

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

**S KÖPRÜLÜ BETA SÜBSTİTÜE
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Melike AYDIN**

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Billim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR

Ocak 2017

T.C
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**S KÖPRÜLÜ BETA SÜBSTİTÜE
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melike AYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR

Bu tez 20.01.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr.
M. Nilüfer YARAŞIR
Jüri Başkanı


Doç. Dr.
İlkey ŞİŞMAN
Jüri Üyesi


Yrd. Doç. Dr.
Zeynep Mine ŞENOL
Jüri Üyesi

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Melike AYDIN

26.12.2016

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilgisiyle ve tecrübesiyle bana yol gösteren çok değerli hocam sayın Doç. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR'a en kalbi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam esnasında her türlü bilgi ve desteğini eksik etmeyen Uz. Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ, Arş. Gör. Dr. Armağan GÜNSEL ve Arş. Gör. Emre GÜZEL hocalarıma ayrı ayrı samimi duygularıyla teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca benden her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Komisyon Başkanlığı tarafından 2016-50-01-043 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyeninler	3
2.2. Ftalosiyeninlerin Türü	6
2.2.1. Metalli ftalosiyeninler.....	6
2.2.2. Metalsiz ftalosiyeninler	7
2.2.3. Polimerik ftalosiyeninler	8
2.2.4. Subftalosiyeninler.....	9
2.2.5. Süperftalosiyeninler	10
2.2.6. Naftaftalosiyeninler.....	11
2.2.7. Çözünür ftalosiyeninler	12
2.2.8. Asimetrik ftalosiyeninler	13
2.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması	14
2.4. Ftalosiyeninlerin Özellikleri	15
2.4.1. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri.....	15

2.4.2. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri.....	16
2.5. Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	18
2.5.1. Metalli fталosiyeninlerin sentezi	18
2.5.2. Metalsiz fталosiyeninlerin sentezi	19
2.5.3. Sandviç fталosiyeninlerin sentezi	20
2.5.4. Tetra fталosiyeninlerin sentezi.....	21
2.5.5. Okta süstitüe fталosiyeninlerin sentezi	22
2.6. Fталosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri.....	23
2.7. Fталosiyeninlerin Molekül Ağırlığı	24
2.8. Fталosiyeninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri.....	25
2.9. Fталosiyeninlerin Manyetik Özellikleri	26
2.10. Fталosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri	26
2.11. Fталosiyeninlerin Uygulama Alanları	27
2.11.1. Katalizör	27
2.11.2. Fotodinamik terapi	28
2.11.3. Boyama	29
2.11.4. Sensör yapımı	29
2.11.5. Optik veri toplama.....	29
2.11.6. Elektrokromik görüntüleme	29
2.11.7. Nükleer kimya uygulamaları	30

BÖLÜM 3.

DENEYSEL KISIM.....	31
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	31
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	31
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	31
3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	31
3.2.1. 4-(4-(metiltiyo)feniltiyo)ftalosiyenin (1).....	31
3.2.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) metalsiz fталosiyenin (2)	33
3.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) çinko ftalosiyenin (3).....	33

3.2.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) kobalt ftalosiyanin (4)	34
BÖLÜM 4.	
SONUÇ VE ÖNERİLER	37
4.1. 4-(4-(metiltiyo)feniltiyo) ftalonitril (1).....	41
4.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)--tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) metalsiz ftalosiyanin (2).....	42
4.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)--tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) çinko ftalosiyanin (2).....	42
4.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)--tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) kobalt ftalosiyanin (2).....	42
KAYNAKLAR	44
EKLER.....	50
ÖZGEÇMİŞ	57

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
Ac	: Antresen
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4,3,0] non -5-ene
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene
DMF	: Dimetil formamid
FT-IR	: Fourier transform infrared
MASS	: Maldi-Toff Spektrometre
MPc	: Metalli ftalosiyenin
Nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer manyetik rezonas
NP	: Non-periferal
NPc	: Naftaftalosiyenin
°C	: Santigrat derece
P	: Periferal
Pc	: Ftalosiyenin
PcH ₂	: Metalsiz ftalosiyenin
Phc.	: Fenantresen
SPc	: Süper ftalosiyenin
THF	: Tetra hidrofuran
UV-vis	: Ultraviloye görünür bölge
α	: Alfa
β	: Beta

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ftalosiyaninlerin ilk sentez yöntemi	3
Şekil 2.2. a) Porphirin b) Porphirazin c) Tetrabenzoporphirin d) Ftalosiyanin	5
Şekil 2.3. Naftaloftalosiyanin, Antrasenftalosiyanin ve Fenantroftalosiyanin.....	6
Şekil 2.4. Metalli Ftalosiyanin.....	7
Şekil 2.5. Metalsiz Ftalosiyanin	8
Şekil 2.6. Polimer ftalosiyanin	9
Şekil 2.7. Subftalosiyaninler	10
Şekil 2.8. Süperftalosiyanin sentez reaksiyonu	11
Şekil 2.9. Naftaftalosiyanin örnekleri	12
Şekil 2.10. 1,4-süstitüe Ftalosiyanin; 2,3- süstitüe Ftalosiyanin	12
Şekil 2.11. (a), (b) Asimetrik ftalosiyanin örneği	14
Şekil 2.12. Ftalosiyaninlerin adlandırılması	15
Şekil 2.13. Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi...	17
Şekil 2.14. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi a) Kare düzlemsel dört koordinasyonlu, b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu, c) Tetragonal, altı koordinasyonlu.....	18
Şekil 2.15. Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri	19
Şekil 2.16. Metalsiz ftalosiyaninlerin sentez şeması	20
Şekil 2.17. Sandviç ftalosiyanin bileşiği	21
Şekil 2.18. Tetra süstitüe ftalosiyanin sentezi	22
Şekil 2.19. Oktasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	23
Şekil 2.20. Kare düzlem ve Oktahedral ftalosiyaninlerde agregasyon eğilimi	27
Şekil 3.1. (1) maddesinin sentezi	32
Şekil 3.2. Metalli-Metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi	35
Şekil 3.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) metalsiz ftalosiyanin (2).....	36

Şekil 3.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) çinko ftalosiyenin (3).....	36
Şekil 3.5. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) kobalt ftalosiyenin (4).....	36
Şekil 4.1. Metalli-Metalsız ftalosiyeninlerin genel molekül gösterimi.....	38
Şekil 4.2. (2), (3), (4) ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumu	39
Şekil 4.3. THF içerisinde (2) nolu maddenin Ag^+ ve Pd^{2+} iyonu ile UV-vis spektrum değişimleri.....	40
Şekil 4.4. THF içerisinde (3) nolu maddenin Ag^+ ve Pd^{2+} iyonu ile UV-vis spektrum değişimleri.....	40
Şekil 4.5. THF içerisinde (4) nolu maddenin Ag^+ ve Pd^{2+} iyonu ile UV-vis spektrum değişimleri.....	41

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Ftalosiyeninlerin moleköl ağırlıkları.	24
Tablo 3.1. (1)'e ait elementel analiz sonuçları	32
Tablo 3.2. (2)'ye ait elementel analiz sonuçları	33
Tablo 3.3. (3)'e ait elementel analiz sonuçları	34
Tablo 3.4. (4)'e ait elementel analiz sonuçları	35

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, çinko, kobalt, metalsiz, beta.

Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Bu makrosiklikler üzerindeki 2-boyutlu elektron delokalizasyonu nadir fiziki özelliklerinin büyük miktarlarda artışına sebep olur. Bu yüzden, ftalosiyaninler olağanüstü optiksel ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir ve malzeme bilimi alanında çok geniş bir uygulama alanı bulurlar.

Bu çalışmada M {2(3), 9(10), 16(17), 23(24)}-tetrakis (4-(metiltiyo) feniltiyo) ftalosiyanin} (M=2H, Zn, Co) elde edilmiştir. Bu ftalosiyaninler 4-(4-(metiltiyo)feniltiyo) ftalonitril'in uygun metal tuzlarıyla [MX₂] (X=Cl veya X=Ac) hegzanol ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undeka-7-ene (DBU) ortamında reflux sıcaklığında siklotetramerizasyon reaksiyonu ile elde edilmişlerdir.

Ftalosiyaninler uygun metotlarla saflaştırıldıktan sonra IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve MASS spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF S-BRIDGE BETA SUBSTITUTION PHTHALOCYANINE

SUMMARY

Keywords : Phthalocyanines, zinc, cobalt, metal-free, beta.

Phthalocyanines (Pcs) are 18 π -electron aromatic macrocycles comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. The particular two-dimensional electron delocalization over these macrocycles gives rise to a great number of unique physical properties. Thus, Phthalocyanines are chemically and thermally stable compounds that exhibit exceptional optical and electrical behavior. For these reasons, they find wide application in the area of materials science.

In the present work, $M\{2(3), 9(10), 16(17), 23(24)\}$ -tetrakis(4-(methylthio)phenylthio) phthalocyanine ($M=2H, Zn, Co$) were obtained from cyclotetramerization reaction of 4-(4-(methylthio)phenylthio) phthalonitrile with corresponding appropriate $[MX_2]$ ($X=Cl, X=Ac$) in the presence of hexanol and 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undeca-7-ene (DBU) as a strong base at reflux temperature.

All of the phthalocyanines were purified by chromatography. The elemental analysis, IR, UV-vis, 1H -NMR and MASS spectra confirm the proposed structures of the compounds.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Sentetik makro halkalı bir bileşik olan ftalosiyanin ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu elde edilmiştir [1].

Ftalosiyaninler tetrabenzoforpirazin içeren koyu renkli bileşiklerdir. Ticari önemlerinden dolayı 1928 yılından sonra en çok araştırma yapılan sentetik boyar madde sınıfını oluştururlar. Bu bileşikler parlak mavi, yeşil tonlarındadırlar. En önemli özellikleri, kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ışığa ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmalarıdır [2].

Ftalosiyaninlerin potansiyel kullanımları için yapılan son çalışmalar kimyasal sensörlerde hassas elementler, elektrokromik display cihazlar, kanserin fotodinamik terapisi ve diğer tıbbi uygulamalar, optiksel bilgisayarda okuma, yazma disklerindeki ve ilgili bilgi depolama sistemlerindeki uygulamaları, yakıt hücresi uygulamalarında elektrokataliz, enerji üretiminde fotovoltaiik hücre elementleri, lazer boyları, kırmızıya hassas yeni fotokopi uygulamaları, sıvı-kristal renkli display uygulamaları ve molaküler metaller ve iletken polimerleri içermektedir. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyaninler teorik kimyacılar ve spektroskopistler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır [3].

Ftalosiyanin çekirdeğine periferel süstitüentlerin eklenmesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu açıdan, başka metal iyonlarını bağlayabilecek verici grupları taşıyan makrohetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır. Verici grup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler, alkali ve toprak alkali metalleri ile katılma bileşiği oluştururken, makroaza

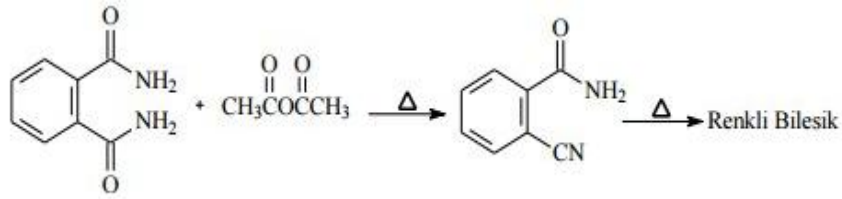
halkaları geçiş metalleri ile kompleks oluşturur. Sübstitüe olmamış ftalosiyanin bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden, ftalosiyanin kimyasındaki araştırmaların önemli bir diğeri hedefi de çözünür ürünler elde etmektir [4].



BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler dört tane pirol türevinin azo-metin bağlarıyla birbirine bağlanmasıyla oluşan 18- π elektron sistemine sahip makrosiklik bileşiklerdir. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyaninler (Pc), yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar (Şekil 2.1.), [2].



Şekil 2.1. Ftalosiyaninlerin ilk sentez yöntemi

Ftalosiyanin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metallsiz ve metalli ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [5].

Sentetik bir makrohalka bileşik olan ftalosiyanin ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından kazara keşfedildi [6].

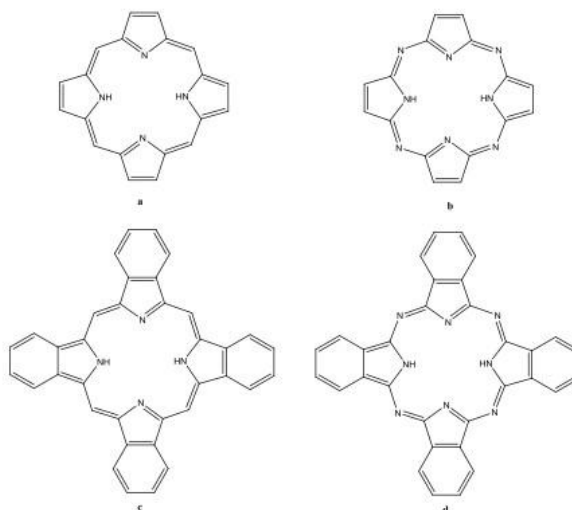
Ftalimid ve asetik anhidritten elde ettikleri o-siyanobenzamidin ısıtılmasından sonra çok az bir miktar mavi madde elde ettiler. Bu maddeyi soğutup alkolde çözdüler. Süzme işleminden sonra elde ettikleri madde şüphesiz ftalosiyanin idi [7]. 1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-

dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir [8]. Aynı zamanda bu kompleksin çok kararlı bir ürün olduğunu gözlemlemişlerdir. Daha sonra Hindsight ilk yan ürünü metalsiz ftalosiyanin, ikinci yan ürünü de bakır(II) ftalosiyanin olarak açıklamıştır [9].

Ftalosiyanin eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında İskoçya boya şirketindeki üretim esnasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş kompleksin belirlenmesidir. Bu kararlı ve çözünür olmayan yan ürünün pigment özelliğinin görülmesi ile bu konu üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış, 1929 yılında bu maddenin özelliklerini içeren patent alınmıştır [10].

1935 yılından sonra 4 pek çok fabrikada endüstriyel üretime başlanmıştır. 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan metal iyonu ftalosiyanin halka düzleminden çıkarak makro halkadaki oyuğa uyum sağlarlar. Bu şekilde sağlanan yapı, ftalosiyanin halkaları arasında moleküller arası kuvvetlere sebep olur ve polar organik çözücülerde yapının çözünürlüğünü artırır [11].

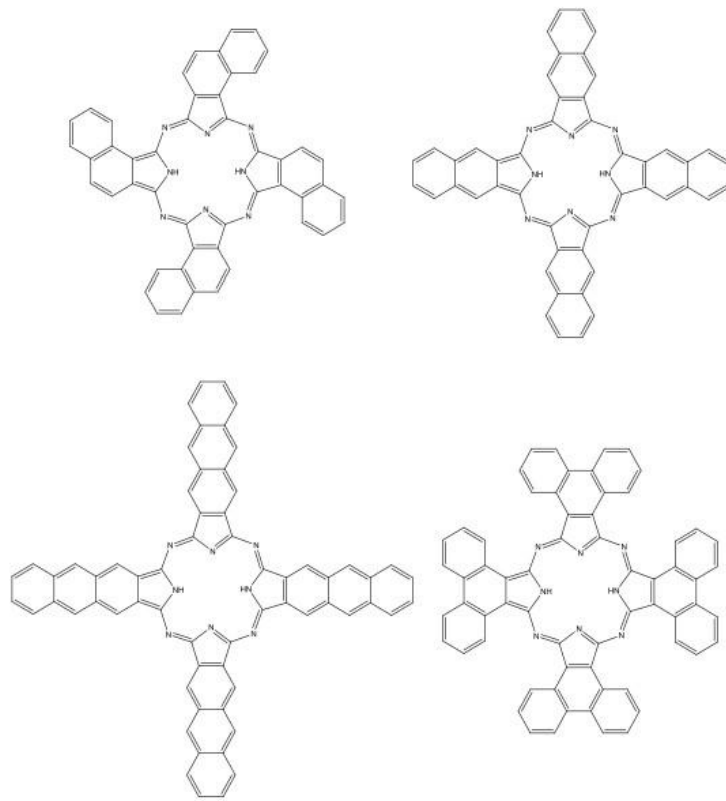
Ftalosiyaninler 18π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadırlar. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B_{12} gibi doğal olarak bulunmazlar. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler [12].



Şekil 2.2. a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin

Metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarda Robertson ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açılarındaki ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olur [1].

Ayrıca porfirinlere göre yapıya katılan azo nitrojenleri moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katar [13]. Ancak artan π -konjugasyonu sebebiyle ftalosiyanin halkaları arasındaki agregasyon artmakta, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalmaktadır. Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı ilave türevleri naftalen Pc, antrasen (2,3 -Ac) ve fenantren (9, 10-Phc)Pc de ftalosiyanin ailesine dahildir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftalosiyanin (1,2 Nc) ve 2,3-naftalosiyanin (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.3.), [14].



Şekil 2.3. Naftaloftalosiyenin, Antrasenftalosiyenin ve Fenantroftalosiyenin

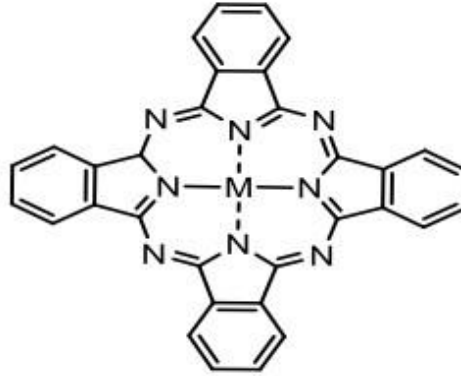
2.2. Ftalosiyeninlerin Türü

2.2.1. Metalli ftalosiyeninler

Bir ftalosiyenin sentezi için gerekli olan reaksiyon şartları, makro halkanın çevresindeki ilave süstitüentlere ve yapıya eklenen metallere bağlıdır. Genel olarak, çözünür süstitüe türevlerin sentezi, süstitüe olmayan ftalosiyeninlerin sentezinden çok daha ılımlı şartlarda gerçekleştirilir. Bunun nedeni, substituentlerin termal duyarlılığıdır. Bununla birlikte, başlangıç maddesinin artan çözünürlüğü ile elde edilen ürünün reaksiyon üzerinde pozitif bir etkisi söz konusudur. Son zamanlardaki araştırmalar, reaksiyon için gerekli sıcaklığın düşürülmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir [15].

Bu tip reaksiyonlar günümüzde pentanol ya da uygun bir alkolün kaynatma sıcaklığında kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Metalli ftalosiyeninlerin

reaksiyonlarında katalitik miktarda baz olarak 1,8-diazabisiklo [5.4.0]-undek-7-en (DBU) kullanılmaktadır. Linstead metodunda kullanılan lityum alkoksidler, uygun bir metal tuzu ilavesiyle diğer metal ftalosiyenin türleri içerisine kolayca taşınabilen bir lityum ftalosiyenin intermediat oluşumuna sebebiyet vermektedir. Ayrıca sülfürik asitle muamele edilerek metalsiz ftalosiyenin (PcH_2) oluşmaktadır [16].



Şekil 2.4. Metalli Ftalosiyenin

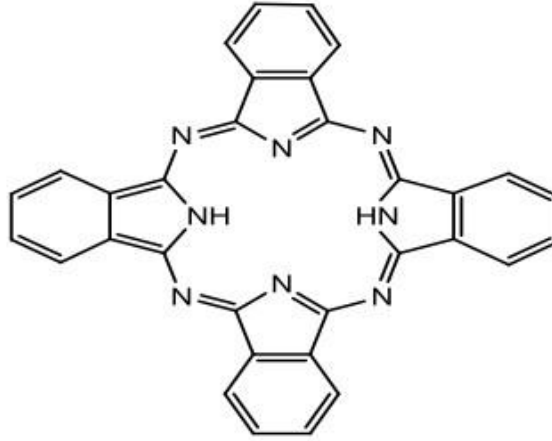
Araştırmalar göstermiştir ki metal ftalosiyenler D_{4h} nokta grubuna dahildir. Metal-N uzaklığı Fe, Co ve Ni Pc de en kısa halini alır. Metal iyonizasyonu Pc halkasını çok az etkilemektedir [17].

Yukarıda açıklanan metodlar merkez atomu farklı (Cu, Zn, Ni, Pt, Lu v.b.) değişik ftalosiyenin türevlerinin sentezinde kullanılabilir. Ancak bu metodlar bütün metaloftalosiyenlere uygulanamaz. Örneğin, silisyum ftalosiyenin, rutenyum ftalosiyenin ve bor subftalosiyenin sentezi daha şiddetli şartlar gerektirir [18].

2.2.2. Metalsiz ftalosiyenler

Metalsiz ftalosiyenin sentezinde, genelde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden metalsiz ftalosiyenin oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır [19]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoizindolin, H_2Pc' yi oluşturur [14]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon icinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ancak ortamda çok az miktarda metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur [20]. 1,8-diazabisiklo [4.3.0]non-5-en (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir bazda

ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [21]. Diğer bir yöntemde, LiPc'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu H_2Pc hazırlanmasıdır (Şekil 2.5.), [22].



Şekil 2.5. Metalsiz Ftalosiyenin

2.2.3. Polimerik ftalosiyeninler

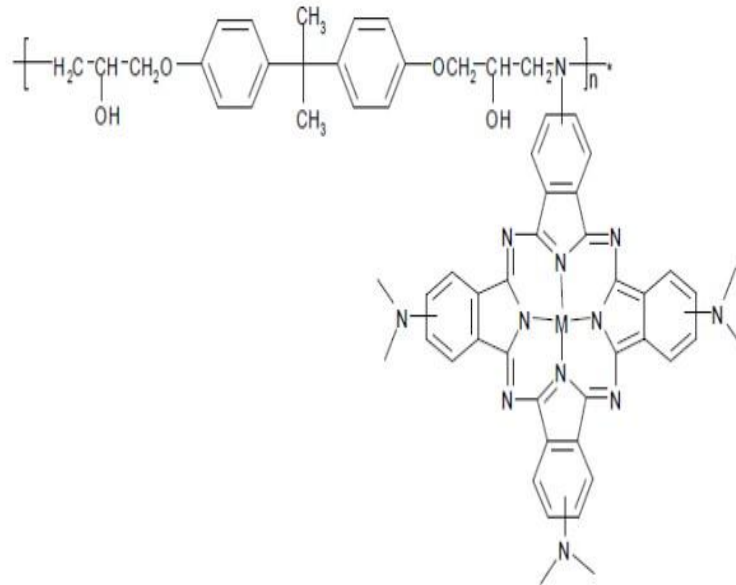
1950'lerde keşfedilen polimerik ftalosiyeninler gizemlerini sürdürmektedirler. Dahası bu tür ftalosiyeninlerin içsel özellikleri hakkında bilgilerimiz oldukça yetersizdir [23].

Farklı metotların kullanılması ile elde edilen polimer ftalosiyeninler, siyah, kahverengi veya mavi renkli bileşiklerdir. Siyah ve kahverengi renk, çoğunlukla safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Yapısal olarak tek tip olan polimerler, düşük molekül ağırlıklı analogları ile hemen hemen aynı renge sahiptirler. Co, Cu, Ni ve Al metali içeren polimerler H_2SO_4 ile muamale edilmeye kısa bir süre dayanırken Mg, Cd, Pb, Sn ve Fe içeren polimer ftalosiyeninler metalsiz polimer analoglarına dönüşmektedirler. Polimerler $500^{\circ}C$ 'ye kadar iyi termal kararlılık gösterirler.

Yaygın organik çözücülerde pek çözünmeyen polimerik ftalosiyeninler, bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu nedenle reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden

Sokset cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poli-izoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanın yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyanınlar, reaktantların stokiyometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilirler. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanın biriminin dianyonik formunu oluşturmaktadır [24].

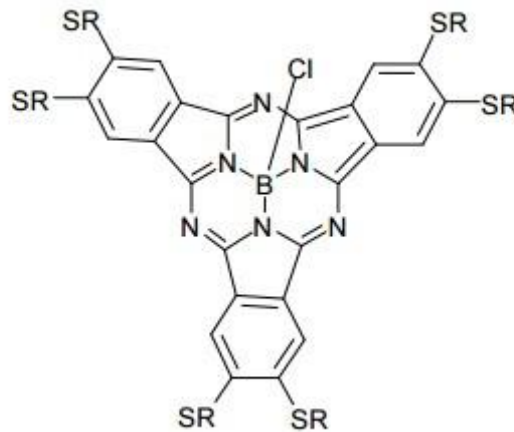
Polimerik ftalosiyanınların elektriksel özellikleri konjuge yapıları, havaya, ışığa, sıcaklığa ve neme karşı dayanıklılıkları sebebiyle ilginçtir. Bu nedenle polimerik ftalosiyanınlar çevreye dayanıklı elektriksel iletken malzemeler için uygun adaylardır [25].



Şekil 2.6. Polimer ftalosiyanın

2.2.4. Subftalosiyanınlar

1972 yılında Meller ve Osska tarafından ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilen subftalosiyanınlar düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosiklik yapılardır. Şekil 2.7’de görülen yapıda aksiyel konumdaki ligand kasenin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır [26].



Şekil 2.7. Subftalosiyaninler

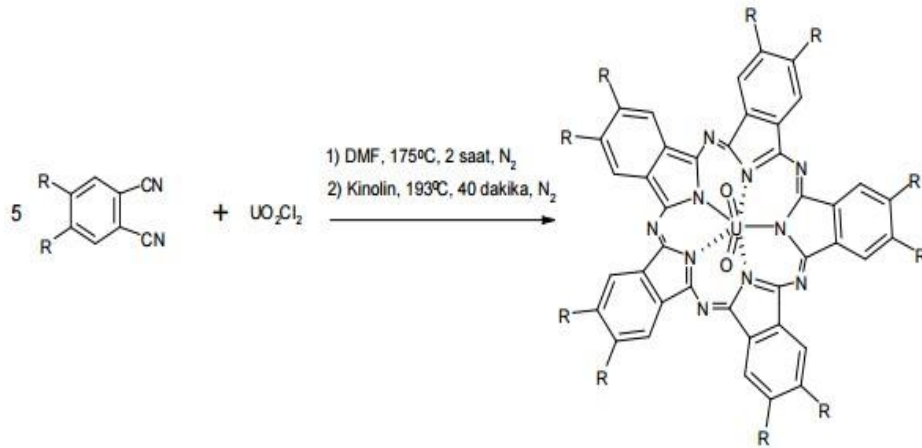
Subftalosiyaninler $14-\pi$ elektronlu eşsiz C_{3v} koni şekline sahip aromatik homolog ftalosiyaninlerdir [27]. Bu bileşiklerin doğrusal olmayan optik ve fotonik cihazlarda kullanılan ilginç fotofiziksel özellikleri vardır [28]. Subftalosiyaninler delokalize olmuş $14-\pi$ elektronu ihtiva ettikleri için UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret bandı ile Q bandına benzer absorbsiyon pikleridir [26].

Ftalosiyaninler düzlemsel veya düzleme yakın yapılara sahiptirler. Subftalosiyaninlerin ise sahip oldukları eşsiz koni şekilli yapıları nedeniyle (diğerlerine göre) yüksek çözünürlük özellikleri vardır. Bu eşsiz özellikleri agregasyon yeteneklerini azaltır [29].

2.2.5. Süperftalosiyaninler

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizindol) kompleksi yani süperftalosiyanin (SPc) elde edilir. Süperftalosiyaninler 22π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir [30].

Süperftalosiyenin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm' de yoğun bir band, 810 nm' de bir omuz ve 420 nm' de tekrar yoğun bir band gözlenir. ¹H-NMR spektrumları süperftalosiyenin diğer ftalosiyenin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştıklarını gösterir [31].

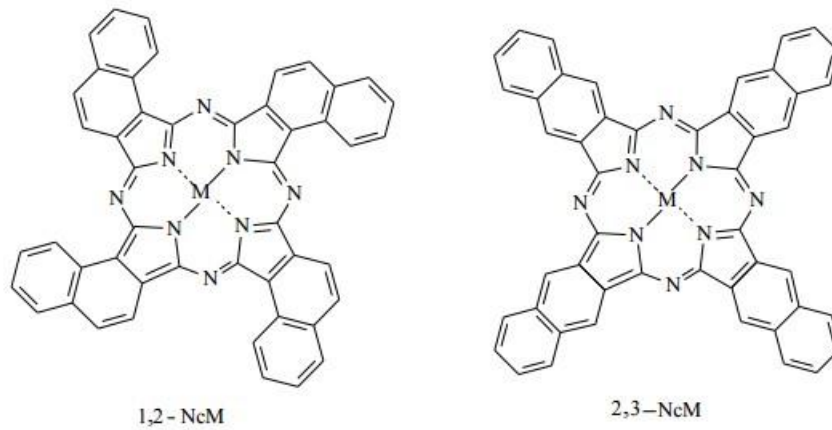


Şekil 2.8. Süperftalosiyenin sentez reaksiyonu

Süperftalosiyenin, metalli ftalosiyenin kolayca demetalasyon reaksiyonu verdiği şartlarda asitlerle reaksiyona sokulması beklenmedik şekilde ftalosiyenin çekirdeğinin süperftalosiyeninden dört tane iminoizoinol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyenin türlerine dönüşmesine neden olur [32].

2.2.6. Naftaftalosiyenler

Naftaftalosiyenler uzun dalga boylarında geniş UV-Vis absorpsiyonu göstermesi beklenen genişletilmiş π -elektron delokalizasyonu ftalosiyenin türevleridir. Naftaftalosiyenler herbir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyenler (NPc) ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi NPc'lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, foto iletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [33].

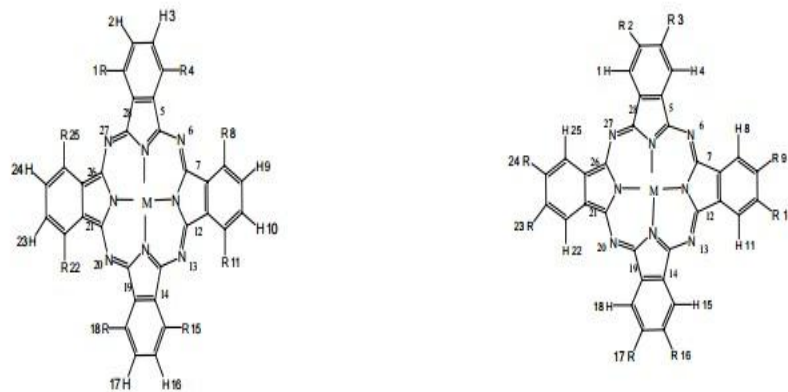


Şekil 2.9. Naftaftalosiyanin örnekleri

Naftaftalosiyaninler genellikle koyu yeşil renkte kristal bileşiklerdir ve şimdiye kadar 1,2 ve 2,3 süstitüe naftaftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılabilmektedir (Şekil 2.9.), [34].

2.2.7. Çözünür ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin genel organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makrosiklinin çevresine uzun zincirli ya da hacimli süstitüentlerin bağlanmasıyla veya metalin ilave aksiyal ligandlar ile bağlanmasıyla artırılabilir [30]. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- veya 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25- pozisyonlarına süstitüentlerin yerleşmesi nedeniyle tetra- ve oktasüstitüe ftalosiyaninler sırasıyla 2, 3- ve 1, 4- süstitüe yapılar olarak adlandırılmaktadır.



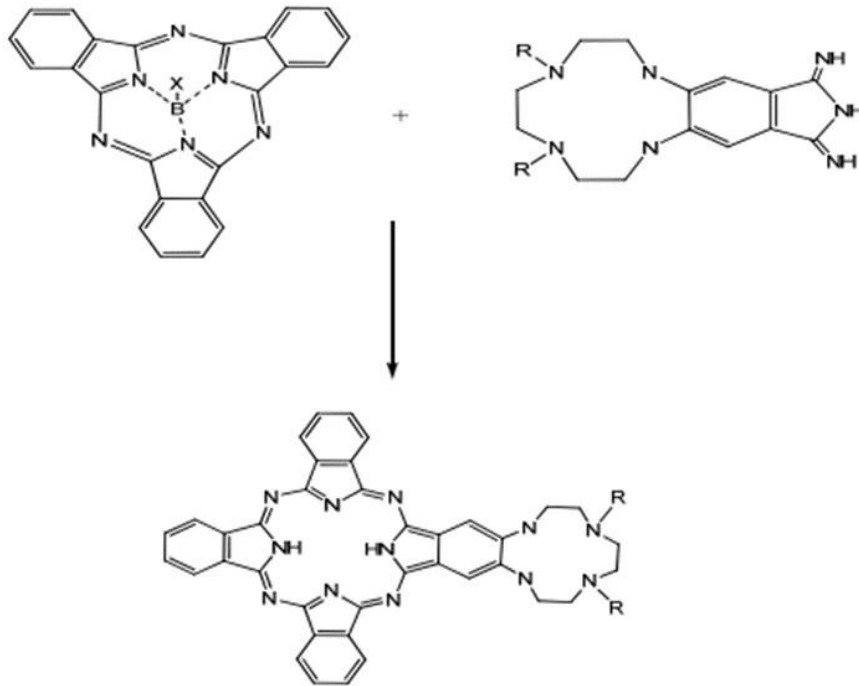
Şekil 2.10. 1,4-süstitüe Ftalosiyanin; 2,3- süstitüe Ftalosiyanin

Etraflı bir şekilde incelendiğinde periferel süstitüe çözünür ftalosiyaninler, tetra- ve oktasüstitüe olanlarıdır. Genelde, tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, oktasüstitüe ftalosiyaninlere göre daha fazladır. Bunun nedeni, tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin bir karışımı olarak sentezlenmesidir [35].

Ayrıca, daha az simetrik izomerler daha yüksek bir dipol bir momente sahiptir ve buda makrohalkanın periferel kısmına bağlı süstitüentlerin simetrik olmayan düzeninden kaynaklanmaktadır [35].

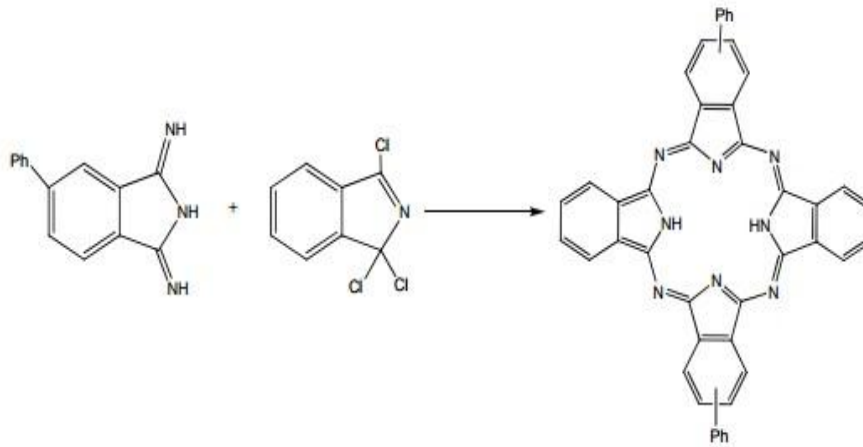
2.2.8. Asimetrik ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için farklı yöntem vardır. İlk yöntem iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımlarından elde edilir ve bu izomerleri birbirinden ayırmak zordur [36].



(a)

İkinci yöntem ise, iki farklı süstitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoizindolinin farklı oranlarda (1:3) karıştırılarak elde edilir. Reaksiyon sonucunda en az altı adet farklı ftalosiyanin oluşmaktadır ve bunları ayırmak oldukça zordur [37].



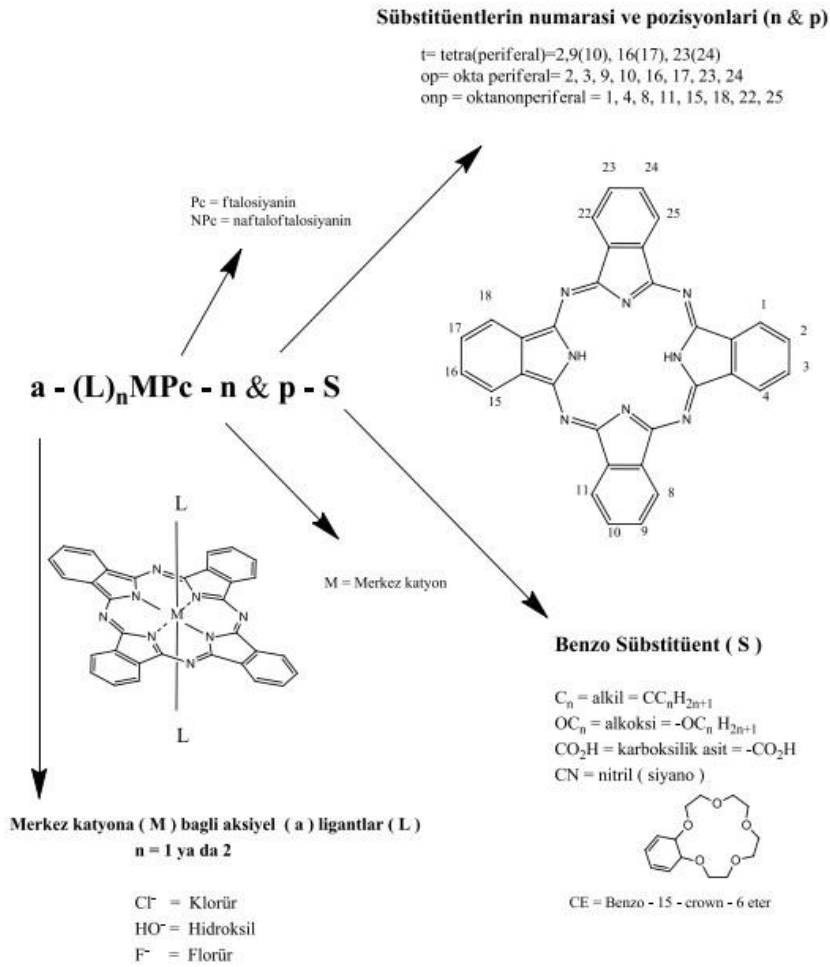
(b)

Şekil 2.11. (a), (b) Asimetrik ftalosiyenin örneği

2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Şekil 2.12’de ftalosiyanın halka sisteminin kabul edilen numaralandırma sistemi görülmektedir. Makro halka üzerinde süstitüsyon için benzen ünitelerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferel (p) ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdir.

Makrosiklik halkasına bağlanmış olan substitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Periferel ve periferel olmayan substitüentlerin her ikisinde taşıyan okta(o)- substitüe ftalosiyaninlerden oluşan bazı maddeler vardır. Bunlar sırasıyla O_p ve O_{np} kısaltmaları ile gösterirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyaninato Nikel (II), $NiPc-o_{np}-C_6$ olarak kısaltılırlar ve C_6 herbiri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil substitüentlerini gösterir (örneğin; heksil, $-C_6H_{13}$) [38].



Şekil 2.12. Ftalosiyaninlerin adlandırılması

2.4. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

2.4.1. Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyanin molekülü gergin bir yapıdadır ve dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşmuştur. Metalli ftalosiyaninleri elde ederken otamdaki metal iyonunun yönlendirici etkisi ürün veriminin artmasını sağladığından, metalli ftalosiyaninlerin ürün verimi metalsizlere oranla daha fazladır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinin değişiminde merkez atomunun önemli bir rolü vardır. Metalli ftalosiyaninlerin kararlılığı metal iyon çapının, ftalosiyanin ortasındaki oyuk çapına uygun olması ile gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı olan 1.35 Å⁰ 'dan büyük veya küçük olduğunda

metal atomları ftalosiyaninlerden daha kolay ayrılabilir [19]. Metal içeren ftalosiyaninler iki başlık altında incelenebilir; Elektrokovalent ve kovalent. Elektrokovalent ftalosiyaninler alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ile muamele edildiğinde metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir [39].

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri, elektrokovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Nitrik asit dışındaki anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Çünkü, metal ile ftalosiyanin arasındaki bağ oldukça güçlüdür ve molekül aromatik karakter taşımaktadır [19].

Metalli ftalosiyaninler katalizör olarak da kullanılabilirler. Alkanlar, olefinler ve aromatikler, alkoller, aldehitler, fenoller, aminler ve polimerler, demir, bakır veya kobalt ftalosiyanin ortamında moleküler oksijen ile yükseltgenirler [36]. Ftalosiyaninler kolaylıkla sülfonabilir ancak nitrik asitle bozunma gerçekleştiğinden nitrolanmazlar. Çünkü ftalosiyaninler kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenip ftalimide dönüşürler [19].

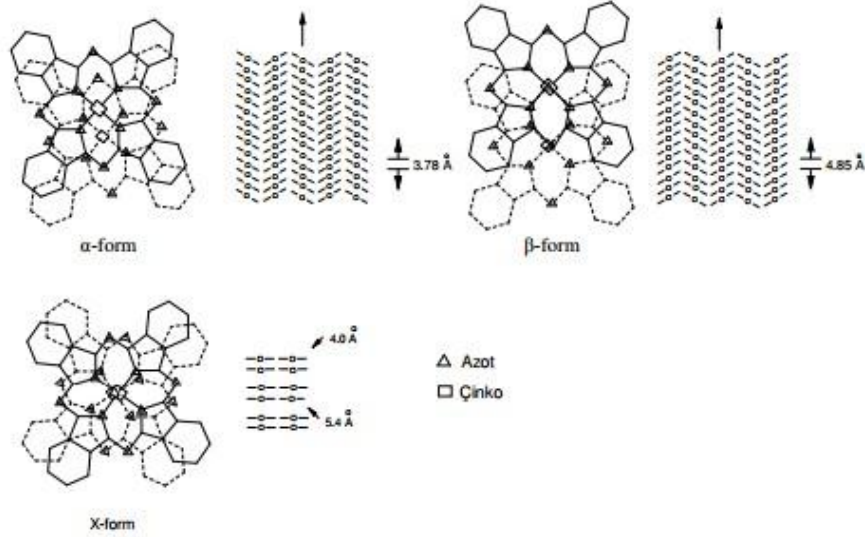
2.4.2. Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri

Substitüe olmamış ftalosiyaninlerin α - ve β - formu olmak üzere 2 tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β - formu, α - formuna göre daha kararlıdır. Bu yapılar X- ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. Bu iki tip kristal formun yanında bir de X-formu vardır [40].

α –Yapısı, polar çözücüler kullanılarak elde edilir. Örneğin; derişik sülfat asidi içerisinde çözünmüş ftalosiyanin hızlı bir şekilde seyreltildiğinde α -formunun çökmesi. α - formu yüksek sıcaklığa kadar ısıtıldığında ya da polar çözücülerle muamele edildiğinde β - formu oluşur [2]. X-kristal yapısı da α -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir.

Düzlemsellikten sapma $0,3 \text{ \AA}^{\circ}$ 'dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3,4

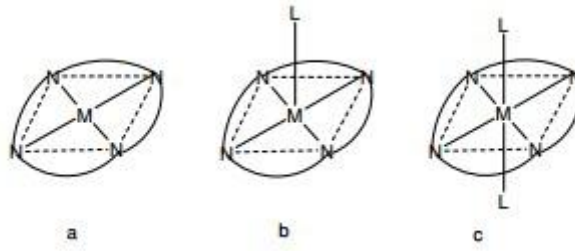
A^0 'dur. Metalli ftalosiyenin molekülün simetrisi D_{4h} , metallsiz ftalosiyenin molekülünün simetrisi de D_{2h} simetrisine uymaktadır [41].



Şekil 2.13. Metalli ftalosiyenlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Ftalosiyenlerde renk çoğunlukla kimyasal ve kristal yapısına göre değişiklik gösterir. Örneğin; bakır ftalosiyeninin rengi yüzeydeki süstitüe klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşile kayar. Ftalosiyen bileşiklerinin birçoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve $500^{\circ}C$ 'nin üzerinde süblimleşebilirler hatta birçoğu $900^{\circ}C$ 'de bile kararlıdır [42].

Ftalosiyenlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metallerle doldurulur. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür [36].



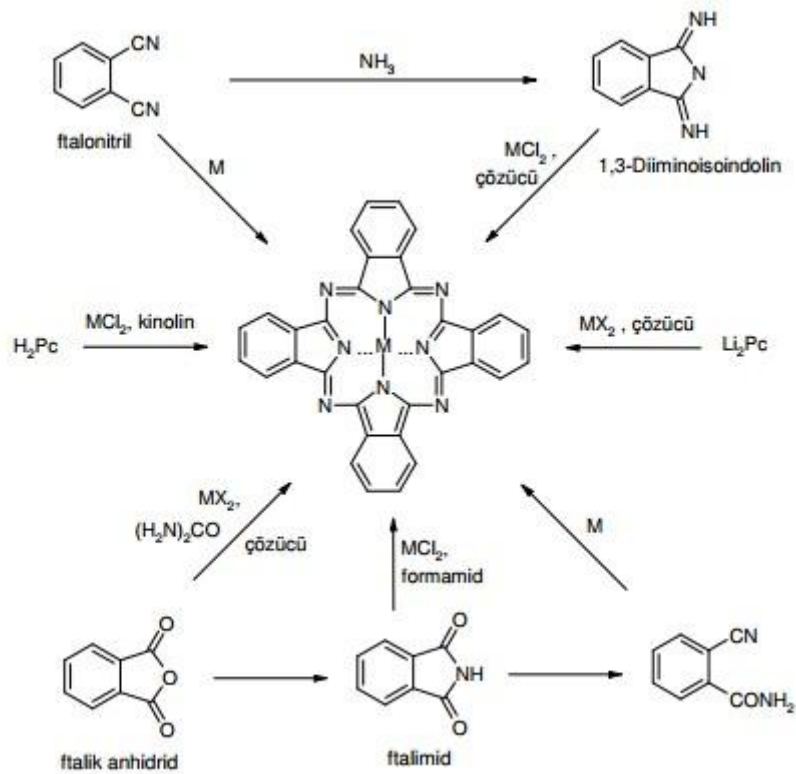
Şekil 2.14. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi a) Kare düzlemsel dört koordinasyonlu, b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu, c) Tetragonal, altı koordinasyonlu

Ftalosiyaninlerin çalışmalarda kullanılabilmesi için çözünürlüğün çok iyi olması gerekir. Ftalosiyaninler hem büyük hem de düzlemsel bir yapıya sahip olduğundan moleküller küme haline gelebilirler. O yüzden su ya da organik çözücülerde az çözünürlük gösterirler [36].

2.5. Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.5.1. Metalli ftalosiyaninlerin sentezi

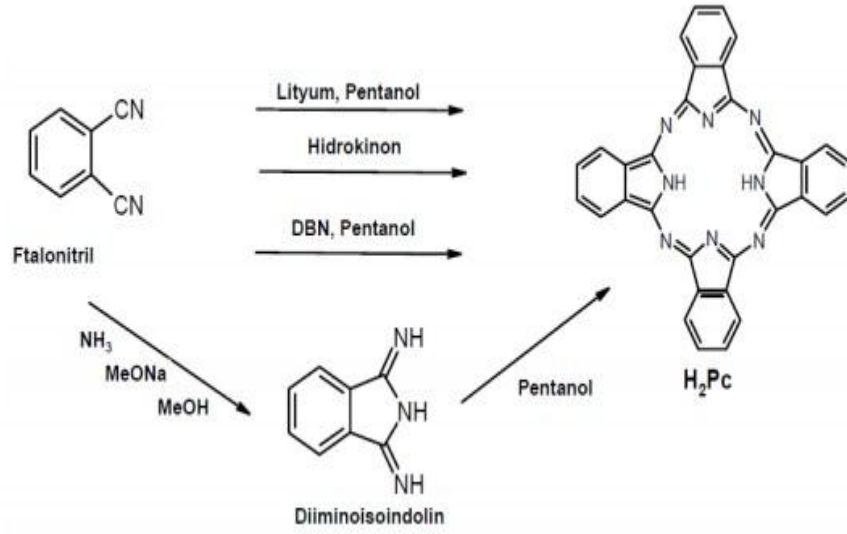
Metalli ftalosiyaninler; ftalonitril ya da diiminoizindolin ile yönlendirici etki gösteren metal iyonunun siklotetramerizasyon reaksiyonundan, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit ya da ftalimid kullanarak, H_2Pc ya da $LiPc$ ve metal tuzu arasındaki reaksiyonla metal ilavesi veya uygun şartlarda metalin başka bir metalle yer değiştirilmesiyle, metallsiz ftalosiyaninlerin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [43].



Şekil 2.15. Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez yöntemleri

2.5.2. Metalsiz ftalosiyeninlerin sentezi

Metalsiz ftalosiyeninler, ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU), 1,8-diazabisiklo[4.3.0] non- 5-ene (DBN) gibi kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyonlardan sentezlenebilir [21]. Diğer bir yöntem ise; elektrovalent metalli ftalosiyeninlerin komplekslerinden metalin çıkarılması, metalsiz ftalosiyeninlerin eldesinde en uygun yöntemdir [37].

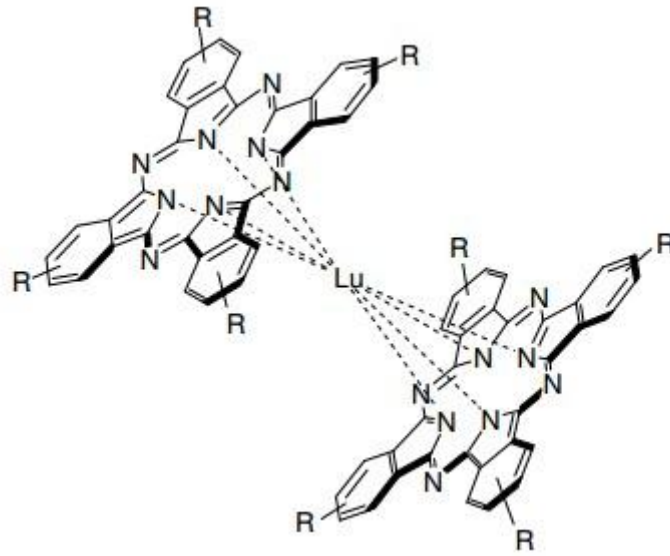


Şekil 2.16. Metallsız ftalosiyeninlerin sentez şeması

2.5.3. Sandviç ftalosiyeninlerin sentezi

Lantanid (nadir toprak elementleri) metal iyonları (örneğin Lu^{3+}) iki ftalosiyenin halkası içeren kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler sandviç ftalosiyeninler olarak adlandırılır. Sandviç ftalosiyeninler ftalonitril ile lantanit asetat tuzunun erime reaksiyonu ile hazırlanırlar [44].

Saflaştırılmamış ürün karışımı, metal tuzları, MPc, H₂Pc ve bazı tri- ftalosiyenin kompleksler (M_2Pc_3) içerir. Süblimasyon yolu ile saflaştırılma, kısmi açıdan etkilidir. Fakat ürün H₂Pc içerebilir. Pc-sandviç kompleksler yaygın kullanılan organik çözücülerde çözünürler. Bu yüzden, kromatografik saflaştırma (süblimasyon işleminden sonra) ile istenilen sandviç kompleks, tri- ftalosiyenin kompleks ve metallsız ftalosiyenin safsızlıklarından kurtarılarak izole edilir [45].

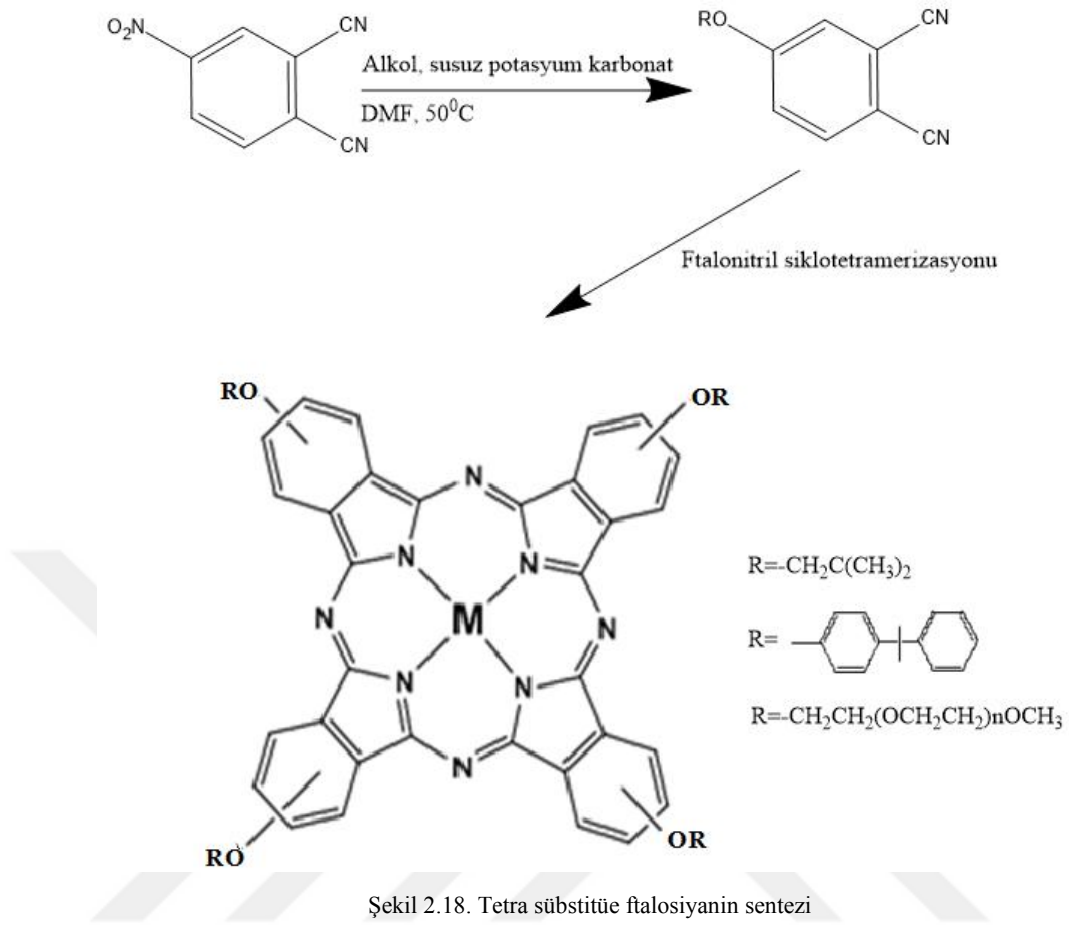


Şekil 2.17. Sandviç ftalosiyanın bileşiği

2.5.4. Tetra ftalosiyanınların sentezi

Tetra süstitüe ftalosiyanınin en çok çalışılan formu Tetra-tersiyer-bütil ftalosiyanın'dır. Çünkü dört hacimli süstitüent içerdüğinden birçok organik çözücude yüksek çözünürlüğe sahiptir [46].

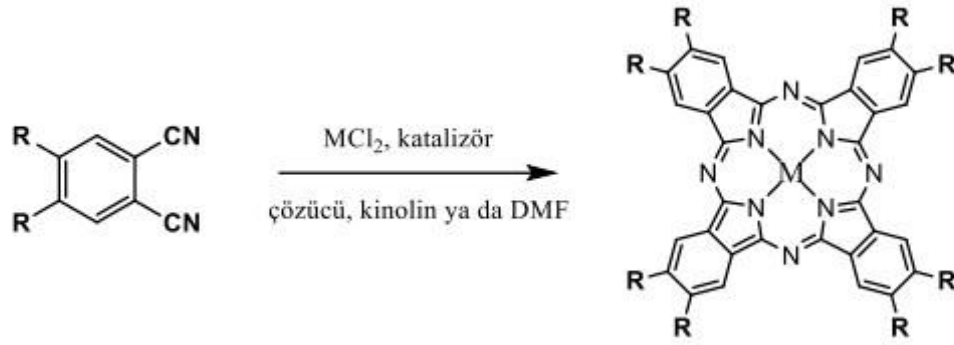
Tetra süstitüe ftalosiyanınların hazırlanmasındaki en verimli yöntem, 4-nitroftalonitrilin bir alkolle (aromatik süstitüsyon reaksiyonu) nitro yer değıştirme reaksiyonu ile eter bağı süstitüe ftalonitrilin hazırlanmasıdır (Şekil 2.18.). Bir çok tetra-süstitüe ftalosiyanınler bu yolla hazırlanır [47].



Çoğunlukla tetra süstitüe ftalosiyaninler D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , C_s simetrilerinin karışımı olarak sentezlenir. Bu izomerlerin ayrılmasında kromatografiden faydalanılır ancak düşük verimli maddeler açığa çıkar [48]. Kristallerin düzenliliği ortamdaki izomerlerin varlığında olumlu yönde etkilenir bu da çözünürlüğü artırır. Eğer düzenli hacimli malzeme veya ince film isteniyorsa dezavantajı vardır [49].

2.5.5. Okta süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Okta süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi 5,6-bis(etoksimetil)-1,3-diiminoizindolinden başlanarak gerçekleştirilmiştir. Buradan ele geçen bileşikler; 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(etoksimetil)ftalosiyanin ve 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(fenoksimetil)ftalosiyanin olarak adlandırılmıştır [50].



Şekil 2.19. Oktasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.

2.6. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyaninler yüksek sıcaklık ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklıdır. Süstitüe olmayan ftalosiyaninler ve bunların türevlerinde saflaştırma işlemi süblimasyon yöntemi ya da derişik sülfürik asitle çözüp süzüldükten sonra buzlu suda çöktürülerek yapılabilmektedir [51]. Süstitüe ftalosiyaninlerde, süstitüe gruplar arasındaki dipol etkileşimler ve molekül ağırlığındaki artış nedeniyle saflaştırma için süblimasyon yöntemi pek uygulanmaz [52].

Ftalosiyaninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

- Derişik H_2SO_4 'de çözdükten ve süzdükten sonra, soğuk suda veya buzlu suda çöktürme,
- Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için, çözünen süstitüye ftalosiyaninler'in ekstraksiyonu ve daha sonra çözücünün buharlaştırılması ya da yeniden kristallendirme,
- Çözünmeyen ftalosiyaninlerin çeşitli çözücülerle yıkanarak içinde bulunan çözünebilir safsızlıkların giderilmesi
- Alümina üzerinden kolon kromatografisi
- Jel geçirgen kromatografisi
- Süblimasyon metodu
- Amino süstitüe ftalosiyaninler için derişik H_2SO_4 'de çözme ve sonra sulu bazda çöktürme,

- h) Normal, flaş ya da vakum metotlarını kullanarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uçurulması ya da yeniden kristallendirme
- j) Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyaninleri elde etmek üzere çözünmeyen süstitüe ftalosiyaninleri çeşitli çözücülerle yıkama [53].

2.7. Ftalosiyaninlerin Molekül Ağırlığı

Robertson, Linstead ve Dent, maksimum molekül ağırlığının tayininde, ftalosiyanin kristalinin hücre boyutlarını kullanmışlardır:

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

Bileşikteki metal yüzdesinin elementel analizle belirlenmesiyle elde edilen bilgi, kristale ait değerle kombine edilerek gerçek molekül ağırlığı kesin bir şekilde saptanabilir. Sonuçların, bu yapıların belirlenmesinde ne kadar önemli olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü çözünürlüğün az olması, molekül tayininde kullanılan diğer yöntemlerin kullanılabilirliğini zorlaştırmakta, ya da imkansız kılmaktadır. Elementel analizle belirlenen, bileşikteki metal yüzdesi, olabilecek minimum molekül ağırlığını verir. Her iki yöntemle belirlenen molekül ağırlıkları uyum içinde olduğundan, Tablo 2.1’de verilen rakamlar gerçek molekül ağırlıklarını göstermektedir.

Tablo 2.1. Ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları.

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

Daha önceki bir çalışmada Linstead ve Lowe, magnezyum ftalosiyanin molekül ağırlığının tayininde, hassas platin rezistanslı termometre ile ebülyoskopik yöntemi kullanmışlardır. Aside dayanıklı ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları, çözücü olarak

sülfürik asidin kullanıldığı kriyoskopik yöntemle tayin edilmiştir. Günümüzde sentezlenen çok farklı ftalosiyanınların molekül ağırlıklarının belirlenmesinde en etkili yöntem kütle spektroskopisidir [54].

2.8. Ftalosiyanınların Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri

Elektronlarca zengin keskin renklere sahip ftalosiyanınlar UV/Vis bölgede karakteristik pik verirler. Bunlar $n \rightarrow \pi^*$ ya da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri (Q-bandı) ftalosiyanınların metalli ya da metalsiz olduklarını gösterir. Metalsiz ftalosiyanınlar moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift bandlı olurken, metalli ftalosiyanınlar ise tek ve daha şiddetli bir band verirler [55].

Bunun için metalli ve metalsiz ftalosiyanınlar 670-720 nm'deki karakteristik spektrumlarıyla bilinirler. 300 nm civarında karakteristik B-bandları ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden dolayı görülür. Bu geçişler çözücü cinsi, çözücü konsantrasyonu, süstitüentler, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir. Birçok periferel süstitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Ancak süstitüentler benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olması etkileyebilir. Naftalosiyanınların (NPc) Q-bandları 90 nm, antrosiyanınlar de 170 nm kadar kırmızıya kaydırır [56].

Periferel olmayan süstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bantlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur [57].

Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların FT-IR spektrumları arasındaki fark çok iyi bilinmemekle beraber en önemli fark da ftalosiyanının iç kısmındaki $-NH$ titreşimlerinden kaynaklanır. Ftalosiyanınların 1H -NMR spektrumlarında makrosiklik π sistemden dolayı geniş diamanyetik halka akımı gösterdiği bilinir. Ftalosiyanınlarda aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. Ftalosiyanınlarda aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. Eklenen aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif

pozisyonuna bağlıdır [56].

2.9. Ftalosiyenin Manyetik Özellikleri

Son yıllarda moleküler malzeme üzerine kurulmuş ferromanyetlerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır [58]. Bazı metalli ftalosiyeninlerin katı halde ferromanyetik moleküller arası etkileşimler gösterdikleri bulunmuştur. MnPc ve tetrasiyanoeten ferromanyetik yük-transfer kompleksi oluştururlar. β -CuPc kristal istiflerinde tek-boyutlu manyetik etkileşimler incelenmiştir [59].

Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyenin sandviç komplekslerinde tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyeninler manyetik özellik gösterirler. Kısmen polarize edilmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerinkinden daha yüksektir [33].

MnPc, FePc ve CoPc malzemeler diğer organik bazlı sistemlerle karşılaştırıldığında yüksek kritik sıcaklıklar gösterir ancak yapıları tam olarak anlaşılamamıştır. Elde edilen moleküler manyetlerin ve devam eden araştırmaların amacı çözünürlük, optiksel geçirgenlik gibi sıradan metalik sistemlerin sahip olduğu özelliklerden farklı malzemeler ile kombine olmuş manyetizm oluşturmaktır [60].

2.10. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

İki ya da daha fazla ftalosiyenin moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesine agregasyon denir. Agregasyonun meydana gelmesi absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması, bandın yarılması ve genişlemesi şeklinde olur. Altı koordinasyonlu metalli ftalosiyenin aksiyel ligantlardan ötürü agregasyon olmazken, dört koordinasyonlu komplekslerde de agregasyon daha fazla meydana gelir. Agregasyon fotodinamik terapi uygulamalarında sorun çıkartabilir.

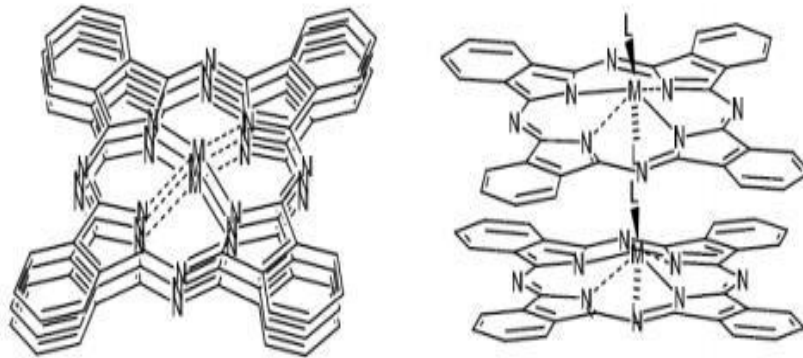
Ftalosiyenin halkalarının kümelenme eğilimi özellikle yapının çözünme kabiliyetini

olumsuz yönde etkiler ve fotodinamik terapi uygulamaları için bir dezavantaj oluşturmaktadır. Ftalosiyanin molekülleri fotouyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyaninler inaktiftir. Agregasyon önlenmesi;

a) α konumunda periferik olmayan grup süstitüsüyonu ftalosiyanin halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.

b) Ftalosiyanin halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması agregasyonu azaltır ve periferik olarak süstitüe olmamış Pc bileşiklerine çözünürlük olanağı sağlar.

c) Bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun süstitüentler, kapatıcı gruplar ve dendrimer süstitüentler gibi yaklaşımlar, β -konumundaki periferik grup, süstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için geliştirilebilir [61].



Şekil 2.20. Kare düzlem ve Oktahedral ftalosiyaninlerde agregasyon eğilimi

2.11. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

2.11.1. Katalizör

Ftalosiyaninler çok sayıda önemli reaksiyonu katalizlemektedir. Çoğu reaksiyon,

reaksiyon maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Öte yandan metalli ftalosiyaninlerin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımı açısından önemlidir. Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Seçili metallerle ftalosiyanin yapıldığında oksijenin reaktifliği artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır.

Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir. Kobalt ftalosiyaninli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monokside daha sonra da karbonmonoksidin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, Kalay ftalosiyanin ile kükürdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [5].

2.11.2. Fotodinamik terapi

Foto dinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde süstitüe olmuş ftalosiyanin kompleksleri foto algılayıcı olarak kullanılır. Foto algılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur.

Porfirin ve ftalosiyaninlerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen foto algılayıcı maddenin vücutta yayılmasını önlemek için isotiyosiyanat grupları bulunduran yeni foto algılayıcı maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücrelerine

uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece foto algılayıcı antikorla adreslenmektedir. Foto algılayıcı bağlanmış antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda yayılmadan tümör hücrelerinde toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış olsa bile diğer hücrelerde bir hasar olmaz [62].

2.11.3. Boyama

Mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler tekstil dışında, mürekkeplerde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir [36].

2.11.4. Sensör yapımı

Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederek [63].

2.11.5. Optik veri toplama

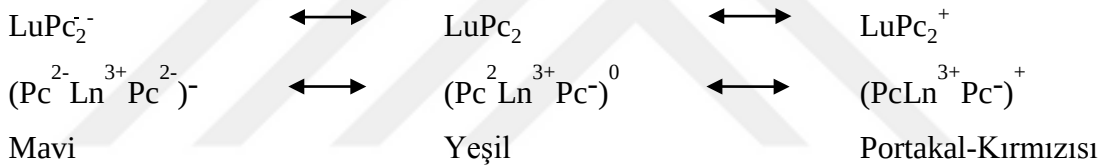
Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, Worm (birkez yazılıp çok kez okunan disk) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında ilgi çekici malzemeler olmuşlardır [64].

2.11.6. Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanin türevlerinin redoks özellikleri

oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanimler nadir toprak metallerinin (Lantanitler) bisftalosiyanim bileşikleridir.

Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-} \text{Ln}^{3+} \text{Pc}^{2-}]^-$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanim halkasındaki p-elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri aşağıdaki gibi gösterilebilir [64]:



2.11.7. Nükleer kimya uygulamaları

Ftalosiyanim malzemeleri iyonlaşma radyasyonuna karşı çok iyi kararlılık gösterdiğinden nükleer kimyada fazla sayıda kullanım alanına sahiptirler. Metalli ftalosiyanimlerin nötronlarla yayılması zenginleşmiş radyonükleotidlerini üretirler (örneğin ^{64}Cu , ^{60}Co ve ^{90}Mo). Elde edilen nükleotidler artık ftalosiyanim oluşturmaz ve filtrasyonla reksiyona girmemiş metalli ftalosiyanim ayrılır. Zenginleştirilmiş nükleotidler sulu ortamdadır. Bu 'Szilard Prosesi' olarak bilinmektedir [65].

Bu tekniği kullanarak çok sayıda farklı nükleotidler üretmek mümkündür. Ancak bu tekniğin daha başarılı olması için metalli ftalosiyanimin sülfürik asit içinde metal iyonunu kaybetmemesi gerekir. Çeşitli asidik ortamlar, ZnPc gibi asit etiketli metalli ftalosiyanimlerden radyoizotopların hazırlanması için incelenmişlerdir [18].

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kloroform (CHCl_3), tetrahidrofuran (THF), 4-nitroftalonitril, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , 4-(metiltiyo)benzentiyo, metanol, hegzan, potastum karbonat, silika jel, DMF (Dimetil formamid), DBU (1,8-diazabisiklo [5,4,0] undeka-7-ene), sodyum sülfat, propanol, DMSO.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared spektroskopi : ANTI UNICOM-Mattson 1000

Ultraviyole-visible spektroskopisi: UNICOM UV-2

MASS : Voyager- DETA PRO Maldi-Tof Spektrometer

^1H -NMR : Bruker 300

^{13}C -NMR : Bruker 300

3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.2.1. 4-(4-(metiltiyo)feniltiyo)ftalosiyenin (1)

4-(metiltiyo)benzentiyo (0.901 g, 5.78 mmol) ve 2.5 g potasyum karbonat 15 ml kuru DMF içinde çözüldü. Azot gazı altında yarım saat karıştırıldı. Sonra bu çözeltiye 1.00 g (5.78 mmol) 4-nitroftalonitril ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 3 gün boyunca N_2 atmosferi altında bu sıcaklıkta tutulduktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 200 ml buz-su karışımına döküldü ve elde edilen çözelti süzülükten

sonra istenmeyen safsızlıkları gidermek için su ile yıkandı. Ürün susuz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Ürün kolonda saflaştırıldı.

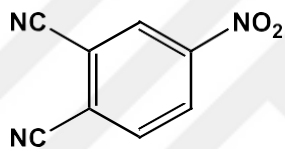
Verim=%86 (1.40g)

E.N=110 °C

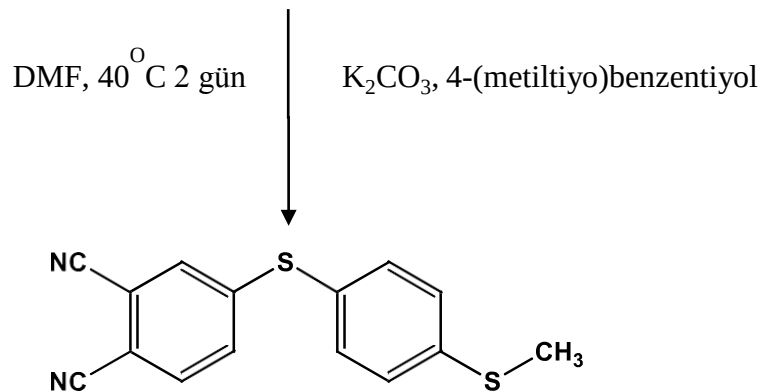
MA(C₁₅H₁₀N₂S₂)=282 g/mol

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

Elementel				
Analiz (%)	C	H	N	S
Teorik	63.8	3.57	9.92	22.71
Deneyisel	63.51	3.46	9.25	22.17



4-Nitroftalonitril



4-(4-(metiltiyo)feniltiyo)ftalosiyenin (1)

Şekil 3.1. (1) maddesinin sentezi

3.2.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo)metalsiz ftalosiyanin (2)

0.150 g (0.531 mmol) 4-(4-(metiltiyo)feniltiyo) ftalonitril ve 0.05 cm³ 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) azot atmosferi altında kuru hekzanol'den 2 ml alınıp şilifli bir cam tüp içerisinde 140 °C'de 8 saat reaksiyona sokuldu. Karışımın rengi bu süre zarfında yeşil-mavi bir renk aldı. Bu yeşil-mavi ürün karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra organik ve inorganik kirliliklerden kurtarmak için önce hekzan sonra MeOH, *i*-PrOH ve CH₃CN ile berraklaşana kadar yıkandı. Yeşil ürün 10:1 oranında CHCl₃-THF çözücüsü ile silika jel üzerinden saflaştırıldı. Elde edilen ürün CHCl₃, THF, DMF, DMSO, piridin içinde çözünmektedir.

Verim=%18 (0.027 g)

E.N>200 °C

MA(C₆₀H₄₂N₈S₈)=1131 g/mol

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

Elementel				
Analiz (%)	C	H	N	S
Teorik	63.69	3.74	9.90	22.67
Deneyisel	63.75	3.40	9.36	22.12

3.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo)çinko ftalosiyanin (3)

0.25 g (0.886 mmol) (1)'den ve sonra 0.04 g (0.22 mmol) susuz Zn(CH₃COO)₂ tuzu azot atmosferi altında kuru hekzanol (2 ml) ve 0.05 cm³ 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec- 7-ene (DBU) ortamında şilifli cam tüp içerisinde 140°C'de 8 saat reaksiyona sokuldu. Karışımın rengi bu süre zarfında yeşil-mavi bir renk aldı. Bu yeşil-mavi ürün karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra organik ve inorganik kirliliklerden kurtarmak için önce hekzan sonra MeOH, *i*-PrOH ve CH₃CN ile berraklaşana kadar yıkandı. Yeşil ürün 10:1 oranında CHCl₃-THF

çözücüsü ile silika jel üzerinden saflaştırıldı. Elde edilen ürün CHCl_3 , THF, DMF, DMSO, piridin içinde çözünmektedir.

Verim=%24 (0.063 g)

E.N>200 °C

MA($\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{S}_8\text{Zn}$)=1194 g/mol

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

Elementel				
Analiz (%)	C	H	N	S
Teorik	60.31	3.37	9.38	21.47
Deneyisel	60.18	3.03	9.12	21.23

3.2.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo)kobalt ftalosiyanın(4)

0.25 g (0.886 mmol) (**1**)'den ve sonra 0.03 g (0.13 mmol) susuz CoCl_2 , tuzu azot atmosferi altında kuru hekzanol (2 ml) ve 0.05 cm^3 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) ortamında şilifli cam tüp içerisinde 140°C 'de 8 saat reaksiyona sokuldu. Karışımın rengi bu süre zarfında yeşil-mavi bir renk aldı. Bu yeşil-mavi ürün karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra organik ve inorganik kirliliklerden kurtarmak için önce hekzan sonra MeOH, *i*-PrOH ve CH_3CN ile berraklaşana kadar yıkandı. Yeşil ürün 10:1 oranında CHCl_3 -THF çözücüsü ile silika jel üzerinden saflaştırıldı. Elde edilen ürün CHCl_3 , THF, DMF, DMSO, piridin içinde çözünmektedir.

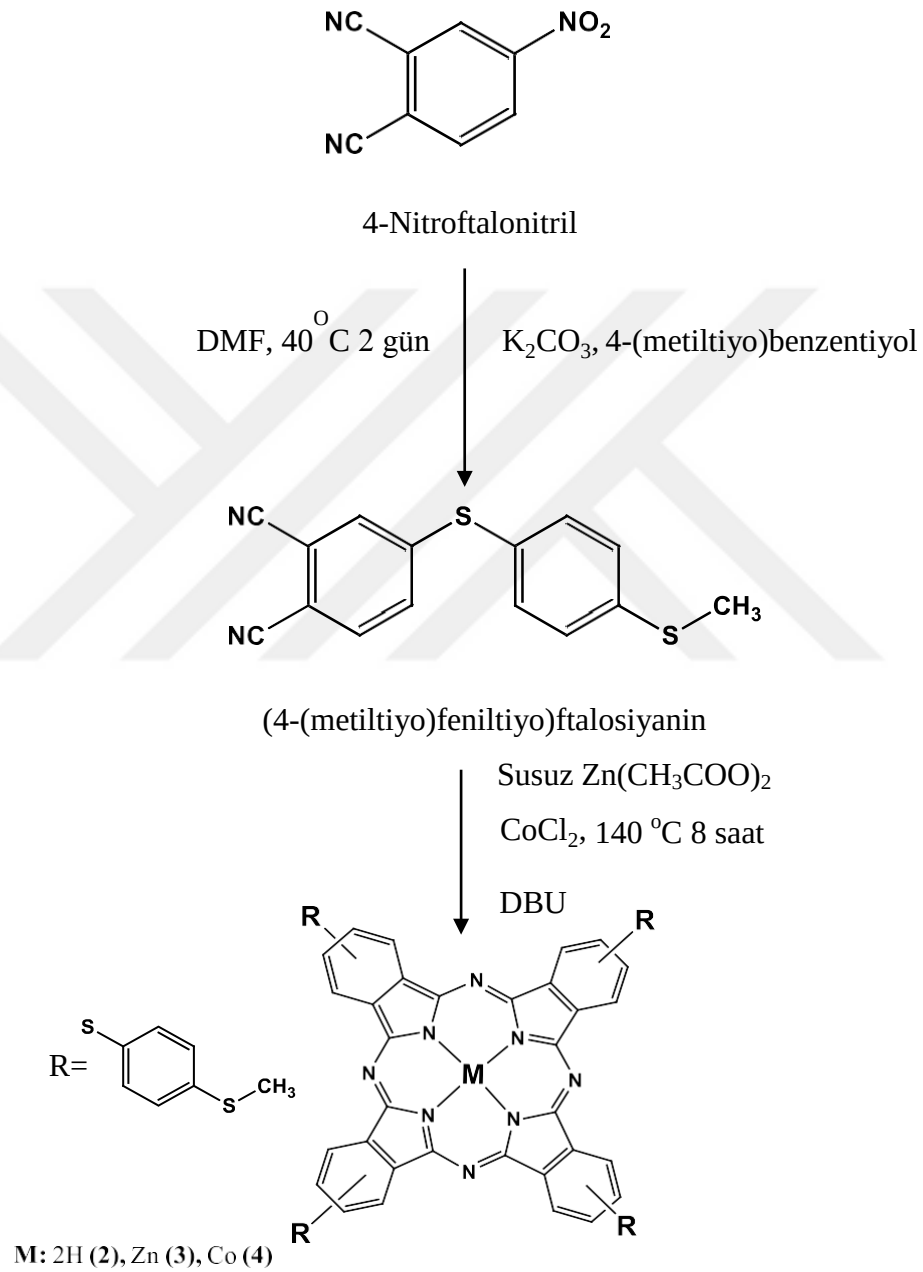
Verim=%23 (0.06 g)

E.N>200 °C

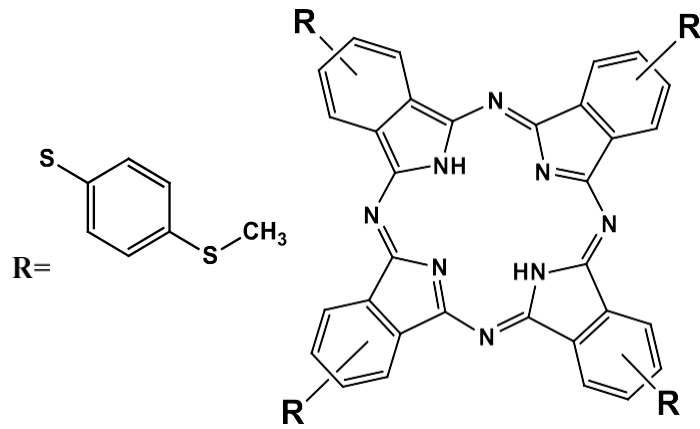
MA($\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{CoN}_8\text{S}_8$)=1188 g/mol

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

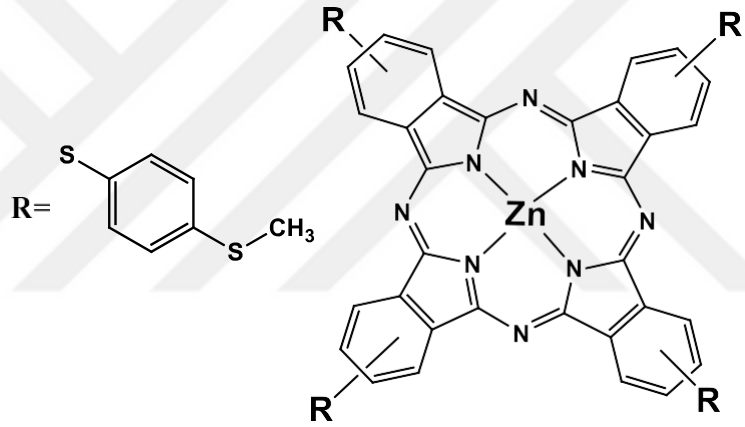
Elementel				
Analiz (%)	C	H	N	S
Teorik	60.64	3.39	9.43	21.58
Deneyisel	60.36	3.10	9.12	21.15



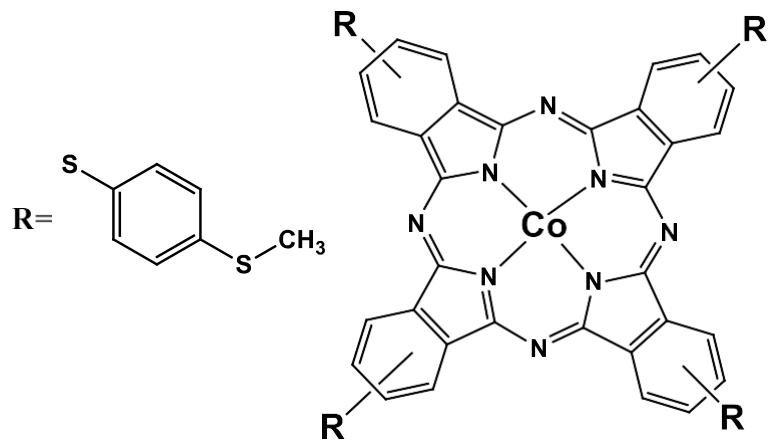
Şekil 3.2. Metalli-Metalsız ftalosiyeninlerin sentezi



Şekil 3.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) metallsız ftalosiyanin (2)



Şekil 3.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) çinko ftalosiyanin (3)



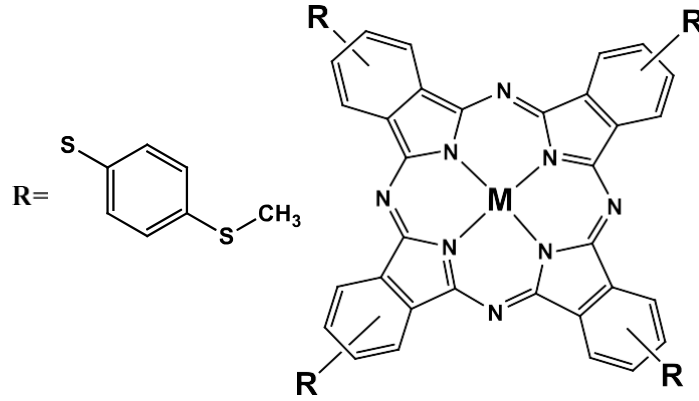
Şekil 3.5. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) kobalt ftalosiyanin (4)

BÖLÜM 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Anorganik kimyanın bir dalı olarak koordinasyon kimyası gün geçtikçe gelişmektedir. Bu koordinasyon kimyasının bir üyesi olan ftalosiyaninler hem kullanım alanları bakımından hem de üzerinde yapılan yoğun çalışmalar onların aslında ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Aslında tesadüfen keşfedilen bu bileşikler sahip oldukları yeşil ve mavi renklerinden dolayı oldukça ilgi çekmişlerdir. Daha sonra yapılan çalışmalar bunların kararlı ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı oldukları da saptanmıştır. Ftalosiyaninler boyar madde, optik veri depolama, gaz sensör, foto dinamik terapi tedavilerinde ve lazer teknolojilerinde kullanılmaktadır. Ftalosiyaninlerin sahip olduğu periferel ve nonperiferel konumlara farklı gruplar bağlanarak özellikleri değiştirilebilir veya ftalosiyaninlerin merkezdeki metal atomları değiştirilerek özellikleri farklılaştırılabilir.

Bu çalışmada öncelikle 4-nitroftalonitril ile 4-(metiltiyo)benzentiyo K_2CO_3 ortamında DMF içersinde reaksiyona sokuldu. Nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu gerçekleşerek 4-(4-(metiltiyo)feniltiyo) ftalonitril sentezlenmiştir. Sentezlenen liganttan yola çıkarak metalli ve metalsiz ftalosiyaninler elde edilmiştir.

Çalışmamda sentezlemiş olduğum 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)--tetrakis(4-metiltiyo)feniltiyo)ftalosiyanin (M=2H (2), Zn (3), Co (4)) ftalosiyanin moleküllerinin şekli Şekil 4.1.'de görülmektedir.



M: 2H (2), Zn (3), Co (4)

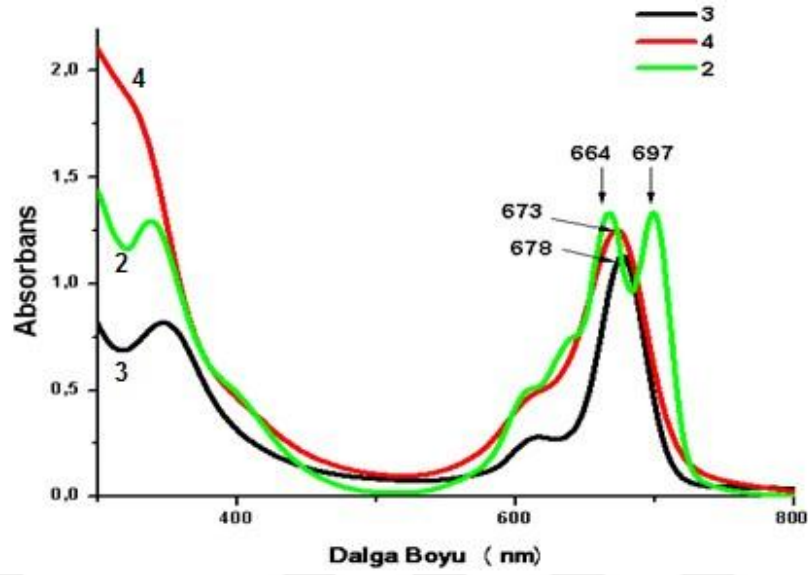
Şekil 4.1. Metalli-Metalsiz ftalosiyaninlerin genel molekül gösterimi

Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin ftalosiyaninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler.

Ftalosiyaninlerin, bilinen organik çözücülerde 0,0001-0,00001 M konsantrasyonlarda yapılan UV-vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metalli ftalosiyaninleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir.

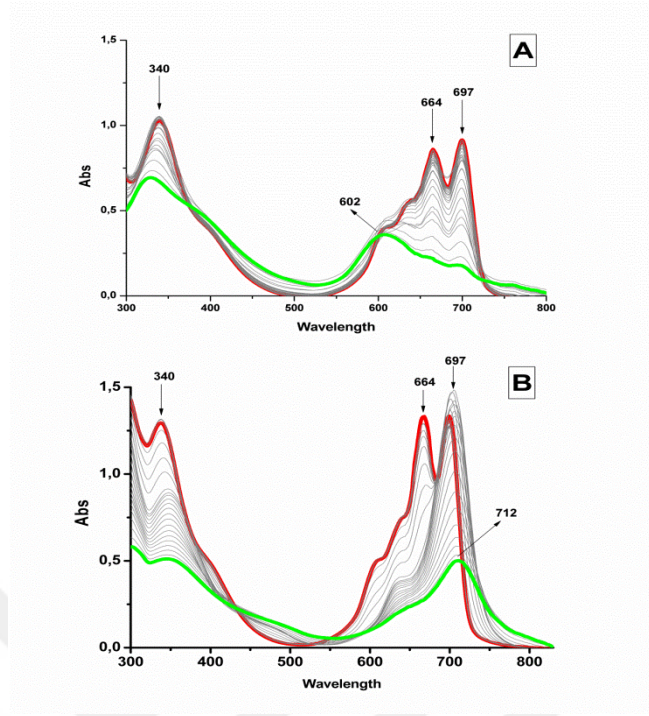
Metalsiz ftalosiyaninler 600-700 nm aralığında eşit iki bant verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum olarak farklılıklar meydana gelmektedir. Bu çalışmada sentezlenen maddeler (2), (3) ve (4) nolu ftalosiyaninlerin Q bandı karakteristik pikleri THF içerisinde sırasıyla 697 (Q_x), 664 (Q_y), 688, 673 nm yüksek yoğunlukta metalsiz olan ikili, metalliler tekli bant olarak gözlenmiştir.

Şekil 4.2.'de sentezlenen (2), (3) ve (4) nolu ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumu birarada verilmiştir.



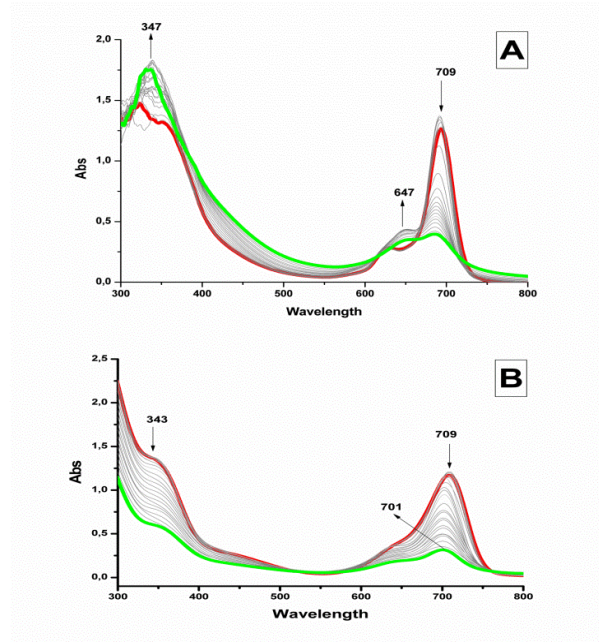
Şekil 4.2. (2), (3), (4) ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumu

Periferal pozisyondakükürt grubu bağlı ftalosiyenin komplekslerinin özellikle yumuşak metal iyonlarına (Ag^+ ve Pd^{2+}) karşı oldukça duyarlıdır. Bunun nedeni yumuşak-yumuşak etkileşiminden dolayıdır. Bu iyonlarla ftalosiyenin komplekslerinin duyarlılığını, koordinasyonunu UV-vis spektroskopisinde titrasyon yaparak gözlemlenir. Genellikle ftalosiyenin kompleksleri birbirleri ile etkileşim halinde olduklarından dolayı agregasyona sebep olur. Q bandının şekli, kırmızıya veya maviye kayması agregasyon türünü belirlemektedir. Eğer Q bandı maviye kaymış, geniş ve şiddeti azalmışsa, H türü agregasyon (yüz yüz), Q bandı kırmızıya kaymış ise J türü agregasyon (kenar kenar) verir. 2-4 ftalosiyenin komplekslerinin metanol içerisinde çözünmüş Pd^{2+} ve Ag^+ çözeltileriyle yapmış olduğu etkileşimler Şekil 4.3., Şekil 4.4., Şekil 4.5.'de gösterilmiştir.



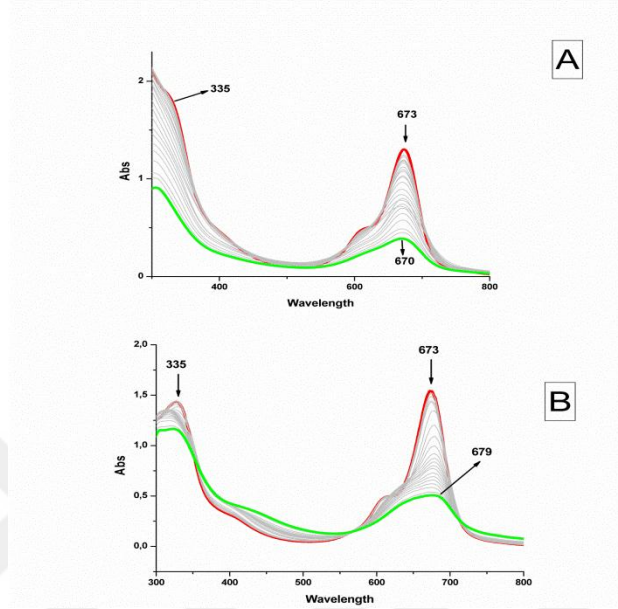
Şekil 4.3. THF içerisinde (2) nolu maddenin Ag^+ ve Pd^{2+} iyonu ile UV-vis spectrum değişimleri

Şekil 4.3. (A), Şekil 4.4. (A), Şekil 4.5. (A)'da 2-4 komplekslerinin UV-vis spektrumu 10^{-3} M Ag^+ ile etkileşiminde değişimi görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi Q bandının yoğunluğu düşmekte ve daha kısa dalga boyuna kaymaktadır.



Şekil 4.4. THF içerisinde (3) nolu maddenin Ag^+ ve Pd^{2+} iyonu ile UV-vis spectrum değişimleri

Şekil 4.3. (B), Şekil 4.4. (B), Şekil 4.5. (B) 2-4 komplekslerinin 10^{-3} M Pd^{2+} iyonlarıyla etkileşimi gösterilmiştir. 2 ve 4 nolu ftalosiyanin kompleksinin Pd^{2+} ile titrasyonunda Q bandının yoğunluğu azalmakla birlikte uzun dalga boyuna kaymaktadır.



Şekil 4.5. THF içerisinde (4) nolu maddenin Ag^+ ve Pd^{2+} iyonu ile UV-vis spectrum değişimleri

3 nolu ftalosiyanin kompleksinin Pd^{2+} ile titrasyonunda Q bandının yoğunluğu azalmakla birlikte kısa dalga boyuna kaymaktadır ($709\text{nm} \rightarrow 701\text{nm}$).

4.1. 4-(4-(metiltiyo)feniltiyo) ftalonitril (1)

FT-IR (cm^{-1}): 3040 (w, Ar-CH), 2922 (w, Alip-CH), 2229 ($\text{C}\equiv\text{N}$, st), 1686 ($\text{C}=\text{C}$), 1580 ($\text{C}=\text{N}$), 1476 (st), 1182 (Ar-S-Alip-CH), 1076, 1067, 965, 875, 843, 809. ^1H -NMR (DMSO- d_6) Σ : 8.12 (s 1H, ortho to Ar-S-Ar and CN), 7.91 (d, 1H, ortho to Ar-S-Ar), 7.52 (d, 1H, ortho to CN), 7.01-7.37 (m, 4H ortho to Ar-S-Ar) 2.23 (s, 3H, CH_3 -S-Ar). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ : 161.9, 151.7, 136.9, 136.1, 128.7, 123.4, 122.4, 121.8, 117.3, 116.1, 108.7, 15.7 EI/MS m/z: 282.02 $[\text{M}]^+$.

(1) Maddesine ait IR spektrumu Ek A1 şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek A2 şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹³C-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek A3 şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek A4 şeklinde gösterilmiştir.

4.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)--tetrakis(4-(metiltiyo)feniltiyo) metalsiz ftalosiyanın (2)

FT-IR (cm⁻¹); 3050 (w, Ar-CH), (2955-2849) (Alip-CH), 1642 (C=C), 1577 (C=N), 1462 (st), 1181 (Ar-S-Alip-CH), 1102, 1010, 967, 895, 811. ¹H NMR (DMSOd₆):δ, ppm 8.82 (s, 4H, ortho to Ar-S-Ar), 8.32 (d, 4H, ortho to Ar-S-Ar), 7.63 (d, 4H, meta to Ar-S-Ar), 7.55-7.38 (m, 8H meta to CH₃SAr), 7.48-7.19 (m, 8H, ortho to CH₃SAr) 2.28 (s, 12H, CH₃SAr). UV-vis (THF): λ_{max}, nm: 697 (Qx), 664 (Qy), 603 (n-π^{*}), 340 (B). MS (MALDI-TOF-MS, α-cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA) as matrix): 1132.652 [M+H]⁺.

(2) Maddesine ait IR spektrumu Ek A5 şeklinde gösterilmiştir.

(2) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek A6 şeklinde gösterilmiştir.

(2) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek A7 şeklinde gösterilmiştir.

4.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)—tetrakis (4-(metiltiyo)feniltiyo) çinko ftalosiyanın (3)

FT-IR (cm⁻¹); 3062 (w, Ar-CH), 2920-2850 (Alip-CH), 1642 (C=C), 1586 (C=N), 1485 (st), 1227 (Ar-S-Alip-CH), 1088, 1042, 944, 821, 745. ¹H-NMR (DMSOd₆):δ, ppm 8.90 (s, 4H, ortho to Ar-S-Ar), 8.30 (d, 4H, ortho to Ar-S-Ar), 7.60 (d, 4H, meta to Ar-S-Ar), 7.55-7.40 (m, 8H meta to CH₃SAr), 7.00-6.65 (m, 8H ortho to CH₃SAr)

2.15 (s, 12H, CH₃SAr). UV-vis (THF): λ_{max} , nm 688 (Q), 608 (n- π^* , sh), 349 (B). MS (MALDI-TOF-MS, α -cyano- 4-hydroxycinnamic acid (CHCA) as matrix): 1196.965 [M+2H]⁺.

(3) Maddesine ait IR spektrumu Ek A8 şeklinde gösterilmiştir.

(3) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek A9 şeklinde gösterilmiştir.

(3) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek A10 şeklinde gösterilmiştir.

4.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)--tetrakis(4-(metiltiyo) feniltiyo) kobalt ftalosiyanın (4)

FT-IR (cm⁻¹); 3063 (w, Ar-CH), 2914-2850 (Alip-CH), 1632 (C=C), 1576 (C=N), 1475 (st), 1183 (Ar-S-Alip-CH), 1084, 1010, 931, 810, 765. UV-vis (THF): λ_{max} , nm 673 (Q), 640 (n- π^* , sh), 335 (B). MS (MALDI-TOF-MS, α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA) as matrix): 1190.450 [M+2H]⁺.

(4) Maddesine ait IR spektrumu Ek A11 şeklinde gösterilmiştir.

(4) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek A12 şeklinde gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Braun, A., Therniac, J. Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phtalamid, Ber. Deutsch Chem. Ges., 40:2709-2714, 1907.
- [2] Moser, F. H., Thomas, A. L., The phthalocyanines, manufacture and applications, CRC, Boca Raton, Florida, Vol.II, 1983.
- [3] Thompson, J. A., Murata K., Miller D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman, B. M., Ibers, J. A. Inorganic Chemistry, 24:3-162, 1993.
- [4] Constable, E. C. Metals and Ligand Reactivity, Ellis Horwood Limited, England, 1990.
- [5] Thomas, A. L. Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Florida, 1990.
- [6] Badische Anilin-& Soda-Fabrik A-G, British Patent 679,808 Sept.24 1952.
- [7] Diesbach, H., Schmit, V., Decker, E. Helv. Une preparation simple de l'acide pyromellithique, 6:548-549, 1923.
- [8] De Diesbach, H., Von der Weid, E. Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta, 10:886–887, 1927.
- [9] Byrne, G. T., Linstead, R. P., Lowe, A. R. Phthalocyanines. Part II. The preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From o-Cyanobenzamide and Phthalimide, J. Chem. Soc., 1017-1022, 1934.
- [10] Dandridge, A. G., Drescher, H. A. E., Thomas, J. British Patent, No: 322 dated 16.09.1929. Dyes., 1929.
- [11] Ziolo, R. F., Günther, W. H. H., Troup, J. M. Planar,pleatedand saddle-shapedstructures of the Phthalocyaninesdianion in Twonovel multidentateoxygen-donorcomplexes of dipotassiumphthalocyanine, J.Am.Chem.Soc., 103:4629-4630, 1981.
- [12] Ziolo, R. F., Extine, M. New Alkali Metal Phthalocyanine (Pc) Complexes. Structure of the Quasi-multimacrocycle $K_2Pc(DMF)_4$ and the $KPcK$ template, Inorg. Chem., 20:2709-2711, 1981.

- [13] Stillman, M. J., Thomson, A. Assignment of Charge-transfer bands in some Metal Phthalocyanines-evidence for S:1 state of Iron(II) Phthalocyanine in Solution, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, 70:790-804, 1974.
- [14] Leznoff, C. C., Hall T. W. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Lett.*, 23:3023-3025, 1982.
- [15] Gök, Y., Yıldız, S. Z. The Synthesis and Characterization of Novel Copper(II) Phthalocyanines Substituted with Four 17-Membered Macrocyclic Ionophores, *Polyhedron*, 16:2335-2339, 1997.
- [16] Kim, S. J., Matsumoto, M., Shigehara, K. Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M:Fe,Co), *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 41:36-144, 2000.
- [17] Liao, M. S., Schemera, S. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University, Logan, Utah 114:9780-9791, 2001.
- [18] Kobayashi, N., Lever, A. B. P. Cation or solvent induced super molecular phthalocyanine formation: crown ethers substituted phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:7433-7441, 1987.
- [19] Leznoff, C. C., Lever A. B. P. Dioxygen reduction at a graphite electrode modified by mononuclear tetraepentoxypthalocyaninatocobalt(II) and related polynuclear species 67:1109-1119, 1996.
- [20] Thompson, J. A., Murata, K., Miller D. C., Stanton J. L., Broderick W. E., Hoffman, B. M., Ibers, J. A. Synthesis of High-Purity Phthalocyanines (Pc) Intrinsic Conductivities in The Molecular Conductors H₂(Pc)I and Ni(Pc)I, *Inorg. Chem.*, 32:3546-3548, 1993.
- [21] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A. A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, 14:194-196, 1993.
- [22] McKeown, N. B., Chambrier, I., Cook, M. J. Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa alkyl and 1,4,8,11,15,18-hexa alkyl-22,25-99 bis(carboxypropyl) Phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*:1169-1172, 1990.
- [23] Kokshorov, Y. A.; Sherle, A. I., Tikhonov, A. N. Thermo-induced changes in EPR spectra of metal-free oligo- and polyphthalocyanines, *Synth Met*, 149: 19-29, 2009.

- [24] Wöhrle, D., Benders, R., Suvorov, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N., Rai T. B. Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J. orphyrins Phthalocyanines*, 4:491-497, 2000.
- [25] Saravan, S.; Mathai, C. J., Anantharaman, M. R., Venkatachalm, S., Prabhakarn, P. V. J. Dielectric and conductivity studies on tetrameric cobalt phthalocyanines, 91:2529-2535, 2004.
- [26] Zyskowski, C. D., Kennedy, V. O. Compuonds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine. *J. Prphyrins Phthalocyanines*. 4:707-712, 2000.
- [27] Rauschnabel, J., Hanack, M. Terahedron Lett. New derivatives and homologues of subphthalocyanine, 36:1629-1632, 1995.
- [28] Del Rey, B., Keller, U., Torres, T., Rojo, G., Agullo-Lopez, F., Nonell, S., Marti, C., Brasslet, S., Ledoux, I., Zyss, J. J. *Am. Chem. Soc.* 120:12808-12817, 1998.
- [29] Clayton E. Mauldin, Claudia Piliago, Daniel Poulsen, David A. Unruh, Claire Woo, Biwu Ma, Justin L. Mynar and Jean M. J., Axial Thiophene-Boron (subphthalocyanine) Dyads and Their Application in organic Photovoltaics. *College of chemistry.*, 2:2833-2838, 2010.
- [30] Kennedy, B. J., Murray, K. S., Zwack, P. R., Homborg, H., Kalz, W. Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by mössbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements. *Inorg. Chem.*, 25:2539-2545, 1986.
- [31] Marks, T. J., Stojakovic, D. R. Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The Superphthalocyanine Dioxocyclopentakis(1- iminoisoindolate)Uranium(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 100:1695-1705 55, 1978.
- [32] Day, V. W., Harks, T. J., Wachter, W. A. Large metal ion-centered Template Reactions. Uranyl complex of Cyclopentakis (2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, 97:4519-4527, 1975.
- [33] Günsel, A. Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyeninlerin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tez, SAÜ Fen Bilimleri Enstitsü, Mayıs 2008.
- [34] Hasrat, A., Van Lier, J. E. Metal complexes as photo- and radio sensitizers. *Chem.Rev.*, 99:2379-2450, 1999.

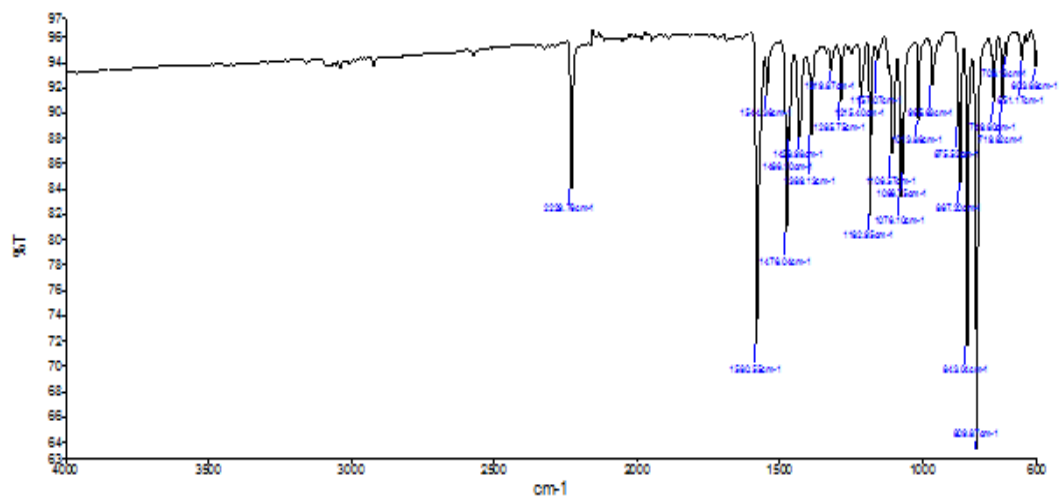
- [35] Sommerauer, M., Rager, C., Hanack, M. Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, *J. Am. Chem. Soc.* 118:10085-10093, 1996.
- [36] McKeown, N. B. Phthalocyanine materials synthesis, structure and function. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [37] Leznoff, C. C., Lever, A. B. P. Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, Weinheim. Vol. L., 1989.
- [38] Gürsoy, S. Yeni Substitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 3-48, 1999.
- [39] Çerlek, H., Farklı Sübstitüentler İçeren kurşun ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 107-113, 2005.
- [40] Erbil, H. Y. "Türkiye'de Tekstil Boyarmaddeleri ve Organik Pigment Üretimi İmkanları" TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü, Eylül, 1985.
- [41] Ukel, K. Lead Phthalocyanine, *Acta Cryst.*, 829:2290-2292, 1993.
- [42] Wörhle, D. Phthalocyanines in macromolecular phases-methods Synthesis and Properties of the Materials. *Makromol. Rapid Commun* 22:68-97, 2001.
- [43] Wörhle, D., Meyer, G., Wahi, B. Macromolecular Chemistry, Macromolecular Chemistry Physics, 181-2127, 1985.
- [44] Cariati, F., Galizzioli, D., Morazzoni, F., Busetto, C. New adducts of ftalocyanine cobalt (II) with pyridine and 4-methylpyridine and their vibrational, magnetic and electronic properties I. Reactivity towards oxygen, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 556-561, 1975.
- [45] Chambrier, I., Hughes, D. L., Swarts, J. C., Isare, B., Cook, M. J. First example of a di-cadmium tris phthalocyanine tripledeckersandwich complex, *Chem. Commun.*, 33:3504-3506, 2006.
- [46] Ford, W. E., Rodgers, M. A. J., Rihter, B. D., Kenney, M. E. Synthesis and Photochemical Properties of Aluminum, Gallium, Silikon and Tin Naphthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, 31:3371-3377, 1992.
- [47] Marcuccio, S. M., Svirskaya, P. I., Greenberg, S., Lever, A. B. P. Leznoff, C. C. Tomer, K. B. Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through Two-Atom and Four-Atom Bridges, *Canadian J. of Chemistry*, 63:3057-3069, 1985.

- [48] Metz, J., Schneider, O., Hanack, M. Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato)Iron and (Phthalocyaninato)Cobalt Compounds and their Pyridine Adducts, *Inorganic Chemistry*, 23:1065-1071, 1984.
- [49] Hanack, M., Meng, D., Beck, A., Sommerauer, M., Subramanian, L. R. Separation of Structural Isomers of Tetra-Tert-Butylphthalocyaninatonicel(II), *Journal of The Chemical Society-Chemical Communications*, 1:58-60,1993.
- [50] Pawlowski, G., Hanack, M., A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines, 4:287-289, 1980.
- [51] Mikhalenko, S. A., Baronava, S.V., Lebedev, D.L., Lukyanets, E.A. *Zh. Obshch. Khim.*, 41, 1971.
- [52] Newton, M. I., Starke, T. K. H., Willis, M. R., Mchale, G. NO₂ detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices, *Sensors and Actuators*, 67:307-311,2000.
- [53] Altunbaş, A. K. Periferel Konumda Oksa-Aza Grubu Taşıyan Metalli Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf.28, Ocak 2012.
- [54] Yılmaz, S. Ftalosiyeninlerin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları, Bitirme Ödevi, SAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Shf. 21-22, 2002.
- [55] Herrmann, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S. R., Williams, A. L. *Methods of organic Chemistry*, Vol. E 9 d, New York, 717-833, 1988.
- [56] Kobayashi, T., Isoda, S. Lattice Images and Molecular Images of OrganicMaterials, *J. Mat. Chem*, 3:1-14, 1993.
- [57] Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D., Thompson, A. J., Harrison, K. J. Oktaalkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives, Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared, *J. Chem. Soc.* 1:2453-245, 1988.
- [58] Miller, J. S., Epstein, A. J. Molecular and polymeric magnets. *Chemistry and Industry*, 2:49-53, 1996.
- [59] Lee, S., Yudkowsky, M., Halperin, W. P., Owaga, M.Y., Hoffman, B. M. One- dimensional magnetism in copper phthalocyanine. *Physical Review B. Condensed Matter*. 35:5003-5007, 1987.
- [60] Conte, P., Vemare, J., Plissonnier, M. New preparation of ⁶⁴Cu with high specific activity by treatment of irradiated copper phthalocyanine, *Radiochemical and Radioanalytical Letters*, 39:61-70 1979.

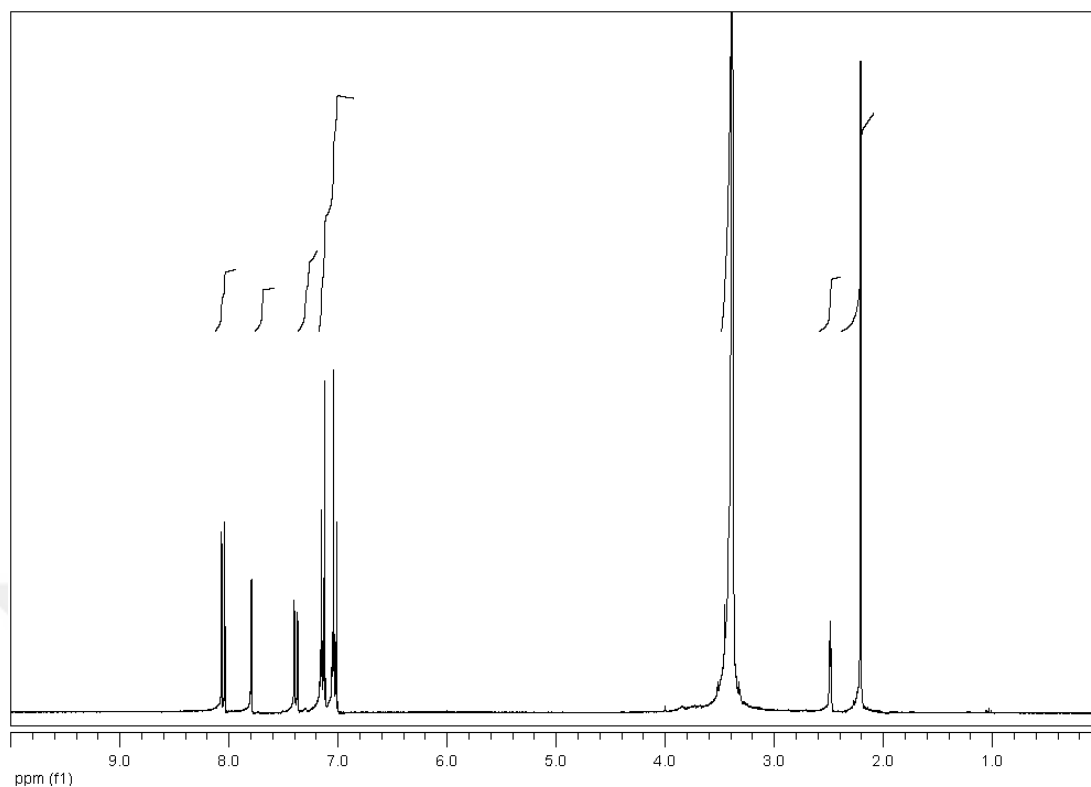
- [61] Güzel, E. Yeni Hegzadeka Sübstitüe Amfifilik Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 10-11, 2011.
- [62] Philips, D. Chemical mechanisms in photodynamic therapy with Phthalocyanines. In Progress in Reaction Kinetics, 22:175-300, 1997.
- [63] Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z., Bekaroglu Ö. Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, Appl. Organometallic Chem., 10:557-577, 1996.
- [64] Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J., Weiss, R., Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated form of lutetium diphthalocyanine., Inorganic Chem. 27:1287 – 1291, 1988.
- [65] Hanack, M., Polley, R. Reaction Of Cyanogen With Cobalt Phthalocyanines Inorg. Chem., 34:3621-3624, 1995.

EKLER

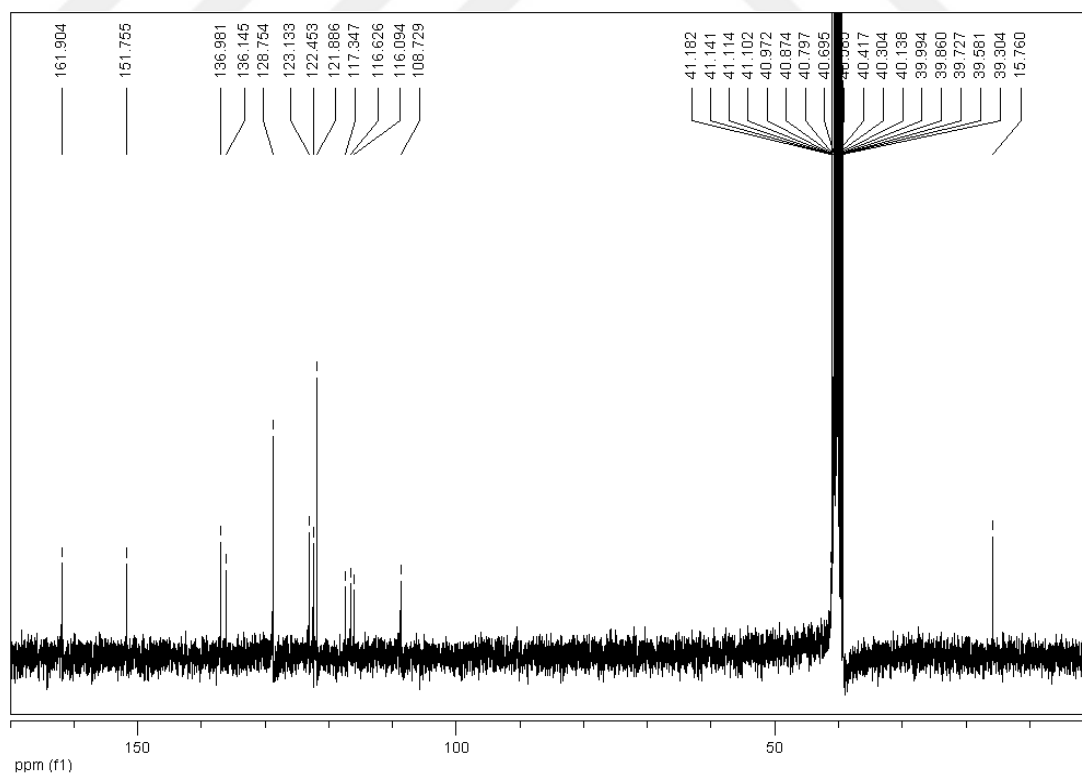
EK A: SENTEZLENEN MADDELERİN SPEKTRUMLARI



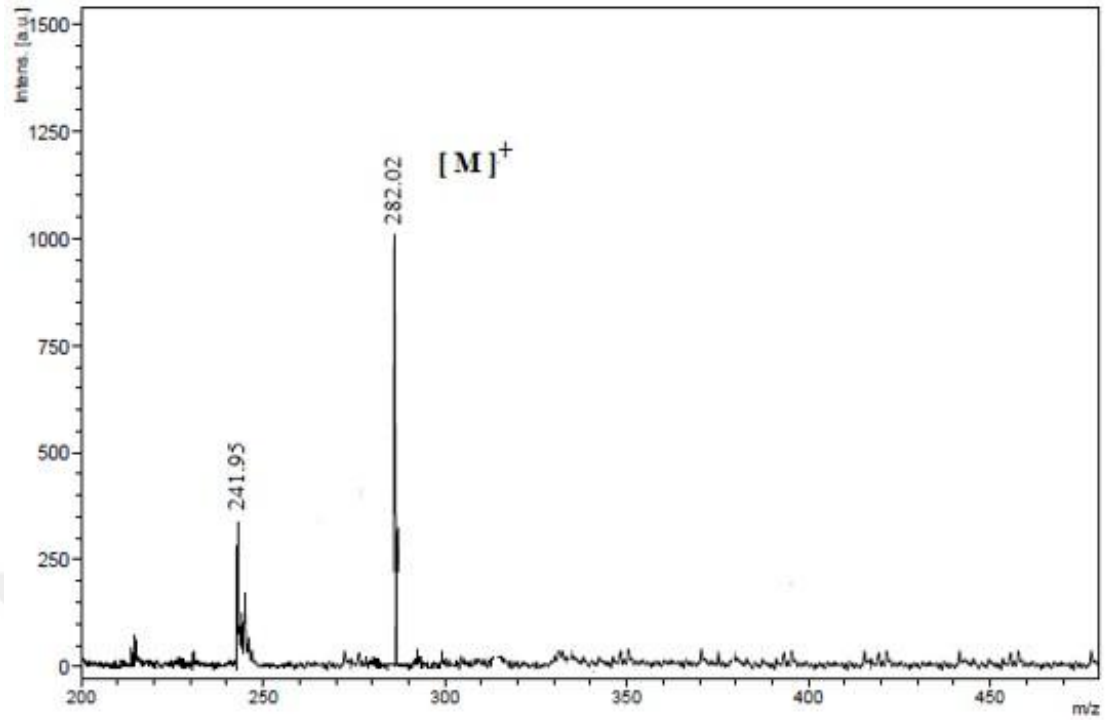
Ek A.1. (1) Maddesinin FT-IR spektrumu



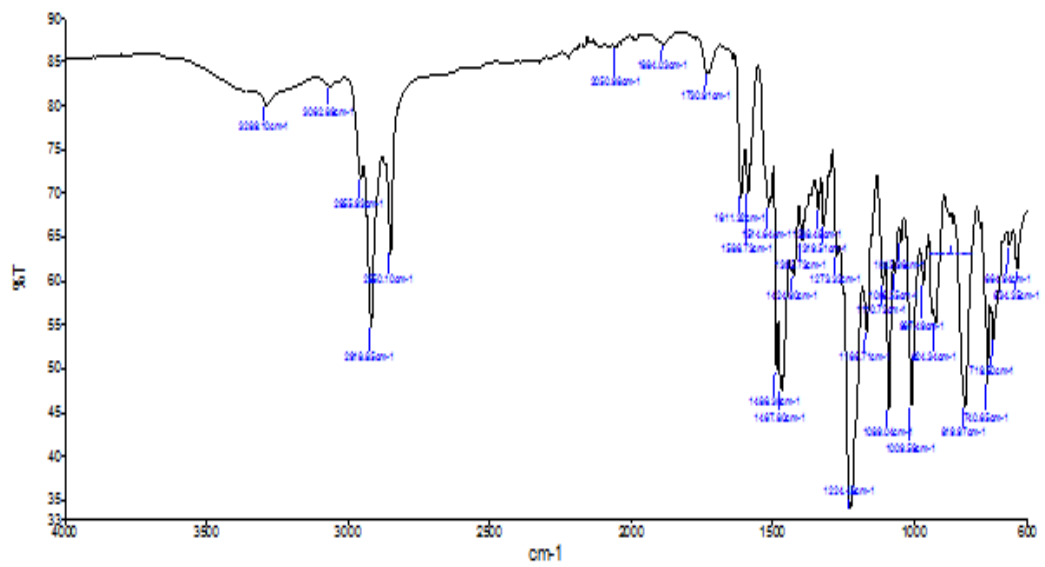
Ek A.2. (1) Maddesinin ^1H NMR spektrumu



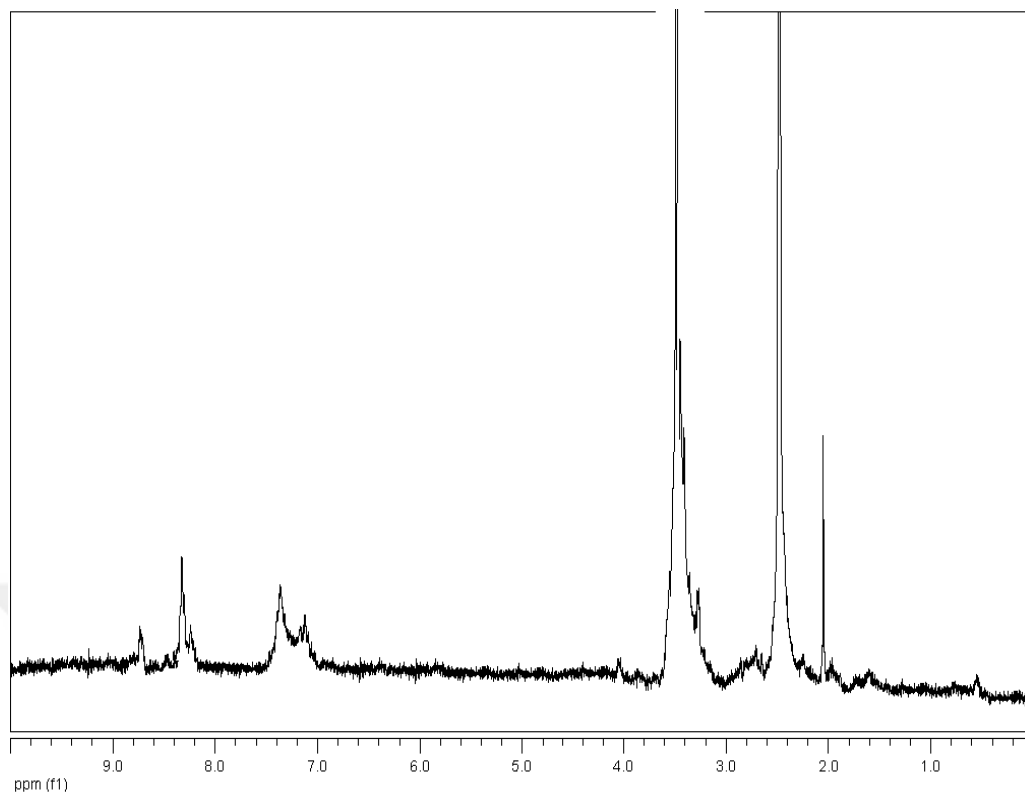
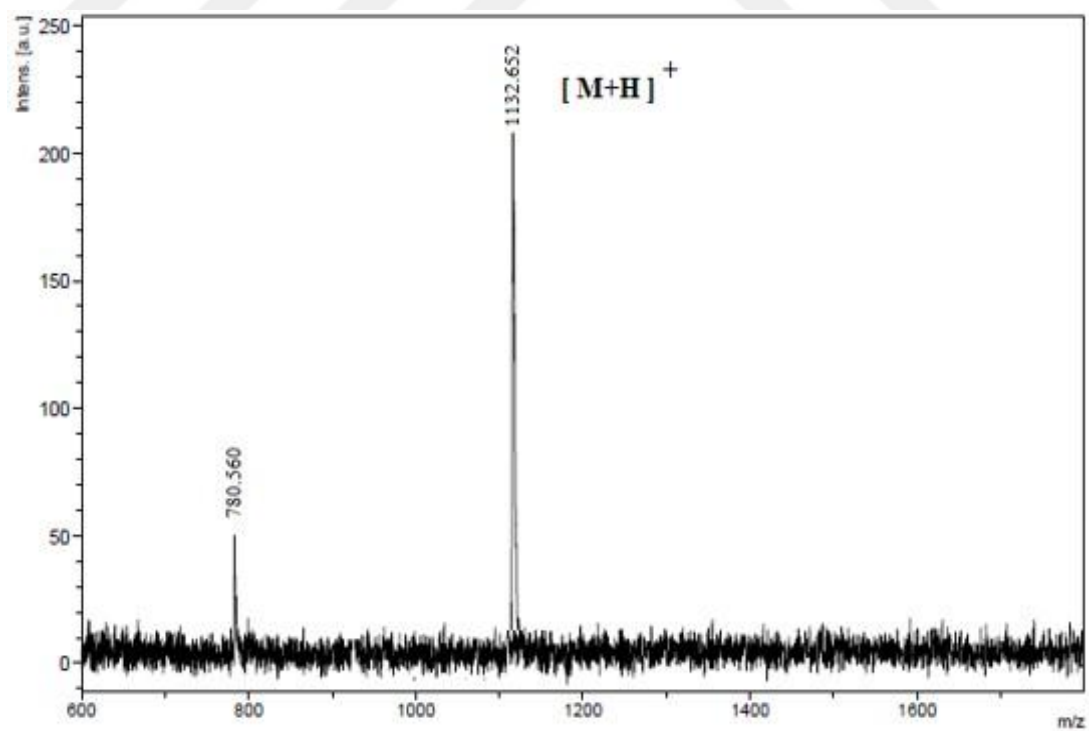
Ek A.3. (1) Maddesinin ^{13}C NMR spektrumu



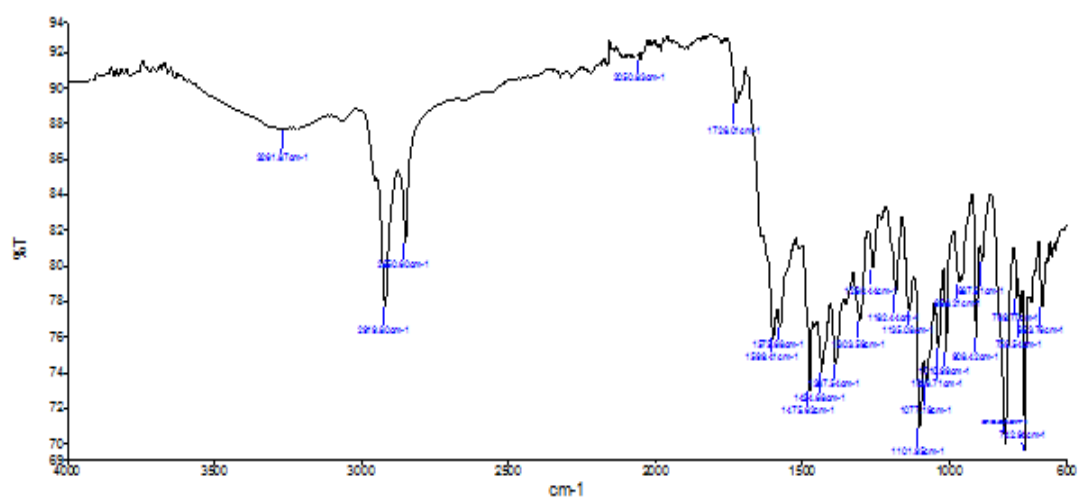
Ek A.4. (1) Maddesinin MASS spektrumu



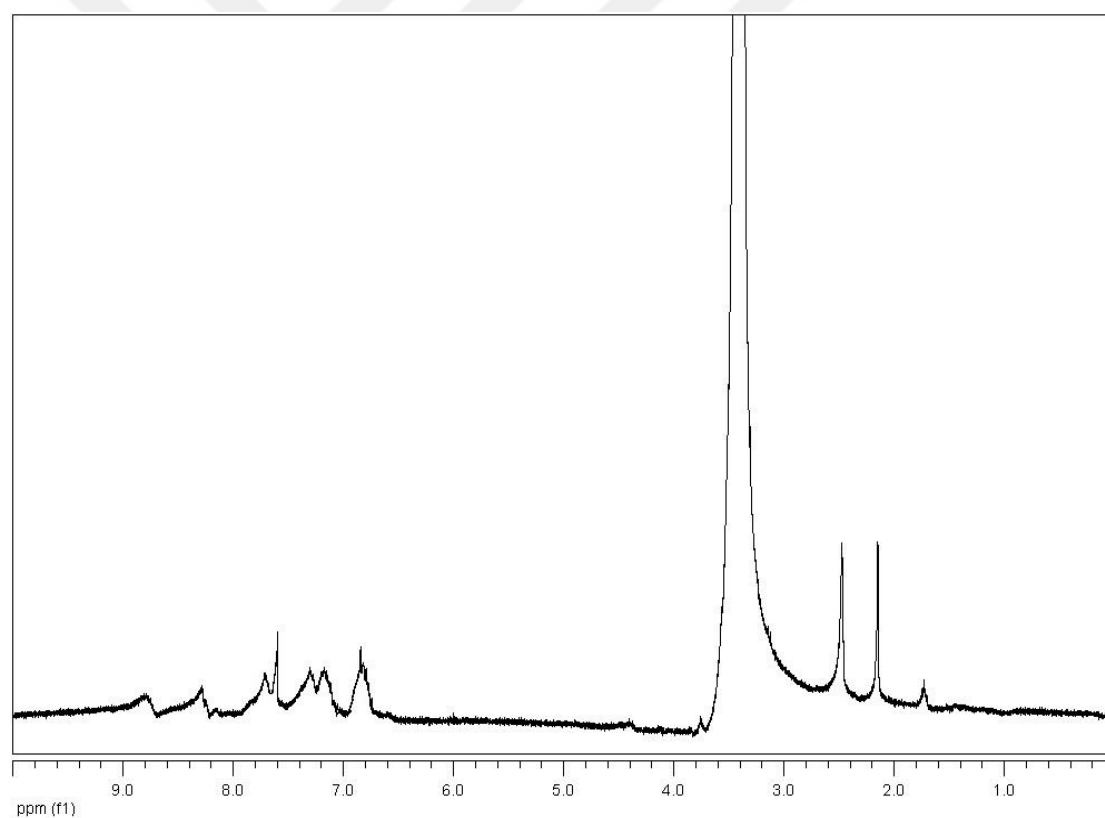
Ek A.5. (2) Maddesinin FT-IR spektrumu

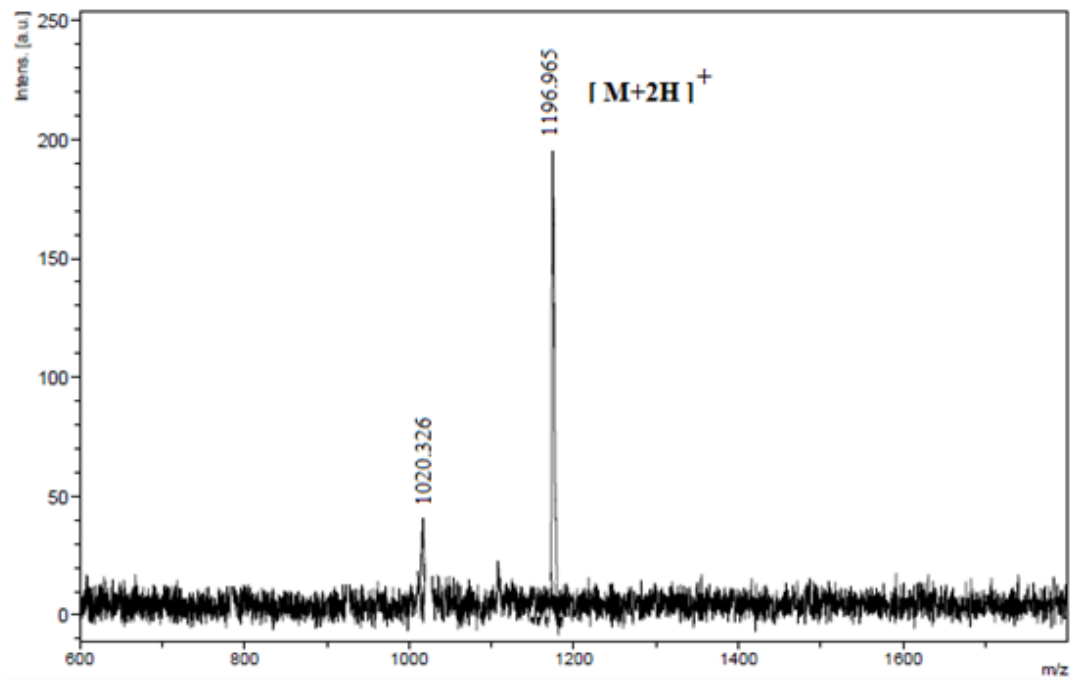
Ek A.6. (2) Maddesinin ^1H NMR spektrumu

Ek A.7. (2) Maddesinin MASS spektrumu

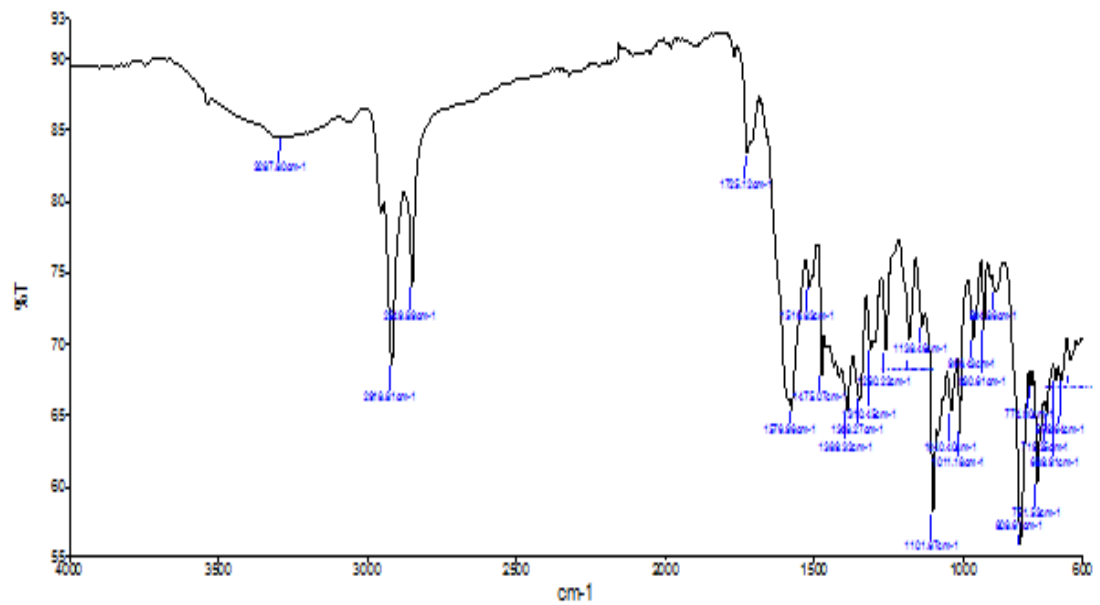


Ek A.8. (3) Maddesinin FT-IR spektrumu

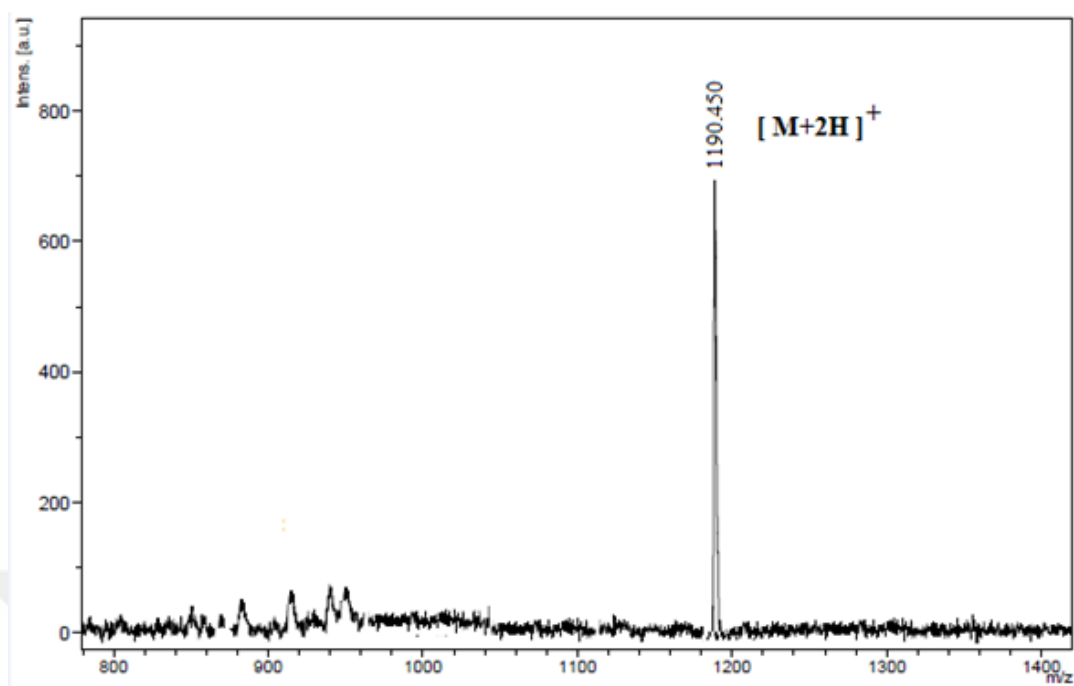
Ek A.9. (3) Maddesinin ¹H NMR spektrumu



Ek A.10. (3) Maddesinin MASS spektrumu



Ek A.11. (4) Maddesinin FT-IR spektrumu



Ek A.12. (4) Maddesinin MASS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1988’de Sakarya’da doğdu. İlköğretim ve Liseyi Sakarya’da tamamladı. 2011 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazandı. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında halen Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir.

