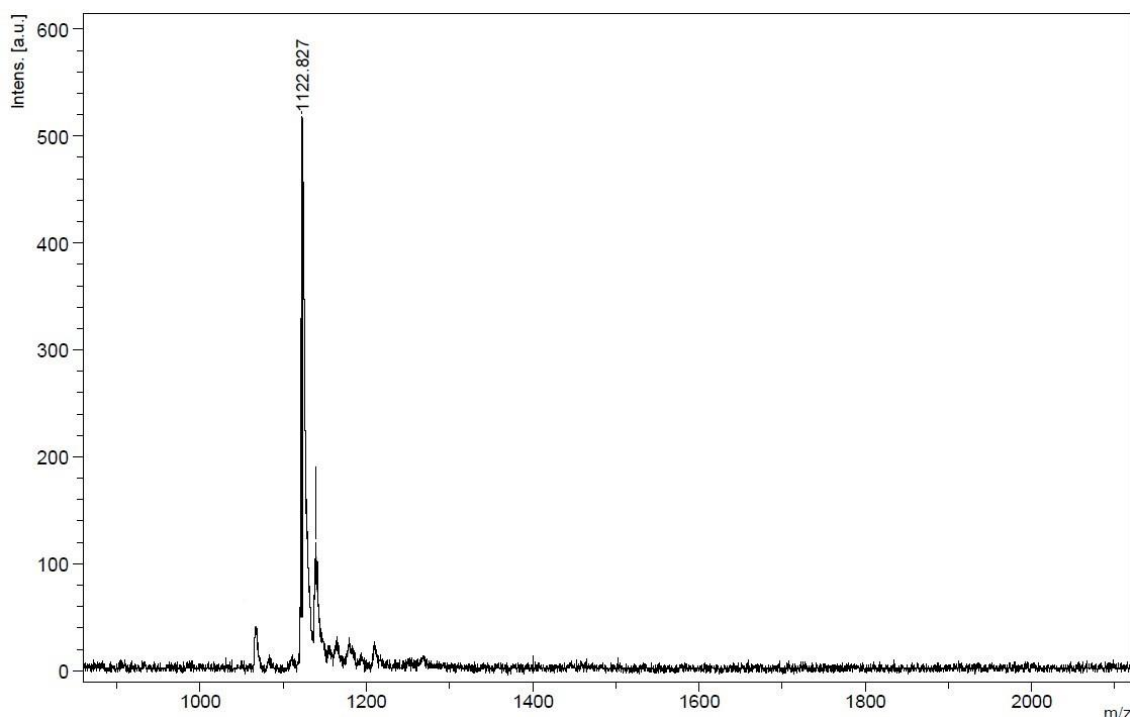
Tablo 5. 14. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato nikel (II) (11) Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 47. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyonato nikel (II) (11)
FT-IR Spektrumu

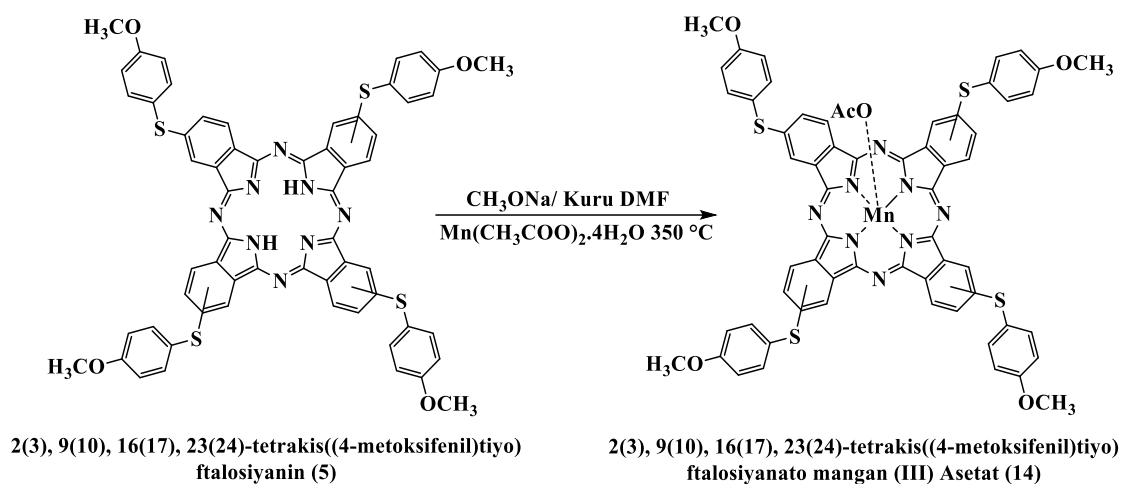


Şekil 5. 48. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyonato nikel (II) (11)
1.10⁻⁵ M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 5. 49. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato nikel (II) (**11**)
Maldi-TOF Spektrumu

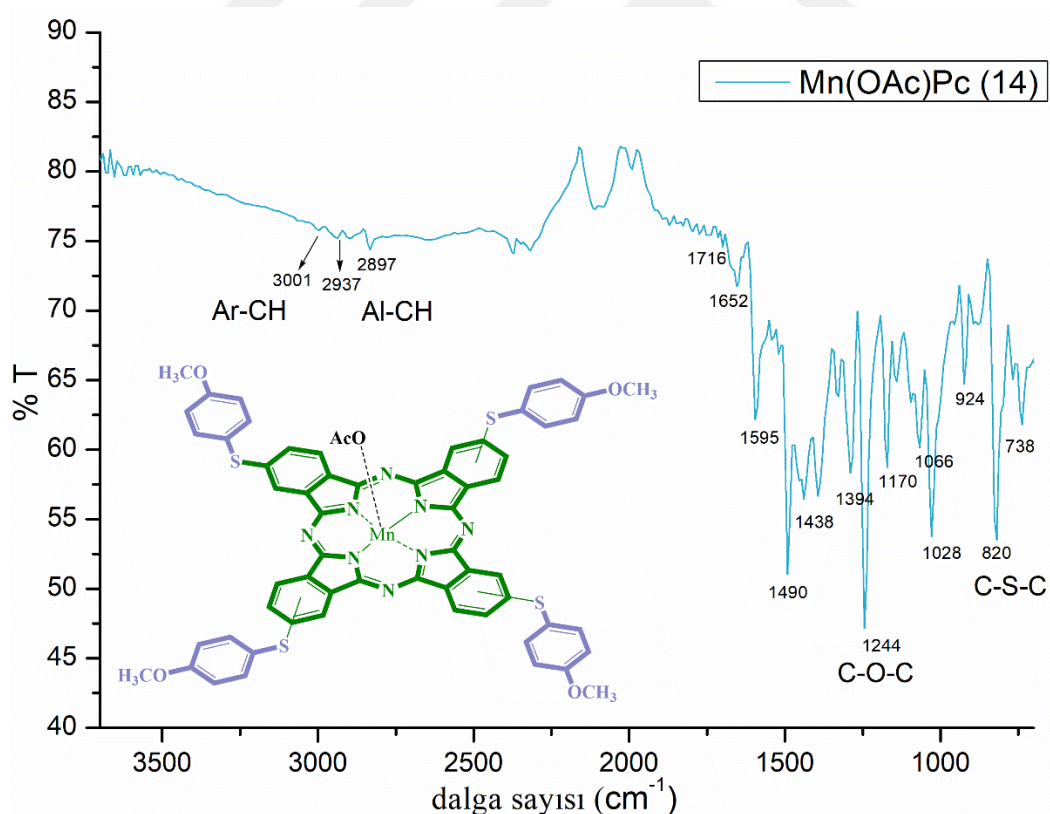
5.5.2.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (**14**) sentezi



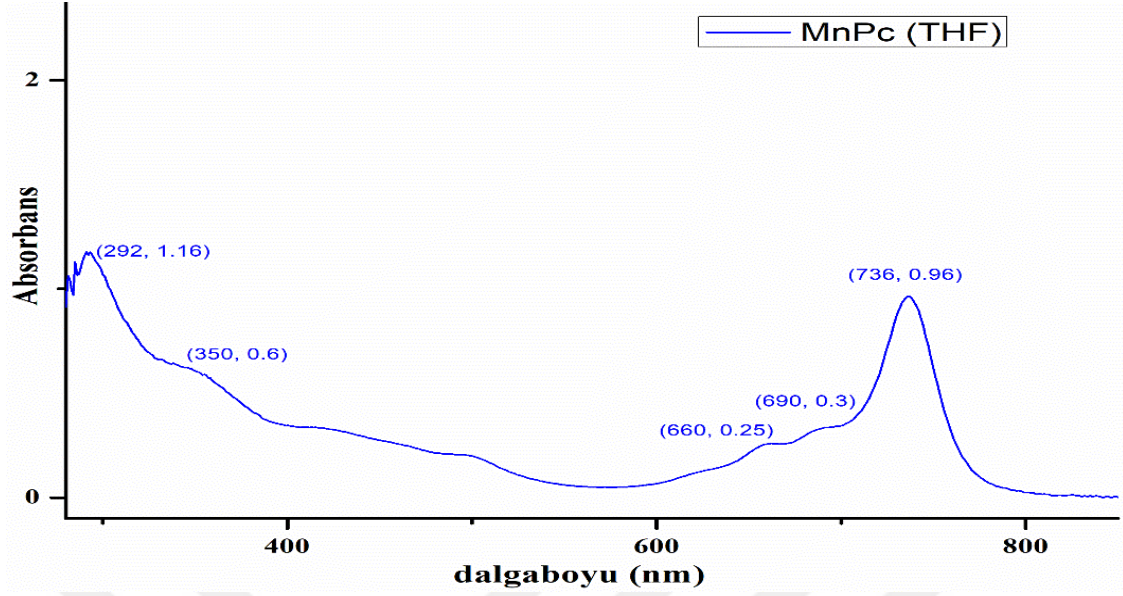
Şekil 5. 50. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (**14**) Sentezi

Molekül Formülü :	$C_{62}H_{43}MnN_8O_6S_4$
Molekül Ağırlığı :	1120,2 g (MnPc); 1179,25 ((MnPc)AcO)
Ürün :	0,049 g
Verim :	%98
Çözünürlük :	DCM , DMSO (sıcak), THF (sıcak)
FT-IR γ max (cm^{-1}) :	738(C-S-C), 820, 924, 1028, 1066, 1170, 1244(C-O-C), 1394, 1438, 1490, 1595, 1652, 1716(C=O), 2832(Al-CH), 2897(Al-CH), 2937(Al-CH), 2996(Ar-CH).
UV-Vis (THF 1×10^{-5}) λ_{max} (nm) (log ϵ) :	292 (5.06), 350 (4.77), 660 (4.39), 690 (4.47), 736 (4.98).
MALDI data (m/z) :	1119.72 (M-(OAc)) ⁺ ; 2269.819 ((MnPc) ₂ O ₂) ⁺

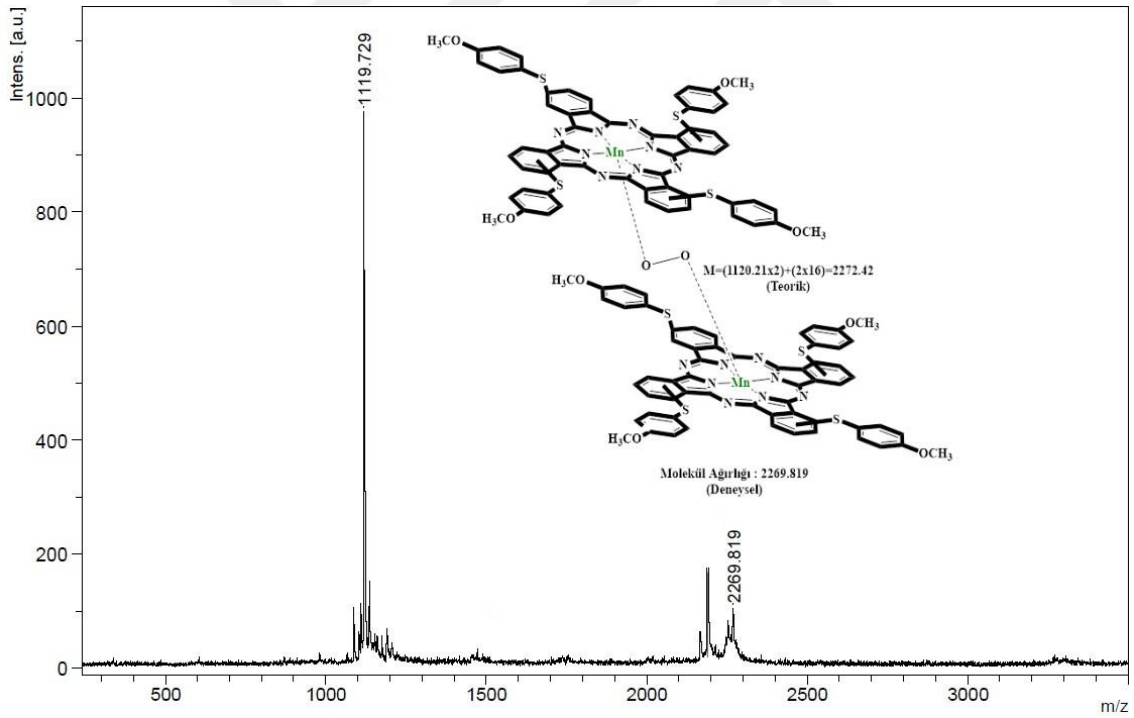
Tablo 5. 15. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (**14**) Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 51. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (**14**) FT-IR Spektrumu

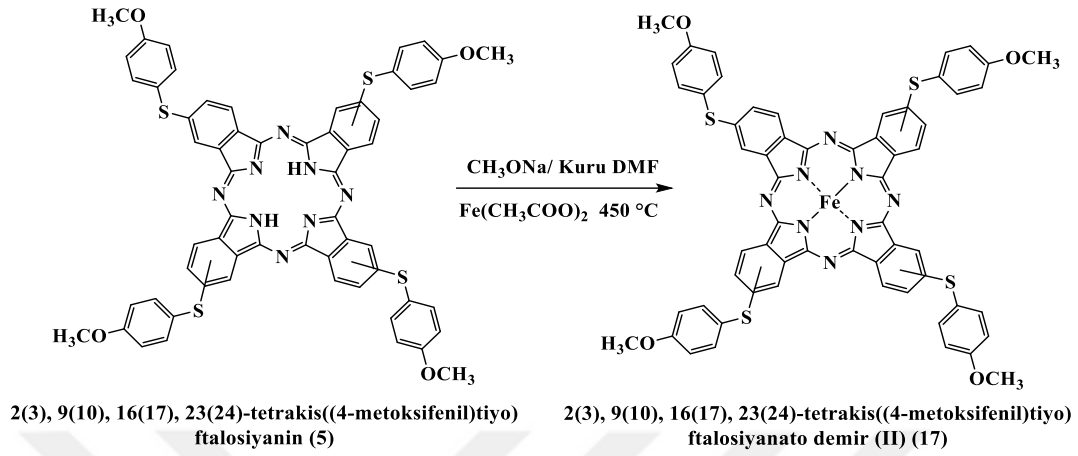


Şekil 5. 52. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (**14**) 1.10^{-5} M THF içerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 5. 53. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (**14**) Maldi-TOF Spektrumu

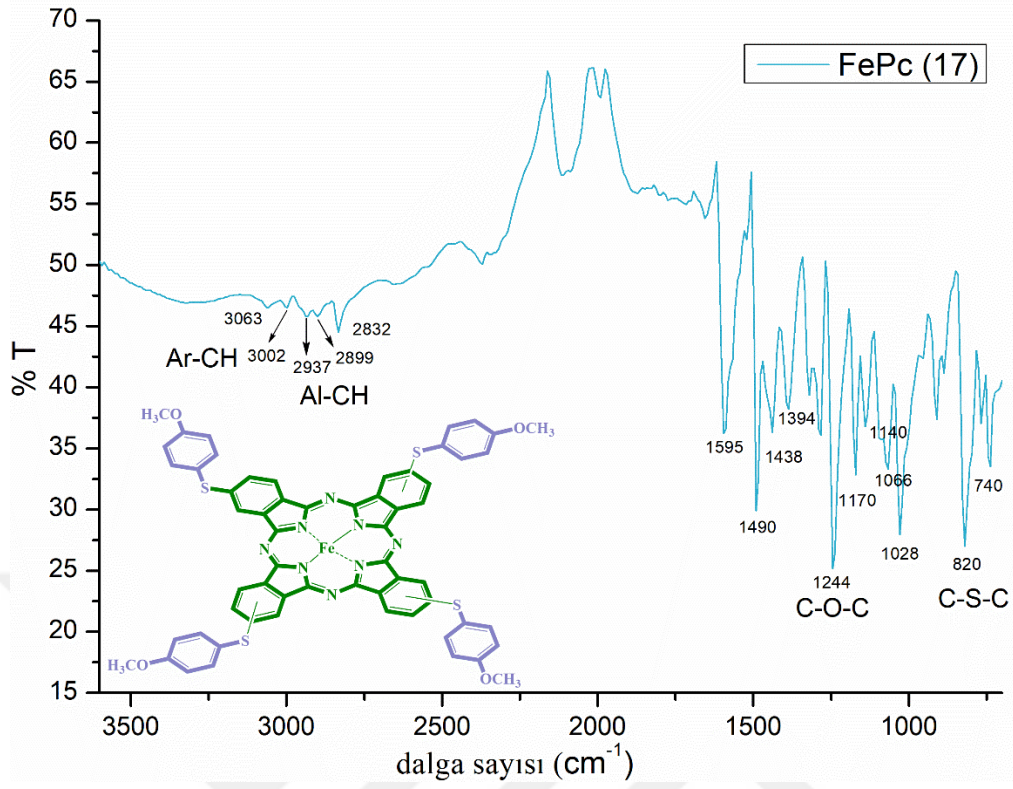
5.5.2.5. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato demir (II) (17) Sentezi



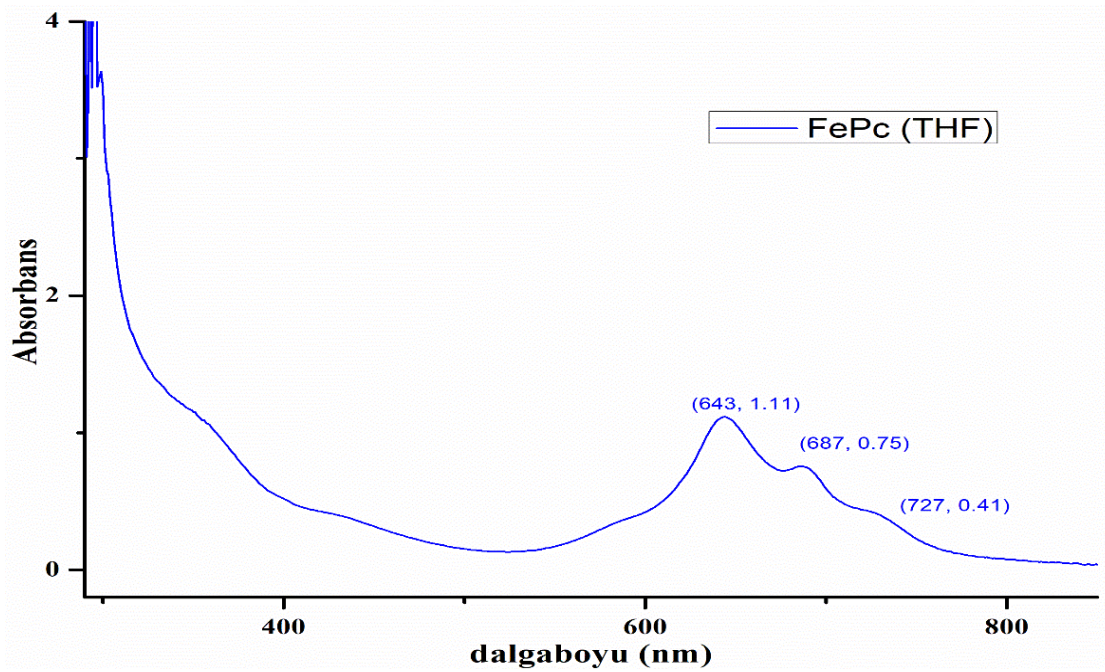
Şekil 5. 54. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato demir (II) (17) Sentezi

Molekül Formülü :	$\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{FeN}_8\text{O}_4\text{S}_4$
Molekül Ağırlığı :	1121,1 g
Ürün :	0,047 g
Verim :	%94
Çözünürlük :	DCM, DMSO (sıcak), THF (sıcak)
FT-IR γ max (cm^{-1}) :	740(C-S-C), 820, 910, 1028, 1066, 1140, 1170, 1244(C-O-C), 1289, 1320, 1394, 1439, 1490, 1595, 2832(Al-CH), 2899(Al-CH), 2937(Al-CH), 2999(Al-CH), 3002(Ar-CH), 3063(Ar-CH).
UV-Vis (THF 1×10^{-5}) λ_{max} (nm) (log ϵ) :	643 (5.04), 687 (4.87), 727 (4.61).
MALDI data (m/z) :	1120,51(M) ⁺ ; 2257,29 ((FePc) ₂ O) ⁺

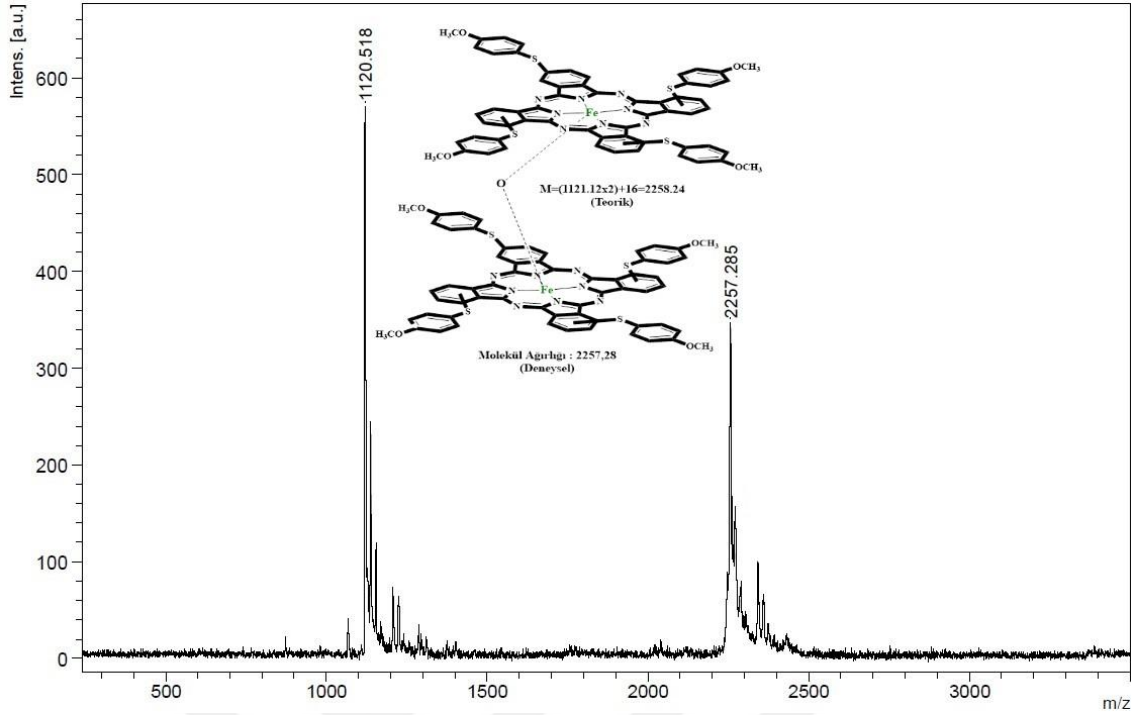
Tablo 5. 16. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato demir (II) (17) Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 55. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyonato demir (II) (17)
FT-IR Spektrumu



Şekil 5. 56. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyonato demir (II) (17)
1.10⁻⁵ M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu

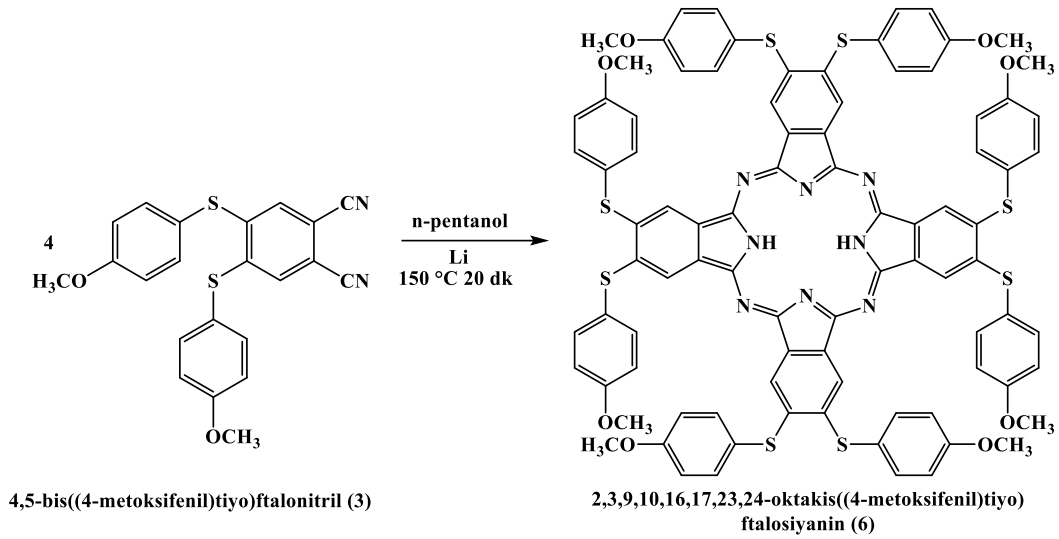


Şekil 5. 57. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (**17**) Maldi-TOF Spektrumu

5.6. Okta Beta Süstitüe Ftalosiyanınların Sentezi

5.6.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (**6**) sentezi

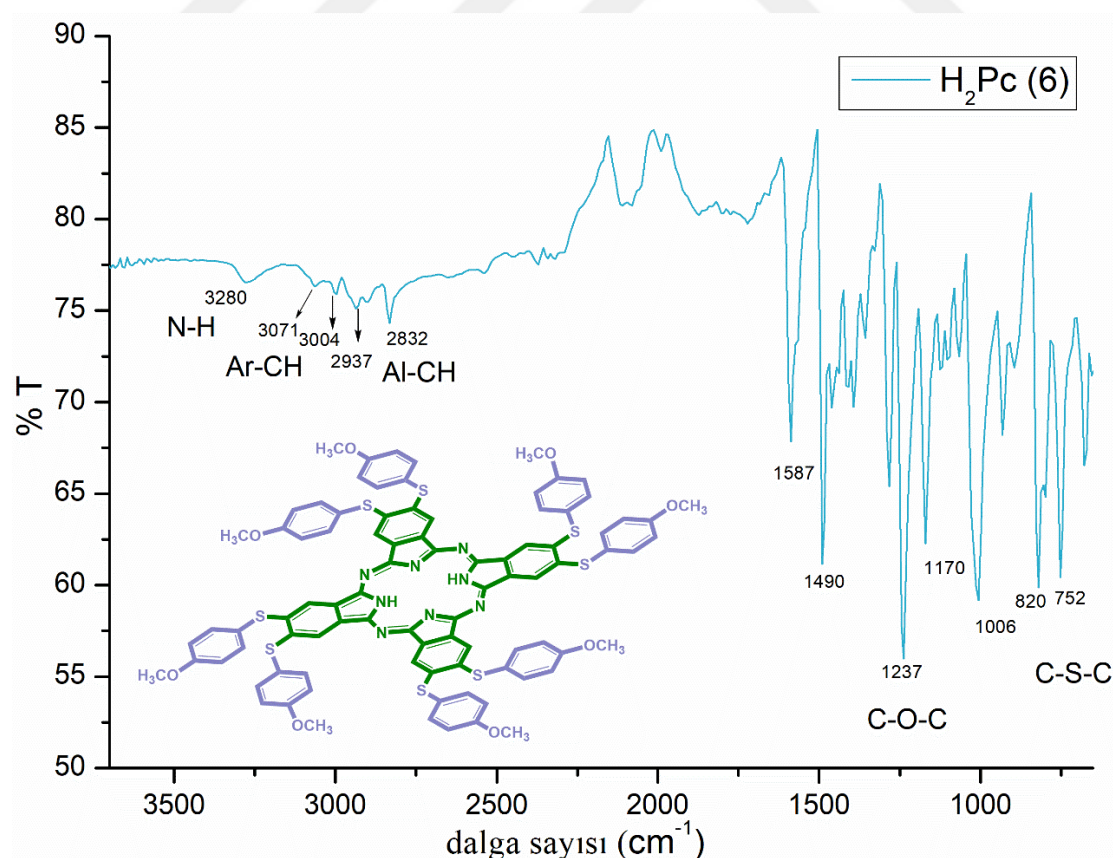
Okta süstitüe metallsız Pc bileşigide diğér metallsız Pc'ler gibi sentezlenmiştir.



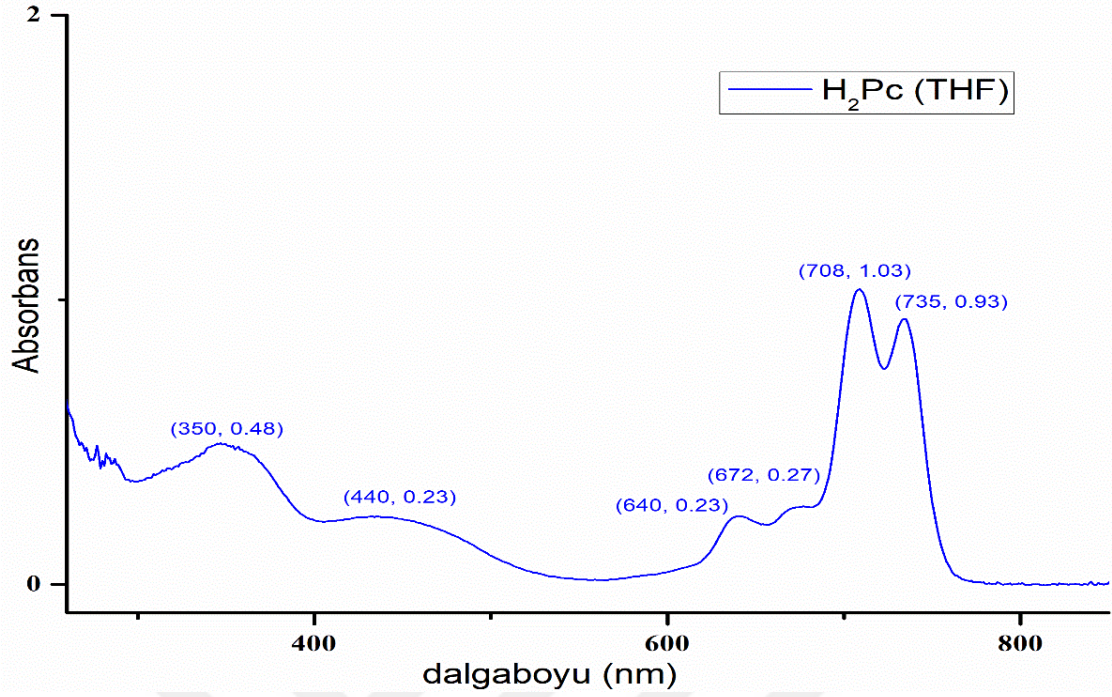
Şekil 5. 58. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (**6**) Sentezi

Molekül Formülü :	$C_{88}H_{66}N_8O_8S_8$
Molekül Ağırlığı :	1620,02 g
Ürün :	0,29 g
Verim :	% 58
Çözünürlük :	DCM (sıcak), DMSO (sıcak), THF (sıcak)
FT-IR γ max (cm^{-1}) :	752, 820(C-S-C), 928, 1006, 1170, 1237(C-O-C), 1284, 1355, 1388, 1456, 1490, 1587, 2832(Al-CH), 2937(Al-CH), 3004(Ar-CH), 3071(Ar-CH), 3280(N-H).
UV-Vis (THF 1×10^{-5}) λ_{max} (nm) (log ϵ) :	350 (4.68), 440 (4.36), 640 (4.36), 672 (4.43), 708 (5.01), 735 (4.96).
MALDI data (m/z) :	1620,67 M^+ ; 3240,48 $((2HPc)_2)^+$

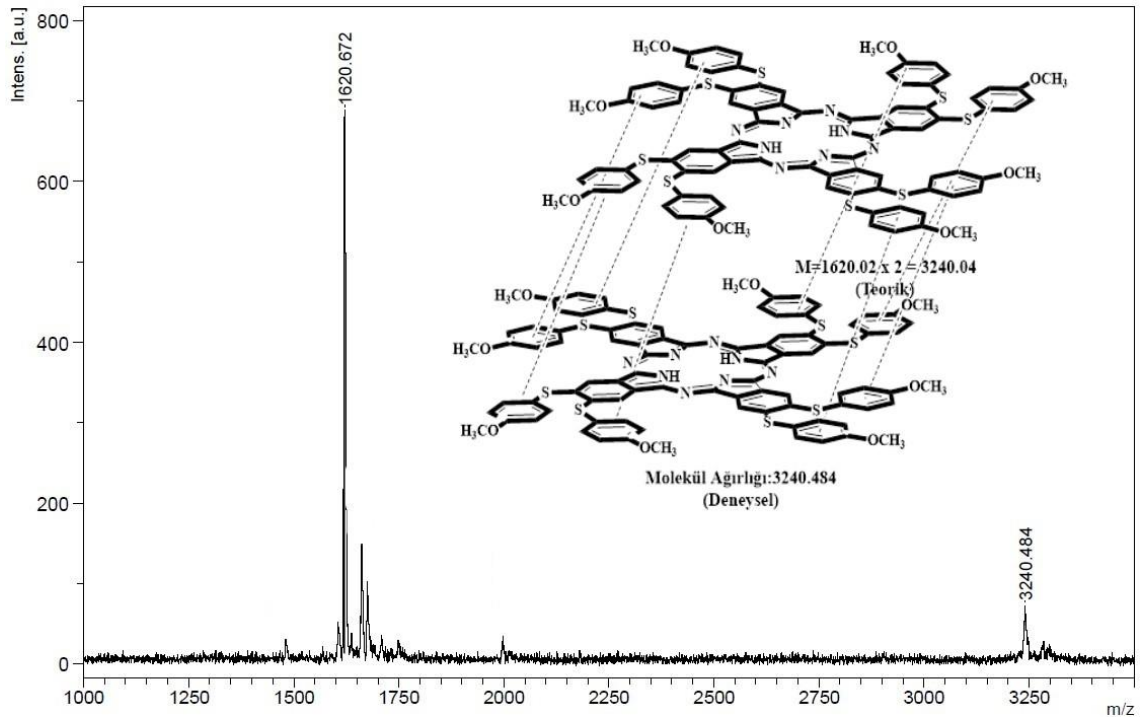
Tablo 5. 17. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyoftalosiyenin (6) Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 59. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyoftalosiyenin (6) FT-IR Spektrumu

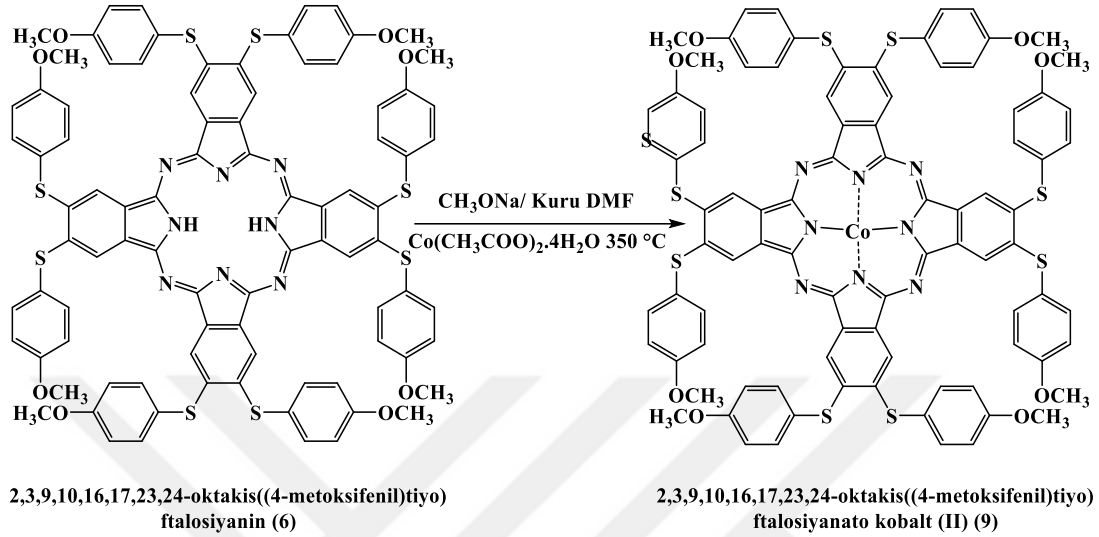


Şekil 5. 60. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyoftalosiyenin (6) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 5. 61. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyoftalosiyenin (6) Maldi-TOF Spektrumu

5.6.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato kobalt (II) (9) sentezi



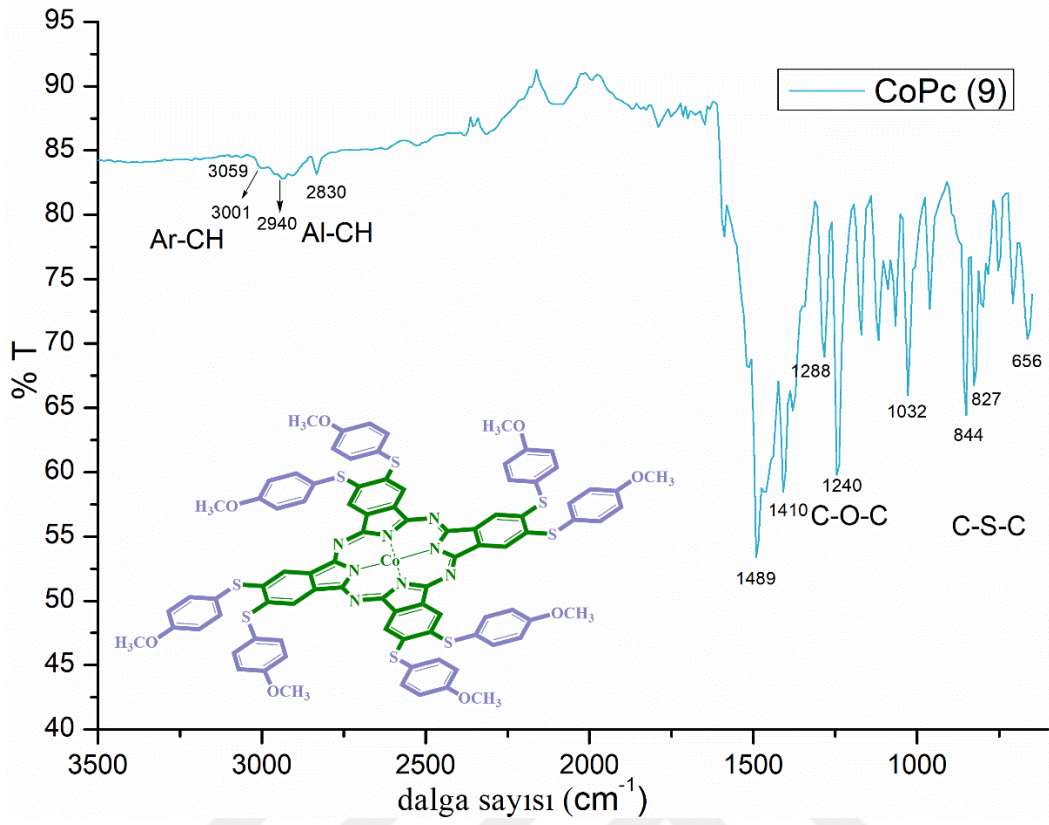
Şekil 5. 62. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato kobalt (II) (9)

Sentezi

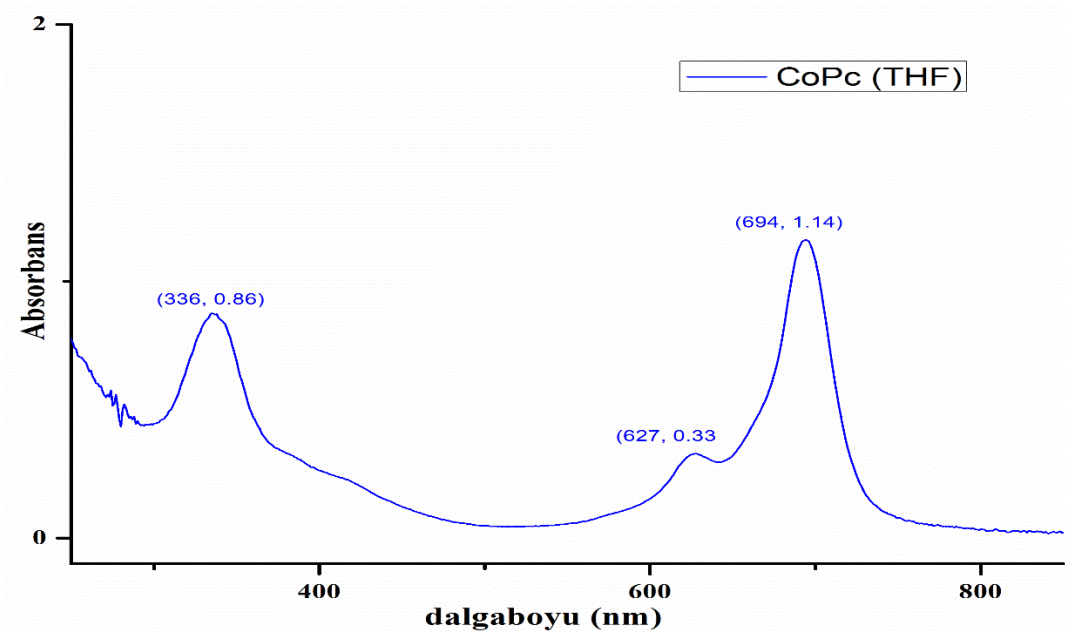
Molekül Formülü :	$C_{88}H_{64}CoN_8O_8S_8$
Molekül Ağırlığı :	1676,94 g
Ürün :	0,049 g
Verim :	%98
Çözünürlük :	DCM (sıcak), DMSO (sıcak), THF (sıcak).
FT-IR γ max (cm^{-1}) :	745, 800, 827(C-S-C), 844, 960, 1032, 1066, 1117, 1168, 1240(C-O-C), 1288, 1380, 1410, 1489, 2830(Al-CH), 2906(Al-CH), 2940(Al-CH), 3001(Ar-CH).
UV-Vis (THF 1×10^{-5}) λ_{max} (nm) (log ϵ) :	336 (4.93), 627 (4.51), 694 (5.05).
MALDI data (m/z) :	1678, 66 ($M+2H$) ⁺ ; 3352,91 ((CoPc) ₂) ⁺

Tablo 5. 18. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato kobalt (II) (9)

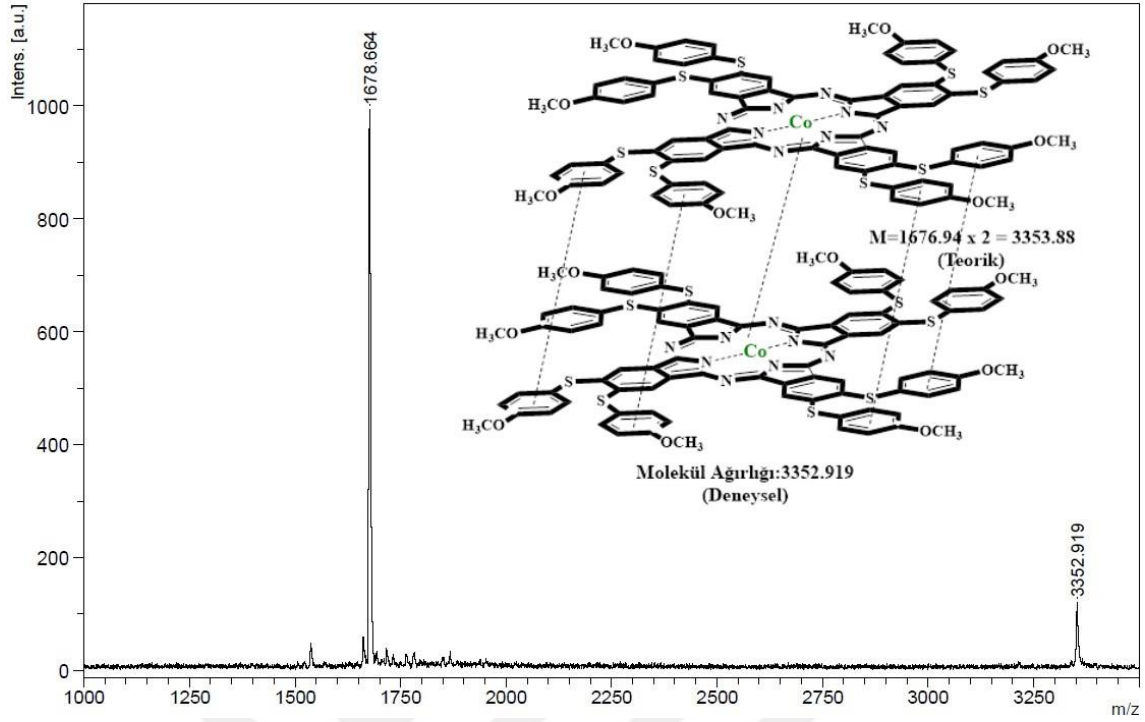
Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 63. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (9) FT-IR Spektrumu



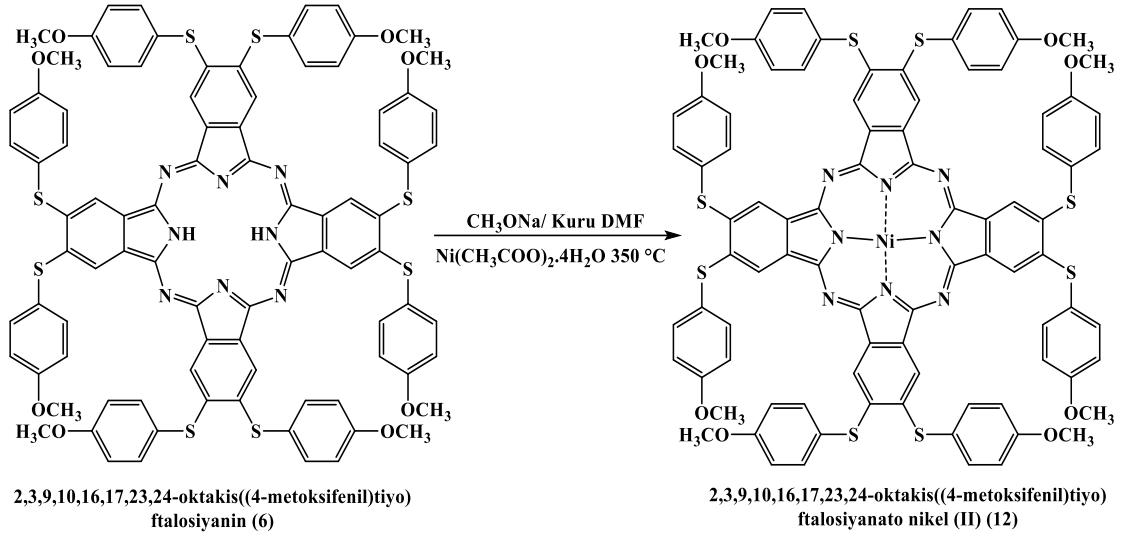
Şekil 5. 64. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (9) 1.10⁻⁵ M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 5. 65. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (9)

Maldi-TOF Spektrumu

5.6.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (12) sentezi

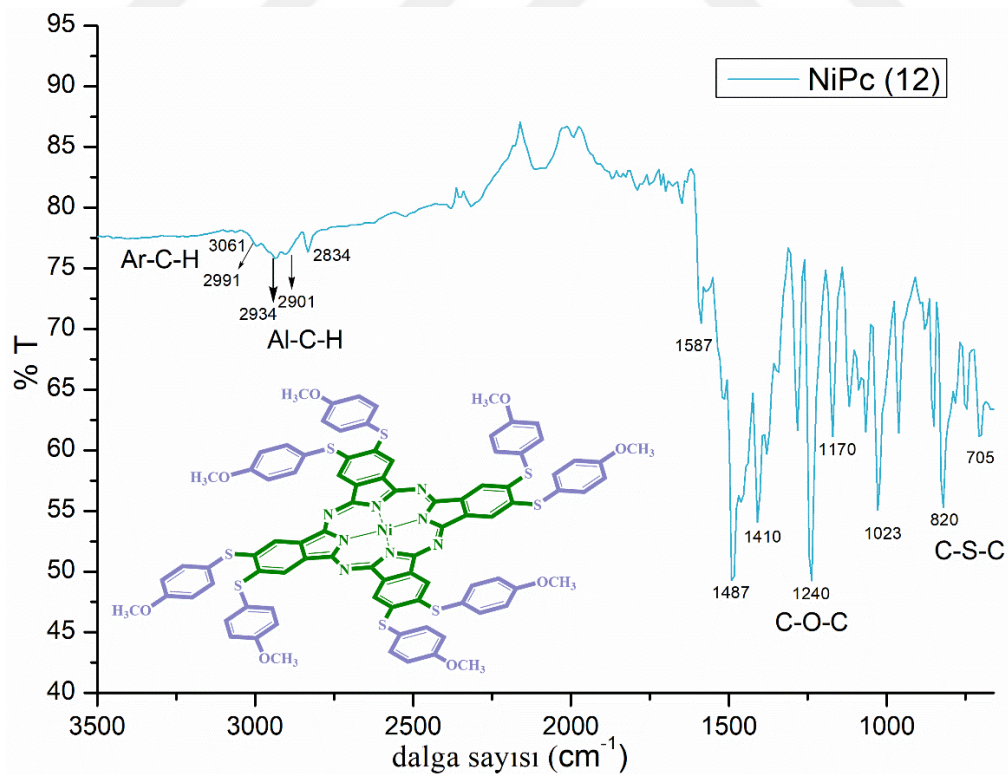


Şekil 5. 66. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (12)

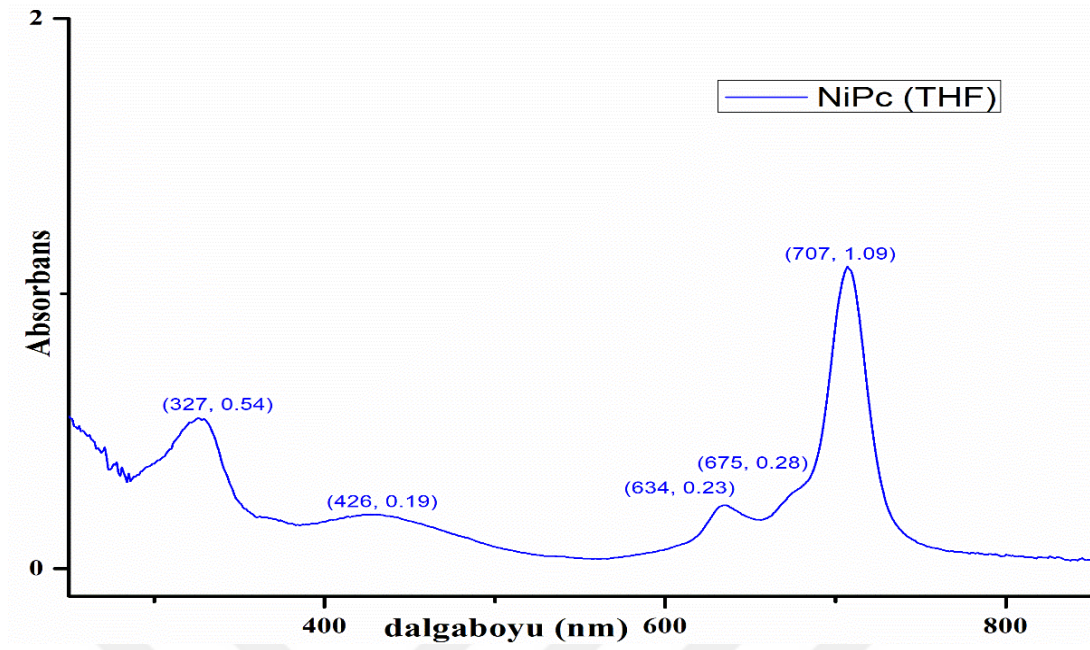
Sentezi

Molekül Formülü :	$C_{88}H_{64}N_8NiO_8S_8$
Molekül Ağırlığı :	1676,7 g
Ürün :	0,048 g
Verim :	%96
Çözünürlük :	DCM (sıcak), DMSO (sıcak), THF (sıcak)
FT-IR γ max (cm^{-1}) :	705, 745, 820(C-S-C), 849, 963, 1023, 1066, 1117, 1170, 1240(C-O-C), 1280, 1380, 1410, 1487, 1517, 1587, 2834(Al-CH), 2901(Al-CH), 2934(Al-CH), 2991(Al-CH), 3061 (Ar-CH).
UV-Vis (THF 1×10^{-5}) λ_{max} (nm) (log ϵ) :	327 (4.73), 426 (4.27), 634 (4.36), 675 (4.44), 707 (5.03).
MALDI data (m/z) :	1678,66 ($M+2H$) ⁺ ; 3352,87 ((NiPc) ₂) ⁺

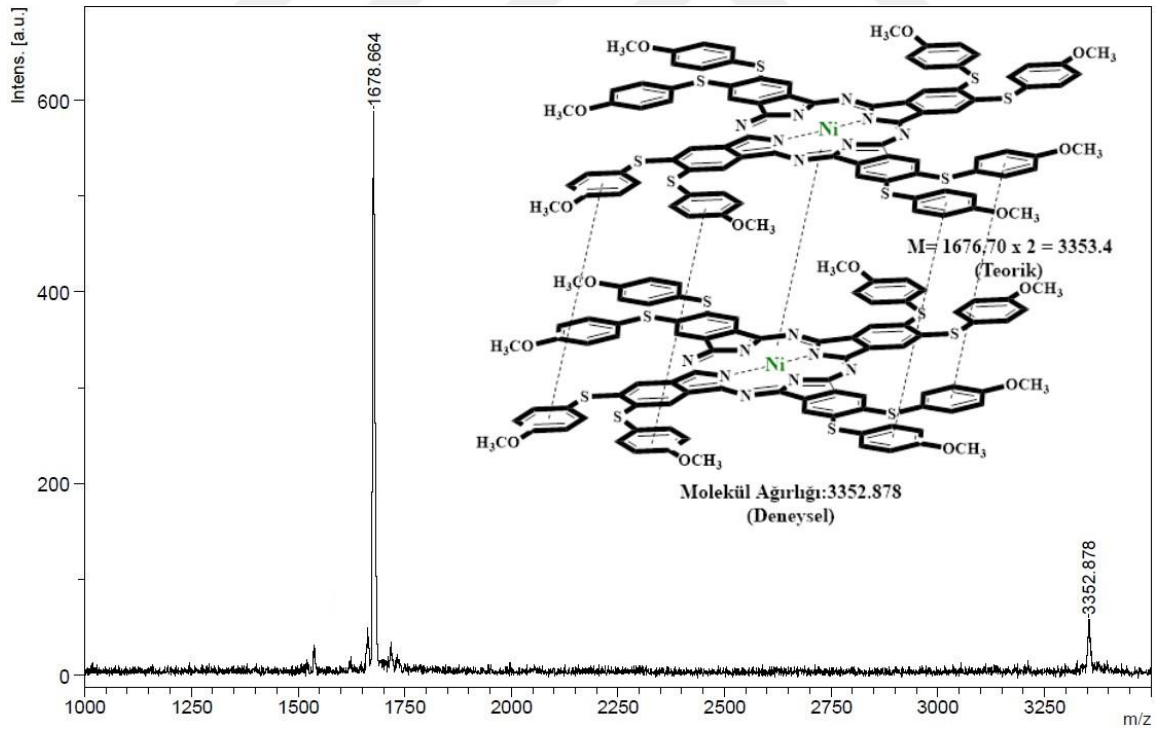
Şekil 5. 67. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyofталosiyanoato nikel (II) (**12**)
Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 68. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyofталosiyanoato nikel (II) (**12**) FT-IR
Spektrumu

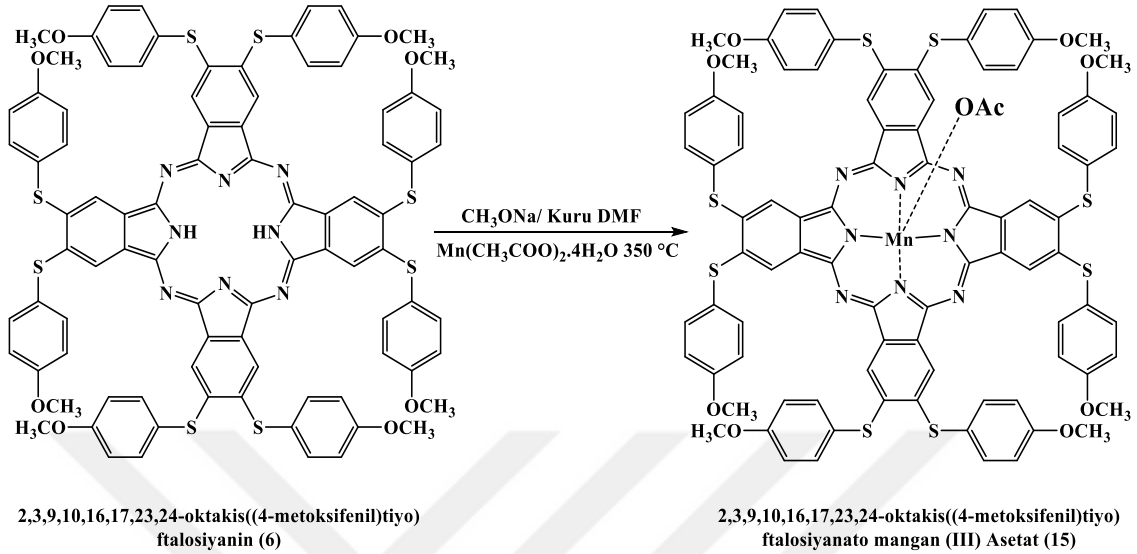


Şekil 5. 69. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyoftalosiyanoato nikel (II) (**12**) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 5. 70. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((4-metoksifenil)tiyo ftalosiyanoato nikel (II) (**12**)
Maldi-TOF Spektrumu

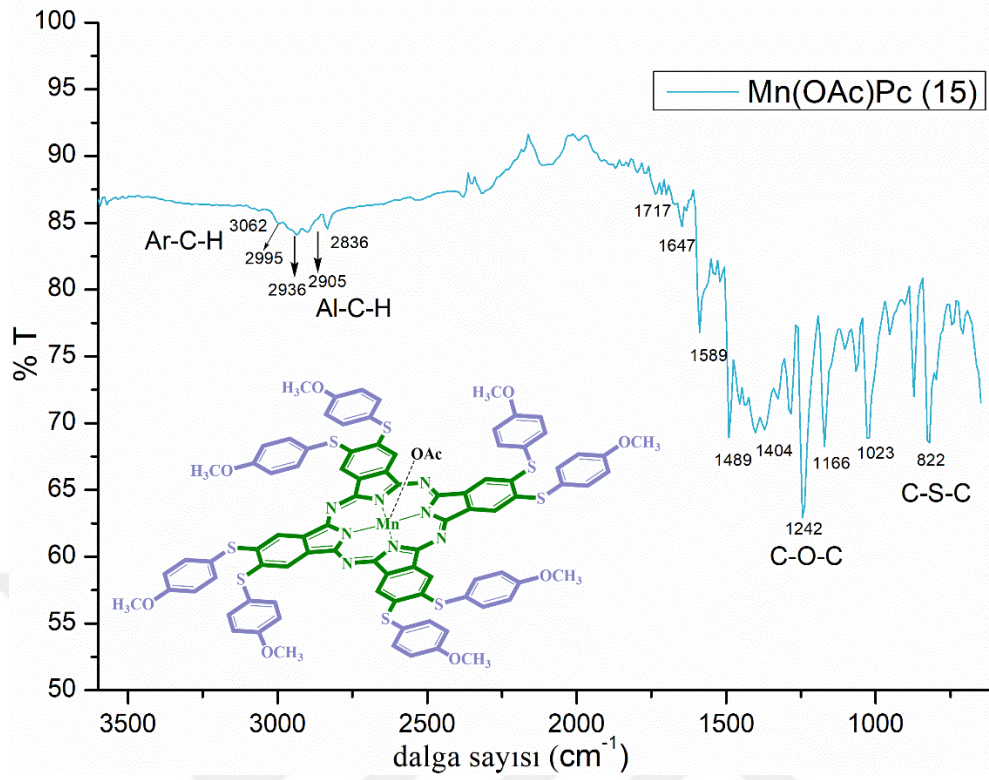
5.6.4. 2,3,9,10,16,17,23,24- oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (15) sentezi



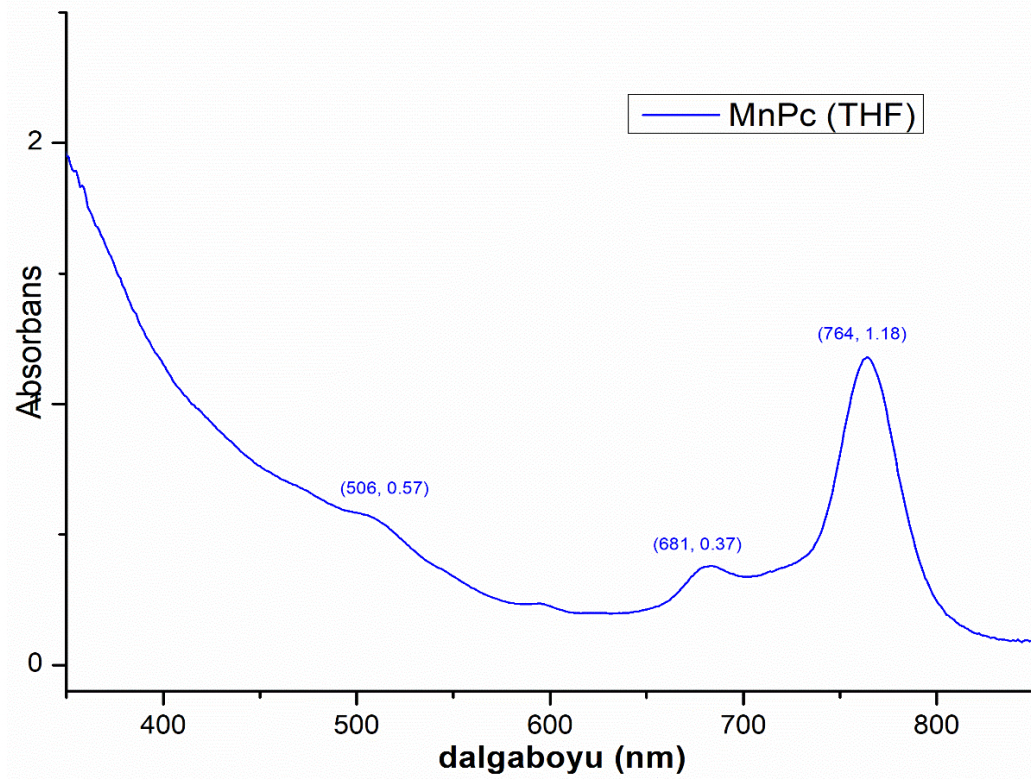
Şekil 5. 71. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (15) Sentezi

Molekül Formülü :	$C_{90}H_{67}MnN_8O_{10}S_8$
Molekül Ağırlığı :	1672,95 g (MnPc); 1731,99 g (Mn(OAc)Pc)
Ürün :	0,048 g
Verim :	%96
Çözünürlük :	DCM, DMSO, THF
FT-IR γ max (cm⁻¹) :	822(C-S-C), 871, 950, 1023, 1061, 1106, 1166, 1242(C-O-C), 1287, 1370, 1401, 1457, 1489, 1589, 1647, 1717(C=O), 2836(Al-CH), 2905(Al-CH), 2936(Al-CH), 2995(Al-CH), 3062(Ar-CH).
UV-Vis (THF 1×10^{-5}) λ_{max} (nm) (log ϵ) :	506 (4.75), 681 (4.56), 764 (5.07).
MALDI data (m/z) :	1675,17 (M -(OAc) + 2H); 3344,15 ((MnPc) ₂) ⁺

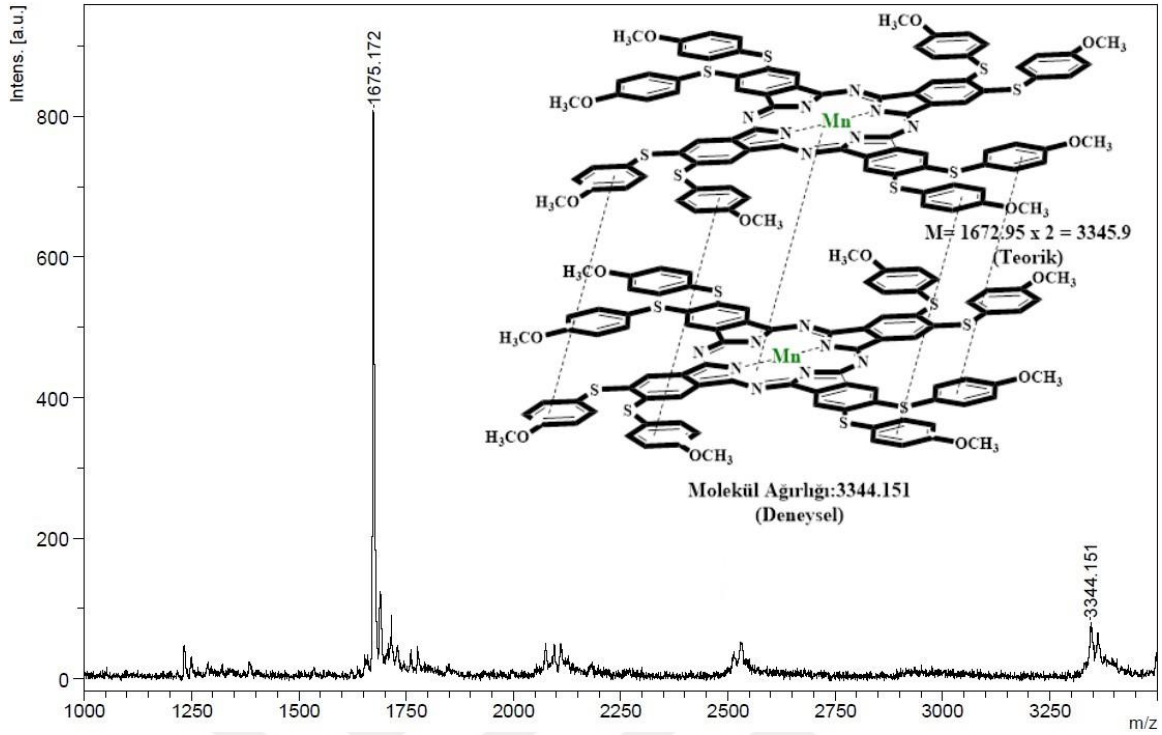
Tablo 5. 19. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (15) Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 72. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanato mangan (III) asetat (15) FT-IR Spektrumu

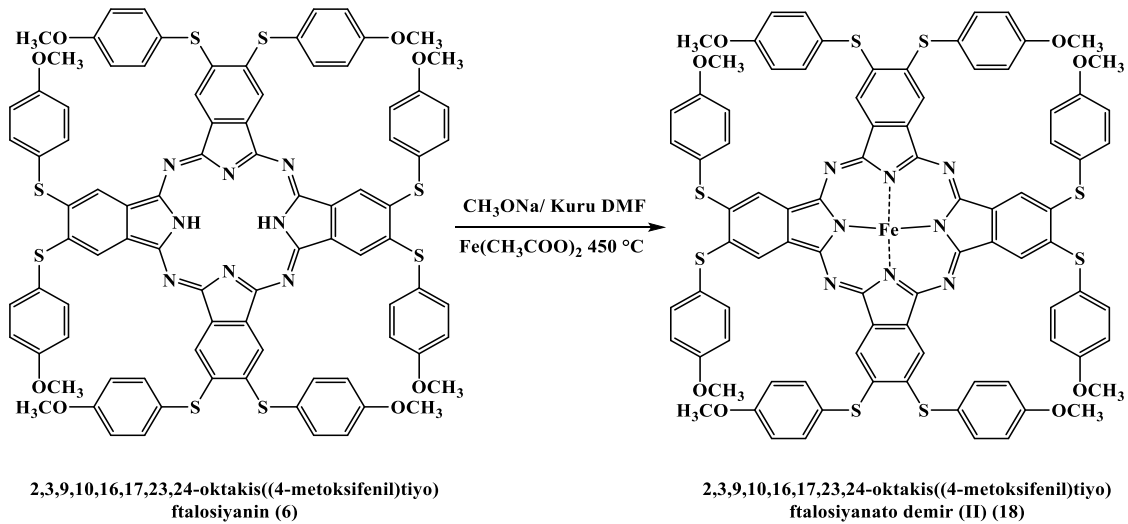


Şekil 5. 73. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanato mangan (III) asetat (15) 1.10^{-5} M THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 5. 74. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano mangan (III) asetat (15) Maldi-TOF Spektrumu

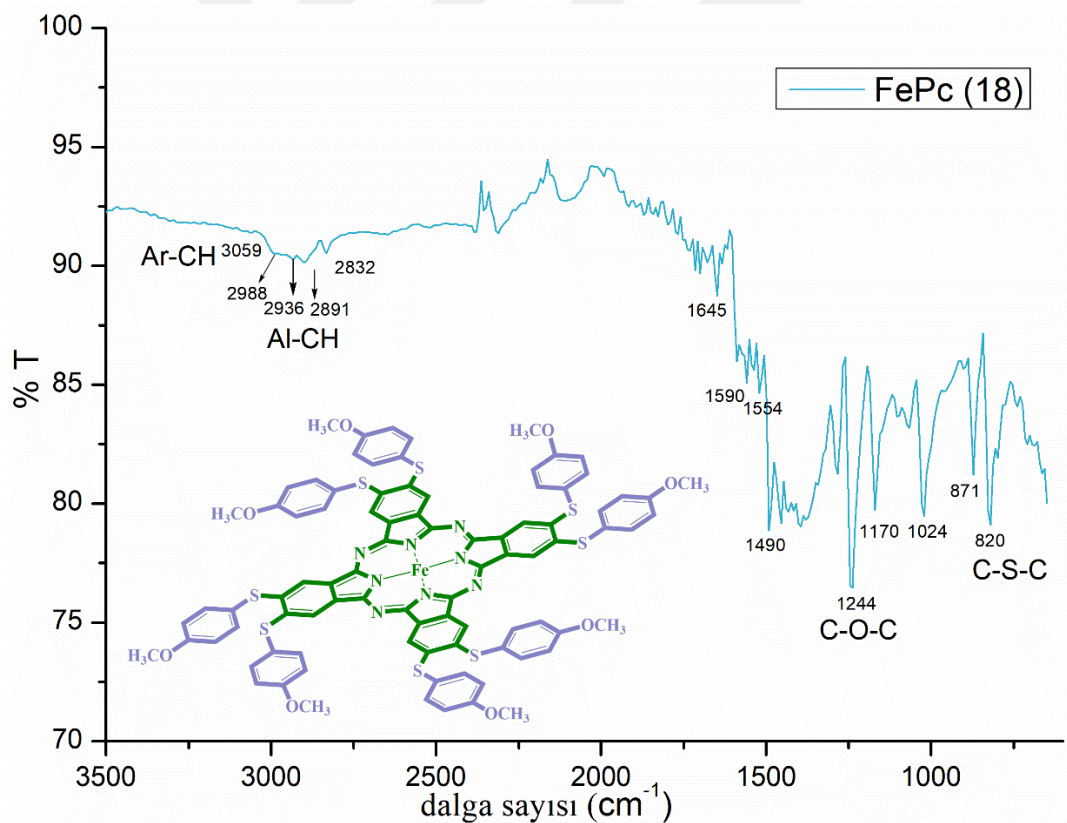
5.6.5. 2,3,9,10,16,17,23,24- oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (18) sentezi



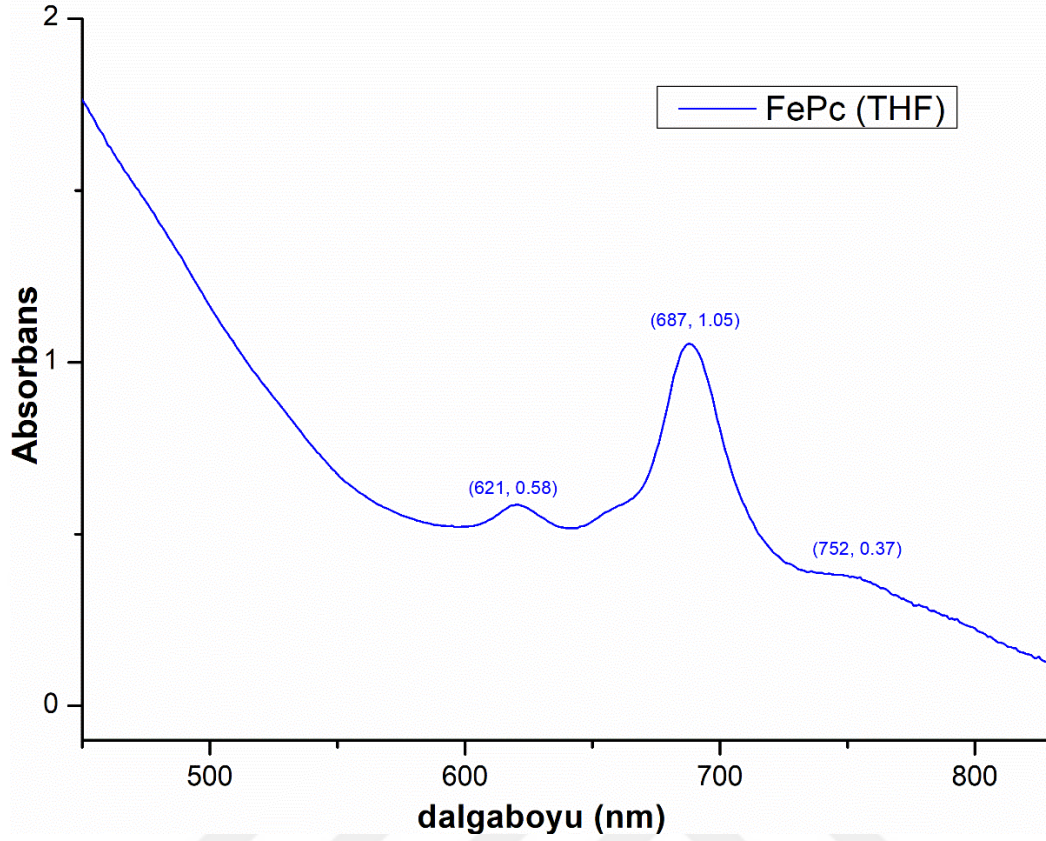
Şekil 5. 75. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (18) Sentezi

Molekül Formülü :	$C_{88}H_{64}FeN_8O_8S_8$
Molekül Ağırlığı :	1673,85 g
Ürün :	0,048 g
Verim :	%96
Çözünürlük :	DCM, DMSO, THF
FT-IR γ max (cm^{-1}) :	820(C-S-C), 871, 1024, 1069, 1095, 1169, 1244(C-O-C), 1282, 1377, 1395, 1435, 1454, 1490, 1518, 1538, 1554, 1590, 1645, 2832(Al-CH), 2891(Al-CH), 2936(Al-CH), 2988(Al-CH), 3059(Ar-CH).
UV-Vis (THF 1×10^{-5}) λ_{max} (nm) (log ϵ) :	621 (4.76), 687 (5.02), 752 (4.56).
MALDI data (m/z) :	1675, 39 ($M + H$) ⁺ ; 1708,606 ((FePc).2H ₂ O) ⁺

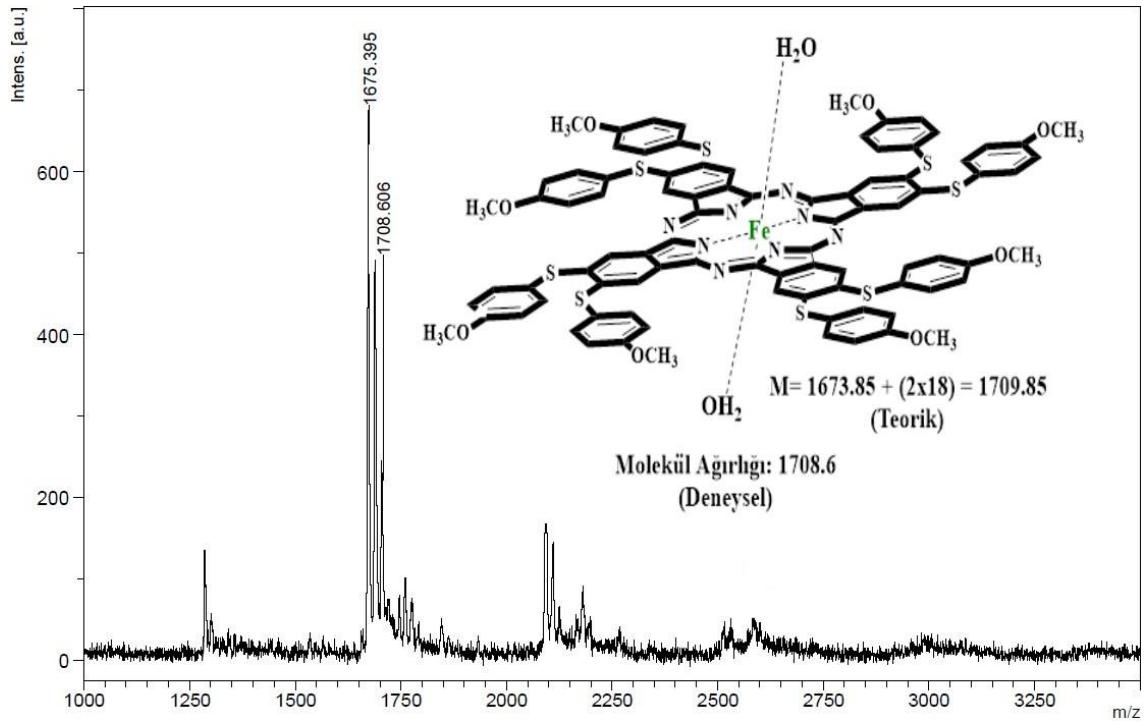
Tablo 5. 20. 2,3,9,10,16,17,23,24- oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (**18**)
Sentezi Deneysel Verileri



Şekil 5. 76. 2,3,9,10,16,17,23,24- Oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano demir (II) (**18**) FT-IR Spektrumu



Şekil 5. 77. 2,3,9,10,16,17,23,24- oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyonato demir (II) (**18**)
1.10⁻⁵ THF İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 5. 78. 2,3,9,10,16,17,23,24- oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyonato demir (II) (**18**)
Maldi-TOF Spektrumu

BÖLÜM VI

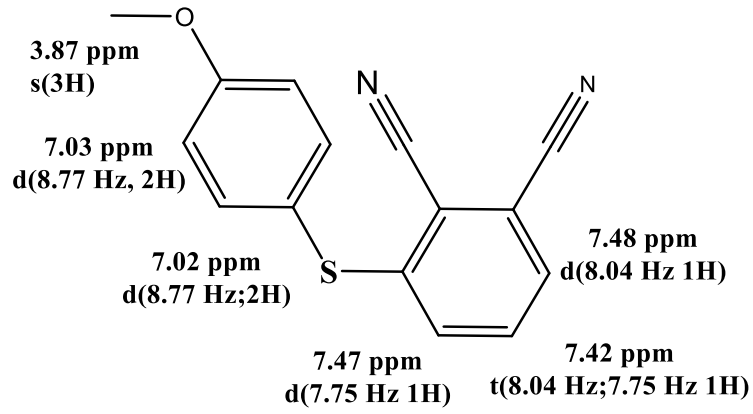
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma 4-metoksitiyofenol bileşiğinin 3-nitroftlonitril, 4-nitroftalonitril, 4,5-dikloroftalonitril bileşikleriyle reaksiyonlarından elde edilen farklı 3 başlangıç bileşiği ve onlardan elde edilen (**1, 2 ve 3**) kullanılarak hedeflenen Pcs sentezlenmiştir. Orijinal olan bu başlangıç bileşiklerini kullanarak 5 adet α -süstitüe tetra (**4, 7, 10, 13 ve 16**), 5 adet β -süstitüe tetra (**5, 8, 11, 14 ve 17**) ve 5 adet β -süstitüe okta (**6, 9, 12, 15 ve 18**) Pcs sentezlenmiştir. Üç adet başlangıç bileşiği ve 15 adet Pc olmak üzere toplam on sekiz tane orijinal bileşik sentezlenmiş, saflaştırılmış ve $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ (**1, 2 ve 3** nolu bileşik için), FT-IR, UV-Vis ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi kullanılarak molekül yapıları hedeflenen bileşiklerin molekül yapılarıyla aynı olduğu ispat edilmiştir.

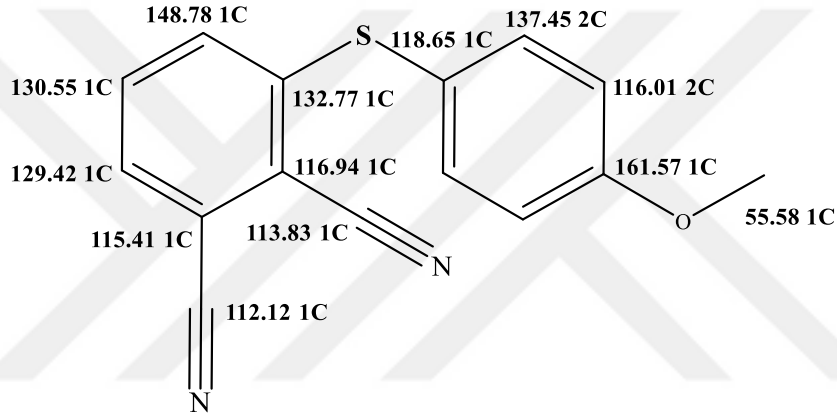
6.1. Başlangıç Bileşiklerinin Molekül Yapılarının Aydınlatılması

6.1.1. Alfa, Beta ve Beta-Beta Süstitüe Ligandlar

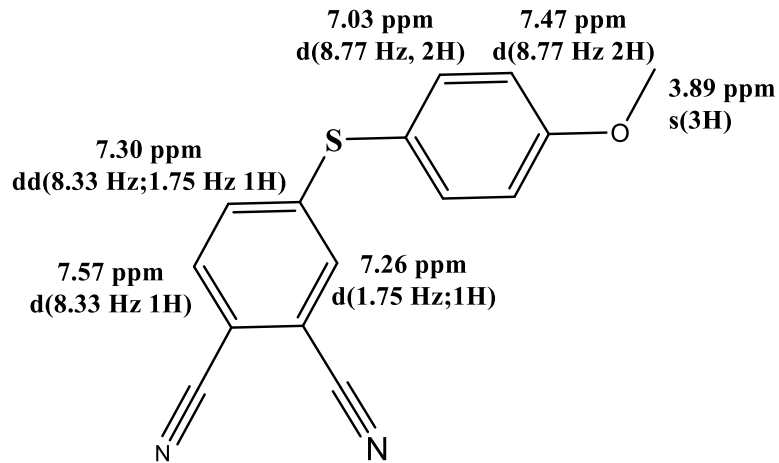
Alfa mono, beta mono ve 4,5-disüstitüe başlangıç bileşiklerini 5. Bölüm de anlatıldığı gibi saf bir şekilde sentezlenmiştir. Ligandların FT-IR spektrumunda beklenen; aromatik C-H bağlarına ait pikler $3000-3075\text{ cm}^{-1}$ aralığında, $-\text{C}\equiv\text{N}$ bağları $2228-2236\text{ cm}^{-1}$ aralığında, aromatik C=C bağlarına ait pikler $1563-1578\text{ cm}^{-1}$, C-O-C bağlarına ait pikler $1222-1250\text{ cm}^{-1}$, C-S-C bağlarına ait pikler $790-920\text{ cm}^{-1}$ aralığında gerilme titreşimleri olarak gözlemlenmiştir. FT-IR spektrumları molekül yapılarını desteklemiştir. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında (Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3, Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6) başlangıç bileşiklerinin molekül yapıları aydınlatılmıştır.



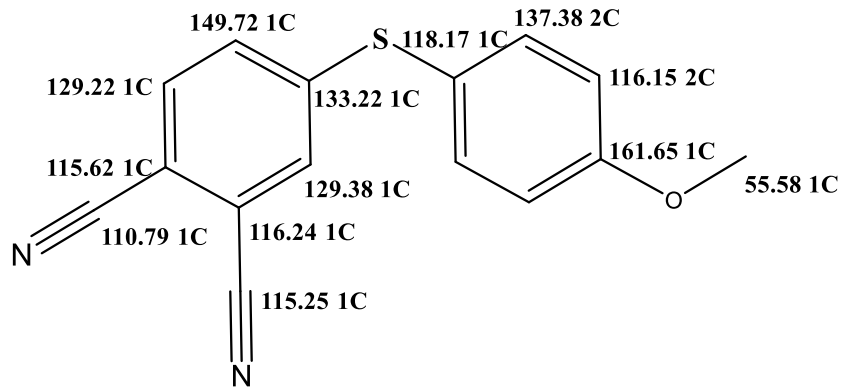
Şekil 6. 1. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1) ¹H-NMR Dataları



Şekil 6. 2. 3-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (1) ¹³C-NMR Dataları

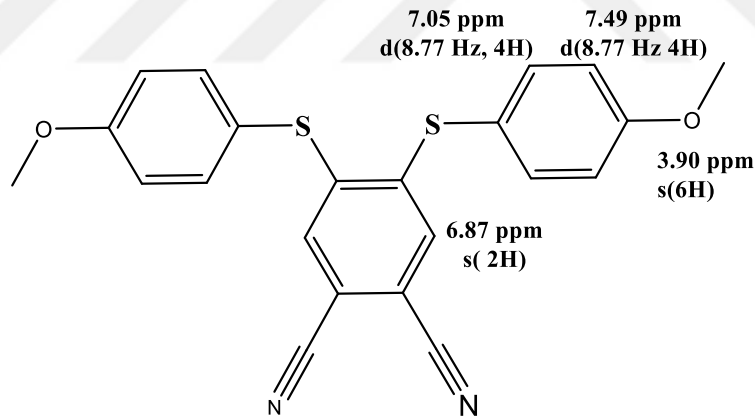


Şekil 6. 3. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (2) ¹H-NMR Dataları

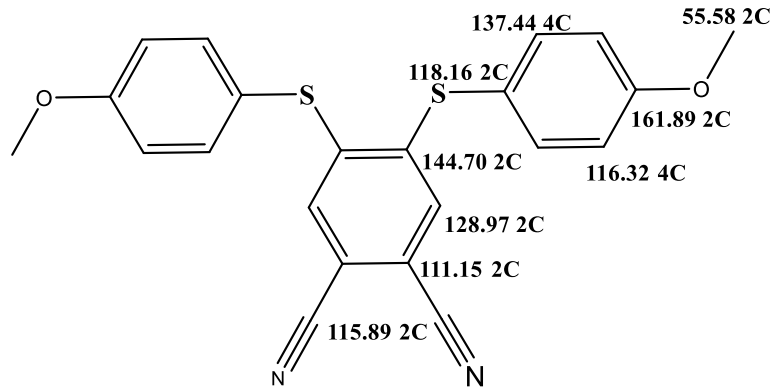


Şekil 6. 4. 4-((4-Metoksifenil)tiyo)ftalonitril (2) ¹³C-NMR Dataları

Alfa ve beta süstitüe ligandlarının aromatik CH ¹H-NMR spektrumlarında hidrojenlere ait pikler 7.00-7.57 ppm arasında ve metoksi grubuna ait hidrojen atomlarına ait pikler ise 3.87-3.89 ppm aralığında gözlemlenmiştir. ¹³C-NMR spektrumunda ise aromatik karbonların pikleri 110.79-161.65 ppm arasında gözlemlenmiştir. Başlangıç bileşiklerinin 55.58 ppm civarında metoksi C atomuna ait pik gözlemlenmiştir.



Şekil 6. 5. 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) ¹H-NMR Dataları



Şekil 6. 6. 4,5-Bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (**3**) ^{13}C -NMR Dataları

4,5-disübstitüe ligandının ^1H -NMR spektrumunda aromatik hidrojen atomlarına ait pikleri 6.87-7.49 ppm arasında gözlemlenmiştir. Metoksi grubuna ait alifatik hidrojen atomlarına ait pik ise 3.90 ppm de gözlemlenmiştir. ^{13}C -NMR spektrumunda ise aromatik karbonların pikleri 111.15-161.89 ppm arasında gözlemlenmiştir. 55.58 ppm de ise metoksi grubuna ait alifatik C piki gözlemlenmiştir.

6.2. Ftalosiyanın Molekül Yapılarının Aydınlatılması

6.2.1. Alfa Tetra, Beta Tetra ve Beta Okta Sübstitüe Metallsız ve Metalli Pc'ler

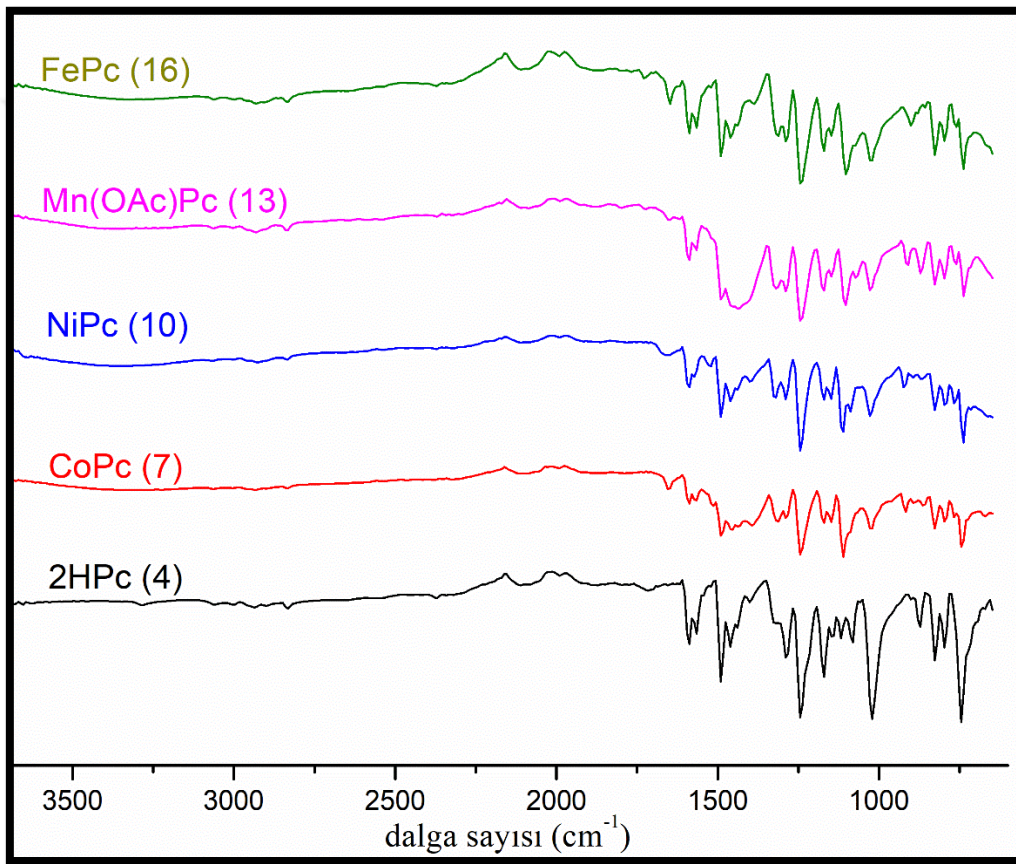
Başlangıç bileşikleri, lityum ve n-pentanol içinde kaynatılarak tetramerleşme sağlanmış, Li metalli olarak elde edilen Pc'ler asetik asitle çöktürülmüş böylece ftalosiyanın merkezindeki Li iyonları hidrojen atomlarıyla yer değiştirilerek metallsız Pc'ler sentezlenmiştir.

Metalli Pc'ler, metallsız Pc'lerin metal tuzları ve NaOCH_3 varlığında kuru DMF içinde reaksiyon karışımının kaynatılmasıyla sentezlenmiştir. Metalli Pc'ler reaksiyon karışımının %70'lik asetik asit-su çözeltisinde çöktürülmesiyle ele geçirilmiştir. Sıcak su ve metanol ile yıkanarak tuzlarından arındırılmıştır.

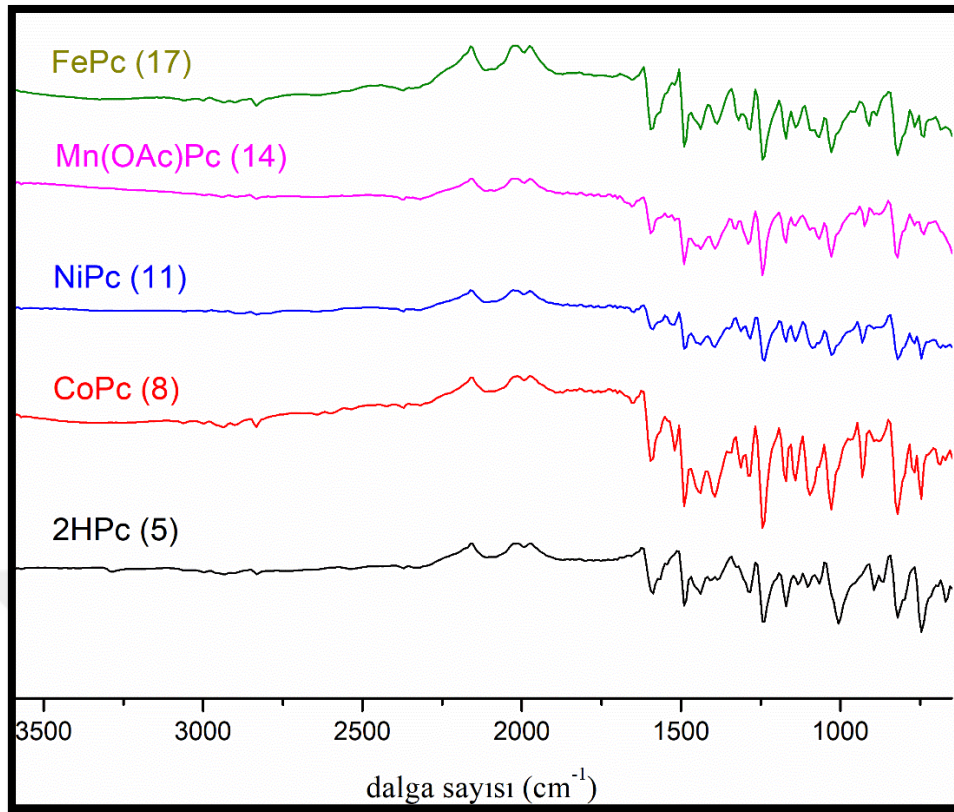
6.2.2. Alfa Tetra, Beta Tetra ve Beta Okta Sübstitüe Metallsız ve Metalli Ftalosiyanın Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları

Alfa tetra, beta tetra ve beta okta sübstitüe Pcs'in FT-IR spektrumları incelendiğinde başlangıç bileşikleri olan 3-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (**1**), 4-((4-

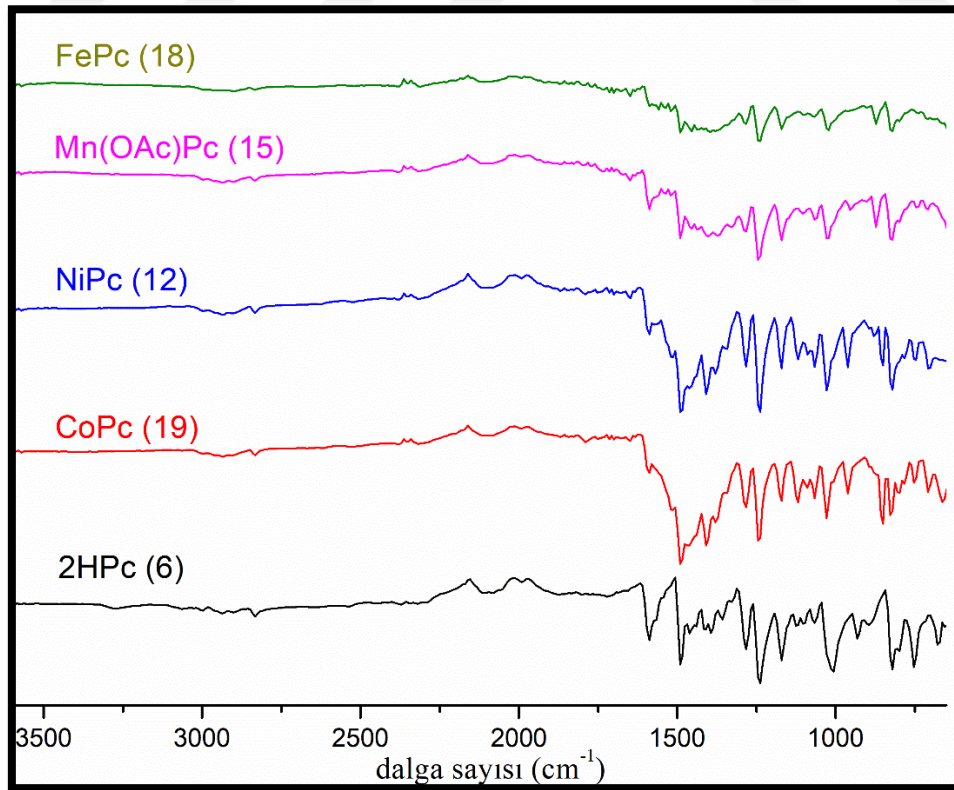
metoksifenil)tiyo)ftalonitril'in (2) ve 4,5-bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril (3) bileşiklerinin FT-IR spektrumlarına benzemektedir. Aromatik (C-H)'lar $3000-3071\text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-H)'lar $2830-2996\text{ cm}^{-1}$, aromatik C=C bağları $1600-1500\text{ cm}^{-1}$, C-O-C $1237-1244\text{ cm}^{-1}$, C-S-C bağları $730-830\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında pikler vererek alfa tetra, beta tetra ve beta okta sübstitüe Pc'lerin yapıları desteklenmiştir. Sadece metalsiz alfa tetra, beta tetra ve beta okta sübstitüe 2HPc bileşikleri (4-6) diğer Pc'lerden farklı olarak ekstra $3280-3287\text{ cm}^{-1}$ aralığında Pc merkezlerinde yer alan N-H gerilme titreşim bandlarını vermiştir.



Şekil 6. 7. Alfa Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninlerin FT-IR Spektrumları



Şekil 6. 8. Beta Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninlerin FT-IR Spektrumları

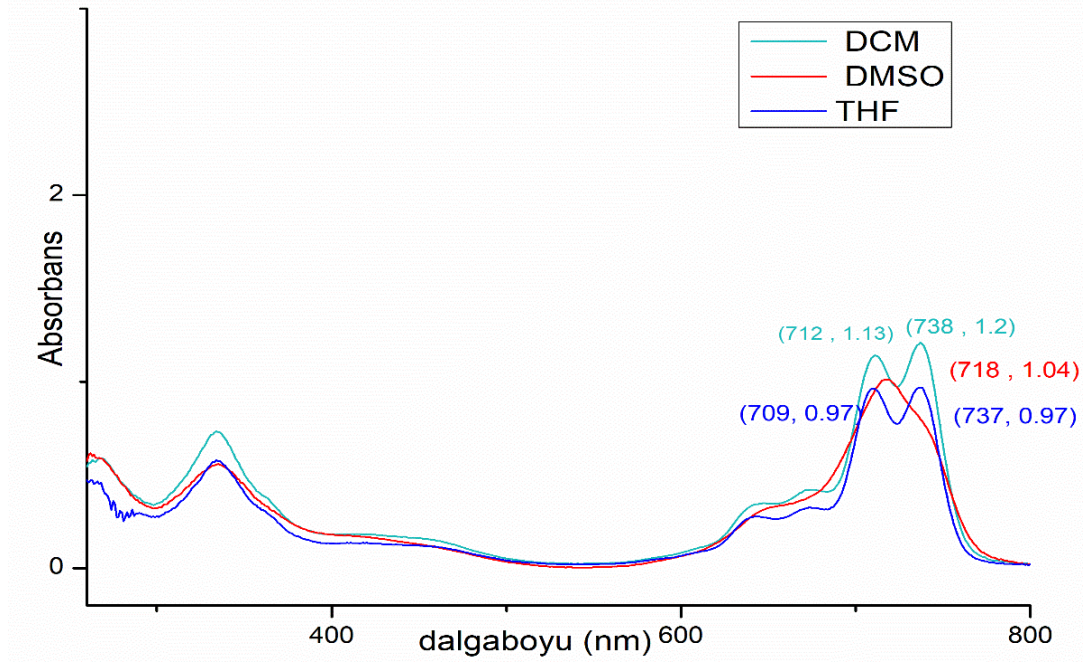


Şekil 6. 9. Beta Okta Sübstitüe Ftalosiyeninlerin FT-IR Spektrumları

6.2.3. Alfa Tetra, Beta Tetra ve Beta Okta Sübstitüe Ftalosiyanin Bileşiklerinin UV-Vis Spektrumları

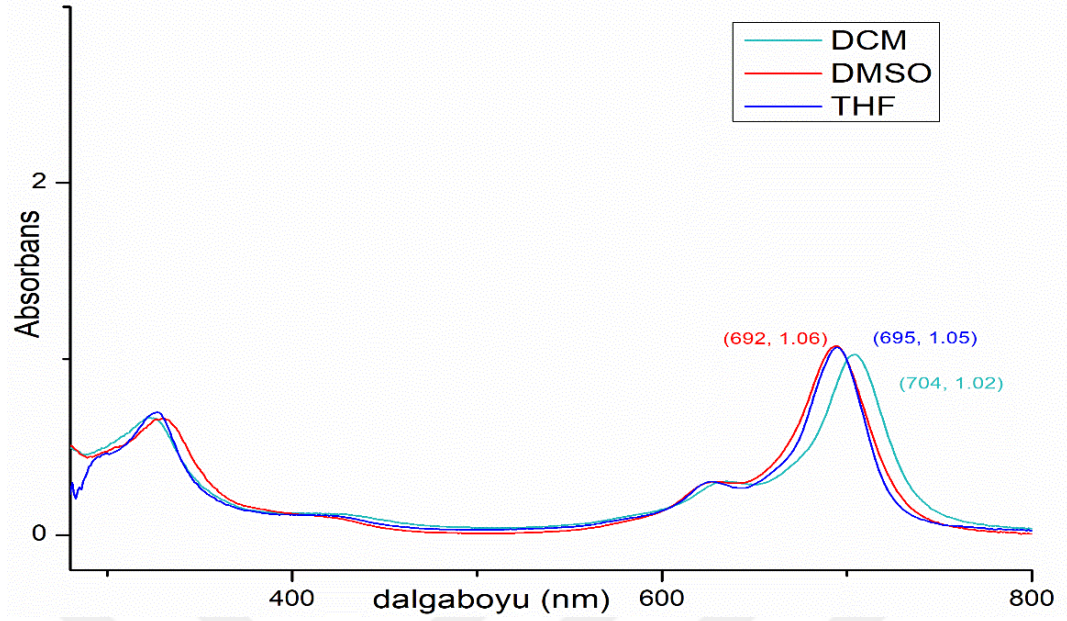
6.2.3.1. Alfa tetra sübstitüe Pcs

Alfa sübstitüe Pc'lerin DCM, DMSO ve THF çözeltileri içerisindeki UV-Vis spektrumları aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.

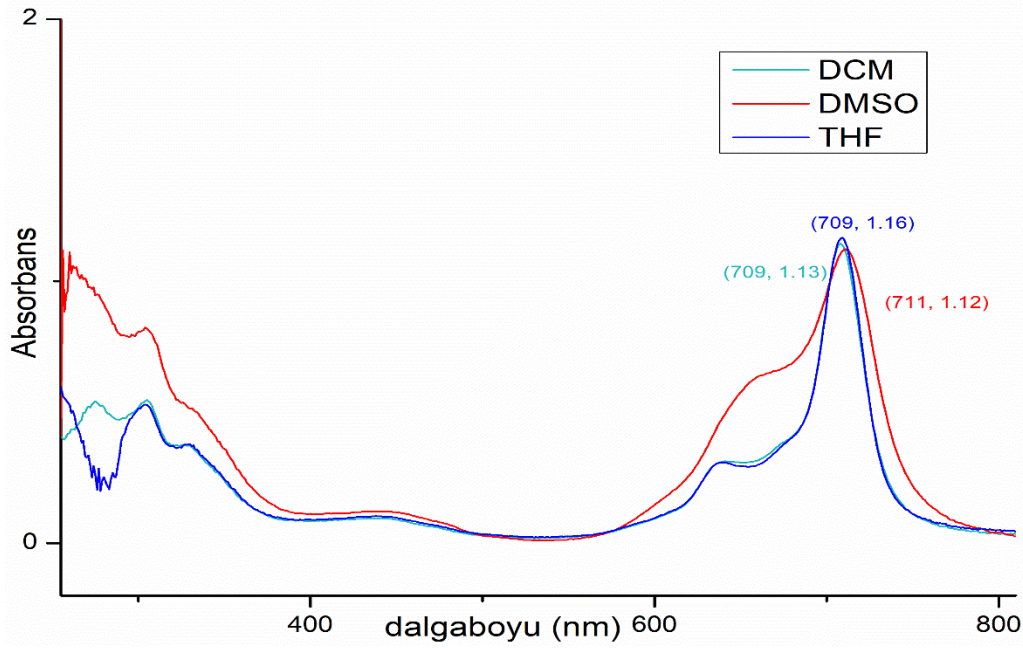


Şekil 6. 10. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanin (**4**) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu

Alfa tetra sübstitüe 2HPc (**4**)'nin DMSO çözeltisindeki UV-Vis spektrumunda Q bandı yarılmamıştır. Bu olay 2HPc (**4**)'nin merkezindeki H atomlarının asidik olduğunun göstergesi olup DMSO çözücüsünün bazikliği nedeni ile Pc molekülünün merkezindeki H atomlarını kopararak Pc merkezinin daha simetrik bir yapıya dönüşmesinden dolayı Q bandı yarılmamış ve metalli Pc'ler gibi tek bant spektrum vermiştir.

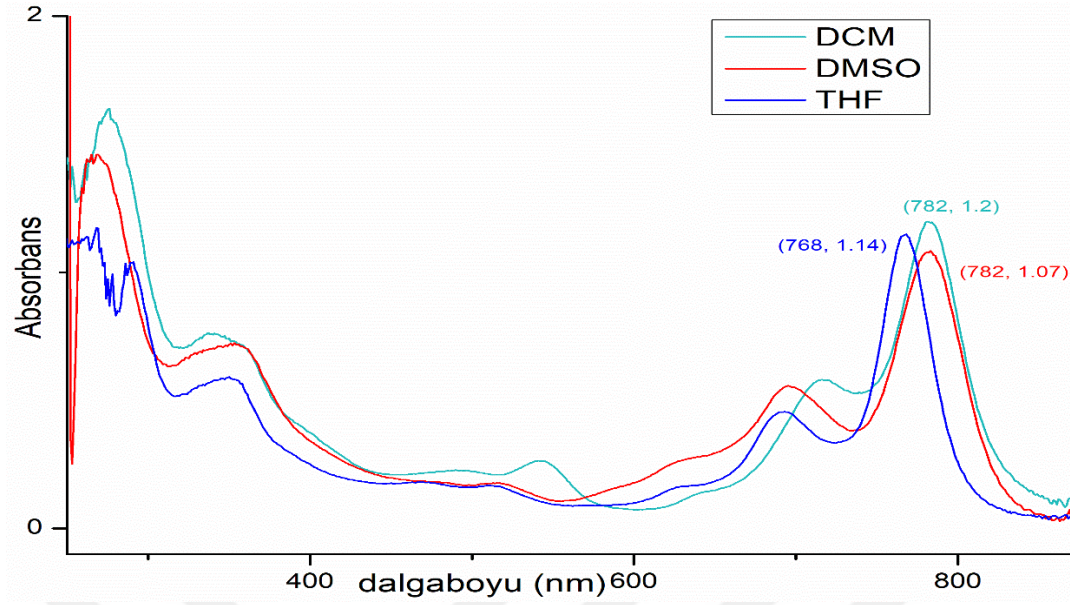


Şekil 6. 11. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato kobalt (II) (**7**)
1.10⁻⁵ M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu

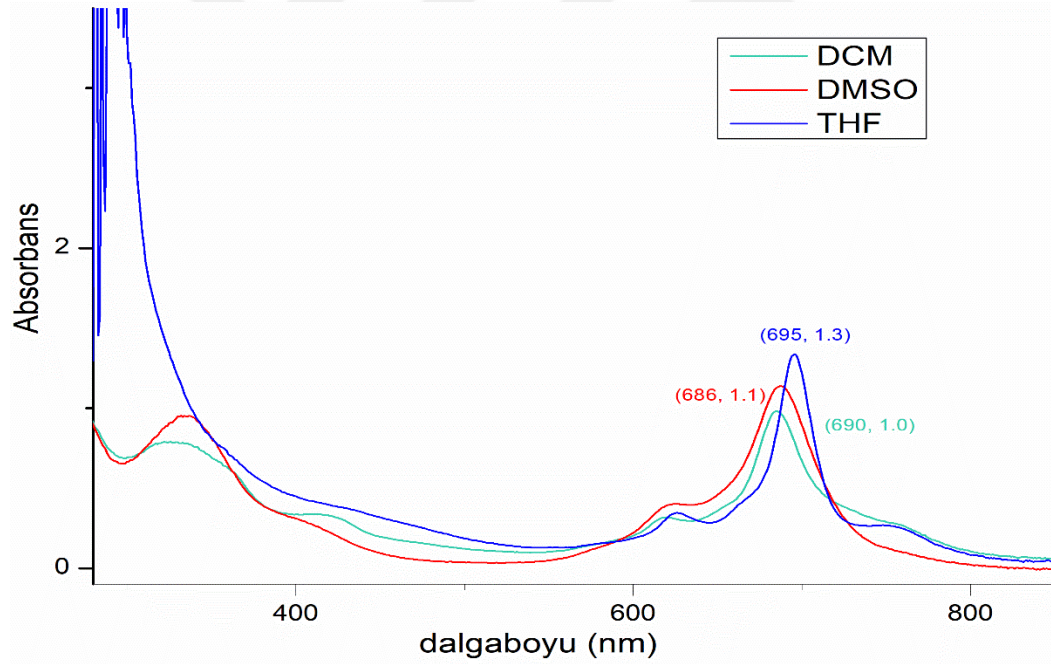


Şekil 6. 12. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato nikel (II) (**10**)
1.10⁻⁵ M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu

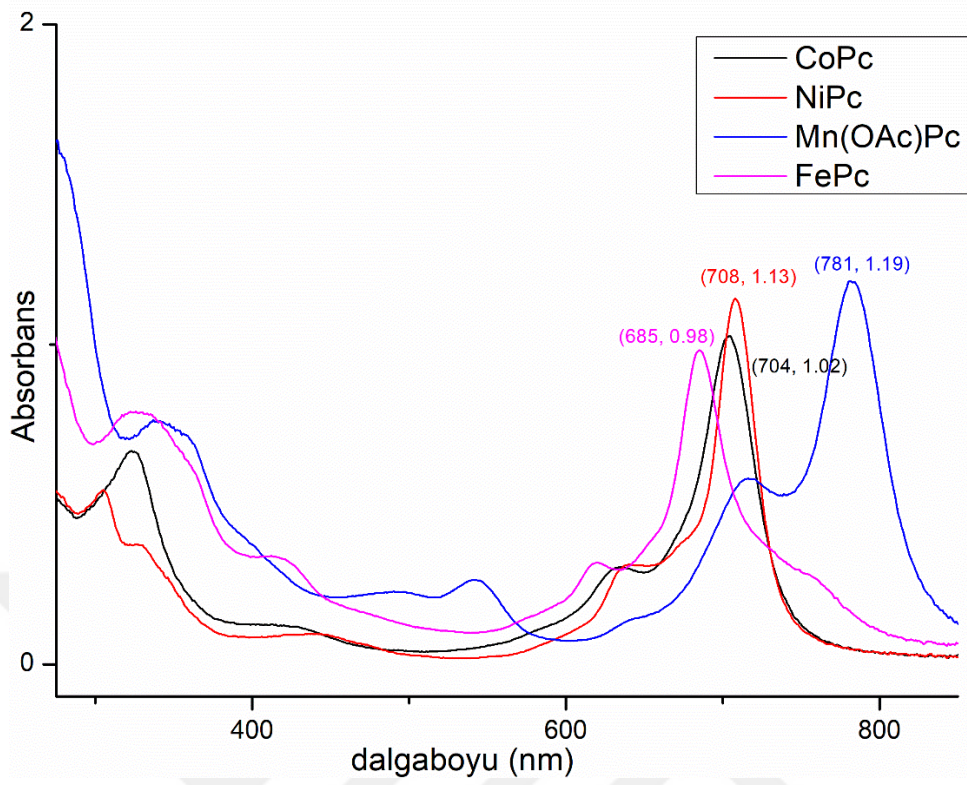
Alfa tetra sübstitüe NiPc (**10**) DMSO çözeltisindeki vibrasyon bandının yüksek çıkması H tipi agregasyon olduğunun göstergesidir. Fakat bu agregasyonları kırmak için kullanılan Triton-X kimyasalının etkinliği azaldığından bu kimyasalı kullanarak UV-Vis spektrumu alınmasına rağmen H tipi agregasyonun kırılmasına ait etki çok net gözlenemediğinden bu bölümde paylaşılmamıştır.



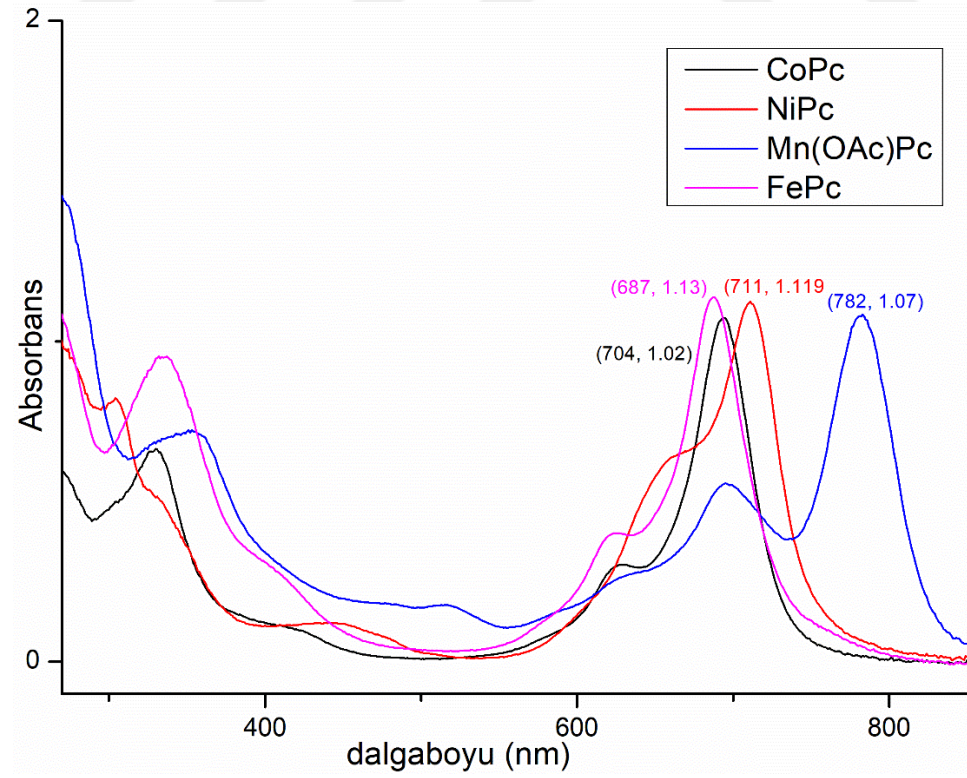
Şekil 6. 13. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (**13**) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu



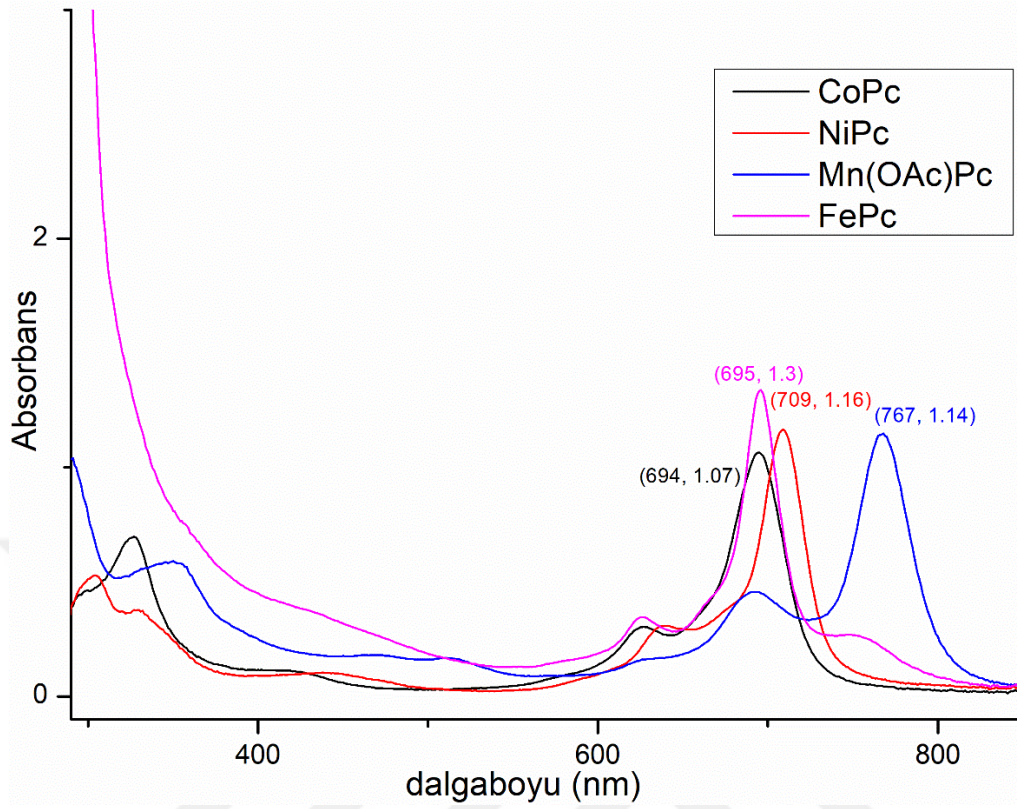
Şekil 6. 14. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato demir (II) (**16**) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 6. 15. Alfa Tetra Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M DCM Çözteltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 6. 16. Alfa Tetra Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M DMSO Çözteltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu

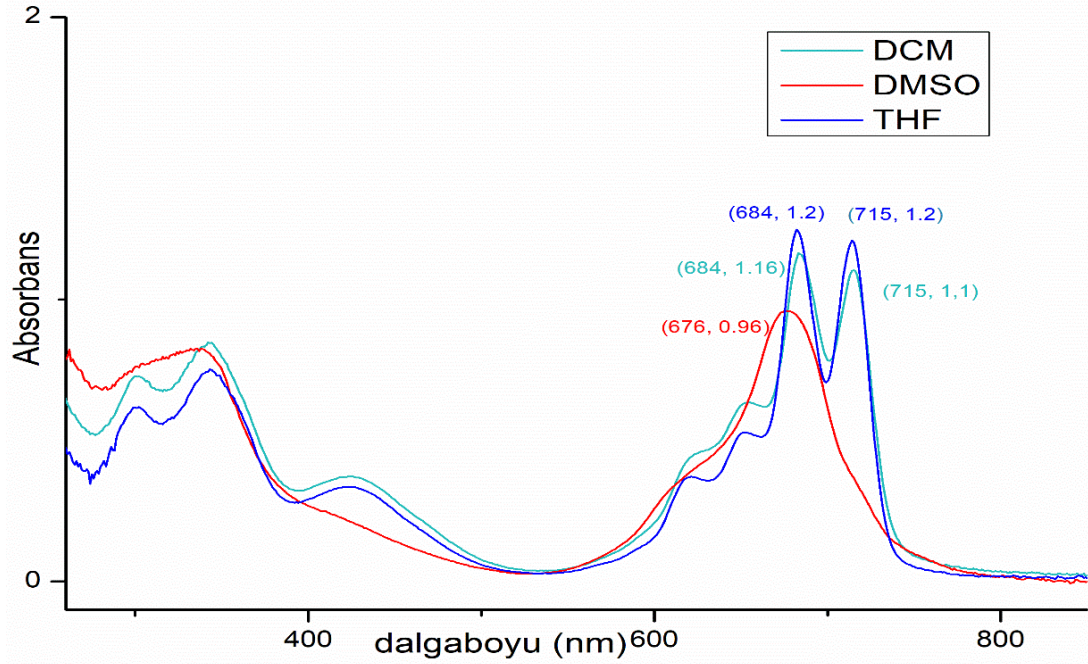


Şekil 6. 17. Alfa Tetra Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M THF Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu

Metalin çeşidine göre Pc'ler de Q bandında kaymalar gözlemlenmektedir. MnPc (**13**)'nin UV spektrumlarındaki Q bantları diğer Pc bileşiklerinin UV spektrumlarındaki Q bantlarıyla karşılaştırıldığında (CoPc (**7**), NiPc (**10**) ve FePc (**16**)) daha çok kırmızıya kaymış olup yüksek dalgaboyunda gözlenmiştir. Bu Mn atomunun Pc bileşiklerindeki değerliğinin +3 olduğunu göstermektedir.

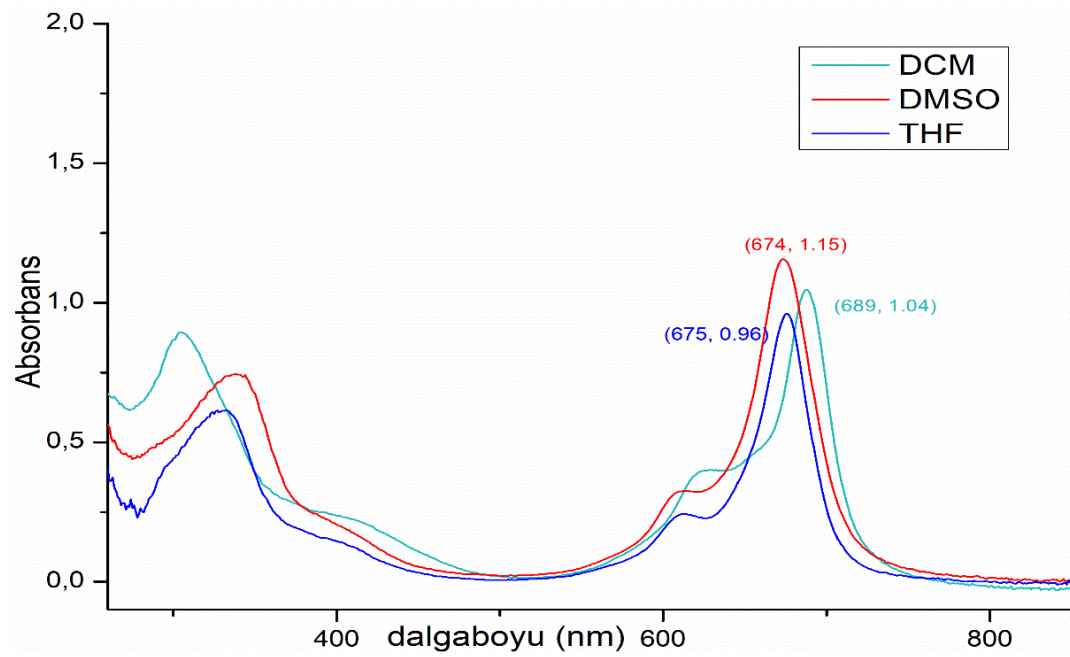
6.2.3.2. Beta tetra süstitüe Pc'ler

Beta süstitüe Pc'lerin DCM, DMSO ve THF çözeltileri içerisinde ki UV-Vis spektrumları aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.

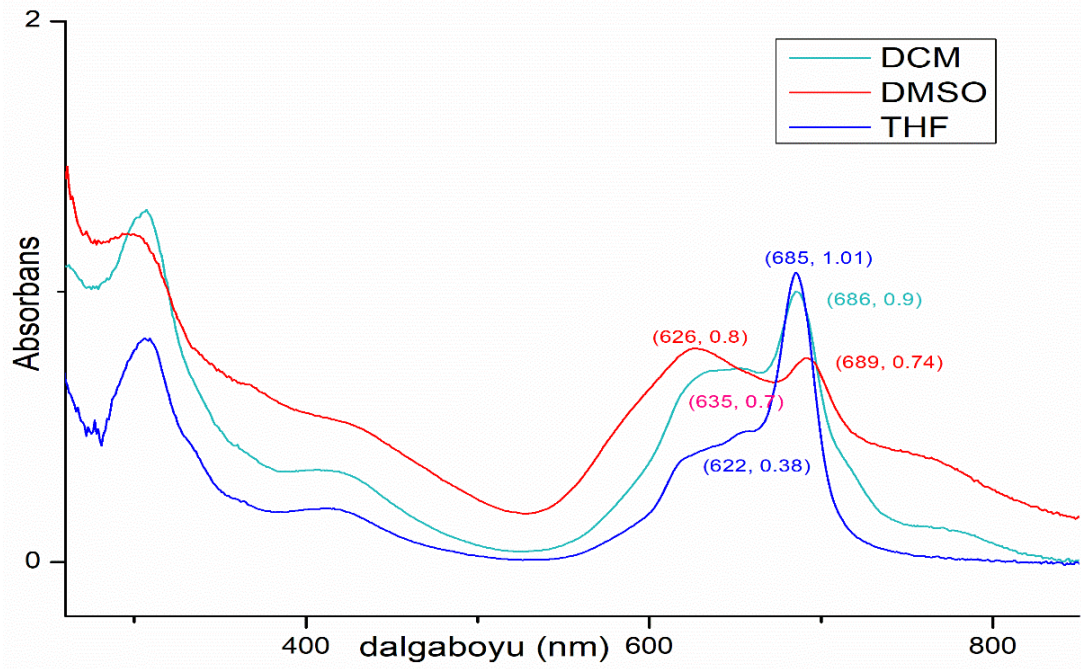


Şekil 6. 18. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (5) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu

Alfa süstitüe 2HPc (4)'nin DMSO çözeltilisinde ki UV-Vis spektrumunda olduğu gibi beta tetra süstitüe 2HPc (5)'nin Q bandıda yarılmamıştır.

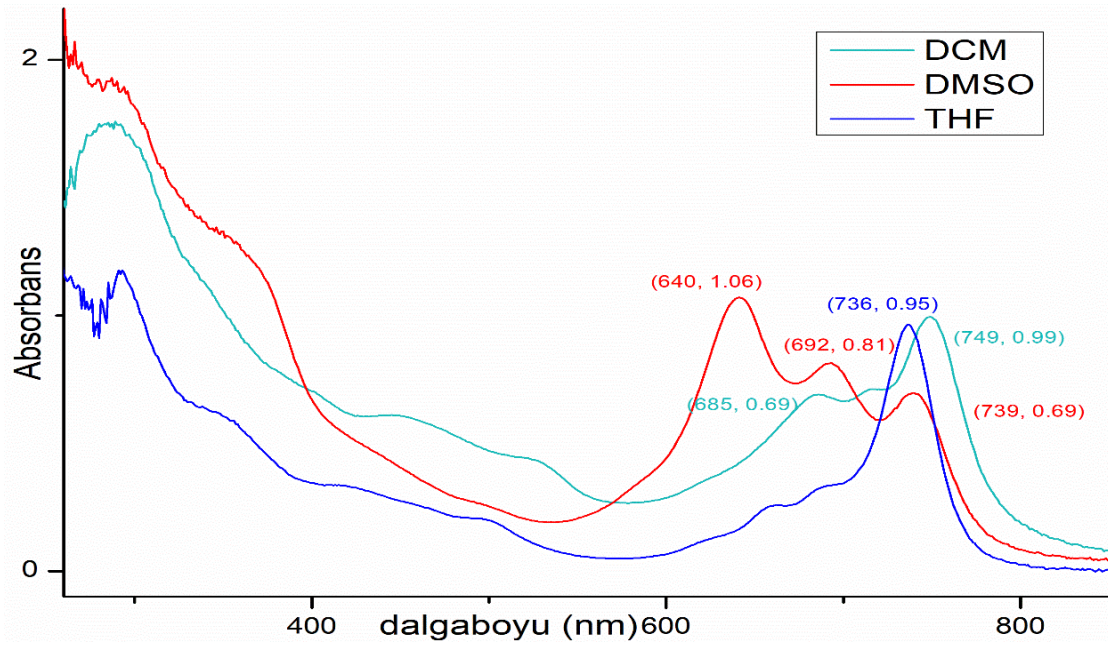


Şekil 6. 19. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato kobalt (II) (8) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 6. 20. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato nikel (II) (**11**) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu

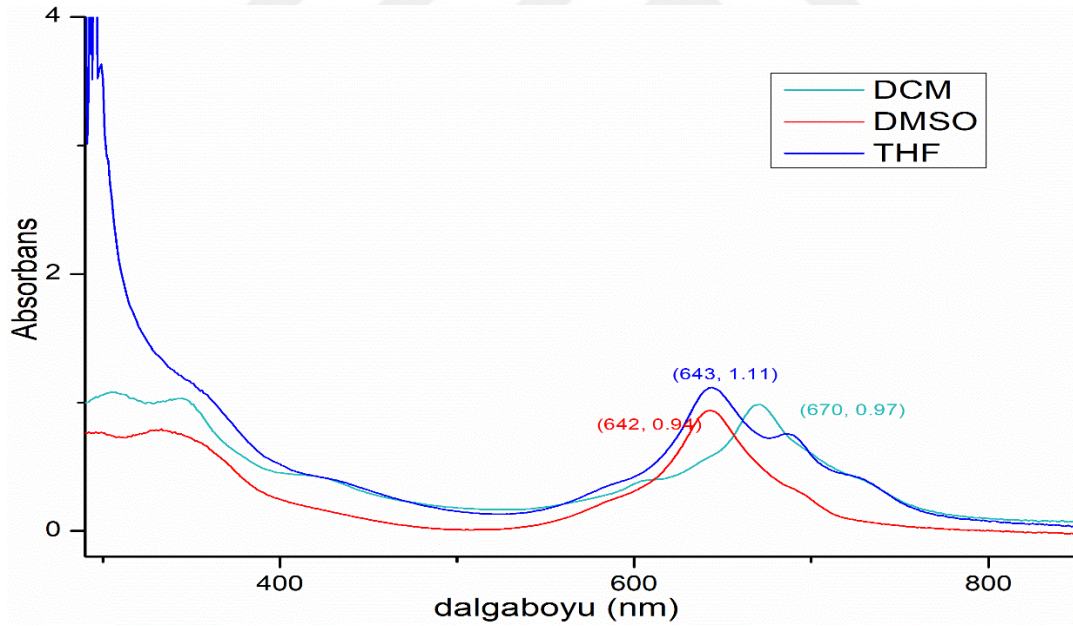
Beta tetra süstitüe NiPc (**11**) DMSO çözeltisindeki vibrasyon bandının yüksek çıkması H tipi agregasyon olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 6. 21. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (**14**) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu

Beta sübstitüe Mn(OAc)Pc (**14**) çözücünün cinsine bağlı olarak mono ve μ -okso dimer yapılar oluşturduğu için UV-Vis spektrumu Şekil 6.21’de ki gibi gözlemlenmiştir. Bu bileşiklerin molekül yapıları MALDI-TOF spektrumuyla da Şekil 5.52’de desteklenmiştir. MnPc sentezinde Mn(OAc)₂ tuzu kullanılarak sentezlenmiştir. Reaksiyon ortamında Mn(II)Pc, Mn(OAc)Pc ya da havanın oksijeni ile okso dimer (Mn(III)Pc)₂O komplekslerini oluşturabilmektedir. Literatüre göre bazı çözücü ortamında da çözücü molekülleri okso dimeri kırarak başlangıç Pc komplekslerine döndürebilmektedirler. Janczak ve arkadaşlarının çalışmalarına göre özellikle okso köprülü Pcs’de yaklaşık 720-750 nm civarı Q bandı Mn(III)Pc türüne ait olduğu; 660-700 nm civarı Q bandı Mn(II)Pc türüne ait olduğu; 600-640 nm civarı Q bandı ise okso dimer (Mn(III)Pc)₂O aittir [109].

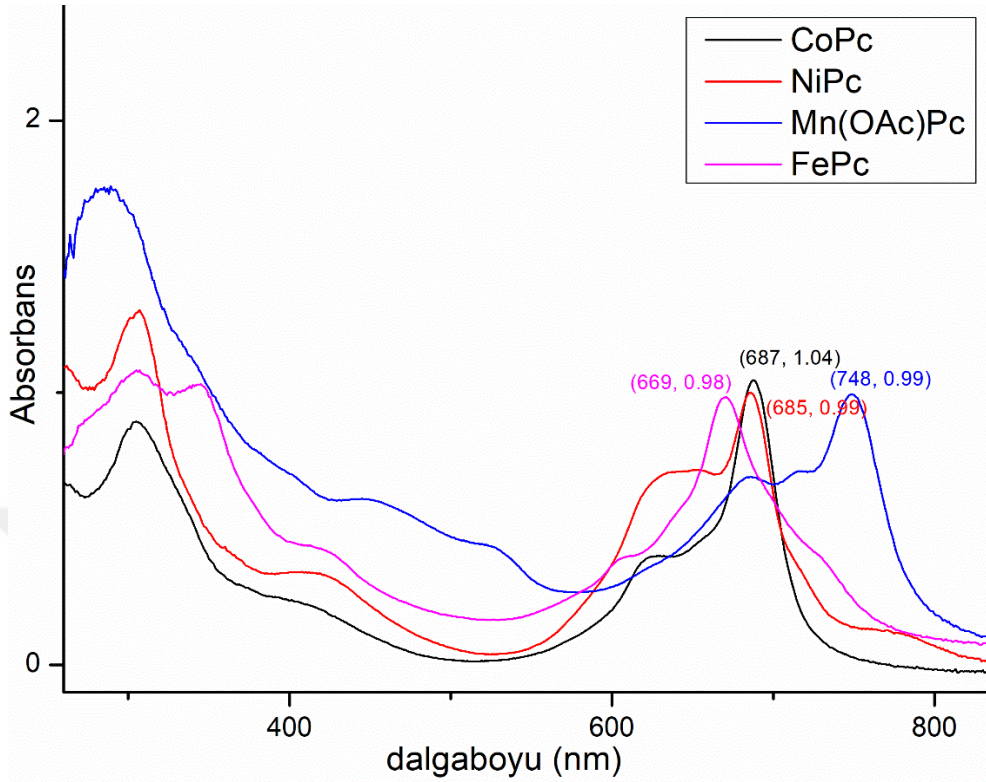
Bu parametreler göz önünde bulundurulduğunda Şekil 6.21’de MnPc’nin DCM, DMSO ve THF çözeltileri içinde Mn(II)Pc, Mn(III)Pc ve (Mn(III)Pc)₂O komplekslerinin varlığı görülmektedir.



Şekil 6. 22. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato demir (II) (**17**) 1.10⁻⁵ M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu

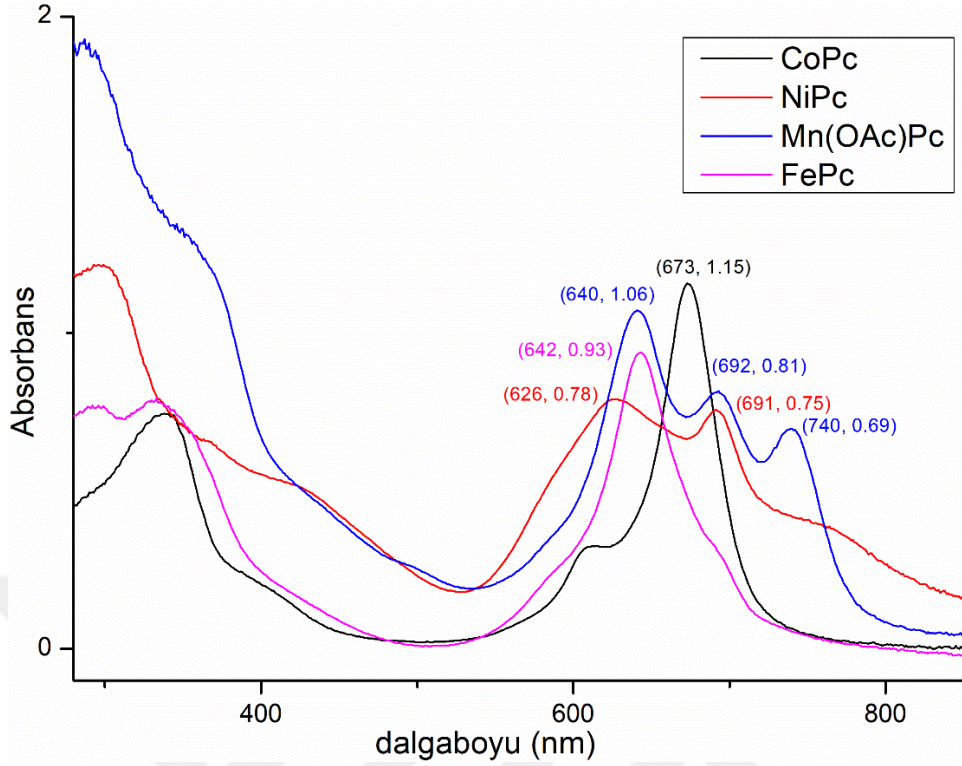
Beta sübstitüe FePc (**17**) MnPc’ler gibi mono ve dimer yapılar oluşturduğu için UV-Vis spektrumu Şekil 6.22’de ki gibi gözlemlenmiştir. Bu bileşiğin molekül yapısı MALDI-TOF spektrumuyla da Şekil 5.56’da desteklenmiştir. FePc sentezi Fe(OAc)₂ tuzu kullanılarak sentezlenmiştir. Reaksiyon ortamında Fe(II)Pc, Fe(III)Pc ya da

havanın oksijeni ile okso dimer $(\text{Fe(II)Pc})_2\text{O}$ komplekslerini oluşturabilmektedir.

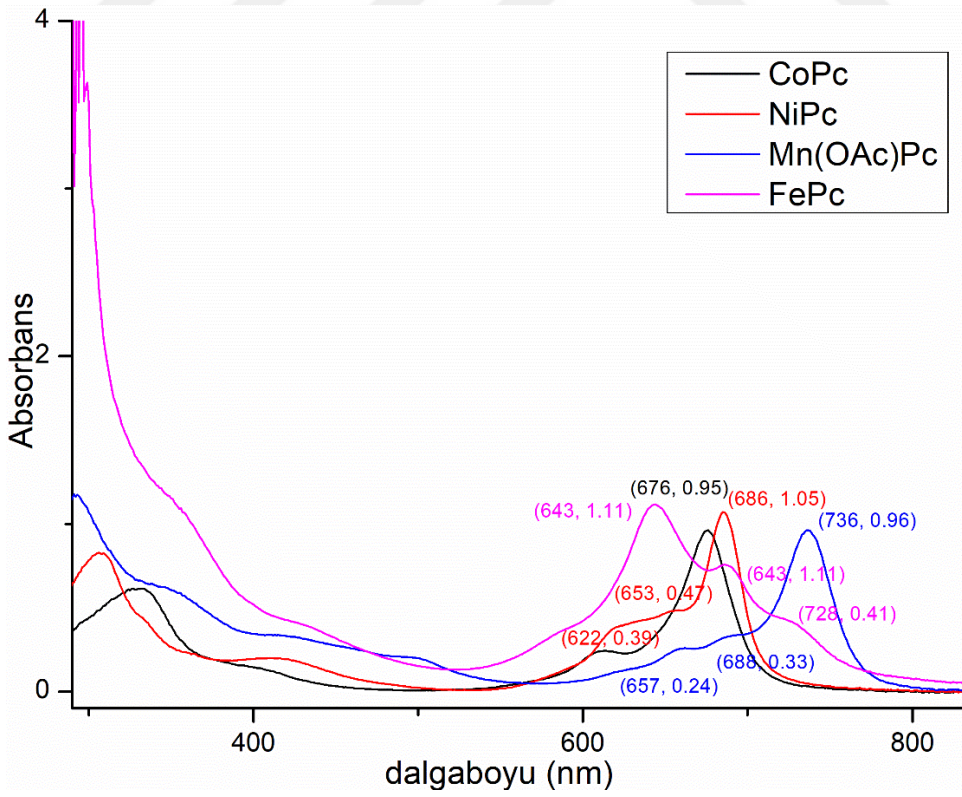


Şekil 6. 23. Beta Tetra Sübstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M DCM Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu

Yukarıdaki grafikte beta tetra sübstitüe NiPc (**11**)’de çok şiddetli H agregasyon gözlenmiş olup beta tetra sübstitüe MnPc (**14**) de ise yine +2, +3 ve dimer yapıları komplekslerinden kaynaklı farklı dalga boyunda pikler gözlemlenmiştir. Aynı şekilde beta tetra sübstitüe FePc (**17**) de okso dimer yapıların oluşumundan dolayı geniş bir dalgaboyu aralığına yayılan bir dalgalanma olduğu gözlemlenmektedir.



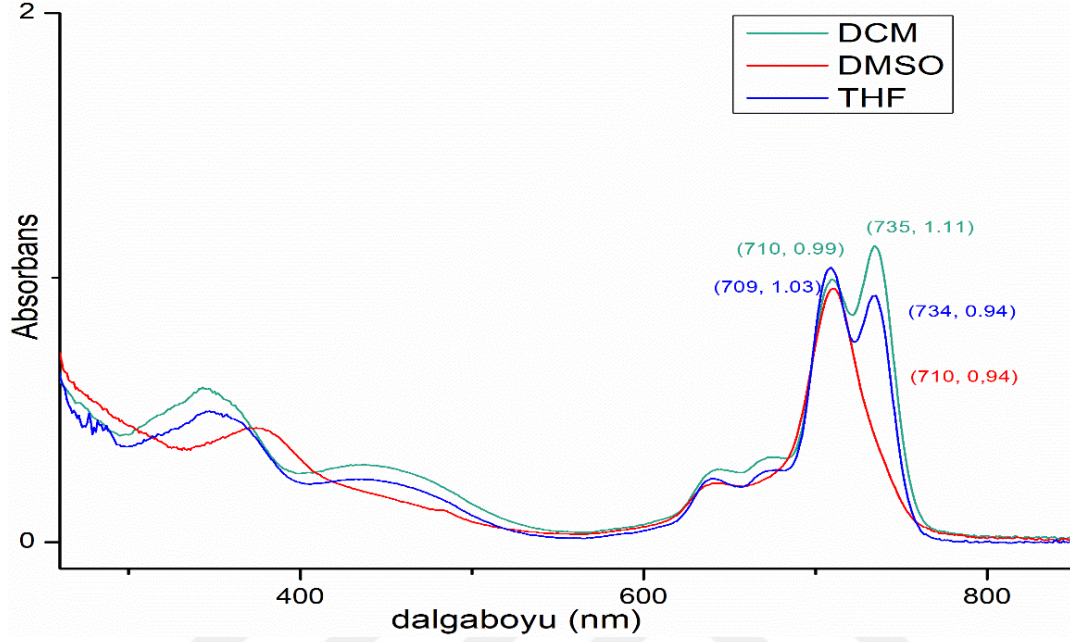
Şekil 6. 24. Beta Tetra Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M DMSO Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 6. 25. Beta Tetra Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M THF Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu

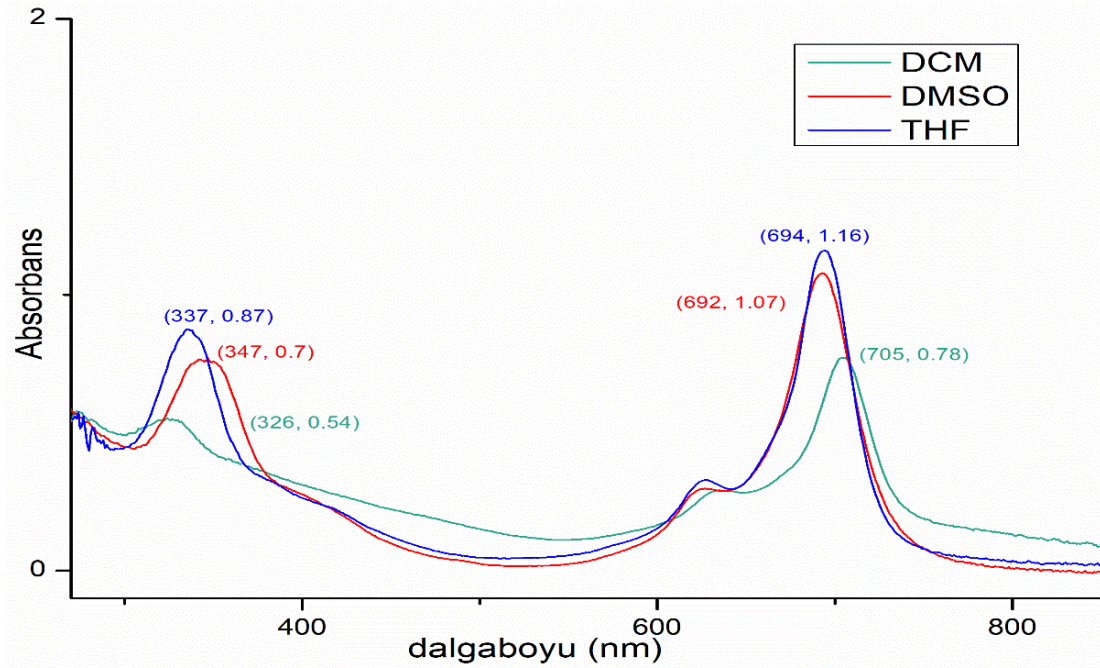
6.2.3.3. Beta Okta süstitüe Pc'ler

Beta okta süstitüe Pc'lerin DCM, DMSO ve THF çözeltileri içerisinde ki UV-Vis spektrumları aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.

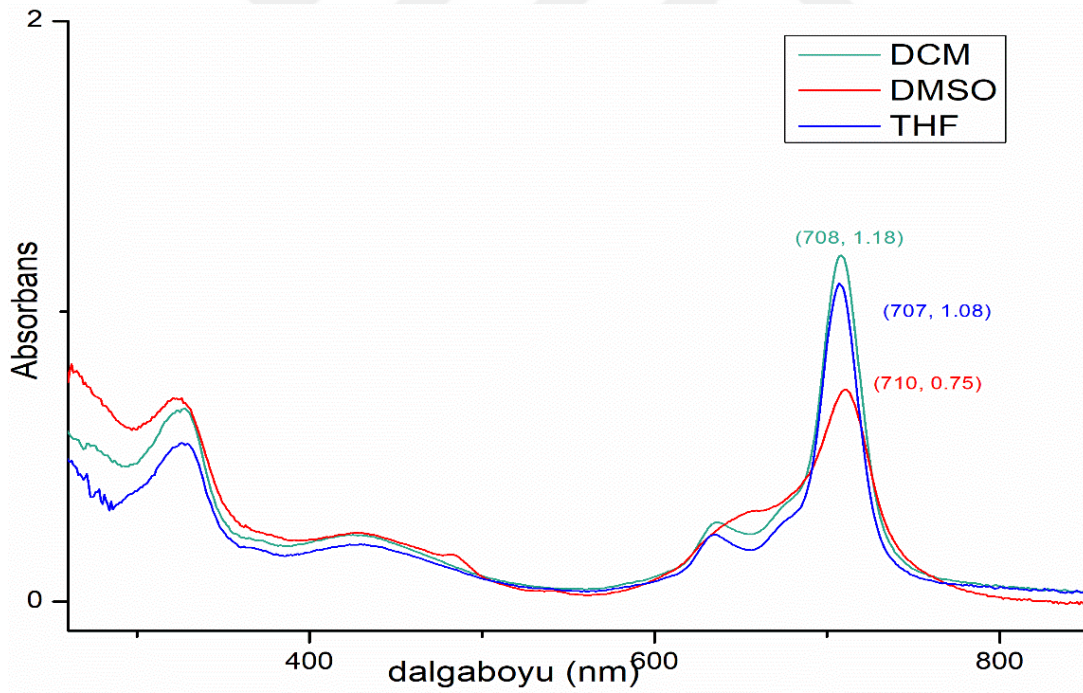


Şekil 6. 26. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (6) 1.10^{-5} M DCM, DMSO THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu

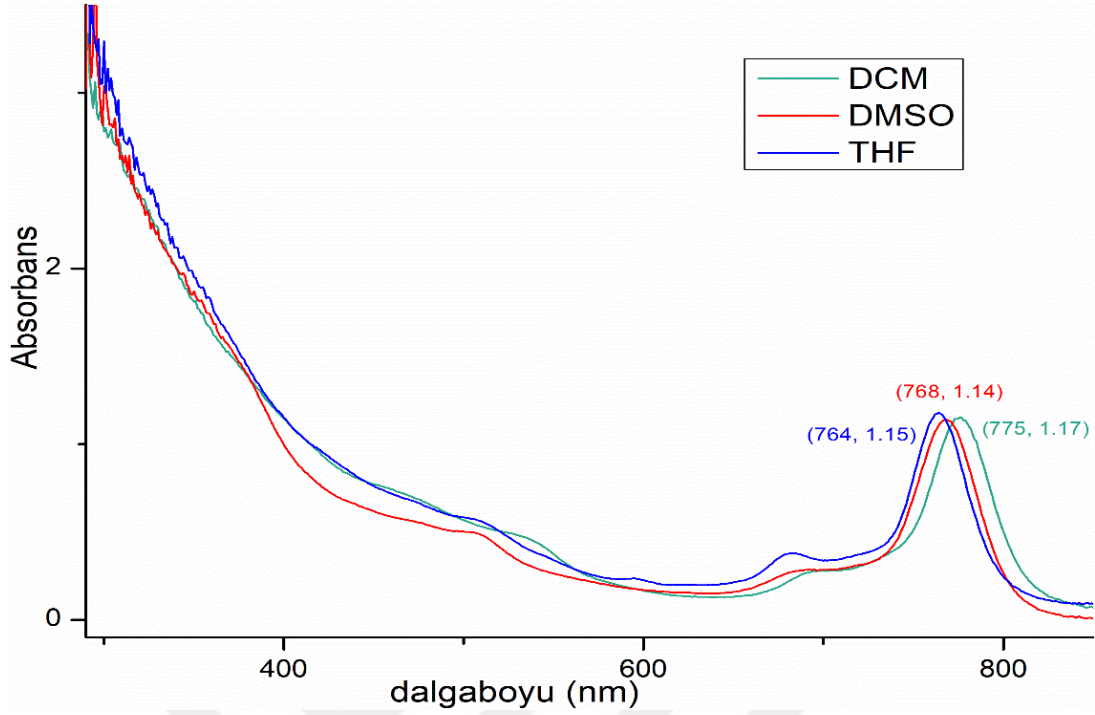
DMSO çözeltilisi içerisinde okta süstitüe metallsiz Pc bileşiği de diğer metallsiz Pc bileşikleri gibi metalli Pc spektrumundakine benzer tek pik vermektedir.



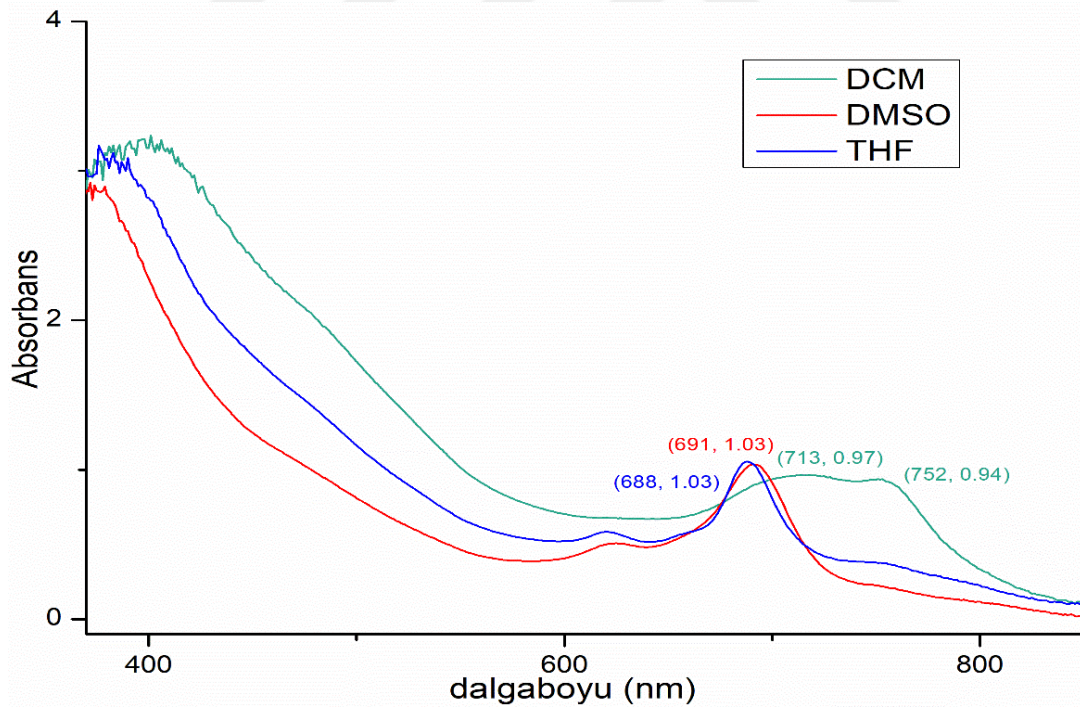
Şekil 6. 27. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (**9**) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 6. 28. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano nikel (II) (**12**) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu



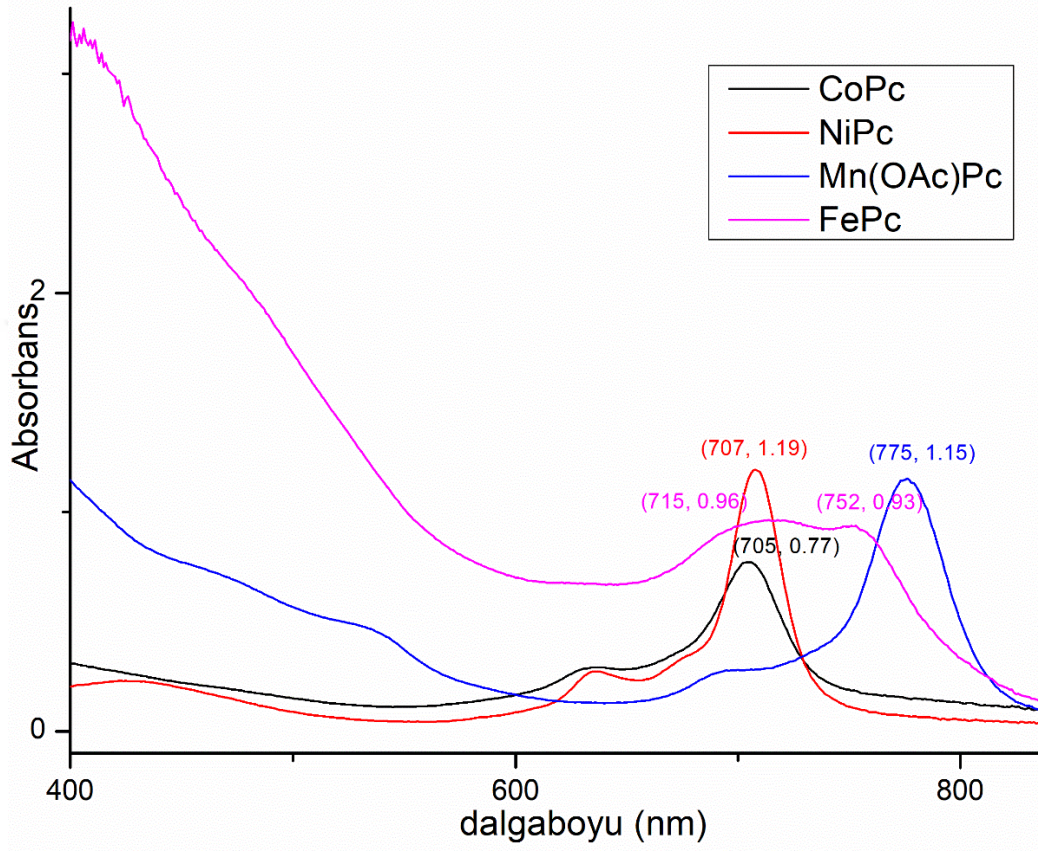
Şekil 6. 29. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan (III) asetat (15) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu



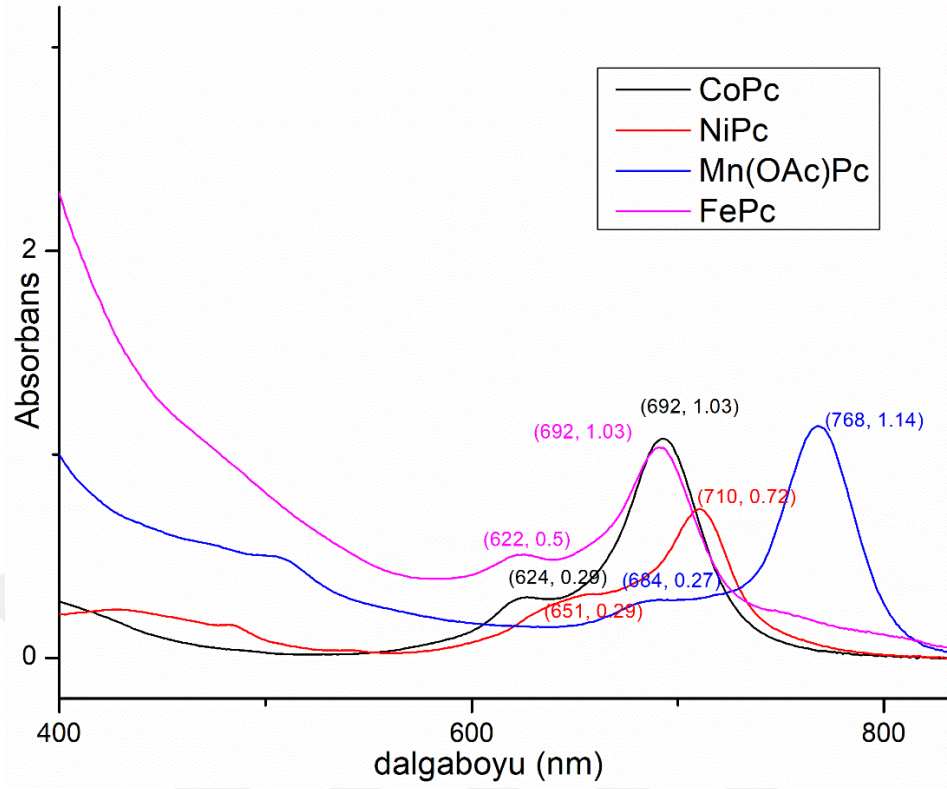
Şekil 6. 30. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato demir (II) (18) 1.10^{-5} M DCM, DMSO ve THF çözeltilerindeki UV-Vis Spektrumu

Fe ve Mn gibi koordinasyon sayısı yüksek olan metaller çözelti içerisinde bazen solvent bazen ise havanın oksijenini bağlayabiliyorlar ve bu durumda UV-Vis

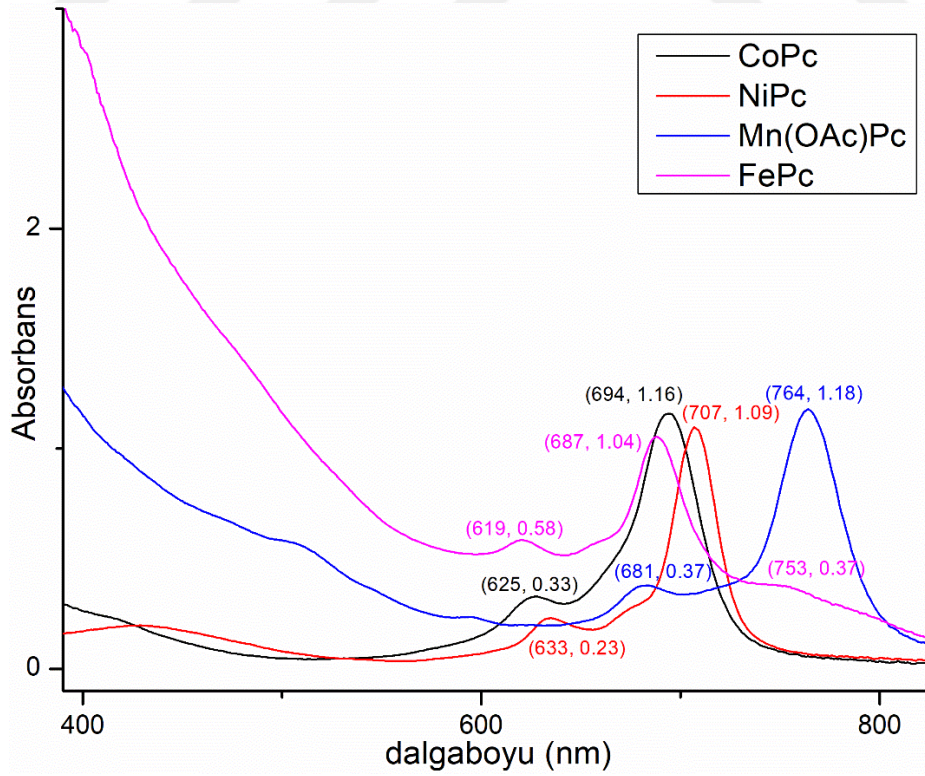
spektrumlarında çeşitliliğe sebep olabiliyor. Bizim çalıştığımız bu yapılarda da FePc'ler ve MnPc'ler genellikle dimer, okso dimer yapılar oluşturmuş ya da solvent bağlamışlardır.



Şekil 6. 31. Beta Okta Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M DCM Çözeltilisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu

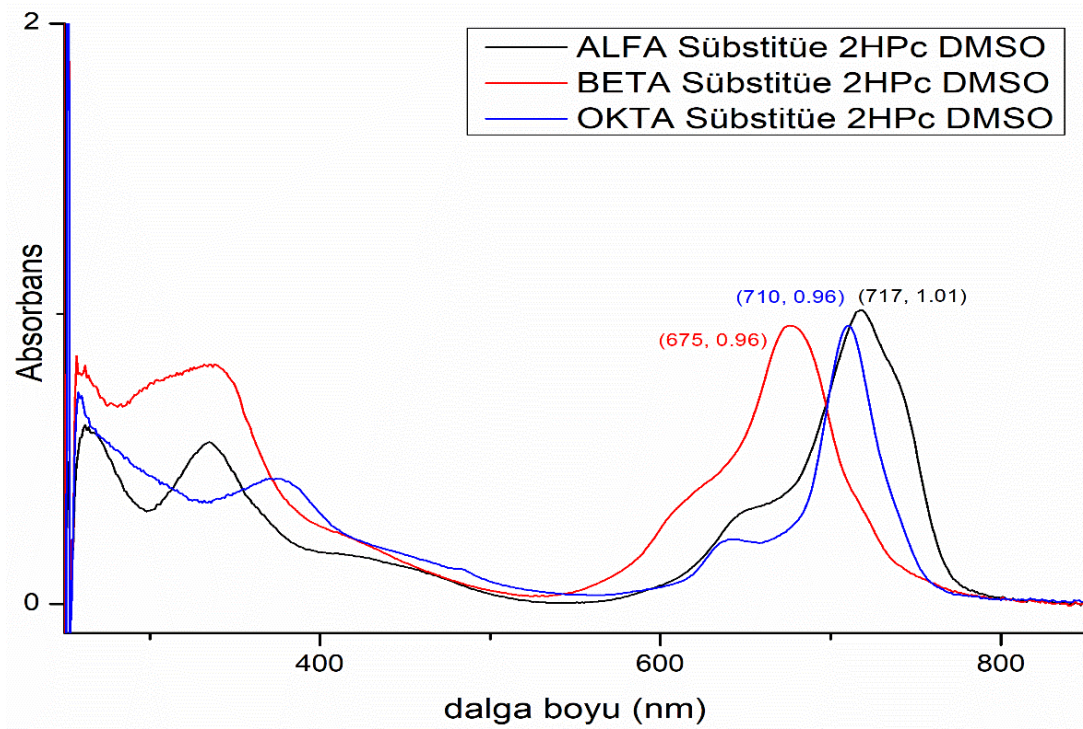


Şekil 6. 32. Beta Okta Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M DMSO Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 6. 33. Beta Okta Süstitüe Metalli Pc'lerin 1.10^{-5} M THF Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu

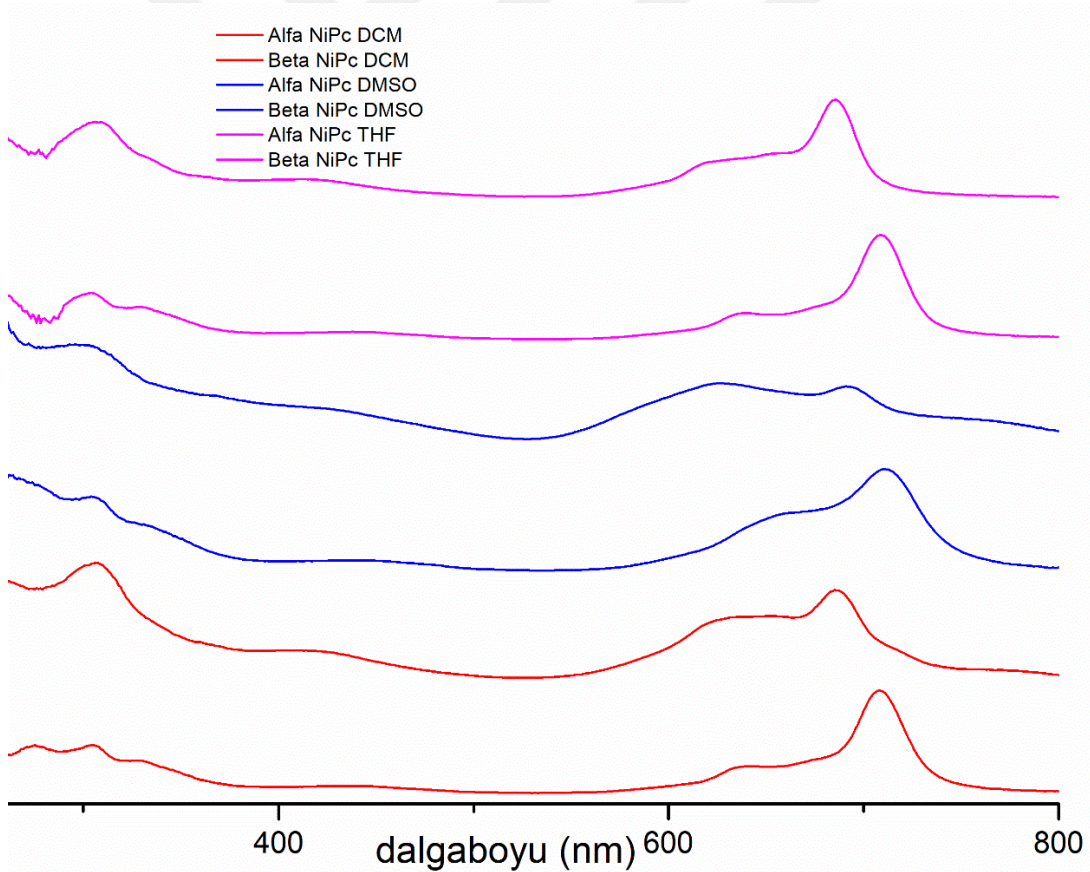
Genel olarak UV-Vis grafiklerine baktığımızda metallerin ve çözeltilerin Pc bileşikleri üzerinde önemli etkileri olduğu görülmektedir. Metal ya da çözücü değiştiğinde Pcs'in Q bantlarında kaymalar görülmektedir. Bu kaymaların spesifik bir sıralaması olmamakla beraber bariz olarak görülen Mn metalinin diğer metallere (Fe, Co ve Ni) göre Pc bileşiklerini alfa tetra, beta tetra ve beta okta süstitüe yapılarının hepsinde +3 değerlikli olduğu için daha yüksek dalgaboyuna kaydırıldığı gözlemlenmiştir. Buna batokromik etki (kırmızıya kayma) olarak bilinmektedir.



Şekil 6. 34. Alfa Tetra, Beta Tetra ve Beta Okta Süstitüe Metalsiz Pc'lerin 1.10^{-5} M DMSO içerisindeki UV-Vis Spektrumu

Q bantları Pc'lerin metalli ya da metallsiz olup olmadığı hakkında bilgi verirler. Metallsiz Pc'ler yarılmış bant verirlerken, metalli Pcs tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Çünkü metalli Pc bileşiklerinde Pc halkası üzerinde mevcut olan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli Pc bileşikleri D_{4h} simetrisine sahip olurlar. Π bağlarına ait $\Pi \rightarrow \Pi^*$ HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişine tekabül eden tek bir Q bandı verir. Metallsiz Pcs de ise Pc halkası üzerinde bulunan azot atomlarının iki tanesi $-NH$ yapısında oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelir ve molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri değişimi

nedeniyle molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve yarılmış Q bandı absorpsiyon piki gözlenir [32]. Düzlemsel metal içeren Pc'lerin D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisi ile metallsiz Pc'nin LUMO yörüngesi Q_a ve Q_b olarak 2 bant oluşturur ve Q bandı ikiye bölünmüş olur. Kuvvetli bir baz kullanılarak metallsiz Pc protonları uzaklaştırılarak D_{2h} simetrisinden D_{4h} simetrisine sahip Pc^{2-} anyonu oluştuğundan Q bandı ikiye bölünmez ve metalli Pc gibi tek bir pik olan UV-Vis spektrumu gözlemlenir. Şekil 6.34 de tez kapsamında sentezlenen alfa, beta ve okta sübstitüe metallsiz Pc'lerin DMSO çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumları verilmiştir. Metalli Pc'ler DMSO çözeltisi içerisinde metallsiz Pc gibi tek pik vermişlerdir bu da 2HPc'lerimizin merkezdeki H'lerin asidik olduğunu ve DMSO'nun baz olarak bu H'leri kopararak simetriyi değiştirdiğinin göstergesidir.



Şekil 6. 35. Alfa Tetra ve Beta Tetra Sübstitüe NiPc'lerin 1.10^{-5} M Derişimli Çözeltilerinin UV-Vis Spektrumları

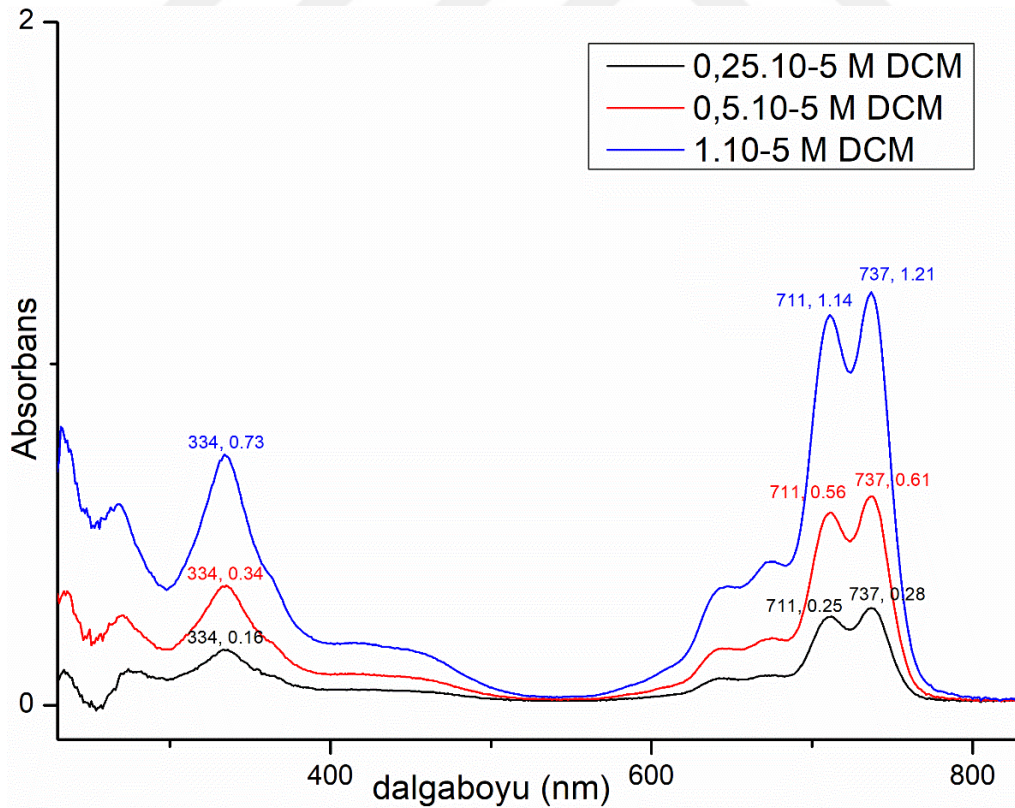
Beta süstitüe NiPc'ler alfa süstitüe NiPcs'e göre daha fazla agrege olmuşlardır. Beta süstitüe Pc'lerin vibrasyon bandı özellikle DMSO çözeltisi içerisinde agregasyondan dolayı neredeyse Q bandı ile aynı hizaya yükselmiştir. Literatürlerde de belirtildiği gibi beta süstitüe Pcs'in alfa süstitüe Pcs'e oranla agregasyonu çok fazladır bu durumda alfa konumunda ki süstitüentler Pc halkasının düzlemsellikten sapmasına sebep olmasından kaynaklanmaktadır. Düzlemsellikten sapan bu non-periferal Pc molekülleri arasındaki yığılmalar da periferal Pc moleküllerine göre daha az olmaktadır [19, 110, 111].

Pc'ler	Q Bandı (nm) DCM içinde	Q Bandı (nm) DMSO içinde	Q Bandı (nm) THF içinde
Alfa 2HPc (4)	725	718	723
Beta 2HPc (5)	699	676	699
Okta 2HPc (6)	723	710	722
Alfa CoPc (7)	704	704	694
Beta CoPc (8)	687	673	676
Okta CoPc (9)	705	692	694
Alfa NiPc (10)	708	711	709
Beta NiPc (11)	685	626, 691	686
Okta NiPc (12)	708	710	707
Alfa Mn(OAc)Pc (13)	781	782	767
Beta Mn(OAc)Pc (14)	685, 714, 749	640, 692, 739	657, 688, 736
Okta Mn(OAc)Pc (15)	775	768	764
Alfa FePc (16)	685	687	695
Beta FePc (17)	670	642	643
Okta FePc (18)	713, 752	691	688

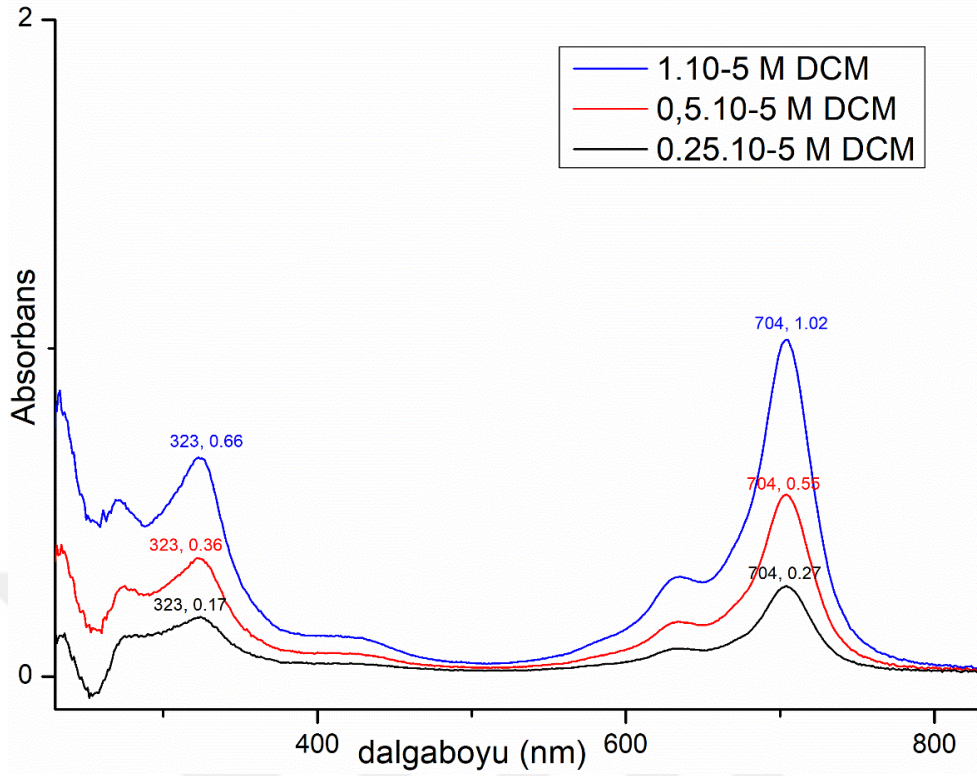
Tablo 6. 1. Pc Moleküllerinin THF, DCM ve DMSO Çözücülerindeki UV-Vis Spektrumlarındaki Q Bandı Dalga Boyu Değerleri

Alfa ve okta sübstitüe Pc'lerin beta sübstitüe Pc'lere göre 20-25 nm daha yüksek dalga boyunda Q bandı verdikleri gözlemlenmiştir. DMSO çözeltisi içerisinde bu fark 30-40 nm arasında değişmektedir.

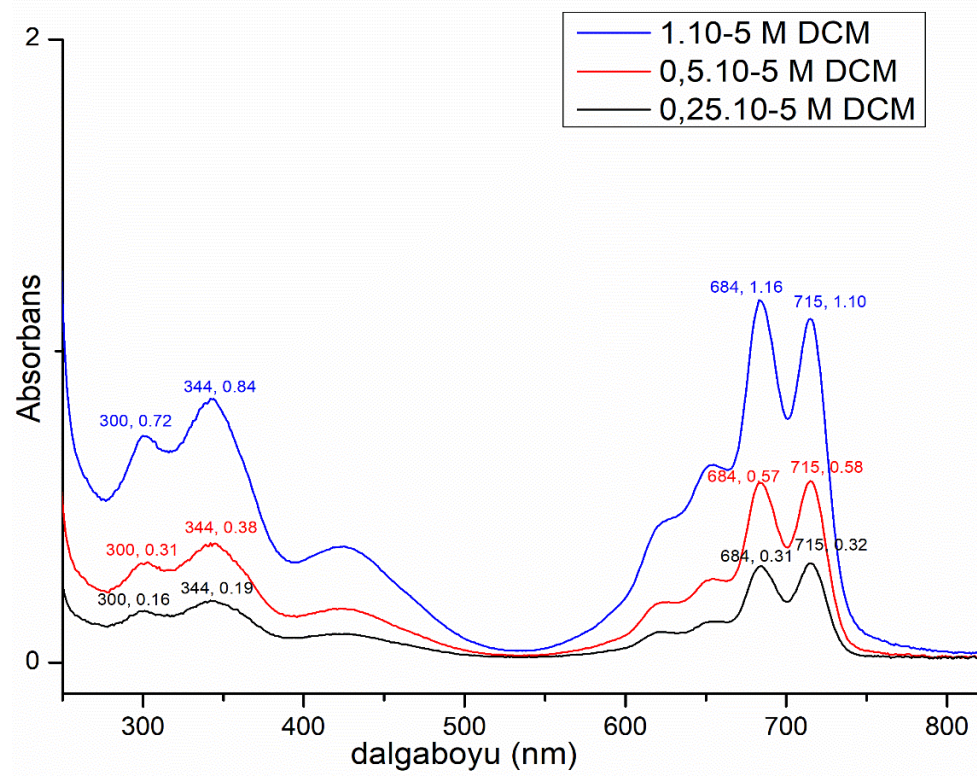
Alfa sübstitüe metallsiz Pc bileşiğinin oksijen köprülü yapısı kloroform çözeltisi içinde 708 nm de Q bandı verirken çalışmamızda yer alan ve kükürt köprüsü ihtiva eden Pc bileşikleri sırasıyla DCM, DMSO ve THF çözeltileri içerisinde 725 nm, 718 nm ve 723 nm de Q bandı verdiği gözlemlenmiştir [112]. Bu literatürden yola çıkarak kükürt köprülü Pc'lerin oksijen köprülü Pc'lere göre daha yüksek dalga boyunda Q bandı verdiği gözlemlenmiştir. Kükürt köprüsü oksokrom grup olarak Pc bileşiğinin dalga boyunu uzun dalga boyuna kaydırarak batokromik etki (kırmızıya kayma) göstermiştir. Ayrıca 15 Pc molekülü için DCM, DMSO ve THF içinde 1.10^{-5} M, $0,5.10^{-5}$ M ve $0,25.10^{-5}$ M olacak şekilde konsantrasyon çalışması yapılmış, Lambert-Beer yasasına ait denkleme uygun olarak konsantrasyon azaldıkça bantlara ait absorpsiyon değerleride doğru orantılı olarak azalmıştır. Örnek olarak her bir Pc grubunun metallsiz ve metalli bir örneği aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



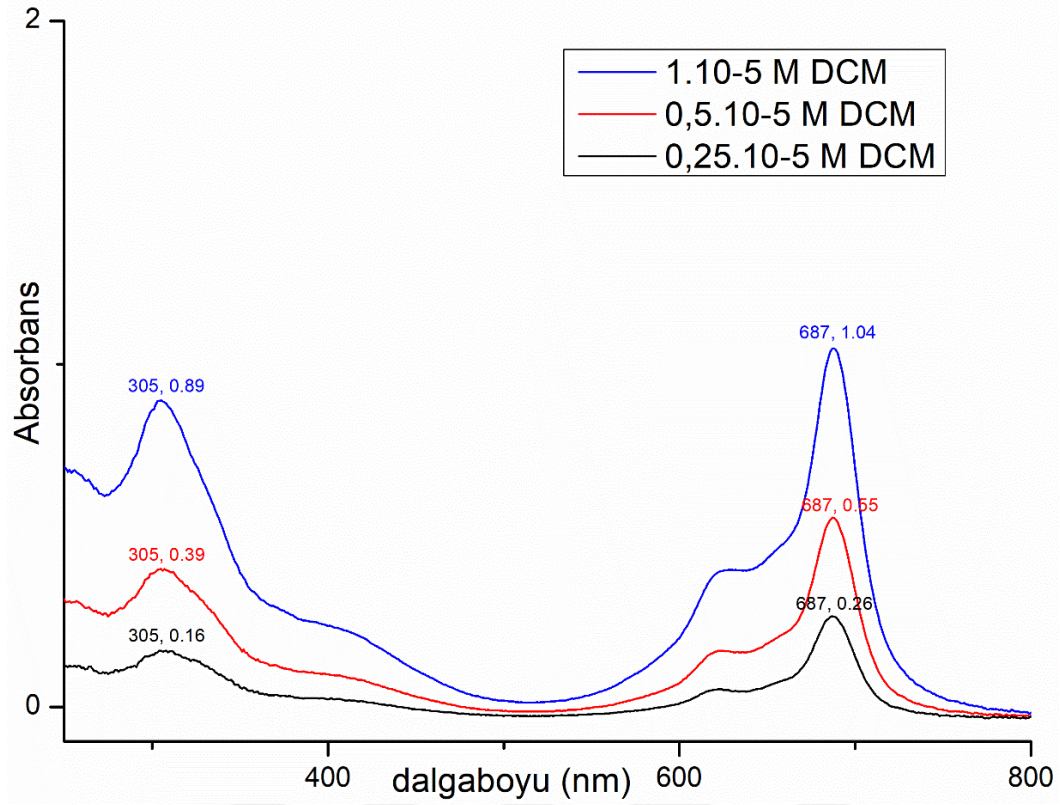
Şekil 6. 36. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyenin (**4**) 1.10^{-5} M, $0,5.10^{-5}$ M ve $0,25.10^{-5}$ M DCM Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



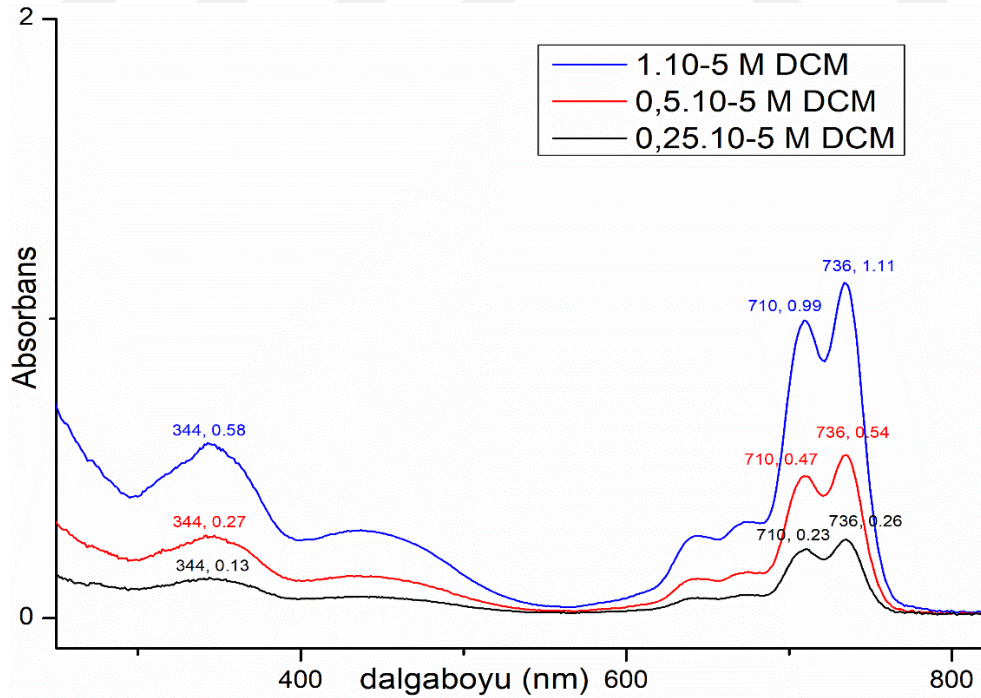
Şekil 6. 37. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato kobalt (II) (7) 1.10^{-5} M, $0,5.10^{-5}$ M ve $0,25.10^{-5}$ M DCM Çözeltilisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



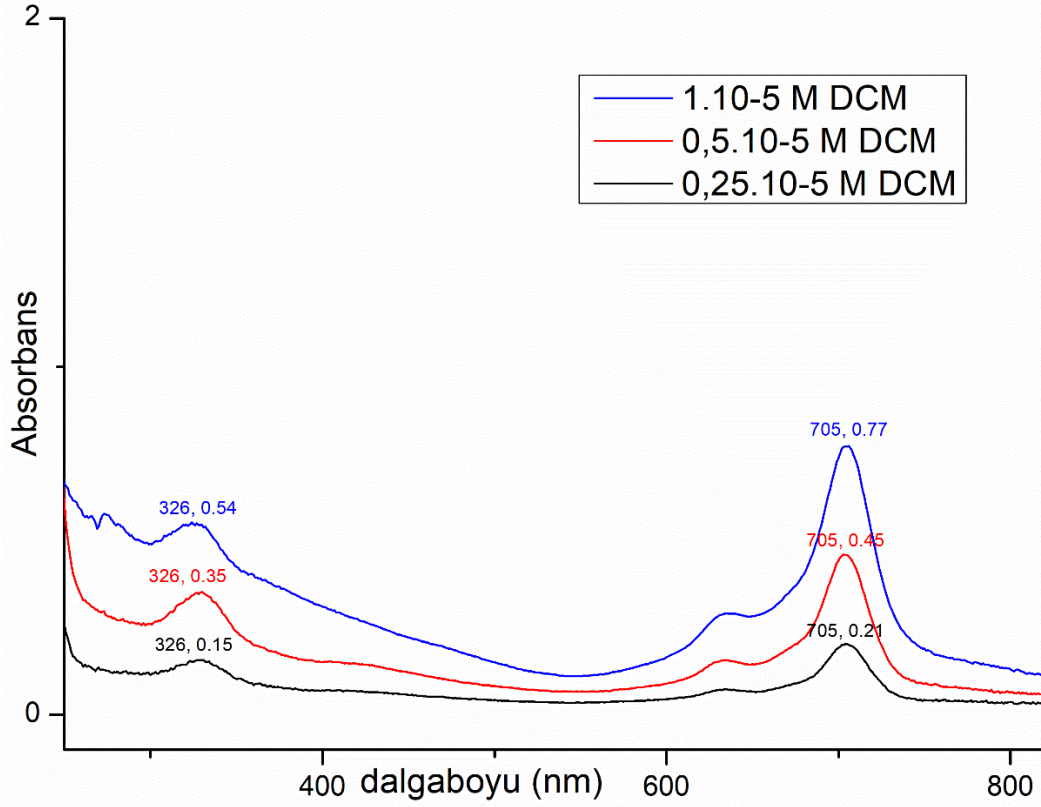
Şekil 6. 38. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (5) 1.10^{-5} M, $0,5.10^{-5}$ M ve $0,25.10^{-5}$ M DCM Çözeltilisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 6. 39. 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanoato kobalt (II) (**8**) 1.10⁻⁵ M, 0,5.10⁻⁵ M ve 0,25.10⁻⁵ M DCM Çözeltilisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 6. 40. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyanın (**6**), H₂Pc 1.10⁻⁵ M, 0,5.10⁻⁵ M ve 0,25.10⁻⁵ M DCM Çözeltilisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu



Şekil 6. 41. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-metoksifenil)tiyo)ftalosiyano kobalt (II) (**9**) CoPc 1.10⁻⁵ M, 0,5.10⁻⁵ M ve 0,25.10⁻⁵ M DCM Çözeltilisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumu

6.2.4. Alfa Tetra, Beta Tetra ve Beta Okta Sübstitüe Ftalosiyanın Bileşiklerinin MALDI-TOF Kütle Spektrum Analizleri

Beta okta sübstitüe Pc molekülleri Fe metali dışında dimer yapı oluşturmuşlardır. Beta tetra sübstitüe yapılarda ise FePc ve MnPc okso dimer yapılar oluşturmuştur [113]. Bu okso dimer ve dimer yapılarını Pc bileşiklerinin UV-Vis spektrumları da desteklemektedir. Ayrıca okso dimerik di-FePc türleri için uzun bir tartışma sonucu olarak, sağlam deneysel verilere dayanarak paralel veya bükülmüş ftalosiyanın düzlemleri ile farklı geometrik organizasyon veya farklı oksidasyon durumuna sahip Fe^{III}-O-Fe^{III} ya da Fe^{II}-O-Fe^{II} yapıları önerilmiştir [114].

Pc'ler	M⁺/(M ± H)⁺	DİMER	OKSO DİMER	(M+H₂O)⁺
Alfa Tetra 2HPc (4)	1066.21 (M-H) ⁺	---	---	---
Beta Tetra 2HPc (5)	1066.53 (M-H) ⁺	---	---	---
Beta Okta 2HPc (6)	1620.67 M ⁺	3240.48 ((2HPc) ₂) ⁺	---	---
Alfa Tetra CoPc (7)	1125.10 (M+H) ⁺	---	---	---
Beta Tetra CoPc (8)	1124.12 M ⁺	---	---	---
Beta Okta CoPc (9)	1678.66 (M+2H) ⁺	3352.90 ((CoPc) ₂) ⁺	---	---
Alfa Tetra NiPc (10)	1124.13 M ⁺	---	---	---
Beta Tetra NiPc (11)	1122.82 (M-H) ⁺	---	---	---
Beta Okta NiPc (12)	1678.66 (M+2H) ⁺	3352.87 ((NiPc) ₂) ⁺	---	---
Alfa Tetra MnPc (13)	1121.06 (M+H) ⁺	---	---	---
Beta Tetra MnPc (14)	1119.72 M ⁺	---	2269.81 ((MnPc) ₂ O ₂) ⁺	---
Beta Okta MnPc (15)	1675.17 (M+2H) ⁺	3344.15 ((MnPc) ₂) ⁺	---	---
Alfa Tetra FePc (16)	1122.30 (M+H) ⁺	---	---	1137.98 (M+H ₂ O) ⁺
Beta Tetra FePc (17)	1120.51 M ⁺	---	2257.29 ((FePc) ₂ O) ⁺	---
Beta Okta FePc (18)	1675.39 (M+H) ⁺	---	---	1708.60 (M+2H ₂ O) ⁺

Tablo 6. 2. Alfa Tetra, Beta Tetra ve Beta Okta Süstitüe Pc Bileşiklerinin MALDI-TOF Analiz Tablosu

BÖLÜM VII

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada 4-metoksitiyofenol bileşiği kullanılarak sırasıyla 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril bileşikleriyle 3-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(1)**, 4-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(2)** ve 4,5-bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(3)** ligandları sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin uygun şartlarda tetramerizasyonu ile alfa, beta okta sübstitüe metalsiz ve Fe, Co, Mn ve Ni metalli mono nükleer klasik Pc'ler sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır.

Sentezlediğimiz alfa sübstitüe 3-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(1)**, beta sübstitüe 4-((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(2)** ve 4,5-bis((4-metoksifenil)tiyo)ftalonitril **(3)** ligandları ve Pc bileşiklerinin tamamı orijinaldir. Pc'lerin çözünürlükleri çok iyi olmamakla beraber DCM, DMSO ve THF de (bazen sıcak) UV-Vis spektrumları alınmıştır. Pc'lere bağlı sübstitüentlerin konumu ve merkezinde yer alan metallerin çeşidi değişikçe UV-Vis spektrumlarında da değişiklikler gözlemlenmiştir. Bu durum Pc bileşiklerimizin farklı alanlarda kullanımı ile ilgili umut vadetmektedir. Bizim çalışmamızda sentezlenen Pcs'in elektrokimyasal ve elektrokatalitik özellikleri incelenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Ok, S. (2006). *Synthesis of Asymmetrically Substituted Fluorinated Phthalocyanines*. (Master's Thesis), York University, Toronto, Canada.
2. Kulaç, D. (2006). *4-Nitrokatekol'den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Sentez ve Özelliklerinin Tayini*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
3. Balkaş, B. N. (2017). *(2, 3-dimetoksi) Fenoksi Grupları İçeren Alfa ve Beta Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
4. Gürel, E. (2014). *Azo veya Oksi Grubu ile Halkaya Bağlı (Trimetil) Fenil Sübstitüentleri İçeren Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
5. Akdağ, Ö. (2013). *Redoks Aktif Merkezli Ftalosiyenler*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
6. Büyük, P. (2016). *A3b Tipi Yeni Asimetrik Ftalosiyenler*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
7. Moore, M. R., Mccoll, K. E., Rimington, C., Goldberg, A. (1987). Porphyrins and Enzymes of the Heme Biosynthetic Pathway *Disorders of Porphyrin Metabolism* (pp. 21-72): Springer.
8. Blusch, L. K. (2013). *The Siamese-Twin Porphyrin and Its Copper and Nickel Complexes: A Non-Innocent Twist*: Springer Science & Business Media.
9. Şen, B. N. (2013). *Terminal Alkinil Sübstitüe Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyenler*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
10. Zeki, K. (2021). *Farklı Yapılardaki Tert-bütill Grupları İçeren Metalli Ftalosiyenlerin Sentezi, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri*. (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
11. Alı, H. E. A. (2017). *Synthesis and Characterization of Novel Oxo- and Azo-Bridged Phthalocyanines Bearing Isomeric Phenylphenoxy Groups* (Master's Thesis), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
12. Şahin, S. (2014). *Azo veya Oksijen Köprüsü ile Halkaya Bağlı Dimetoksibenzen Sübstitüentleri İçeren Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
13. Ağcaabat, R. (2015). *Propiyo Fenoksi Türevi Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

14. Leznoff, C.,Lever, A. (1989). *Properties and Applications* (Vol. 1996): VCH, New York.
15. Lever, A. P. (1965). The phthalocyanines. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 7, 27-114.
16. Atajanov, R. (2020). *Synthesis and Characterization of Metal Free and Metal Phthalocyanines Bearing Thymol Moieties Derived from Antimicrobial and Antifungal Terpenoids*. (Master's Thesis), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
17. Yalçınkaya, H. (2010). *Tiyofen Grupları İçeren Ftalosiyanın Sentezi*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
18. McKeown, N. B. (1998). *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*: Cambridge University Press.
19. Çetin, Ş. (2018). *Alfa Süstitüe S Köprülü Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye.
20. Yılmaz, Ö. (2006). *Yeni Tip Okso-Titanyum (IV) Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), TC Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye.
21. İpsiz, Ö. (2014). *Simetrik Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
22. Barret, P. A., Dent, C. E.,Linstead, R. P. (1936). *J. Chem. Soc.*, 1936, 1719.
23. Dent, C.,Linstead, R. (1934). Copper Phthalocyanines. Part IV. *J. Chem. Soc.*, 1027-1031.
24. Birchall, J. M., Hazeldine, R. N.,Morley, J. O. (1970). *J. Chem. Soc*
25. Linstead, R. (1934). A. R. Lowe. *J. Chem. Soc.*, 1022
26. Aytekin, A. (2006). *Rijid Gruplar İçeren Ftalosiyanın*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
27. Tarakçı, D. (2012). *Titanyum (IV) Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye.
28. Gümrükçü, G. (2010). *Yeni Mono ve Bis Ftalosiyanın Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*. (Doktora Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

29. Durmuş, M., Nyokong, T. (2007). Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Tetra- and Octa- Substituted Gallium and Indium Phthalocyanines. *Polyhedron*, 26(13), 3323-3335.
30. Mısır, G. (2019). *1, 2, 4-Triazol Halkası İçeren Kükürt Köprülü Yeni Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların Sentezi ve Fotodinamik Terapideki Aktivitelerinin İncelenmesi*. (Doktora Tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.
31. Altun, S. (2011). *Bazı Lakton Halkalı Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyon*. (Doktora Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
32. Güzel, E. (2016). *Yeni Asimetrik Ftalosiyanın/Porfirazin Hibrit Kompleksleri*. (Doktora Tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye.
33. Manguri, P. K. O. (2021). *Synthesis of 4-(2,6-di-Tert-Butyl-4-Methyl Phenoxy) Substituted Phthalocyanine Complexes and Investigation of Electrochemical and Thermal Properties* (Master's Thesis), Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye.
34. Kobayashi, N., Leznoff, C. C. (2004). Synthesis, Structure, and Properties of new Phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8(08), 1015-1019.
35. Bilen, C. (2016). *3,4,5-Trimetoksifenoksi Grupları İçeren Alfa ve Beta Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyon*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
36. Karaoğlu, H. R. P. (2012). *Dietilaminofenoksi Grupları İçeren Oktasübstitüe Ftalosiyanınlar*. (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
37. Chauke, V. P. (2008). *Synthesis, Photochemical and Photophysical Properties of Gallium and Indium Phthalocyanine Derivatives*. (Master's Thesis), Rhodes University Grahamstown, Güney Afrika.
38. Antipas, A., Dolphin, D., Gouterman, M., Johnson, E. C. (1978). Porphyrins. 38. Redox potentials, charge transfer transitions, and emission of copper, silver, and gold complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 100(24), 7705-7709.
39. Çamur, M., Bulut, M., Kandaz, M., Güney, O. (2009). Synthesis, Characterization and Fluorescence Behavior of New Fluorescent Probe Phthalocyanines Bearing Coumarin Substituents. *Polyhedron*, 28(2), 233-238.
40. Koray, A. R., Ahsen, V., Bekâroğlu, Ö. (1986). Preparation of A Novel, Soluble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*(12), 932-933.
41. Dur, E. (2009). *Etil 7-Oksokumarin-3-Karboksilat Türevi Bazı Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

42. Sarkı, G. (2014). *Metalsiz ve Metalli Ftalosiyenin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt (II) Ftalosiyenin Benzil Alkol Oksidasyonu Üzerine Katalitik Etkilerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.
43. Yıldırım, N. (2018). *O Köprülü Beta Süstitüe Yeni Tip Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye.
44. Bayır, Z. A. (2005). Synthesis and Characterization of Novel Soluble Octa-Cationic Phthalocyanines. *Dyes and pigments*, 65(3), 235-242.
45. Özgül, G. (2012). *4-hidroksi-3-Metoksibenzoik Asit Türevi Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
46. Guo, Z., Chen, B., Zhang, M., Mu, J., Shao, C., Liu, Y. (2010). Zinc Phthalocyanine Hierarchical Nanostructure With Hollow Interior Space: Solvent–Thermal Synthesis and High Visible Photocatalytic Property. *Journal of colloid and interface science*, 348(1), 37-42.
47. Topkan, F. (2020). *Yeni 7-Oksi-4,8-Dimetil-3-Pentilkumarin İçeren Metalli Ftalosiyenin Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
48. Artuç, G. Ö. (2019). *Apolar Süstitüentler İçeren Metalli Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin Araştırılması*. (Doktora Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
49. Mack, J., Kobayashi, N. (2011). Low Symmetry Phthalocyanines and Their Analogues. *Chemical Reviews*, 111, 281–321.
50. Zayin, Ö. (2021). *1,1'-Tiyobis (Naftalen-2-Oksi) Grubu İçeren Diflalonitril Bileşiklerinden Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyon*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
51. Terekov, D. S. (1997). The Synthesis of Halogenated Phthalocyanines and Their Use for The Synthesis of Mononuclear and Binuclear Phthalocyanines. Doctor of Philosophy, York University, Toronto, Canada
52. Ghani, F., Kristen, J., Riegler, H. (2012). Solubility Properties of Unsubstituted Metal Phthalocyanines in Different Types of Solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(2), 439-449.
53. Maskasky, J. E., Mooney, J. R., Kenney, M. E. (1972). Iron (II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines. *Journal of the American Chemical Society*, 94(6), 2132-2133.

54. Kobayashi, N. (1999). Phthalocyanines. Current opinion in solid state and materials science, 4(4), 345-353.
55. Alemdar, A. (2009). *7-Okso-3-(2-Kloro-4-Florofenil) Kumarin Sübstütienleri İçeren Metalli Ve Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
56. Sugumaran, V., Kagdiyal, V., Kumar, R., Sarin, R., Gupta, A., Sarpal, A., Basu, B. (2012). Characterization of Metal Phthalocyanine Catalysts Using Field Desorption Mass Spectrometry. Petroleum science and technology, 30(3), 278-289.
57. Conneely, A., McClean, S., Smyth, W., McMullan, G. (2001). Study of the Mass Spectrometric Behaviour of Phthalocyanine and Azo Dyes Using Electrospray Ionisation and Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation. Rapid communications in mass spectrometry, 15(22), 2076-2084.
58. Özdemir, M. (2019). *Yeni 7-Oksi-3-Etil-6-Hekzil-4-Metilkumarin İçeren Metal Ftalosiyanin Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
59. Henari, F., Davey, A., Blau, W., Haisch, P., Hanack, M. (1999). The Electronic and Non-Linear Optical Properties of Oxo-Titanium Phthalocyanines. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 3(5), 331-338.
60. Kobayashi, N., Fukuda, T. (2006). Recent Progress in Phthalocyanine Chemistry: Synthesis and Characterization. Functional dyes, 1-45.
61. Yüzüak, M. M. (2014). *Konjuge Sübstütient İçeren Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyon*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
62. Ali, H. E. A., Altındal, A., Altun, S., Odabaş, Z. (2016). Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free and Copper (II) Phthalocyanine Bearing 2-Phenylphenoxy Moiety. Dyes and pigments, 124, 180-187.
63. Mohamed, H. H., Hammami, I., Akhtar, S., Youssef, T. E. (2019). Highly Efficient Cu-Phthalocyanine-Sensitized ZnO Hollow Spheres For Photocatalytic And Antimicrobial Applications. Composites Part B: Engineering, 176, 107314.
64. Leznoff, C. C., Li, Z., Isago, H., D'Ascanio, A. M., Terekhov, D. S. (1999). Syntheses of Octaalkynyl Phthalocyanines From Halophthalonitriles. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 3(6-7), 406-416.
65. Kalkan, A., ALTUNTAŞ BAYIR, Z. (2009). Bifenil Sübstütientler İçeren Ftalosiyaninler. İTÜDERGİSİ/c, 6(1)
66. Ballesteros, B., Campidelli, S., Torre, G. d. L., C., E., Guldi, D. M., Prato, M., T., T. (2007). Chem. Commun, 2950

67. Aranyos, V., Castano, A. M., Grennberg, H. (1999). An Application of The Stille Coupling For the Preparation of Arylated Phthalonitriles and Phthalocyanines. *Acta Chemica Scandinavica*, 53, 714-720.
68. Ragoussi, M. E., Torres, T. (2014). Modern Synthetic Tools Toward the Preparation of Sophisticated Phthalocyanine-Based Photoactive Systems. *Chemistry–An Asian Journal*, 9(10), 2676-2707.
69. García-Frutos, E. M., Díaz, D. D., Vázquez, P., Torres, T. (2006). First Synthesis of Symmetrical and Unsymmetrical Conjugated Trinuclear Phthalocyanines Covalently Linked by Ethynyl Bridges. *Synlett*, 2006(19), 3231-3236.
70. Jiménez, Á. J., Spänig, F., Rodriguez-Morgade, M. S., Ohkubo, K., Fukuzumi, S., Guldi, D. M., Torres, T. (2007). A Tightly Coupled Bis (zinc (II) Phthalocyanine)–Perylenediimide Ensemble to Yield Long-Lived Radical Ion Pair States. *Organic letters*, 9(13), 2481-2484.
71. Ali, H., Van Lier, J. E. (1997). Synthesis of Monofunctionalised Phthalocyanines Using Palladium Catalysed Cross-Coupling Reactions. *Tetrahedron letters*, 38(7), 1157-1160.
72. Prabhu, C. K., Manjunatha, N., Shambhulinga, A., Imadadulla, M., Shivaprasad, K., Amshumali, M., Lokesh, K. S. (2019). Synthesis and Characterization of Novel Imine Substituted Phthalocyanine For Sensing of L-Cysteine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 834, 130-137.
73. Çalık, A. E. (2011). *7-Oksi-8-Metilkumarin-4-Asetik Asit içeren Metalli Ve Metalsiz Ftalosiyenin bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
74. Sommerauer, M., Rager, C., Hanack, M. (1996). Separation of 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines With Newly Developed HPLC Phases. *Journal of the American Chemical Society*, 118(42), 10085-10093.
75. Aydın, M. (2017). *S köprülü Beta Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye.
76. Ersoy, S. (2017). *Flor Grupları İçeren Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi, Metalsiz ve Çinko Ftalosiyenin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.
77. Çerlek, H. (2005). *Farklı Süstitüentler İçeren Kurşun Ftalosiyeninler*. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
78. Claessens, C. G., Blau, W. J., Cook, M., Hanack, M., Nolte, R. J., Torres, T., Woëhrle, D. (2001). Phthalocyanines and phthalocyanine analogues: the quest for applicable optical properties. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 132(1), 3-11.

79. Özdemir, P.,Özgüney, A. T. (2017). Chemical Structures of Phthalocyanine Based Dyestuffs and Their Usage in Production of Functional Textiles. Pamukkale University Journal of Engineering Sciences
80. Kadish, K. M., Smith, K. M.,Guilard, R. (2010). The Porphyrin Handbook. World scientific, 2011, 1-20.
81. Şahin, S., Pişkin, M., Altun, S., Durmuş, M.,Odabaş, Z. (2016). First Investigation on The Photophysical and Photochemical Properties of Azo-Bridged Phthalocyanine Photosensitizers. Journal of Luminescence, 180, 219-223.
82. Şahin, S., Altun, S., Altındal, A.,Odabaş, Z. (2015). Synthesis of Novel Azo-Bridged Phthalocyanines and Their Toluene Vapour Sensing Properties. Sensors and Actuators B: Chemical, 206, 601-608.
83. He, N., Chen, Y., Doyle, J., Liu, Y.,Blau, W. J. (2008). Optical and Nonlinear Optical Properties of An Octasubstituted Liquid Crystalline Copper Phthalocyanine. Dyes and pigments, 76(2), 569-573.
84. Pişkin, M., Öztürk, Ö. F.,Odabaş, Z. (2021). Synthesis, Spectroscopy, and Photophysical Properties of Newly Magnesium (II) Phthalocyanine. MANAS Journal of Engineering, 9(Special 1), 58-64.
85. Bayrak, R., Albay, C., Koç, M., Altın, İ., Değirmencioğlu, İ.,Sökmen, M. (2016). Preparation of Phthalocyanine/TiO₂ Nanocomposites for Photocatalytic Removal of Toxic Cr (VI) Ions. Process Safety and Environmental Protection, 102, 294-302.
86. Young, J.,Onyebuagu, W. (1990). Synthesis and Characterization of Dıdısubstituted Phthalocyanines. J. Org. Chem, 55(7), 2155-2159.
87. Souto, J., De Saja, J., Gobernado-Mitre, M., Rodriguez, M.,Aroca, R. (1993). NO_x Gas Detection With Langmuir-Blodgett Monolayers of Tetra-tert-butyl Phthalocyanine Complexes. Sensors and Actuators B: Chemical, 16(1-3), 306-311.
88. Benian, S. *Triazol Fonksiyonel Grubu İçeren Kumarino Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
89. Namlı, M. (2013). *Bazı İzokinolin İçeren Ftalosiyanın Mikrodalga Yardımlı Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotosensitizer Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye.
90. Aytekin, A. (2016). *SCHİFF Bazı Fonksiyonel Grup İçeren Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye.
91. Koyun, Ö. (2013). *Asetilen Grubu İçeren Yeni Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

92. Steinbach, F., Müller, H. (1988). Abgaskatalysatoren auf Metallphthalocyanin-Basis Teil III: Denox-Katalysator aus modifiziertem VOPc, Kennfelder im Betrieb mit Gasbrenner-Abgas unter NO-und SO₂-Zusatz. Chemie Ingenieur Technik, 60(11), 901-903.
93. Çetinkaya, M. (2015). *Periferal ve Nonperiferal Pozisyonda Oksijen Köprüsü ile Halkaya Bağlı Trimetilbenzen Sübstitüentleri İçeren Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
94. Roberts, G., Petty, M., Baker, S., Fowler, M., Thomas, N. (1985). Electronic Devices Incorporating Stable Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films. Thin Solid Films, 132(1-4), 113-123.
95. Eren, G. (2016). *5,6,7,8-Tetrahidro-2-Naftoksi Grupları İçeren Alfa ve Beta Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
96. Thomas, A. L. (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*: CRC Press.
97. Allen, C. M., Sharman, W. M., Van Lier, J. E. (2001). Current Status of Phthalocyanines in the Photodynamic Therapy of Cancer. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 5(02), 161-169.
98. Dolmans, D. E., Fukumura, D., Jain, R. K. (2003). Photodynamic Therapy for Cancer. Nature reviews cancer, 3(5), 380-387.
99. Taştemel, A. (2013). *7-Oksi-3-(m-metoksifenil) Kumarin İçeren Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi Karakterizasyonu Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
100. Luksiene, Z. (2003). Photodynamic Therapy: Mechanism of Action and Ways to Improve The Efficiency of Treatment. Medicina (Kaunas, Lithuania), 39(12), 1137-1150.
101. Gürel, E., Pişkin, M., Altun, S., Odabaş, Z., Durmuş, M. (2016). The Novel Mesityloxy Substituted Metallo-Phthalocyanine Dyes With Long Fluorescence Lifetimes and High Singlet Oxygen Quantum Yields. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 315, 42-51.
102. Durmuş, M., Ahsen, V. (2010). Water-Soluble Cationic Gallium (III) and Indium (III) Phthalocyanines for Photodynamic Therapy. Journal of inorganic biochemistry, 104(3), 297-309.
103. Swavey, S., Tran, M. (2013). Porphyrin and Phthalocyanine Photosensitizers as PDT Agents: A New Modality for The Treatment of Melanoma. Recent Advances in the biology, therapy and management of melanoma, 253.

104. Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J., Weiss, R. (1988). Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of The Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 27(7), 1287-1291.
105. Pür, B. (2011). *Yeni Asimetrik Ftalosiyeninler*. (Yüksek Lisans Tezi), Gebze Yüksek Teknoloji, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye.
106. Ceyhan, T., Yüksek, M., Yağlıoğlu, H. G., Salih, B., Erbil, M. K., Elmalı, A., Bekaroğlu, Ö. (2008). Synthesis, Characterization and Nonlinear Absorption of Novel Octakis-POSS Substituted Metallophthalocyanines and Strong Optical Limiting Property of CuPc. *Dalton Transactions*(18), 2407-2413.
107. Günes, S., Neugebauer, H., Sarıci, N. S. (2007). Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*, 107(4), 1324-1338.
108. Köksoy, B. (2015). *Polar Gruplar İçeren Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*. (Doktora Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
109. Janczak, J., Kubiak, R., Śledź, M., Borrmann, H., Grin, Y. (2003). Synthesis, Structural Investigations and Magnetic Properties of Dipyridinated Manganese Phthalocyanine, MnPc (py) 2. *Polyhedron*, 22(19), 2689-2697.
110. Güzel, E. (2011). *Yeni Hegzadeka Süstitüe Amfifilik Ftalosiyeninler*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
111. Köylübay, K. F. (2014). *Bazı Alfa Ve Beta Süstitüe Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu*. Marmara Üniversitesi (Turkey), İstanbul, Türkiye.
112. Bai, Q., Zhang, C., Cheng, C., Li, W., Wang, J., Du, G. (2012). Synthesis, Photophysical Properties and Near Infrared Electroluminescence of 1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25)-Tetra-(methoxy-phenoxy) Phthalocyanine. *Chinese Journal of Chemistry*, 30(3), 689-694.
113. Colomban, C., Kudrik, E. V., Tyurin, D. V., Albrieux, F., Nefedov, S. E., Afanasiev, P., Sorokin, A. B. (2015). Synthesis and Characterization of μ -nitrido, μ -carbido and μ -oxo Dimers of Iron Octapropylporphyrine. *Dalton Transactions*, 44(5), 2240-2251.
114. Sorokin, A. B. (2019). Recent Progress on Exploring μ -oxo Bridged Binuclear Porphyrinoid Complexes in Catalysis and Material Science. *Coordination Chemistry Reviews*, 389, 141-160.

ÖZGEÇMİŞ

Adı – Soyadı : Cemile SESLİKAYA

EĞİTİM DURUMU

İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü 2008 – 2012

Nevzat Ayaz Anadolu Lisesi 2003 - 2007

POSTERLER

- 1) Alfa ve Beta (4-Metoksifenil)tiyo Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi, Seslikaya C., Odabaş Z., Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi 33. Ulusal Online Kimya Kongresi, Tekirdağ, -Türkiye (07-09 EKİM 2021).
- 2) Okta (4-Metoksifenil)tiyo Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi, Seslikaya C., Odabaş Z., Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi 33. Ulusal Online Kimya Kongresi, Tekirdağ, -Türkiye (07-09 EKİM 2021).