

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI SUBSTİTUE ÇOK ÇEKİRDEKLİ FTALOSİYANİN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
OKSİDATİF KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ecem BELLİKAN

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

AĞUSTOS 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI SUBSTİTUE ÇOK ÇEKİRDEKLİ FTALOSİYANİN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
OKSİDATİF KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ecem BELLİKAN

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ

AĞUSTOS 2024

Ecem BELLİKAN tarafından hazırlanan “Farklı Substitue Çok Çekirdekli Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Oksidatif Katalitik Özelliklerinin Araştırılması” adlı tez çalışması 29.08.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Anorganik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Seda GÜNEŞDOĞDU SAĞDINÇ Kocaeli Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ Sakarya Üniversitesi	



ETİK İLKE ve KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Farklı Substitue Çok Çekirdekli Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Oksidatif Katalitik Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(.../.../.....)

Ecem BELLİKAN





Sevgili anneannem Nurten AYDOĞ ve dedem Tefik Fikret AYDOĞ'a



TEŞEKKÜR

Üniversite hayatım boyunca ve yüksek lisans dönemimde değerli bilgilerini benimle paylaşan, zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenin fazlasını sunan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a sonsuz teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatımda olduğu gibi bu süreçte de beni yalnız bırakmayan ve bu günlere getiren, maddi ve manevi her koşulda yanımda olan hayattaki en büyük destekçim olan sevgili aileme en içten teşekkürlerimi ederim.

Ayrıca tez çalışmalarımın yürütülmesinde laboratuvar olanakları konusunda imkân ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi kimya bölüm başkanı Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU olmak üzere kimya bölümü öğretim üyelerine ve bütün araştırma görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Ecem BELLİKAN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE ve KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ŞEMA LİSTESİ	xxiii
ÖZET	xxv
SUMMARY	xxix
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Kapsamı ve Amacı	3
1.2. Hipotez	4
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Schiff Bazı Ligandı (SchL)	5
2.1.1. Schiff bazının tanımı, keşfi ve tarihçesi	5
2.1.2. Schiff bazı ligandının yapısı	6
2.1.3. Schiff bazı ligandının genel sentez metotları	7
2.2. Schiff Bazı Metal Kompleksleri (SchLM)	8
2.2.1. Schiff bazı metal komplekslerinin genel sentez metotları	9
2.3. Ftalosiyaninler	9
2.3.1. Ftalosiyaninlerin tanımı, keşfi ve tarihçesi	9
2.3.2. Ftalosiyaninlerin adlandırılması	13
2.3.3. Ftalosiyanin yapıları	16
2.3.4. Ftalosiyaninlerin özellikleri	17
2.3.4.1. Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri	17
2.3.4.2. Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri	21
2.3.4.3. Ftalosiyaninlerin çözünürlük ve agregasyon (kümeleşme) özellikleri	23
2.3.5. Ftalosiyaninlerin spektral ölçümleri	24
2.3.5.1. UV-Vis. spektrumu	24
2.3.5.2. FT-IR spektrumu	25
2.3.5.3. NMR spektrumu	26
2.3.5.4. MALDI-TOF-MS spektrumu	27
2.3.6. Ftalosiyaninlerin foto-iletkenlikleri	27
2.3.7. Ftalosiyanin çeşitleri ve genel sentez metotları	28
2.3.7.1. Substitüe olmamış ftalosiyaninler	29
2.3.7.2. Substitüe edilmiş ftalosiyaninler	30
2.3.7.2.1. Nonperiferal ve periferal substitüe ftalosiyaninler	33
2.3.7.2.2. Eksenel substitüe ftalosiyaninler	33
2.3.7.2.3. Substitüe edilmiş silisyum ftalosiyaninler	33

2.3.8. Ftalosiyeninlerin saflaştırılması	33
2.3.8.1. Substitüe olmayan ftalosiyeninlerin saflaştırılması.....	34
2.3.8.2. Substitüe ftalosiyeninlerin saflaştırılması	34
2.3.9. Ftalosiyeninlerin uygulama alanları	35
2.3.9.1. Boyar madde ve pigment olarak ftalosiyeninler	36
2.3.9.2. Kimyasal sensör yapımında ftalosiyeninler	38
2.3.9.3. Ftalosiyeninlerin optik uygulamaları	39
2.3.9.4. Elektrokromik görüntüleme (elektrofotografi).....	39
2.3.9.5. Katalizör olarak ftalosiyeninler	40
2.3.9.6. Katalitik ve fotokatalitik uygulamaları	41
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	43
3.1. Ağartma Ajanı/Katalizör Olarak Ftalosiyeninler	43
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler	47
4.2. Kullanılan Cihazlar ve Metotlar	47
4.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	48
4.3.1. 1,3-diiminoizindolin (1,3-Dİİ) (1) sentezi.....	48
4.3.2. 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit (2) sentezi	49
4.3.3. 2-hidroksietil-n-((3-dimetilamino)propil)karbamat (3) sentezi	50
4.4. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin (SchLM) Sentezi	51
4.4.1. Schiff bazı nikel (II) kompleksi [SchLNi(II)] (4) sentezi	51
4.4.2. Schiff bazı kobalt (II) kompleksi [SchLCo(II)] (5) sentezi.....	52
4.4.3. Schiff bazı çinko (II) kompleksi [SchLZn(II)] (6) sentezi	53
4.5. Schiff Bazı Metal Kompleksi Kaynamış Çinko (II) Ftalosiyenin Komplekslerinin (SchLM@Zn-Pc) Sentezi	54
4.5.1. SchLNi(II)@Zn-Pc (7) sentezi	54
4.5.2. SchLCo(II)@Zn-Pc (8) sentezi	55
4.5.3. SchLZn(II)@Zn-Pc (9) sentezi	56
4.6. Silisyum Ftalosiyeninlerin Sentezi	58
4.6.1. Dikloro silikon ftalosiyenin [SiPcCl ₂] (10) sentezi.....	58
4.6.2. SiPc(OR) ₂ (11) sentezi	59
4.6.3. Betain türevi silisyum ftalosiyenin [SiPc-BET] (12) sentezi	60
4.7. Spektroskopik Ölçümler	61
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI	67
5.1. Karakterizasyon	67
5.2. Elektronik Spektrum ve Katalitik Etkinlik Ölçümlerinin Yorumlanması	97
6. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	113
KAYNAKLAR.....	115
EKLER.....	125
EK A. Ölçüm Spektrumları	125
EK B. 3D Molekül Yapıları.....	134
ÖZGEÇMİŞ.....	137

KISALTMALAR

1,3-Diİ	: 1,3-diiminoizoindolin
¹H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans
¹³C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans
3D	: Üç boyutlu
ATR	: Zayıflatılmış toplam yansıma
cm	: Santimetre
CoPc	: Kobalt ftalosiyenin
DBN	: 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCP	: Diklorofenol
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
e.n.	: Erime noktası
ETOH	: Etanol
FL	: Floresans spektroskopisi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g	: Gram
g/mol	: Gram/mol
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
ICP-OS	: İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)
LUMO	: En düşük dolu olmayan moleküler orbital
MALDI-TOF-MS	: Kütle spektroskopisi
M	: Molar
MeOH/METOH	: Metanol
MHz	: Megahertz
MLCT	: Metal-ligand yük transferi
mmol	: Milimol
ml	: Mililitre

MM₃	: Moleküler mekanik
m/z	: Kütle-yük oranı
MP	: Metilparaben
MPc	: Metalloftalosiyenin
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
OLED	: Organik ışıık yayan diyetler
pH	: Hidrojenin gücü (Power of Hydrogen)
PBS	: Fosfat tamponlu salin
Pc	: Ftalosiyenin
Pc's	: Ftalosiyeninler
PDT	: Fotodinamik terapi
PE	: Polietilen
PLGA/PLG	: D,L-poli(laktik-ko-glikolik) asit
PP	: Polipropilen
ppm	: Milyonda bir (parts per million)
RA	: Göreceli absorbands
RGO	: Grafen oksit
SchLM	: Schiff bazı metal kompleksleri
SchLM(II)@Zn-Pc	: Schiff bazı metal kompleksi kaynamış çinko (II) ftalosiyenin kompleksleri
SiNcPc	: Silisyum naftalosiyenin
SiPc	: Silisyum ftalosiyenin
SiPc's	: Silisyum ftalosiyeninler
SMCA	: Sodyum monokloro asetat
TBHP	: Tert-bütıl hidroperoksit
TCP	: Trikloropropan
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
UV-Vis.	: Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi
vb.	: Ve bunun gibi
ZnPc	: Çinko ftalosiyenin

SİMGELER

°C	: Santigrat Derece
μM	: Mikro Molar
%	: Yüzde
δ	: Delta
π	: Pi sayısı
α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama
ε	: Epsilon
Å	: Ångström birimi
λ	: Lamda
~	: Yaklaşık



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1. Dikloro silikon ftalosiyenin [SiPcCl ₂] (10) farklı çözeltilerde UV-Vis. spektrumu ölçümlerinin log ϵ hesaplamaları.	87
Tablo 5.2. SiPc(OR) ₂ (11) farklı çözeltilerde UV-Vis. spektrumu ölçümlerinin log ϵ hesaplamaları.....	89
Tablo 5.3. Betain türevi silisyum ftalosiyenin [SiPc-BET] (12) farklı çözeltilerde UV-Vis. spektrumu ölçümlerinin log ϵ hesaplamaları.....	93



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. (i) Metalsiz ftalosiyanin (Pc veya H ₂ Pc) ve (ii) metalli ftalosiyanin (MPc).	1
Şekil 2.1. Aldehitten Schiff bazının (imin) elde ediliş mekanizması.	6
Şekil 2.2. Ketondan Schiff bazı (imin) sentezinin genel gösterimi.	7
Şekil 2.3. Organometalik bileşikler ile yapılan Schiff bazı (imin) sentezi.	7
Şekil 2.4. Aminlerin iminlere yükseltgenmesi.	8
Şekil 2.5. Elde edilen Schiff bazı metal kompleksleri.	9
Şekil 2.6. o-siyanobenzamid reaksiyonundan tesadüfen ftalosiyaninin keşfi.	10
Şekil 2.7. o-disiyanobenzen reaksiyonundan bakır (II) ftalosiyaninin elde edilmesi.	11
Şekil 2.8. Scottish Dyes LTD. patentlenmiş kompleksi.	11
Şekil 2.9. Ftalosiyaninin simetrik modeli.	12
Şekil 2.10. Tetrabenzotetraazaporfirin (Pc) ve porfirin (P) bileşiklerinin adlandırılması.	14
Şekil 2.11. Metalli ftalosiyanin (MPc) halkasının numaralandırma sistemi.	15
Şekil 2.12. Metalli ftalosiyanin (MPc) bileşiklerinin şematik olarak genel adlandırılması.	16
Şekil 2.13. Doğada ftalosiyanine benzer moleküler yapılar; (a) siyanokobalamin (B12), (b) hemoglobin yapıtaşı heme (HGB) ve (c) a ve b tip klorofiller.	17
Şekil 2.14. Tek β-kristal yapıdaki metalsiz ftalosiyaninin X-ışını kırınım tekniğiyle elde edilmiş elektron yoğunluğu haritası.	18
Şekil 2.15. (a) Bakır ftalosiyaninin renkli alan salınım mikrofrafisi, (a') ince bir tungsten uç üzerine soğurulmuş bakır ftalosiyaninin alan salınım mikrofrafisi, (b) süblime edilmiş klorlu bakır ftalosiyanin filminin yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ile görüntüsü ve (c) bakır ftalosiyaninin süblimleştirilmiş filminin taramalı tünelleme mikroskobu ile görüntüsü.	19
Şekil 2.16. Ftalosiyanin bileşiklerinin kristal formlarının elde edilmesi.	20
Şekil 2.17. Metalli ftalosiyaninlerin α, β ve X kristal formlarının gösterilmesi [57].	20
Şekil 2.18. Ftalosiyaninlerin en düşük enerjili rezonans yapısı.	21
Şekil 2.19. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi: (a) kare düzlem, dört koordinasyonlu; (b) kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu; (c) oktahedral, altı koordinasyonlu ve (d) antiprizmatik kare, sekiz koordinasyonlu [60].	22
Şekil 2.20. Substitüe olmamış ftalosiyaninler.	29
Şekil 2.21. Tetra-substitüe ftalosiyanin.	31
Şekil 2.22. SiNcPc sentezi: i. N-Bromsüksinimid, ışık, benzoilperoksit, karbon tetraklorür (çözücü); ii. susuz sodyum iyodür, DMF, 80 °C; iii. SiCl ₄ , ftalonitrilin siklotetramerizasyonu.	32
Şekil 2.23. Eksenel substitüe SiPc sentezi; i. silikon tetraklorür ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü (kinolin) içerisinde ısıtılma, ii. asidik veya bazik şartlarda hidroliz, iii. uygun bir alkil veya silisyum klorür ile reaksiyona sokulması, kuru piridin içerisinde geri soğutucuda kaynatılması ve iv.	

katalizör olarak bir baz kullanarak, uygun bir alkol ile toluen içerisinde 80°C’de reaksiyona sokulma.	33
Şekil 2.24. Mavi boyar madde ve pigment olarak ftalosiyanınlar.	37
Şekil 2.25. Yeşil boyar madde ve pigment olarak ftalosiyanınlar.	37
Şekil 3.1. FePcS–H ₂ O ₂ sistemi ile aromatik döngü bölünmesi [112].	44
Şekil 3.2. Benzil alkol oksidasyonu [113].	44
Şekil 5.1. 1,3-diiminoizindolin (1,3-Dİİ) (1) olası reaksiyon şeması [123].	68
Şekil 5.2. 1,3-diiminoizindolin (1) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	69
Şekil 5.3. 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzoaldehit (2) olası oluşum mekanizması. ..	69
Şekil 5.4. 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzoaldehit (2) bileşiğinin FTIR spektrumu.	70
Şekil 5.5. 2 bileşiğinin; (a) ¹ H-NMR spektrumu ve gözlenen pikleri ve (b) ¹³ C-NMR spektrumu ve gözlenen pikleri.	71
Şekil 5.5. (Devamı) 2 bileşiğinin; (a) ¹ H-NMR spektrumu ve gözlenen pikleri ve (b) ¹³ C-NMR spektrumu ve gözlenen pikleri.	72
Şekil 5.6. 2-hidroksietil-N-((3-dimetilamino)propil)karbamat (3) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	72
Şekil 5.7. 3 bileşiğinin; (a) ¹ H-NMR spektrumu ve gözlenen pikleri ve (b) ¹³ C-NMR spektrumu ve gözlenen pikleri.	73
Şekil 5.8. 3 bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.	73
Şekil 5.9. 2-hidroksietil-N-((3-dimetilamino)propil)karbamat (3) bileşiğinin MS MALDI-TOF spektrum molekül parçaları zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları.	74
Şekil 5.10. Schiff bazı metal komplekslerinin (4, 5, 6) olası oluşum mekanizması. ..	74
Şekil 5.11. Schiff bazı metal komplekslerinin (4, 5, 6) FT-IR spektrumları.	75
Şekil 5.11. (Devamı) Schiff bazı metal komplekslerinin (4, 5, 6) FT-IR spektrumları.	76
Şekil 5.12. Schiff bazı metal komplekslerinin (4, 5, 6) DMF çözeltisinde UV-Vis. spektrumları.	76
Şekil 5.13. Schiff bazı çinko (II) kompleksinin (6) gözlenen pikleri ve ¹ H- NMR spektrumu.	77
Şekil 5.14. Schiff bazı çinko (II) kompleksinin (6) gözlenen pikleri ve ¹³ C- NMR spektrumu.	77
Şekil 5.15. Schiff bazı metal komplekslerinin (4, 5, 6) MALDI-TOF-MS spektrumları.	78
Şekil 5.16. Schiff bazı kobalt (II) kompleksinin (5) MS MALDI-TOF spektrum molekül parçaları zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları.	79
Şekil 5.17. Schiff bazı çinko (II) kompleksinin (6) MS MALDI-TOF spektrum molekül parçaları zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları.	79
Şekil 5.18. SchLM(II)@Zn-Pc komplekslerinin olası mekanizması; M: Ni (7), Co (8), Zn (9) [125].	80
Şekil 5.19. SchLM(II)@Zn-Pc komplekslerinin (7, 8, 9) FTIR spektrumları.	81
Şekil 5.20. SchLM(II)@Zn-Pc komplekslerinin (7, 8, 9) DMF çözeltisinde UV-Vis. spektrumları.	82
Şekil 5.21. SchLM(II)@Zn-Pc komplekslerinin (7, 8, 9) MALDI-TOF-MS spektrumları.	82
Şekil 5.21. (Devamı) SchLM(II)@Zn-Pc komplekslerinin (7, 8, 9) MALDI-TOF-MS spektrumları.	83
Şekil 5.22. SchLNi(II)@Zn-Pc (7) kompleksinin MS MALDI-TOF spektrum molekül fragmenti (molekül parçası) zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları. ..	83

Şekil 5.23. SchLCo(II)@Zn-Pc (8) kompleksinin MS MALDI-TOF spektrum molekül fragmenti (molekül parçası) zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları...	84
Şekil 5.24. SchLZn(II)@Zn-Pc (9) kompleksinin MS MALDI-TOF spektrum molekül fragmenti (molekül parçası) zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları...	84
Şekil 5.25. Dikloro silikon ftalosiyanın [SiPcCl ₂] (10) kompleksinin olası reaksiyon mekanizması [126].	85
Şekil 5.26. Dikloro silikon ftalosiyanın [SiPcCl ₂] (10) FTIR spektrumu.	86
Şekil 5.27. Dikloro silikon ftalosiyanın [SiPcCl ₂] (10) DMF çözeltisinde UV-Vis. spektrumu.	86
Şekil 5.28. Dikloro silikon ftalosiyanın [SiPcCl ₂] (10) farklı çözeltilerde UV-Vis. spektrumları.	86
Şekil 5.29. Dikloro silikon ftalosiyanın [SiPcCl ₂] (10) kompleksinin gözlenen pikleri ve ¹ H NMR spektrumu.	87
Şekil 5.30. SiPc(OR) ₂ (11) kompleksinin FTIR spektrumu.	88
Şekil 5.31. SiPc(OR) ₂ (11) kompleksinin farklı çözeltilerde UV-Vis. spektrumları.	88
Şekil 5.32. SiPc(OR) ₂ (11) kompleksinin gözlenen pikleri ve ¹ H NMR spektrumu.	89
Şekil 5.33. SiPc(OR) ₂ (11) kompleksinin D ₂ O değişimi ¹ H NMR spektrumu.	90
Şekil 5.34. SiPc(OR) ₂ (11) kompleksinin gözlenen pikleri ve ¹³ C NMR spektrumu.	90
Şekil 5.35. SiPc(OR) ₂ (11) kompleksinin MALDI-TOF-MS spektrumu.	91
Şekil 5.36. SiPc(OR) ₂ (11) kompleksinin MS MALDI-TOF spektrum molekül parçaları zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları.	91
Şekil 5.37. Betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (12) kompleksinin FT-IR spektrumu.	92
Şekil 5.38. Betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (12) kompleksinin (i) saf su çözeltisinin farklı derişimlerdeki UV-Vis. spektrumu ve (ii) farklı çözeltilerde UV-Vis. spektrumu.	93
Şekil 5.39. Betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (12) kompleksinin gözlenen pikleri ve ¹ H NMR spektrumu.	94
Şekil 5.40. Betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (12) kompleksinin MALDI-TOF-MS spektrumu.	94
Şekil 5.41. Betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (12) MS MALDI-TOF spektrum molekül parçaları zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları.	95
Şekil 5.42. Hedeflenen komplekslerin sentez adımları.	96
Şekil 5.43. 7, 8 ve 9 komplekslerinin DMF çözeltilerinin 610 nm'de floresans grafikleri.	97
Şekil 5.44. (a) SchLNi(II)@Zn-Pc, (b) SchLCo(II)@Zn-Pc ve (c) SchLZn(II)@Zn-Pc komplekslerinin DMF çözeltilerinin katalitik grafikleri.	98
Şekil 5.44. (Devamı) (a) SchLNi(II)@Zn-Pc, (b) SchLCo(II)@Zn-Pc ve (c) SchLZn(II)@Zn-Pc komplekslerinin DMF çözeltilerinin katalitik grafikleri.	99
Şekil 5.45. 7, 8 ve 9 komplekslerinin DMF çözeltilerinin % katalitik performans grafiği.	99
Şekil 5.46. (i) SchLNi(II)@Zn-Pc, (ii) SchLCo(II)@Zn-Pc ve (iii) SchLZn(II)@Zn-Pc komplekslerinin DMF çözeltilerinin fotokatalitik grafikleri.	100
Şekil 5.47. 7, 8 ve 9 komplekslerinin DMF çözeltilerinin % fotokatalitik grafiği.	100
Şekil 5.48. (a) SchLNi(II)@Zn-Pc, (b) SchLCo(II)@Zn-Pc ve (c) SchLZn(II)@Zn-Pc komplekslerinin DMF çözeltilerinin katalitik/fotokatalitik grafikleri.	101
Şekil 5.49. 7, 8 ve 9 komplekslerinin DMF çözeltilerinin % katalitik/fotokatalitik grafiği.	101

Şekil 5.50. SiPcCl ₂ (10) kompleksinin DMF çözeltisinin 610 nm’de floresans grafiği.	102
Şekil 5.51. Dikloro silikon ftalosiyanın [SiPcCl ₂] (10) kompleksinin DMSO çözeltisinde katalitik grafiği.	102
Şekil 5.52. 10 kompleksinin farklı çözeltilerde % katalitik grafiği.	103
Şekil 5.53. 10 kompleksinin farklı çözeltilerde % fotokatalitik grafiği.	103
Şekil 5.54. Dikloro silikon ftalosiyanın [SiPcCl ₂] (10) (i) DMF ve (ii) DMSO çözeltilerinin 610nm’de katalitik/fotokatalitik grafikleri.	104
Şekil 5.55. 10 kompleksinin farklı çözeltilerde % katalitik/fotokatalitik grafiği.	104
Şekil 5.56. 11 kompleksinin DMF çözeltisinin 610 nm’de floresans grafiği.	105
Şekil 5.57. SiPc(OR) ₂ (11) kompleksinin METOH çözeltisinde katalitik grafiği.	105
Şekil 5.58. 11 kompleksinin farklı çözeltilerde % katalitik grafiği.	106
Şekil 5.59. 11 kompleksinin farklı çözeltilerde % fotokatalitik grafiği.	106
Şekil 5.60. SiPc(OR) ₂ (11) kompleksinin METOH çözeltisinin 610nm’de fotokatalitik grafiği.	107
Şekil 5.61. 11 kompleksinin farklı çözeltilerde % katalitik/fotokatalitik grafiği.	107
Şekil 5.62. SiPc(OR) ₂ (11) kompleksinin (a) DMF ve (b) METOH çözeltilerinin 610nm’de katalitik/fotokatalitik grafikleri.	108
Şekil 5.63. 12 kompleksinin DMF çözeltisinde 610 nm’de floresans grafiği.	108
Şekil 5.64. SiPc-BET (12) kompleksinin saf su çözeltisinde katalitik grafiği.	109
Şekil 5.65. 12 kompleksinin farklı çözeltilerde % katalitik grafiği.	109
Şekil 5.66. 12 kompleksinin farklı çözeltilerde % fotokatalitik grafiği.	110
Şekil 5.67. SiPc-BET (12) kompleksinin saf su çözeltisinin 610nm’de fotokatalitik grafiği.	110
Şekil 5.68. SiPc-BET (12) kompleksinin saf su çözeltisinin 610nm’de katalitik/fotokatalitik grafiği.	110
Şekil 5.69. 12 kompleksinin farklı çözeltilerde % katalitik/fotokatalitik grafiği.	111

ŞEMA LİSTESİ

Sayfa

Şema 4.1. Katalizörlerin performanslarının ölçülmesi için kullanılan sistem..... 64





FARKLI SUBSTİTUE ÇOK ÇEKİRDEKLİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE OKSİDATİF KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Ftalosiyaninler, yapısal olarak benzerlik gösterdikleri doğal porfirinlerin işlevini taklit eden sentetik makrosiklik bileşikler sınıfının adıdır. Dört izoindol biriminin azot atomlarıyla bağlanmasıyla büyük ve düzlemsel bir halka sistemi oluştururlar. Bu mavi-yeşil N₄-porfirin türevi makrosiklik bileşikler yüksek stabilite, yapısal esneklik ve zengin redoks kimyası ile ışığa, asitlere ve yüksek sıcaklıklara karşı dirençlidirler. Bu özellikler, onları çeşitli endüstriyel uygulamalar için uygun hale getirir. Ftalosiyaninler, floroforlar veya fotosensörler olarak kullanıldığında, fotobozunma alanında önemli bir rol oynayabilirler. Ftalosiyaninler, geniş bir ışık soğurma yeteneğine sahip oldukları ve fotokimyasal aktivite gösterebildikleri için fotobozunma süreçlerinde etkili olabilirler. Özellikle güneş ışığı altında organik kirleticilerin ayrıştırılması veya suyun fotokatalitik olarak hidrojen üretimine yönelik süreçlerinde kullanılabilirler. Ayrıca, bazı ftalosiyaninler ışığa duyarlı fotokatalizörler olarak işlev görerek reaktif oksijen türleri (ROS) üretirler, bu da kirleticilerin bozunmasına katkı sağlar.

Bu çalışmada, eksenel pozisyonlarda fonksiyonel gruplar içeren suda çözünebilen silisyum ftalosiyanin (SiPc's) ve Schiff bazı metal kompleksi kaynamış çinko (II) ftalosiyanin kompleksleri (SchLM(II)@Zn-Pc) dahil olmak üzere farklı türde ftalosiyaninler sentezlendi ve karakterize edildi. Suda çözünebilen ftalosiyaninler çözünürlük ile birlikte katalitik etkinin artırılması amacıyla sentezlenirken, diğer ftalosiyaninler Schiff bazlarının metal kompleksleri oluşturma yeteneği ve bu komplekslerin katalitik aktivitesi üzerine durularak gerekli sentezler ve çalışmalar yapıldı. Sentezlenen bu ftalosiyanin komplekslerinin, katalitik, fotokatalitik ve katalitik/fotokatalitik ağartma özellikleri araştırıldı.

Çalışmanın birinci bölümünde başlangıç maddeleri sentezlendi. 4-karboksifenoksi grubunu taşıyan başlangıç maddesinin N,N-dimetil-1,3-propandiaminle kondenzasyonu sonucu 1,3-Dİİ (1) oluşturuldu. Schiff bazı metal komplekslerinin başlangıç maddesi olan 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit (2), glacial asetik asit içinde 2,4-di-tert-butilfenol ve ürotropin reaksiyonu ile elde edildi. Karbamat türevi propil amin grubu içeren 2-hidroksietil-N-((3-dimetilamino)propil)karbamat (3) literatür prosedürüne göre elde edildi.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise Schiff bazı metal kompleksleri [SchLM(II)] sentezlendi. 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit (2), metal iyonları ile birlikte metanol içerisinde çözündürüldü ve bu karışıma 2,3-diaminomaleonitrilin metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirildi. Sonuçta Schiff bazı metal kompleksleri [SchLNi(II) (4), SchLCo(II) (5), SchLZn(II) (6)] elde edildi. Bu kompleksler çinko ftalosiyaninlere periferik noktalarından bağlanarak yeni asimetrik substitüe türevlerin (SchLM(II)@Zn-Pc) oluşması sağlandı. Hazırlanan Schiff bazı metal komplekslerinin ftalonitril ve Zn(CH₃COO)₂ tuzunun dimetiletanolamin

içerisindeki reaksiyonları sonucu Zn merkezli ancak farklı Schiff bazı metal komplekslerin bağlı olduğu ftalosiyanınlar olan SchLNi(II)@Zn-Pc (7) ve SchLCo(II)@Zn-Pc (8) elde edildi. Son olarak aynı sentez yöntemi kullanılarak hem ftalosiyanın hem de Schiff bazı metal kompleksinde aynı metal merkeze sahip SchLZn(II)@Zn-Pc (9) bileşiği elde edildi.

Çalışmanın üçüncü bölümünde ise silisyum ftalosiyanın kompleksleri sentezlendi. SiPcCl₂ (10) kompleksinin sentezi literatürdeki proseslerde iyileştirmeler yapılarak gerçekleştirildi. SiPc(OR)₂ (11) kompleksi toluende NaH varlığında, 10 ve 3'ün reaksiyonu sonucu elde edildi. Ana hedef moleküllerden biri olan suda çözünür ftalosiyanın sentezi için substituent olarak iç tuz oluşumunu sağlayan amidoamin gruplarının tersiyer aminlerinin sodyummonokloroasetat ile katılma reaksiyonları tercih edildi. Böylelikle betain türevi suda çözünen iç tuz yapılı silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (12) elde edildi.

Ftalosiyanın komplekslerinin yapıları ve karakterizasyonları FL, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis., MALDI-TOF, ICP-OES ve erime noktası ölçümleri aracılığıyla kaydedilen spektral verilerle aydınlatıldı.

Çalışmanın son bölümünde, komplekslerin analizinin gerçekleştirilmesi için çözünürlük çalışmaları yapıldı ve ortak çözünürlük gösterdikleri DMF çözücüsü üzerinden ağartma özelliklerinin karşılaştırılması için 10⁻⁵ M konsantrasyonunda çözeltileri hazırlandı. Floresans özellikleri belirlendikten sonra, kendi kurduğumuz sistemde katalizör olarak performansları katalitik, fotokatalitik ve katalitik/fotokatalitik koşullarında incelendi. Komplekslerin oksidatif ağartma katalizörü olarak etkinliklerinin belirlenmesi için ağartma etkilerinin kolay görülebildiği morin boyar maddesi ve ağartıcı olarak da hidrojen peroksit (H₂O₂) tercih edilmiştir. Katalitik ölçümler, katalizörün bulunduğu 11,5 pH sodyum (NaHCO₃/Na₂CO₃) tamponu ve 1 M hidrojen peroksit (H₂O₂) çözeltisi içinde gerçekleştirildi. Fotokatalitik ölçümler ise katalizörün kırmızı ışıpta 610 nm dalga boyunda aktive edildiği 11,5 pH sodyum (NaHCO₃/Na₂CO₃) tampon çözeltisinde yapıldı. Bu iki sistemin birleştirilmesiyle, katalitik/fotokatalitik ölçümleri 11,5 pH sodyum (NaHCO₃/Na₂CO₃) tamponu ve 1 M H₂O₂ çözeltisi içinde, katalizörün 610 nm kırmızı ışıkla aktive edilmesiyle gerçekleştirildi. Testlerin sonucunda elde edilen oksidatif ağartma oranı ve zamana karşı absorban değişimlikleri grafik haline dönüştürülerek kaydedildi.

SchLNi(II)@Zn-Pc (7), SchLCo(II)@Zn-Pc (8) ve SchLZn(II)@Zn-Pc (9) komplekslerinin ölçümleri incelendiğinde, kobalt (II) içeren katalizörlerin önemli ölçüde etkili olduğu gözlemlendi.

SiPcCl₂ (10) ve betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (12) komplekslerinin H₂O₂ ile katalizlenmesi sonucu görünen katalitik aktivite azaldı. Ayrıca, bu komplekslerin (10, 12) singlet oksijen verimi, fotokatalitik katalizör olarak kullanılmaları için yetersizdir. Katalitik/fotokatalitik ölçümlerinin sonuçları bu bulguları desteklemektedir. Yani silisyum ftalosiyanınlar kanser tedavisinde fotosensörler olarak kullanılmalarına rağmen, oksidatif ağartma katalizörü olarak kullanılmaya uygun olmadıkları görüldü.

SiPc(OR)₂ (11) kompleksinin, MeOH çözeltisindeki kinetik ölçümlerine bakıldığında, hidrofilik yapı ve çözünürlük artışı nedeniyle oksidatif katalitik aktivitenin arttığı gözlemlendi. Katalitik/fotokatalitik ölçümlerinin sonuçları katalitik değerleri desteklemektedir. 11 kompleksinin MeOH içinde çözünürlüğünün artmasıyla agregasyonun (kümeleşme) azaldığı ve yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği

görüldü. İstenilen seviyede olmasa da Silisyum ftalosiyanınlerde eksenel grupların değiştirilmesiyle fotokatalitik ve katalitik aktivitenin arttığı sonucuna varıldı. Buna rağmen, silisyum ftalosiyanınlerin etkileri hala beklenenden düşüktü.

Bundan sonraki aşamada, özellikle su içinde yüksek çözünürlüğe sahip eksenel olarak sübstitüe edilmiş ftalosiyanınlerin fotodinamik terapide kullanımı için kansere karşı özelliklerinin incelenmesi planlanmaktadır.





SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DIFFERENTLY SUBSTITUTED POLYNUCLEAR PHTHALOCYANINE DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF THEIR OXIDATIVE CATALYTIC PROPERTIES

SUMMARY

Phthalocyanines are a class of synthetic macrocyclic compounds that mimic the function of natural porphyrins with which they show structural similarity. They form a large, planar ring system by the linkage of four isoindole units via nitrogen atoms. These blue-green N_4 -porphyrin derivative macrocyclic compounds exhibit high stability, structural flexibility, and rich redox chemistry, and are resistant to light, acids, and high temperatures. These properties make them suitable for various industrial applications. When used as fluorophores or photosensors, phthalocyanines can play a significant role in photodegradation. Phthalocyanines may be effective in photodegradation processes because of their broad light absorption capabilities and photochemical activity. They can be utilized in processes such as the degradation of organic pollutants under sunlight or in photocatalytic water-splitting for hydrogen production. Additionally, some phthalocyanines act as light-sensitive photocatalysts, producing reactive oxygen species (ROS), contributing to pollutant degradation.

In this study, different types of phthalocyanines, including water-soluble silicon phthalocyanine (SiPc's) containing functional groups at axial positions, and Schiff base metal complex-fused zinc (II) phthalocyanine complexes (SchLM(II)@Zn-Pc), were synthesized and characterized. Water-soluble phthalocyanines were synthesized to enhance both solubility and catalytic effect, while other phthalocyanines were synthesized focusing on the ability of Schiff bases to form metal complexes and the catalytic activity of these complexes. The catalytic, photocatalytic, and catalytic/photocatalytic properties of the synthesized phthalocyanine complexes were investigated.

In the first part of the study, starting materials were synthesized. 1,3-DII (**1**) was formed by condensing the starting material carrying a 4-carboxyphenoxy group with N,N-dimethyl-1,3-propanediamine. 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (**2**), the starting material for Schiff base metal complexes, was obtained by reacting 2,4-di-tert-butylphenol and urotropine in glacial acetic acid. 2-hydroxyethyl-N-((3-dimethylamino)propyl)carbamate (**3**), containing a carbamate-derived propyl amine group, was obtained according to a literature procedure.

In the second part of the study, Schiff base metal complexes [SchLM(II)] were synthesized. 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (**2**) was dissolved with metal ions in methanol, and a solution of 2,3-diaminomaleonitrile in methanol was added to the mixture, resulting in the formation of Schiff base metal complexes [SchLNi(II) (**4**), SchLCo(II) (**5**), SchLZn(II) (**6**)]. These complexes were bound to zinc phthalocyanines at peripheral points, forming new asymmetrically substituted derivatives (SchLM(II)@Zn-Pc). Phthalocyanines centered with zinc but bound to different Schiff base metal complexes, SchLNi(II)@Zn-Pc (**7**) and SchLCo(II)@Zn-

Pc (**8**), were obtained by the reaction of the prepared Schiff base metal complexes with phthalonitrile and $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ salt in dimethylethanolamine. Finally, using the same synthesis method, the compound SchLZn(II)@Zn-Pc (**9**) was obtained, which contains the same metal center in both the phthalocyanine and the Schiff base metal complex.

In the third part of the study, silicon phthalocyanine complexes were synthesized. The synthesis of the SiPcCl_2 (**10**) complex was carried out with improvements on the processes in the literature. The SiPc(OR)_2 (**11**) complex was obtained by the reaction of **10** and **3** in toluene in the presence of NaH. For the synthesis of one of the main target molecules, a water-soluble phthalocyanine, amidamine groups capable of forming inner salts were chosen as substituents, and the tertiary amines of these groups were reacted with sodium monochloroacetate. Thus, the betaine-derived water-soluble inner salt-structured silicon phthalocyanine [SiPc-BET] (**12**) was obtained.

The structures and characterizations of the phthalocyanine complexes were elucidated by spectral data recorded through FL, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-Vis., MALDI-TOF, ICP-OES, and melting point measurements.

In the last part of the study, solubility studies were conducted to analyze the complexes, and 10^{-5} M concentration solutions were prepared in DMF solvent for comparison of bleaching properties. After determining their fluorescence properties, their performances as catalysts were examined under catalytic, photocatalytic, and catalytic/photocatalytic conditions in our system. Morin dye, which is visibly affected by bleaching, and hydrogen peroxide (H_2O_2) as the bleaching agent were preferred to determine the effectiveness of the complexes as oxidative bleaching catalysts. Catalytic measurements were carried out in a 1 M H_2O_2 solution and a sodium ($\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) buffer at pH 11.5 in the presence of the catalyst. Photocatalytic measurements were conducted in a sodium ($\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) buffer solution at pH 11.5, where the catalyst was activated by red light at a wavelength of 610 nm. The combined catalytic/photocatalytic measurements were performed in a 1 M H_2O_2 solution and a sodium ($\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) buffer at pH 11.5, with the catalyst activated by 610 nm red light. The oxidative bleaching rate and absorbance changes over time were recorded and plotted as graphs.

The measurements of SchLNi(II)@Zn-Pc (**7**), SchLCo(II)@Zn-Pc (**8**), and SchLZn(II)@Zn-Pc (**9**) complexes revealed that the cobalt (II)-containing catalysts were significantly more effective.

The catalytic activity observed upon catalyzing SiPcCl_2 (**10**) and the betaine derivative silicon phthalocyanine [SiPc-BET] (**12**) with H_2O_2 was reduced. Furthermore, the singlet oxygen yield of these complexes (**10**, **12**) was insufficient for their use as photocatalytic catalysts. The results of the catalytic/photocatalytic measurements supported these findings. Although Si-phthalocyanines are used as photosensitizers in cancer treatment, they were found to be unsuitable as oxidative bleaching catalysts.

The kinetic measurements of SiPc(OR)_2 (**11**) in MeOH solution showed an increase in oxidative catalytic activity due to the increased hydrophilic structure and solubility. The results of the catalytic/photocatalytic measurements supported the catalytic values. It was observed that with the increased solubility of complex **11** in MeOH, aggregation decreased, and high photocatalytic activity was exhibited. Although not at the desired level, it was concluded that photocatalytic and catalytic activity could be enhanced in silicon phthalocyanines by modifying the axial groups. However, the effects of silicon phthalocyanines were still below expectations.

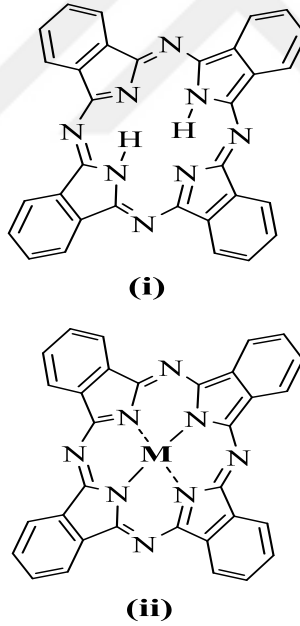
In the next phase, it is planned to investigate the anticancer properties of axially substituted phthalocyanines with high water solubility for use in photodynamic therapy.





1. GİRİŞ

Ftalosiyeninler (Pc's), modern teknolojiye geniş uygulama alanları ile büyük ilgi gören porfirin türevi sentetik makrosiklik komplekslerdir. Bunun yanı sıra literatürdeki ftalosiyenin ismi, metalsiz ve metalli ftalosiyeninler ile bu komplekslerin türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfı anlamına gelen geniş bir tanım yelpazesine sahiptir (Şekil 1.1) [1-3]. Bir tesadüf sonucu 20. yüzyılın başlarında bulunuşlarını takiben yapılarının aydınlatılıp yayınlanmasından bu zamana büyüyen uygulama alanları ile eşsiz ve kendine has özellikler taşıyan ftalosiyenin kompleksleri uzun yıllardır mükemmel fonksiyonel malzemeler olarak incelenmektedir. Özellikle son yıllarda yoğun olarak araştırılmış ve başarılı pratik uygulamaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.1. (i) Metalsiz ftalosiyenin (Pc veya H₂Pc) ve (ii) metalli ftalosiyenin (MPc).

İç tuz (zwitter) iyonik hale dönüştürülebilen ftalosiyeninler ile türevleri kimyasal maddelere ama özellikle kuvvetli asitlere-bazlara ve ısıya karşı aşırı dayanıklıdır. Bu sebeple ftalosiyeninler Langmuir-Blodgett filmlerinde, lazer yazıcılarda ve fotokopi makinelerinde, elektrokromik görüntüleme cihazlarında, kanserin tedavisinde fotodinamik terapide (PDT), antioksidan uygulamalarında, bilgi depolama

sistemlerinin optik disklerinde, renkli ekran uygulamalarında sıvı kristal olarak ve fotovoltaiik hücrelerde yakıt pillerinin elektro katalizörü olarak kullanılabilen geniş bir endüstriyel uygulama alanına sahip komplekslerdir.

Ftalosiyanınler, ışık bazlı uygulamalarda olağanüstü katalitik ajanlar olarak dikkat çeker. Özellikle olefinlerin, alkollerin, aromatik bileşiklerin ve diğer bileşiklerin oksidasyonunda yaygın olarak kullanılarak bu alanda yoğun bir şekilde araştırılmaktadırlar. Bu araştırmaların temel noktası, ftalosiyanınlerin ve türevlerinin güçlü itme-çekme grupları içermesi, yüksek Stokes kayması ve maksimum absorpsiyon değerlerine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu özellikler, ftalosiyanınleri lineer olmayan optik materyaller, ışık yayan materyaller, yük transfer ajanları ve ikili-foton absorplayıcı materyaller olarak kullanıma uygun hale getirir. Ftalosiyanınlerin sahip olduğu mükemmel foto-iletkenlik ve lineer olmayan optik özellikler, doğal elektron verici yapıları ile birleşerek bu komplekslerin birçok fotonik uygulamada kullanılmasını sağlar. Ek olarak, konjuge sistemleri nedeniyle benzen halkası üzerinde uygun elektron çeken ve elektron iten fonksiyonel gruplar içeren ftalosiyanınler, floresans özellikler gösterebilirler. Bu kombinasyon, ftalosiyanınleri fotokimya alanında değerli kılar ve çeşitli teknolojik uygulamalara kapı açar.

Bu bilgiler ışığında yaptığımız bu çalışmayla, floresans özelliği gösteren ftalosiyanınler sentezlendi, karakterize edildi ve bu komplekslerin oksidasyon ajanı olarak kullanılabilmesi amaçlandı.

Fotokatalitik, bir maddenin ışığa maruz kaldığında renginin, opaklığının azalması veya tamamen kaybolması sürecidir. Bu süreç, maddenin kimyasal yapısının ışık etkisiyle değişmesi sonucunda gerçekleşir. Özellikle organik boyaların ve pigmentlerin foto ağartılmasında kullanılan ftalosiyanınlerin fotokatalitik özelliklerini anlamak ve ideale getirmek için, moleküler yapısına değişiklikler ve iyileştirmeler yapılabilir [4].

Ftalosiyanınlerin ışık, asit ve ısıya karşı dayanıklılıkları uygulama alanlarını artırır. Bu da yüksek termal ve kimyasal kararlılıklarından gelmektedir. Fakat bunun yanı sıra ftalosiyanınlerde bazı problemler görülür. Örneğin kolay agregasyona uğrarlar ayrıca polar ve apolar çözücülerde çözünemezler. Bu da ftalosiyanınlerde kimyasal, fiziksel özelliklerin incelenmesinde, tanımlanmasında ve uygulama alanlarında daralmaya neden olmuştur. Bu nedenle günümüzde yapılan araştırmalar farklı çözünür ftalosiyanın çeşitlerinin araştırılması, bulunması, hazırlanması vb. konular üzerine

olmaktadır. Bu doğrultuda planlanan çalışmada eksenel pozisyonları özellikle iç tuz iyonik yapıli amido amin bileşiklerine dönüşen grupları içeren suda çözünen SiPc'ler sentezlenip, hazırlanan bu bileşiklerin floresans özelliklerinin yanında katalitik, fotokatalitik ve katalitik/fotokatalitik etkinlikleri test edildi.

Schiff bazı bileşikleri son derece kararlı ve iyi çözünürlüğe sahip kolay sentezlenebilen ligand olarak yaygın şekilde kullanılan bileşiklerdir [5]. Schiff bazıları, yapısında yer alan -C=N- imin veya azometin grubu sayesinde güçlü bir azot donör ligandı olarak öne çıkarlar.

Elde edilen çinko ftalosiyanın Schiff bazı metal türevi komplekslerinin de SiPc ile arasındaki ağartıcı özellikler karşılaştırılarak sonuçlar ona göre yorumlandı. Bunun için metal olarak merkezinde Ni (II), Co (II) ve Zn (II) iyonlarını içeren Schiff bazı komplekslerinin doğrudan oksijen köprüleri yoluyla Pc çekirdeğine entegrasyonu ile elde edilen ftalosiyanın ağartıcı özelliklerine bakıldı.

Elde edilen sonuçlara bakarak bu yüksek lisans tez çalışmasında, tercih edilen ligandlarla kolayca işlevselleştirilebilen iki benzersiz eksenel pozisyonun varlığı nedeniyle bize geniş bir çalışma alanı sunan ftalosiyanın katalitik, fotokatalitik ve katalitik/fotokatalitik özelliklerini anlamak, daha etkili ve oksidasyon ajanı olarak verimli olabilecekleri yeni stratejilerin geliştirilmesine katkıda bulunabilecek eksenel substitue silikon ftalosiyanın (SiPc) ve çinko ftalosiyanın (ZnPc) periferel Schiff bazı metal kompleksleri elde edildi.

1.1. Tezin Kapsamı ve Amacı

Bu tez çalışmasında, yeni Si ve Zn ftalosiyanın komplekslerinin sentezini gerçekleştirmek ve bunların spektroskopik özelliklerini detaylı bir şekilde karakterize etmek tezin amacı/kapsamı olarak kabul edildi. İlgili literatürde mevcut olan sentez yöntemlerinin incelenmesi ve uygun sentez yöntemlerinin belirlenmesiyle yeni ftalosiyanın komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen ftalosiyanın komplekslerinin yapısal ve spektroskopik özellikleri, UV-Vis. (morötesi-görünür) ve FL (floresans) spektroskopisi gibi analitik teknikler kullanılarak karakterize edildi.

Floresans ve fotokatalitik etkinliklerinin ölçülmesi uygun spektroskopik teknikler kullanılarak yapıldı. Özellikle, floresans ve fotokatalitik etkinliklerini inceleyerek, sentezlenen komplekslerin fotonik uygulamalarda potansiyel kullanımının

değerlendirmesi amaçlandı. Bunun yanı sıra katalitik, fotokatalitik ve katalitik/fotokatalitik ağartma etkinlikleri de gözlenerek ölçüm analizleri arasında bir karşılaştırma yapıldı.

Elde edilen verilerin analizi ve sonuçların değerlendirilmesi, sentezlenen komplekslerin oksidasyon ajanı olarak uygulamalarındaki potansiyelini belirlemeye yönelik çıkarımların yapılmasını sağlayacaktır. Ayrıca bu çalışma ftalosiyanin türevlerinin ışıkla yapılabilecek uygulamalarındaki kullanım potansiyelinin değerlendirmesini de kapsayarak o alanda da bilgiler sunacaktır.

1.2. Hipotez

Bu çalışmanın temel hipotezi, ftalosiyanin komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik, fotokatalitik ile katalitik/fotokatalitik etkinliklerinin ölçülmesinin, çeşitli spektroskopik uygulamalarda kullanılabilecek potansiyel yeni materyallerin geliştirilmesine katkı sağlamaktır.

Ayrıca, sentezlenen ftalosiyanin komplekslerinin spektroskopik özelliklerini belirlemek için UV-Vis. ile floresans spektroskopisi gibi karakterizasyon tekniklerini kullanacağımızı ve fotokatalitik deneyleri sonucu fotokimyasal stabilitesini değerlendireceğimizi varsayar. Bu çalışma, sentezlenen ftalosiyanin komplekslerinin istenen spektroskopik özelliklere sahip olacağını ve fotonik uygulamalarda başarılı bir şekilde kullanılabileceklerini öngörmektedir.

Elde edilecek bulgular, yeni sentezlenen komplekslerin fotonik cihazlarda kullanım potansiyelini değerlendirmek için değerli bir katkı sağlayacak ve bu alandaki bilgi birikimini artıracaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazı Ligandı (SchL)

2.1.1. Schiff bazının tanımı, keşfi ve tarihçesi

Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından keşfedilmiştir. 1860'ların ortalarında Schiff aldehitler/ketonlar ve primer aminler (R-NH₂) arasındaki reaksiyonları ve bu ligandların kompleks oluşturma özelliklerini araştırdığı deneyleri hakkında birkaç makale yayımlamıştır [6]. Bu süreçte Schiff, günümüzde kimya ve histokimya alanında aldehitlerin tespiti amacıyla kullanılan reaksiyonları geliştirmeye çalışmamış; aksine, bu reaksiyonların parametrelerini ve son ürünlerini tanımlamaya odaklanmıştır [7].

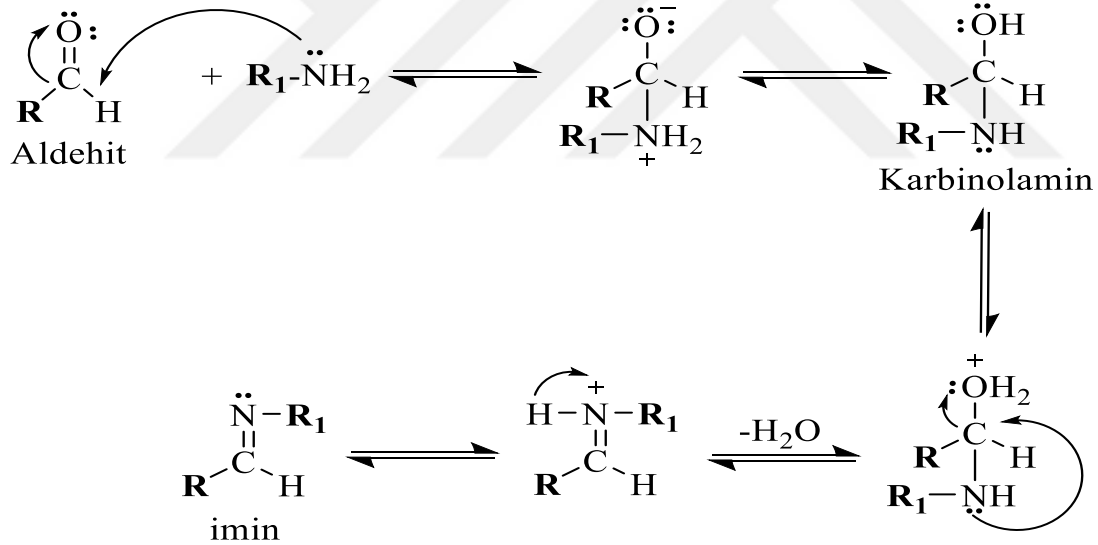
İmin bileşikleri ile ilgili Anselmino tarafından Berichte'de yapılan çalışmada Schiff bazlarının izomerisi açıklanmıştır [8]. Aynı zamanda Moore ve Gale, bu bileşikler üzerine ilk çalışmalarını yayınlamışlardır [9]. Salisilaldehitin kullanıldığı ilk çalışmalar, bu bileşiğin etil p-aminobenzoat ile arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarının sonuçlarının Manchot ve Furlong tarafından Berichte'de yayınlanmasıyla başlamıştır [10]. Bogert, Beal ve Amend Colombia Üniversitesi'nde ilk heterohalkalı imin bileşiklerini sentezlemişlerdir [11]. Shepard ve Ticknor'un imin bileşiklerinin farmakolojik aktivitelerinden bahsettikleri çalışmanın yayınlanmasından sonra bu bileşikler hakkındaki çalışmalar genişleyerek hala güncelliğini sürdürmektedirler [12]. 1933 yılında ise Pfeiffer tarafından ilk defa ligand olarak kullanılmıştır.

İlk kullanımlarından bu zamana Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça genişlemiştir. Schiff bazları; eczacılıkta, tıpta, biyolojik sistemlerde, kozmetikte, tarım alanında, boyar maddelerin üretiminde, plastik sanayisinde, uçak sanayisinde, sıvı kristal teknolojisinde, elektronik endüstrisinde ve analitik kimya gibi çeşitli dallarda öneme sahip bileşiklerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturunu, antitümör etkisi gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır.

Genellikle renkli katılar olduklarından boya endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilmektedirler [13].

2.1.2. Schiff bazı ligandının yapısı

Organik kimya alanında karbonil bileşikler önemli bir yere sahiptir. Bu bileşiklerin birincil aminlerle tepkimesi sonucu imin veya azometin oluşur. Schiff bazları, yapısında yer alan $-C=N-$ imin veya azometin grubu sayesinde güçlü bir azot donör ligandı olarak öne çıkarlar. Ayrıca bu fonksiyonel grup Schiff bazlarına bazlık özelliklerini de kazandırır. Şekil 2.1’de aldehitten Schiff bazlarının (imin) elde ediliş mekanizması gösterilmiştir [14]. Şekil incelendiğinde temel mekanizma koşullarına göre katılma ve ayrılma basamaklarının gerçekleştiği görülmektedir. Çözelti asitliği yüksek olduğunda amin protonlanacağı için nükleofil gibi davranmaz ve buna bağlı olarak ilk basamağın hızı çok yavaşlar. Bu etken reaksiyonun hızını belirleyen basamaktır [15].



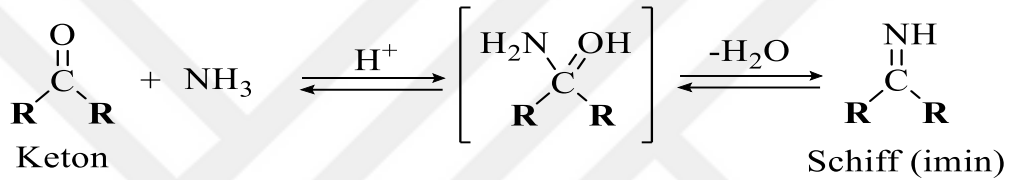
Şekil 2.1. Aldehitten Schiff bazının (imin) elde ediliş mekanizması.

Azometin grubundaki azot atomuna, elektron salıcı bir alkil veya aril grubu bağlandığında kararlılıkları artmaktadır. Azot atomundaki $-OH$ içeren oksimler, $-NH$ içeren fenilhidrazonlar, semikarbazonlar, alkil ya da aril sübstitüentini içeren Schiff bazlarına kıyasla hidroliz etkisine karşı daha kararlıdır ve düşük pH’larda karbonil ve amin bileşiklerine hidrolize olurlar [16]. Tepkimede oluşan ürün kolayca hidroliz olmadığı için yüksek verim ile izole edilebilmektedir. Ancak yine de düşüğe olsa

Schiff bazlarının hidrolize olabilme özellikleri olduğundan dolayı susuz ortamda çalışılması gereklidir.

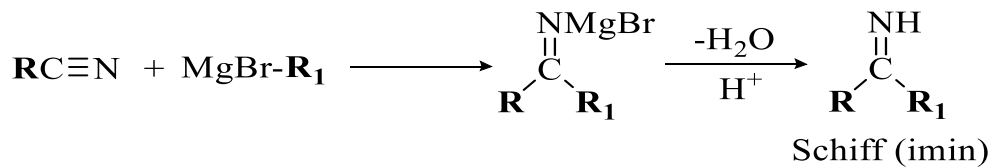
2.1.3. Schiff bazı ligandının genel sentez metotları

Schiff bazı sentezi için amin ve aldehit ya da ketonu alkolde çözüp ısıtmak yeterlidir. Ancak aldehitlerden Schiff bazı elde edilmesi, ketonlardan elde edilmesine kıyasla daha zordur. Aromatik ketonlardan Schiff bazlarını elde edebilmek için ise yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir [17]. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon esnasında ortaya çıkan su ile azeotrop (eşkaynar) oluşturan bir çözücü seçilmesi gerekir. Ayrıca katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi faktörlerin de dikkate alınması gerekmektedir.



Şekil 2.2. Ketondan Schiff bazı (imin) sentezinin genel gösterimi.

Mutlak amonyak ile erimiş ketonun kaynatılması, reaktiflerin alkol çözeltilerinin kurşun tüplerde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması, alüminyum klorürün (AlCl_3) katalizör olarak kullanılması veya ketonun NH_3 ile 300-400 °C’de toryum dioksit (ThO_2) üzerinden geçirilmesiyle iminler elde edilebilir (Şekil 2.2). Bu reaksiyonlarla elde edilen iminler pek dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşmektedirler. Polimerleşme, daha çok küçük molekül ağırlıklı primer aldehitlerin amonyakla reaksiyonlarında gözlenmektedir [18].

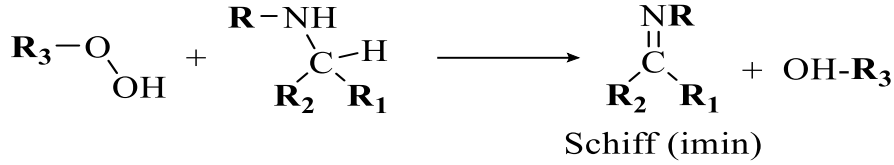


Şekil 2.3. Organometalik bileşikler ile yapılan Schiff bazı (imin) sentezi.

Grignard reaktifleri, nitrillerle ($-\text{C}\equiv\text{N}$ fonksiyonel grubuna sahip bileşikler) ketiminleri oluşturmak için reaksiyona girebilirler. Bu reaksiyonla oluşan ara katılma ürünlerinin ketonlara hidrolizini engellemek için ortama susuz hidrojen klorür veya susuz amonyak katılarak ara katılma ürünlerinin izolasyonu sağlanabilir. Bu yöntemle

% 50-90 arasında verim sağlanabilmektedir (Şekil 2.3). Fakat oluşan ketiminin ketona hidrolizini engellemek için ketimin susuz ortamda saklanmasıdır [19].

Peroksitler/hidroperoksitler, organik kimyada önemli reaktiflerdir ve bazı durumlarda aminlerin kimyasal dönüşüm süreçlerinde rol oynarlar. Primer ve sekonder alifatik aminlerin iminlere dönüşümü, bu peroksitler aracılığıyla gerçekleşir (Şekil 2.4) [20].



Şekil 2.4. Aminlerin iminlere yükseltgenmesi.

2.2. Schiff Bazı Metal Kompleksleri (SchLM)

Geçiş metallerinin Schiff bazlarıyla kompleksleri 1930 yılında Alman kimyacı Pfeiffer tarafından bulunmuştur [21]. Pfeiffer ve arkadaşlarının buluşundan sonra geçiş metal kompleksleri sentezi, metotları ve yapı-özellik ilişkilerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar 1960'li yıllardan başlayarak daha geniş şekilde incelenmiştir. Özellikle sübstitüentlerin, elektronik ve sterik faktörlerin kompleks bileşiklerin moleküler yapılarını, dipol ve manyetik momentumlarını (devinirlik), kızılötesi ve elektronik spektrumları etkilerinin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar ağırlıklı olarak yapılmıştır [22].

Schiff bazlarının metal kompleksleri 1950'li yıllarda koordinasyon kimyasında yerini almış olup spektrokimyasal seride kuvvetli ligandlar arasında bulunmaktadır. Bu ligandlar, koordinasyon bileşiğinin oluşumunda metal iyonuna bir ya da daha fazla elektron çifti verirler. C=N grubunun karakteristik özelliklerinden dolayı metallerle kompleks oluşturabilirler ancak bu oluşumlar kararlı değildir. Schiff bazlarının kararlı halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna olabildiğince yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomu taşıyan ikinci bir fonksiyonel grubu içermesi gerekir. Bu grup genellikle hidroksil grubu olur. Çünkü hidroksil grubu, hidrojen atomunu bünyesinden kolay verebildiği gibi beş ya da altılı şelat halkası oluşturabilmektedir. Ayrıca metal iyonları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle olan tepkimesinden oluşan bileşiklerle etkileşerek, reaktantları kompleks oluşturabilmesi için bir araya getirir [23].

2.2.1. Schiff bazı metal komplekslerinin genel sentez metotları

Schiff bazı ligandlarını içeren metal-şelat komplekslerinin sentezi için, aldehit, amin ve metal tuzunun templat kondensasyonu; metal tuzu ile Schiff bazının direkt etkileşmesi ve aldehitato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu olmak üzere genellikle üç yöntem kullanılmaktadır. Ayrıca, metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenme metodu yardımıyla elektrokimyasal yöntem ile de kompleksler sentezlenmektedir [24]. Elde edilen bazı Schiff bazı metal komplekslerinin genel sentez şeması Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5. Elde edilen Schiff bazı metal kompleksleri.

Metal asetatlar, alkolde çözünürler ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturdıklarından dolayı en uygun seçilebilecek reaktantlardır. Metal nitrat ve klorürlerinin kullanımında ise öncelikli bir basamağın gerçekleşmesi gerekir. Bu basamakta ilk olarak, ligand çözeltisi NaOH ya da KOH ile muamele edildikten sonra sentezlenmesi mümkün olur. Genellikle Schiff bazlarının sentezi için çözücü olarak; mutlak alkol, aseton, asetonitril, eterler, tetrahidrofuran ve çözücü karışımları kullanılmaktadır [25].

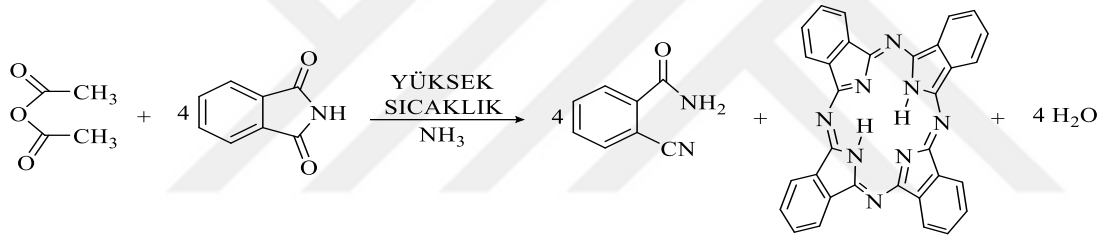
2.3. Ftalosiyaninler

2.3.1. Ftalosiyaninlerin tanımı, keşfi ve tarihçesi

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılan ftalosiyanin kelimesi orijinal adı 'phthalocyanine' sözcüğü 'naphtha' (kaya-mineral yağı) ve 'cyanine' (koyu mavi) sözcüklerinin Yunanca karşılıklarının bir araya getirilmesiyle türetilmiştir [26, 27]. Eski Yunan edebiyatında "naphtha" Dioscorides tarafından Babil asfaltından elde edilen berrak, yanıcı bir kaya yağı olduğu belirtilmiştir. "Cyanine" ise Homeros dahil birçok eski Yunan yazarının sözlüğünde yer alan tam olarak ne tür bir maddeye atıfta bulunulduğu açık olmasa da antik dönemlerde kullanılan bir mavi pigment veya boya ile ilişkilendirilebilir [28].

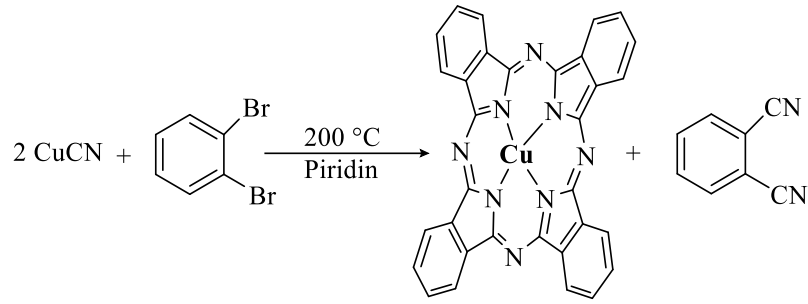
Ftalosiyaninlerin keşfi ve tarihçesi oldukça ilginçtir. Ftalosiyaninlerin 19. yüzyılın sonlarına kadar uzanan tarihçesi 1883 yılında Alman kimyager Adolf von Baeyer'in

ftalosiyenin sentezlenmesi ve bu komplekslerin çeşitli renkli pigmentler oluşturduğunu keşfetmesiyle başlamıştır. Sentetik bir makro halka bileşik olan ftalosiyenin ilk keşfinden bu yana Pc komplekslerinin hazırlanmasına yönelik sentetik prosedürleri geliştirmek için çok sayıda girişimde bulunulmuştur. Ancak ftalosiyenlere ait ilk organik sentez çalışmaları 20. yüzyılın başlarında gerçekleşmiştir. Yapılan ilk çalışmalardan biri de 1907 yılında Ludwig Pringsheim'in ftalosiyenin komplekslerinin organik sentezini başarılı bir şekilde gerçekleştirerek rapor etmesidir [29]. Ne yazık ki elde ettiği bu komplekslerin mavi renkte olduğunu fark edemediği için olası pratik uygulamaları hakkında bilgi verememiştir. Yine 1907'de Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac ftalimitle, asetik asit kullanılarak yapılan o-siyanobenzamid üretimi sırasında o-siyanobenzamidin yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla tesadüfen mavi renkli ne olduğu bilinmeyen bir yan ürün olarak metallsiz ftalosiyenin kompleksini sentezlemişlerdir (Şekil 2.6). Fakat sentezlenen kompleksin yapısı yine karakterize edilememiştir.



Şekil 2.6. o-siyanobenzamid reaksiyonundan tesadüfen ftalosiyenin keşfi.

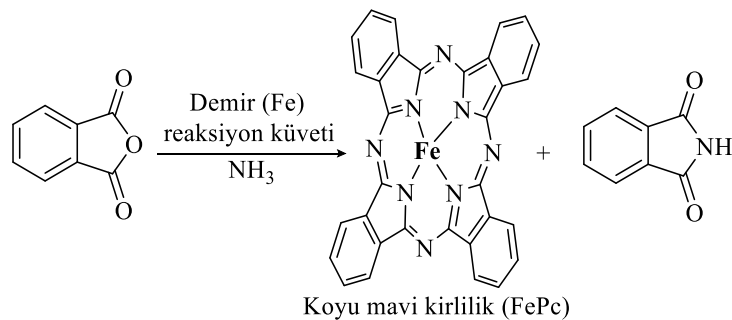
İlk metalli ftalosiyenin kompleksi olan bakır (II) ftalosiyenin, 1927 yılında Fribourg Üniversitesindeki Henri de Diesbach ve Edmond von der Weid tarafından sentezlenmiştir. Bunu o-dibromobenzen ile bakır siyanürün (CuCN) piridin içerisinde 200 °C'de geri soğutucu altında reaksiyona sokulmasıyla benzennitril elde etmeye çalışırken %23 verimle mavi renkli ve çözünmeyen bir ürün elde ederek yapmışlardır (Şekil 2.7). Bu kompleksin alkalilere, ısıya ve konsantre sülfürik asite karşı çok kararlı bir ürün olduğunu gözlemlmelerine rağmen yapısını karakterize edememişler [30]. Bu bileşiğin özelliklerini takdir eden Henri de Diesbach ve Edmond von der Weid, diğer meslektaşlarının bu kompleksin yapısının belirlenme sorununa yönelmeleri umuduyla çalışmalarını sonlandırmıştır. Daha sonra Hindsight, bu reaksiyonda oluşan ilk yan ürünün metallsiz ftalosiyenin, ikinci yan ürünün de bakır (II) ftalosiyenin olduğunu ortaya koymuştur [31].



Şekil 2.7. o-disiyanobenzen reaksiyonundan bakır (II) ftalosiyanınin elde edilmesi.

Ftalosiyanınlerin bilimsel olarak tanımlanması ve adlandırılması, Alman kimyager Arthur von Baeyer tarafından gerçekleştirildi. Baeyer, 1927'de ftalosiyanınlerin kimyasal yapılarını ve özelliklerini ayrıntılı olarak inceleyen bir çalışma yayımladı. Bunların metal iyonlarıyla kompleksler oluşturabilme özelliğine sahip benzen türevleri olduğunu ve mavi renkte yoğun pigmentler oluşturduklarını belirtmiştir [32].

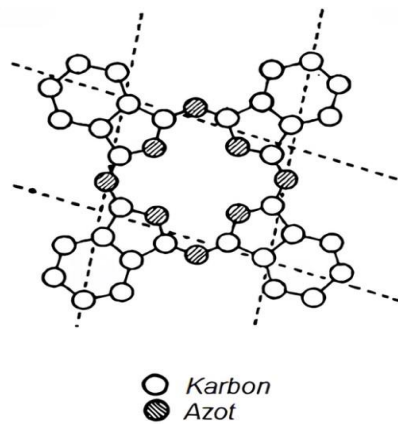
1928 İskoç Boyaları Co. Ltd. Şirketi, Grangemouth tesisinde ftalik anhidrit ve amonyaktan endüstriyel olarak ftalimit üretimi yaparken, reaksiyon ortamında mavi-yeşil bir safsızlık gözlemlenmiştir (Şekil 2.8). Ancak 1929 yılına kadar bu mavi renkli bileşiklerin ne olduğuyla ilgili bir karakterizasyon yapılmamıştır. Aynı yıl Prof. Dr. Linstead ve Londra Üniversitesi'ndeki öğrencileri, Imperial Chemical Industries'in desteğiyle, bilinmeyen mavi bileşiğin yapısını aydınlatmak için gerekli çalışmalara başladı. Safsızlığın, reaktörün cam kaplamasındaki çatlaklardan dış demir gövdeye sızması sonucu ftalimit ve demirin bir yan ürünü olarak oluşan demir (II) ftalosiyanın olduğunu fark ettiler [33]. Ayrıca bu bileşiğin çok kararlı, organik çözücülerde çözünmeyen, ısıya (500 °C) ve kuvvetli aside dayanıklı olmasının yanında pigment özelliği gösteren bir madde olduğunu ortaya koymuşlardır. Bir yıl sonra, demir (II) ftalosiyanın (FePc) Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından Scottish Dyes, LTD.'ye patent olarak kazandırılmıştır. Bu patent ftalosiyanınler adına kazanılan ilk patenttir [34, 35].



Şekil 2.8. Scottish Dyes LTD. patentlenmiş kompleksi.

Linstead, ilk olarak 1933 yılında, ftalik anhidritten türetildiği için "phthal" (mineral yağ) ve siyanin pigmentinin çarpıcı mavi rengini andırdığı için "cyanine" (koyu mavi) kelimelerinin birleştirmesiyle bu yapı sınıfına "phthalocyanine" (ftalosiyanın) adını verdi [36]. Ftalosiyanın, birçok metal iyonunu barındırabilecek kadar büyük simetrik bir makrosiklik, ayrıca kompleksleşmeye doğrudan katılan pirol halkalarında dört nitrojen atomu ve iki imino hidrojen atomu içeren dört iminoizindolin biriminden oluşan bir yapıdır.

Robertson'ın X-ray kırınımı yöntemi ftalosiyanınları destekleyerek bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen merkezin metalloftalosiyanın (MPcs) oluşumundaki kinetik parametrelerin belirlenmesindeki değerleri ortaya koymuştur [37]. Ayrıca yaptıkları çalışmalar sonucunda, ftalosiyanın kompleksinin kendisinin sadece karbon, hidrojen ve azottan oluştuğunu belirlemişlerdir (Şekil 2.9). Elektronik yapıları N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını gösterir. Porfirinlerden farklı olarak düzlem ve D_{2h} simetrisinde bulunmaları komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 atomlu (sekiz karbon, sekiz azot), iç makro halkayı oluşturan bağların daha kısa olmasından kaynaklı mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Merkezinde bulunan iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirebilmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanın sentezlenebilmiştir. Linstead ve öğrencileri tarafından başlanılan bütün bu çalışmalar 1933-1940 yılları arasında yayınlanmışlardır [38].



Şekil 2.9. Ftalosiyanın simetrik modeli.

Ftalosiyanınların pigment olarak kullanılmasına ICI (Imperial Chemical Industries) öncülük etmiştir. Boya olarak özellikle de bakır ftalosiyanın üretmek amacıyla birçok

fabrika kurulmuştur. Günümüzde boya ve optoelektronik malzeme talebini karşılamak amacıyla dünya çapında her yıl binlerce ton ftalosiyenin üretilmektedir.

1935 yılında önce İngiltere, daha sonra da Almanya ve Amerika'daki çeşitli firmalarda çok miktarda üretilerek piyasaya sürülen ftalosiyenin boyaları içinde polisülfonat ftalosiyenin, patenti alınan ilk ftalosiyeninlerdendir. BASF (Badische Anilin und Soda-Fabrik) tarafından Cu (II) ftalosiyenin "monastral mavisi" adı altında sentezlenmeye başlanan pigment ticari olarak üretilmiştir. Bu yoğun mavi renkteki pigment, özellikle otomotiv boyalarında dayanıklı bir boya olduğu için büyük ilgi görmüştür. 1940'larda II. Dünya Savaşı sırasında, ftalosiyeninlerin önemi arttı. Bu dönemde, ftalosiyeninlerin sentezi ve uygulamaları üzerine daha fazla araştırma yapılmaya başlandı. Daha sonra, ftalosiyeninlerin diğer renklerdeki pigmentlerinin sentezi için çalışmalar yapıldı ve tekstil boyası, baskı mürekkepleri olarak askeri ve diğer endüstriyel uygulamalarda kullanılmaları için talep arttı [39, 40].

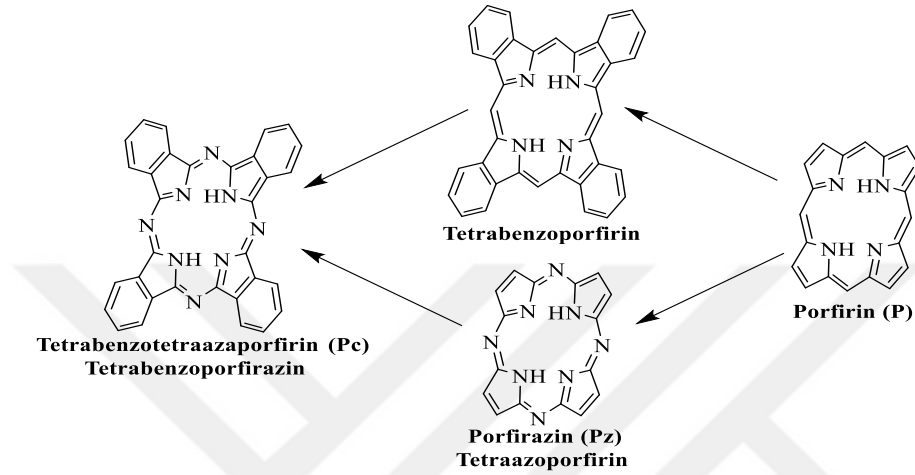
1935'li yıllardan itibaren endüstride büyük oranlarda üretilmesiyle seri üretimine başlanan ve hala devam edilen ftalosiyeninlerin sentezi, özellikleri ile uygulamaları üzerine yapılan araştırmalar hala devam etmektedir.

Bugün dünya çapında, renklendirici ve optoelektronik malzeme ihtiyacını karşılamak için yılda binlerce ton üretilen ftalosiyeninlerin katalitik yükseltgenme, indirgenme, sıvı kristal, manyetik, gaz sensörü gibi özellikleri araştırılmıştır. Bu araştırmaların sonucunda ftalosiyeninlerin kullanım alanları göstermiş olduğu bu özellikler sayesinde giderek artmaktadır. Bu yüzden o zamandan bu yana Pc'ler birçok pratik alanda kullanılmış ve çok çeşitli olasılıklara sahip oldukları için büyük beklentilerle "21. yüzyılın bileşikleri" olarak adlandırılmışlardır. Aynı zamanda, ftalosiyeninlerin toksikolojik etkileri ve çevresel etkileri de araştırılmaktadır. Bunun sebebi bazı ftalosiyenin komplekslerinin çevresel kirliliğe neden olabilecek potansiyele sahip olmasıdır. Bu sebeple özellikle ftalosiyeninlerin toksikolojik/çevresel etkileri göz önüne alınarak daha sürdürülebilir ve çevre dostu sentez yöntemleriyle üretimi üzerine araştırmalar odaklanmaktadır.

2.3.2. Ftalosiyeninlerin adlandırılması

Ftalosiyeninler, 18π elektron sistemine sahip düzlemsel aromatik makrosiklik yapılardır. Konjuge heterosiklik yapıdaki delokalize 18π elektron sistemi, tetrapirel halkalarındaki karbon ve nitrojen atomlarının düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır.

Ftalosiyeninler, yapısal olarak porfirine benzemekle birlikte doğada bulunmayan sentetik bileşiklerdir. Ftalosiyeninlerde porfirinlerin tetrapirrol birimleri arasında orta konumdaki metilen gruplarının yerini nitrojen atomları alır. Ftalosiyeninler ayrıca her pirrol halkasına bağlı bir benzen halkasına sahiptir. Bu nedenle ftalosiyeninlere bazen tetrabenzoporfirazin veya tetrabenzotetraazaporfirin adı da verilmektedir (Şekil 2.10) [41].



Şekil 2.10. Tetrabenzotetraazaporfirin (Pc) ve porfirin (P) bileşiklerinin adlandırılması.

Ftalosiyeninler, organik bileşikler sınıfına ait bir pigmenttir. Genellikle metal iyonları ile kompleksler oluştururlar ve adlandırılması genellikle yapılarında bulunan metal iyonuna ve diğer gruplara dayanır.

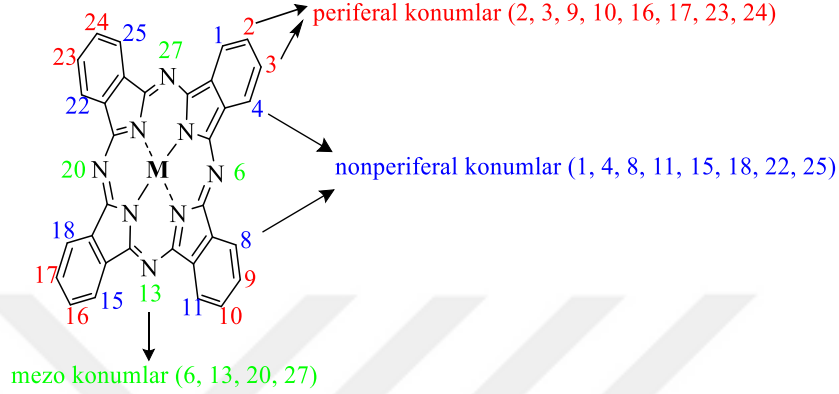
Metalsiz ftalosiyeninler, 'dihidrojen ftalosiyenin' ile 'serbest baz ftalosiyenin' (H_2Pc) olarak veya sadece 'ftalosiyenin' (Pc) şeklinde isimlendirilirler. Merkez atom olarak metal içeren ftalosiyeninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyeninden önce kullanılarak kısaltma yapılır [42].

Bir örnek adlandırma vermek gerekirse, bakır ile kompleksleşmiş bir ftalosiyenin "bakır (II) ftalosiyenin" olarak adlandırılır. Bu adlandırma, bakır (II) iyonunun ftalosiyenin ile kompleksleştiğini belirtir. Bu adlandırılma için genellikle şu adımlar izlenir:

1. Metal iyonunun adı belirlenir ve bu genellikle iyonun kimyasal sembolüyle temsil edilir. Örneğin, "Cu" bakır iyonunu temsil eder.
2. Ftalosiyenin halkasının adı belirlenir ve genellikle "ftalosiyenin" terimi kullanılır.

3. Metal iyonu ve ftalosiyenin halkası arasındaki bağlanmayı ifade etmek için kullanılan terim belirlenir. Genellikle "-ato" veya "-inato" ekleri kullanılır. Örneğin, "kuprato" bakır ile olan bağlantıyı ifade eder.

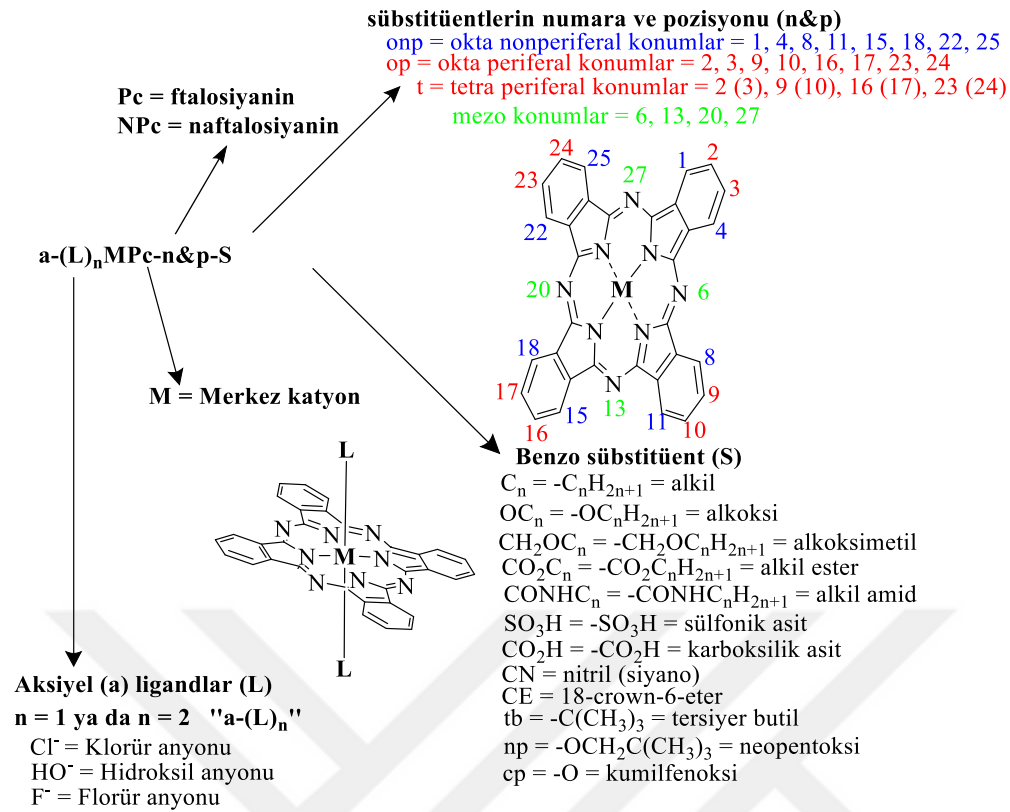
Ftalosiyenlerin adlandırılmaları kompleksleşen metal iyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir.



Şekil 2.11. Metalli ftalosiyenin (MPc) halkasının numaralandırma sistemi.

Ftalosiyenin halkası için onaylanmış numaralandırma sistemi kullanılmıştır ve Şekil 2.11'de bu gösterilmektedir. Pc'lerin sahip olduğu dört benzo birimi üzerinde makrosiklik süstitüsyon için 16 tane uygun konum bulunur. Bu konumlar 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferik yani çevresel "p" ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferik olmayan (nonperiferik) yani çevresel olmayan "np" olarak adlandırılır [43]. Makro halkaya bağlanmış süstitüentler kısaltılmış isimde "Pc" den sonra yazılırlar.

Metallerle donatılmamış tetra-tertiyer-butil ftalosiyenin genellikle 'H₂Pc-t-tb' şeklinde kısaltılır ve genellikle "t" kısaltması, dört izomerden oluşan periferik olarak tetrasüstitue edilmiş bir ftalosiyenini ifade eder. Ayrıca, periferik (p) ve periferik olmayan (pn) süstitüentleri içeren okta (o) -süstitue ftalosiyenler de bulunmaktadır. Bu tür bileşikler sırasıyla "Op" ve "Onp" kısaltmaları ile gösterilir. Örneğin, sıvı kristal bir bileşik olan nikel (II) 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilftalosiyeninato, 'NiPc-onp-C₆' olarak kısaltılır ve C₆, her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferik olmayan alkil süstitüentini belirtir. Merkez metal atomuna bağlı her eksenel ligand, iyondan önce "α" kısaltması ile gösterilir. Örneğin, silikon (IV) dihidroksit ile türevlenmiş 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyeninato, 'α-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂' olarak kısaltılır [44]. Ftalosiyenlerin şematik olarak adlandırılmaları Şekil 2.12'de gösterilmiştir.

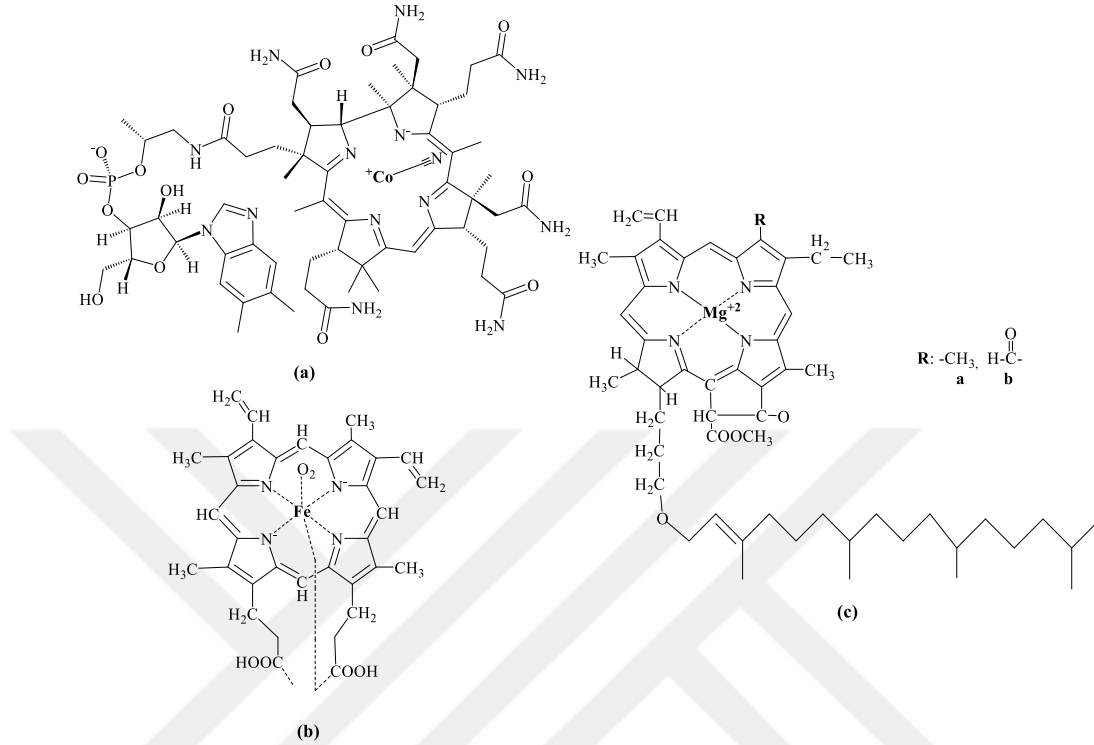


Şekil 2.12. Metalli ftalosiyenin (MPC) bileşiklerinin şematik olarak genel adlandırılması.

2.3.3. Ftalosiyenin yapıları

Ftalosiyeninlerin siyanokobalamin (B12), hemoglobin yapıtaşı heme (HGB) ve klorofil gibi bazı izomerlerinin doğada bulunan porfirinler ile yakın bir ilişkisi vardır (Şekil 2.13). Klorofil (chlorophyll) "Chl", fotosentez için kritik bir rol oynayan yeşil bir pigment olarak hemen hemen tüm bitkilerde, yosunlarda ve siyanobakterilerde bulunan bir bileşik olarak tanımlanmıştır. Klorofilde magnezyumun varlığı 1906'da keşfedildi [45]. Türleri klorofil (a, b, c, d ve f), bakteriyoklorofil (a ve b) ve bakteriyoviridindir. Klorofil a, bakteriler hariç bütün yeşil bitkilerde, klorofil b, yüksek bitkilerde ve yeşil yosunlarda bulunur. Klorofil d kırmızı yosunlarda, klorofil c kahverengi yosunlarda, diatomlarda ve öglena gibi bir hücreli kamçılılarda bulunur. Bakteriyoklorofil a, bakteriyoklorofil b, bakteriyoviridin fotosentetik bakterilerde bulunur. Klorofiller bitkilerde fotosentez sırasında ışığı soğurmak ve enerjiyi kimyasal tepkimelere dönüştürmek için kullanılırlar. Hemoglobin ise vücutta kırmızı kan hücrelerinin içerisinde bulunan ve kana kırmızı rengini veren bir pigment olarak ifade edilebilir. Vitamin B12 ise korrin halka sisteminde bir nükleotit bulunduran kırmızı renkli bir bileşiktir. Doğal olarak bulunan bu maddeler ftalosiyeninler gibi yoğun

renkler vermesiyle ve Pc'lerde bulunan porfirin halka yapısına benzer oluşumlarıyla benzerlik göstermektedirler. Ancak ftalosiyanınların yapısında bulunan metal atomu, onları bu moleküllerin yapısından ayıran temel bir özelliktir [46, 47].



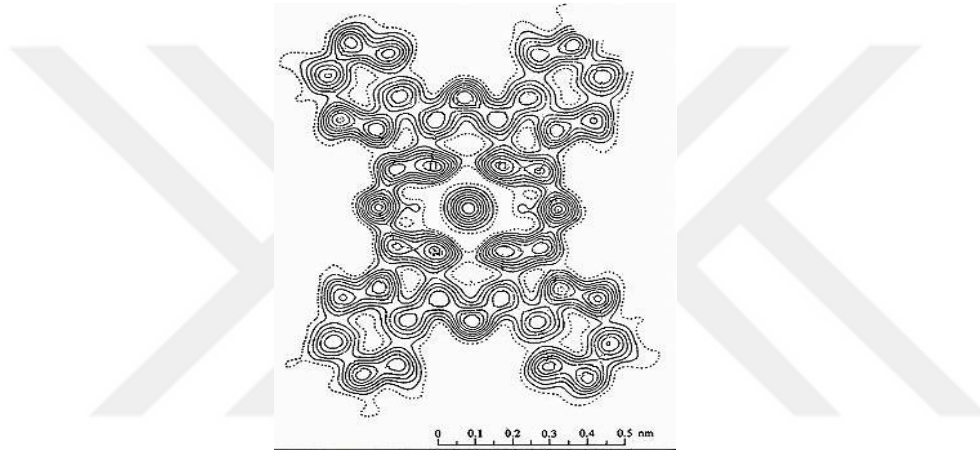
Şekil 2.13. Doğada ftalosiyanine benzer moleküler yapılar; **(a)** siyanokobalamin (B12), **(b)** hemoglobin yapıtaşı heme (HGB) ve **(c)** a ve b tip klorofiller.

2.3.4. Ftalosiyanınların özellikleri

2.3.4.1. Ftalosiyanınların fiziksel özellikleri

Ftalosiyanınlar, fiziksel özelliklerinin detaylı bir şekilde anlaşılması amacıyla moleküler fiziğin kritik deneylerinde geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bu komplekslerin yüksek termal kararlılığı, geniş soğurma spektrumu ve yarı-iletken özellikleri, onları moleküler fizik araştırmaları için ideal kılmaktadır. Özellikle, ışık-madde etkileşimlerini inceleyen spektroskopik çalışmalar ve yarı iletken özelliklerini araştıran deneylerde ftalosiyanınlar önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca manyetik özelliklerinin incelenmesi, paramanyetik ve diamanyetik davranışlarının anlaşılması açısından da önemli deneylerde kullanılmışlardır. Ftalosiyanınların kristal yapıları ve bunların elektronik/optik özelliklere etkileri üzerine yapılan çalışmalar, malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanlarında önemli keşiflerin yapılmasına katkıda bulunmuştur. Bu nedenle, ftalosiyanınlar, moleküler fiziğin temel prensiplerinin ve ileri düzeydeki uygulamalarının araştırılmasında vazgeçilmez bir araç olmuştur.

Metalik olmayan ve polimetalik ftalosiyanınların büyük tek kristal oluşumu, Linstead tarafından vakum süblümleştirme yoluyla gösterilmiştir [48]. Ortaya çıkan bu kristaller, Robertson tarafından geliştirilen bilinen moleküler yapılara sahip organik moleküllerin kristal yapılarını belirleyen X-ışını analizi ile incelendi ve fotoğraflandı (Şekil 2.14) [49]. Ftalosiyanınlar, düzlemsel aromatik hidrokarbonlar naftalin ve antrasenin tek kristal çalışmalarından elde edilen Robertson yöntemleriyle uyumluluk göstermiştir. Böylece metal içermeyen ftalosiyanın, kesin X-ışını analizine tabi tutulan ilk organik yapı oldu. Ortaya çıkan yapılar Linstead tarafından önerilenlere karşılık gelir ve ftalosiyanın π -elektron sistemindeki elektronik geçişi yansıtan aromatik bir karaktere sahiptir [50].

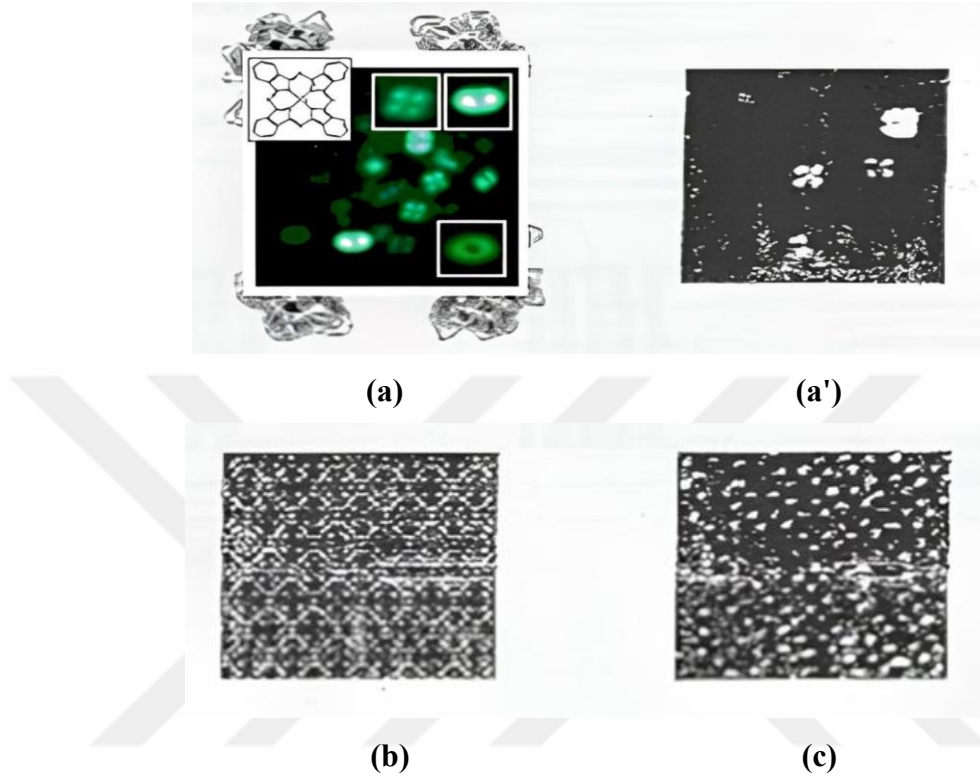


Şekil 2.14. Tek β -kristal yapıdaki metallsiz ftalosiyanın X-ışını kırınım tekniğiyle elde edilmiş elektron yoğunluğu haritası.

Müller, alan-salınım mikroskopisi kullanarak ftalosiyanın ilk doğrudan görüntüsünü raporlamıştır. İnce bir platin elektrot üzerine süblime edilen CuPc kompleksleri, vakum altında sıvı azot sıcaklığında tutulmuş ve yüksek voltaj uygulandığında floresan bir ekranda belirgin bir şekil oluşturmuşturlar. Şekil 2.15’de görülen (a) ve renkli hali olan (a) görüntülerinde molekülün "dört yapraklı yonca" şeklini net bir şekilde görmek mümkündür [51].

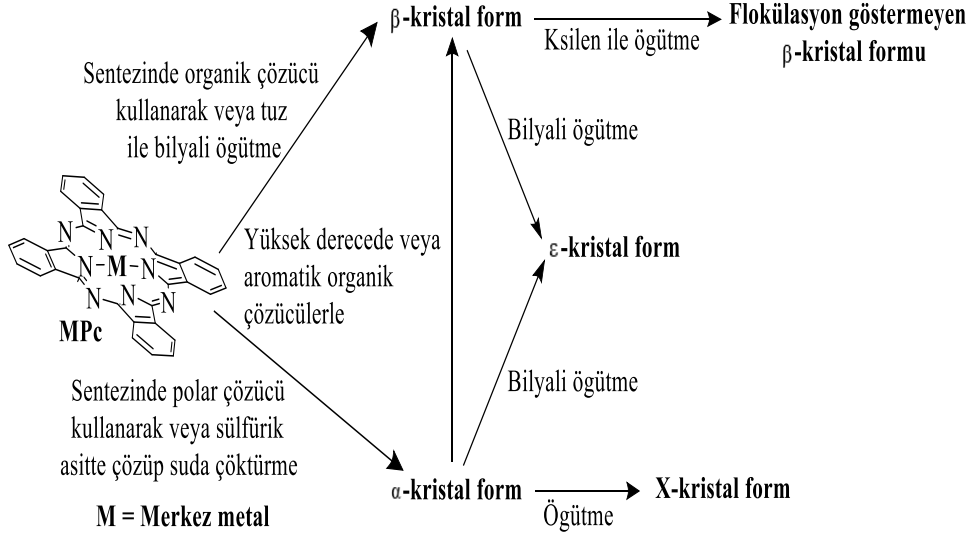
Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi (HREM), kristal yapıların daha detaylı bir şekilde belirlenmesi açısından kullanılan bir yöntemdir. Kyoto Üniversitesi’ndeki bilim adamları 1979 yılında beklemedikleri derecede kararlı olan ftalosiyanın yüksek çözünürlüğünü sağlamak için gerekli olan yoğun elektron ışını sebebiyle her ne kadar malzemelerine hasar verse de hasar oluşmadan önce klorlanmış ftalosiyanın ilk HREM resmini çekmeyi başarmışlardır [52]. Daha sonraki yıllarda ise minimum poz teknikleri kullanılarak ftalosiyanın filmlerinin mükemmel molekül yapılarının

görüntülerini malzemelerine hasar vermeden elde etmişlerdir [Şekil 2.15 (b)]. Son yıllarda geliştirilen taramalı tünelleme mikroskobu (STM) tekniği ile metal yüzeylere soğurulan ftalosiyanin komplekslerinin ilginç görüntüleri elde edilmiştir [Şekil 2.15 (c)] [53].



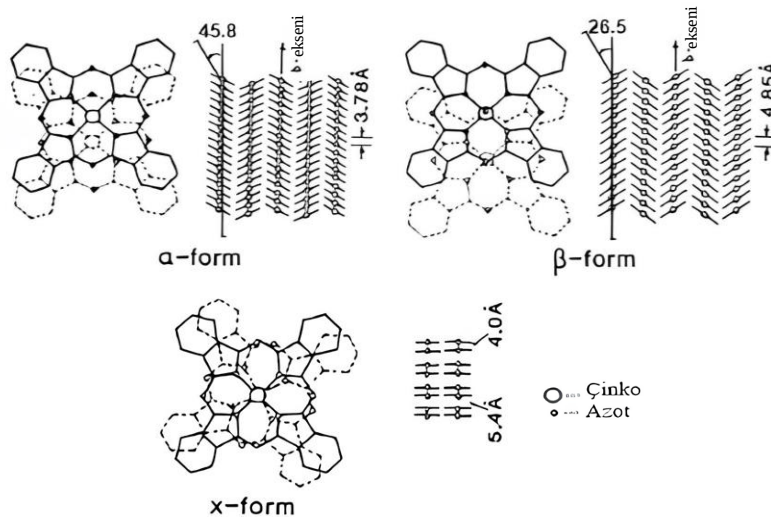
Şekil 2.15. (a) Bakır ftalosiyaninin renkli alan salınım mikrofrafisi, **(a')** ince bir tungsten uç üzerine soğurulmuş bakır ftalosiyaninin alan salınım mikrofrafisi, **(b)** süblime edilmiş klorlu bakır ftalosiyanin filminin yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ile görüntüsü ve **(c)** bakır ftalosiyaninin süblimleştirilmiş filminin taramalı tünelleme mikroskobu ile görüntüsü.

Ftalosiyaninlerin kristal formları (polimorfizm), üretim yöntemlerine bağlı olarak ortaya çıkar. Termodinamik olarak α -kristal formundan daha kararlı olan β -kristal formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azot ile birlikte olmak üzere, oktahedral bir yapı gösterir ve sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. En yaygın α -kristal formunda ise ftalosiyanin kompleksleri daha sıkı bir şekilde üst üste dizilirler ve sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilirler. α -kristalleri yüksek sıcaklıkta ısıtıldığında veya aromatik özellikteki organik çözücülerle işleminden geçirildiğinde β -kristaller elde edilebilir. α -kristalin öğütülmesiyle ise X-kristal formu elde edilir (Şekil 2.16) [54, 55].



Şekil 2.16. Ftalosiyanın bileşiklerinin kristal formlarının elde edilmesi.

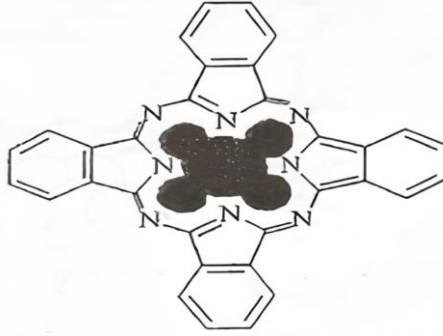
Düşük enerji elektron kırınımı (LEED) tekniği kullanılarak yapılan organik malzemelerin ilk araştırmalarında, metal yüzeyler üzerine süblimleşmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Bakır ftalosiyanin ve diğer metal ftalosiyaninlerin polimorfik yapısı δ , π , ρ , α , β , γ , R ve ε -kristal formlarının keşfiyle anlaşılmıştır. Metalli ftalosiyaninlerin α , β ve X kristal formları Şekil 2.17’de gösterilmiştir. 1967 yılında, X-kristal formu keşfedilmiş ve elektrofotografi alanında uygulanmışlardır. Ayrıca, 1980’lerin başında da, elektrofotografideki fotoiletken katmanlarda fotoreseptör olarak kullanılan η - ve τ -metal içermeyen ve içeren ftalosiyaninler rapor edilmiştir [56].



Şekil 2.17. Metalli ftalosiyaninlerin α , β ve X kristal formlarının gösterilmesi [57].

Oldukça kararlı yapılarıyla ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri yapılarındaki merkez metal iyonlarına, çevresel gruplara ve geometrik yapısına bağlı olarak

değişiklik gösterebilir. Bakır, nikel, platin gibi metalli ftalosiyeninler D_{4h} simetrisinde kare düzlem yapıdadır ve düzlemsellikten sapma oranları 0,3 Å'dur. X-ışını analizlerinin sonucunda, substitüentsiz porfirin ve CoPc komplekslerinde pirolik α,β -karbon bağlarının, β,β -karbon bağlarından belirgin şekilde daha uzun olduğu gösterilmiştir [58]. Bu bulgu, π -elektronlarla zenginleştirilmiş ftalosiyenin ligandının rezonans özelliklerini ortaya koymaktadır (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Ftalosiyeninlerin en düşük enerjili rezonans yapısı.

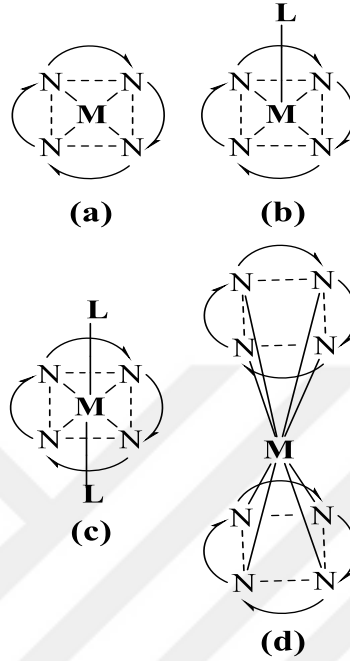
Ftalosiyenin komplekslerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek termal kararlılığa sahip olan ftalosiyeninler, 400–500 °C sıcaklıklara kadar önemli bir bozulmaya uğramadan kalabilirler ve vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce dekompoze olmaz.

2.3.4.2. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyeninler, merkezlerinde genellikle bir metal iyonu barındırır ve bu merkez atomu kompleksin kimyasal özelliklerindeki değişimlerde büyük rol oynar. Metal iyonu çapının ftalosiyenin ortasındaki oyuk (kavite) çapına uygun olması ile kompleks kararlılık kazanır. Metal iyon çapı, kavite çapından yani 1,35 Å olan genişlikten küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomlarının yerleşmesi zorlaşır ve kolaylıkla ayrılabilir. Bu sebeple berilyum, kalay, kurşun, mangan ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyeninler kararlı değildirler.

Ftalosiyeninlerin çeşitli geometrik yapıları bulunur ve bu formlar, malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyebilir [59]. Genellikle kare düzlem yapıda bulunan ftalosiyeninlerin merkezleri, kristal kafes içinde bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya dört valansı eş-düzlemsel olan Ni, Pt, Cu gibi metallerle doldurulabilir. Ayrıca, kristallerde düzlemsel simetriyi gösteren dört koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türleri de bulunabilir. Bu kompleksler, çeşitli moleküllerin metale eksenel olarak

bağlanmasıyla kare düzlemsel yapıdan beş koordinatlı piramit yapısına veya altı koordinatlı oktahedral yapısına dönüşebilirler. Sekiz koordinasyonlu anti prizmatik kare sistemlerse tek metal iyonuna iki ftalosiyanin halkasının bağlanmasıyla oluşur. Bu sistemlerin şematik gösterimi Şekil 2.19’da gösterilmektedir.



Şekil 2.19. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi: **(a)** kare düzlem, dört koordinasyonlu; **(b)** kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu; **(c)** oktahedral, altı koordinasyonlu ve **(d)** antiprizmatik kare, sekiz koordinasyonlu [60].

Alkali ve toprak alkali metal ftalosiyaninlerini içeren elektrovalent ftalosiyaninler genellikle organik çözücülerde çözünmezler. Ancak seyreltik inorganik asitler, sulu alkol ve hatta su ile işlendiğinde metal iyonu molekülden ayrılır böylelikle metal içermeyen ftalosiyanin elde edilebilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri, elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır ve 1-kloronaftalen, kinolin gibi çözücülerde ısıtıldığında kısmen çözünürler. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın çok kuvvetli olup molekülün tamamının psödo (yalancı) aromatik karaktere sahip olmasıdır [61].

Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi, kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Genellikle yoğun mavi-yeşil renklerde olan ftalosiyaninlerin renkleri bağlanan metallere göre ya da substitue grupların sayısının artmasıyla farklı renklere sahip olabilirler. Örneğin; bakır ftalosiyanin mavi

renkli, klorlanmış-bakırftalosiyenin ve sülfolanmış-bakırftalosiyenin ise yeşil renkte sentezlenir.

2.3.4.3. Ftalosiyeninlerin çözünürlük ve agregasyon (kümeleşme) özellikleri

Ftalosiyeninler, fotodinamik terapi (PDT) çalışmaları için önemli bileşikler olmasına rağmen oluşan agregasyon ciddi bir problemdir. Hidrofilik gruplarla substitue olmuş ftalosiyeninler, moleküllerin düzleme dik bir şekilde istiflenmesine neden olur. Bu toplanma itici gücü doğası gereği hidrofobiktir ve suyla etkileşime girme eğiliminde değildir. Sonuç olarak ftalosiyeninler daha yüksek dereceli gruplar oluştururlar [62].

Ftalosiyeninlerin agregasyonunun varlığı, spektral analizlerde absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boylarına kaymasıyla (hipsokromik kayma) tespit edilir. Bu durum, moleküllerin birbirine yakın dizildiğini ve daha yüksek derecede düzenlenmiş bir yapı oluşturduğunu gösterir. İstiflenmiş ftalosiyenin moleküllerinin bu tür agregasyonlardan ayrılması (disagregasyonu), çeşitli çözücülerin eklenmesiyle kolaylaştırılabilir. Özellikle metanol, etanol, piridin veya dimetilsülfoksit gibi çözücüler, bu moleküllerin daha düzenli dizilimlerini bozarak agregasyonu azaltabilir [63]. Örneğin alüminyum ftalosiyeninlerin metanol içindeki maksimum absorpsiyon bandı yaklaşık 670 nm'dir (Q bandı). Su eklendikten sonra oluşan dimerin absorpsiyonunu belirleyen 640 nm civarında bir absorpsiyon bandı gözlenir [64]. Dimer absorpsiyonu, Q-bandının molar absorpsiyon katsayısında gözle görülür bir azalmaya neden olur.

İki karşıt düzlemsel makrosiklikden oluştuğu düşünülen dimerler, istiflenmiş veya sarmal biçimde mevcut olabilir. Spektral davranış moleküler dimerlere uygulanan eksiton ile açıklanabilir [65]. Sonuç olarak, dimerin tekli-tekli soğurma spektrumu, monomerin soğurma yapmasıyla maviye kayar. Ftalosiyenin dimerlerinin absorpsiyonu, monomerlerin agregasyonundan daha yüksek bir enerjide meydana gelir, ancak kırmızıya kayma yasaktır ve bu karmaşık bir ortamda gözlemlenen söndürme fenomeni ile açıklanabilir. Metallerin agregasyon sıralaması $Cu > H > Fe > VO > Zn > Co > Al$ şeklindedir [66].

Fotodinamik terapide, foto uyarıcıların birikmesiyle oluşan fotodinamik reaksiyonların neden olduğu olumsuz çözünürlük ve fotofiziksel özelliklerden kaçınmak gerekmektedir. Agregasyonu azaltmak için çözücü seçiminin iyi yapılması ve substitüent grupların uygun şekilde tasarlanması gerekebilir. Ayrıca metanol,

etanol, piridin gibi çözücülerin ilavesi veya katyonik misellerin kullanımı, ftalosiyaninlerin agregasyonunu azaltarak çözünürlüğünü artırabilir. Ftalosiyanin kompleksleri foto uyarıcı olarak kullanılabilir, ancak agregasyon yapan ftalosiyaninler aktif değildir. Bu nedenle, ftalosiyaninlerin fotodinamik terapi uygulamalarında etkili olabilmesi için agregasyon probleminin çözülmesi büyük önem taşımaktadır.

2.3.5. Ftalosiyaninlerin spektral ölçümleri

2.3.5.1. UV-Vis. spektrumu

Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri, etkileyici optoelektronik performansları için kritik öneme sahiptir. Ftalosiyaninler sahip oldukları zengin π -elektron sistemini içeren büyük halka yapısı nedeniyle UV-Vis. spektrumunda karakteristik absorpsiyon pikleri veren organik bileşiklerdir. UV absorpsiyon spektrumları, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerden kaynaklanır. Bu geçişler, ftalosiyaninlerin geniş konjugasyon sistemleri ve merkezi metal iyonları ile etkileşimleri sonucu oluşmasıyla absorpsiyon spektrumlarında görülen pikler aracılığıyla analiz edilebilirler. Bu pikler geniş bir ışık spektrumu boyunca karakteristik absorpsiyon yapan Soret (B bantı) ve Q bantlarında gözüken geçişlerdir. Bu elektronik geçişler, ftalosiyaninlerin optik özelliklerini belirler ve optoelektronik cihazlar için önemini ortaya koyar [67].

Bu bileşiklerin soğurma spektrumlarının en dikkat çekici özelliği, karakteristik Q bandı absorpsiyonudur. Q bantları, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil eder ve ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz olup olmadıkları hakkında bilgi sağlar. Metalsiz ftalosiyaninler, moleküler simetrileri nedeniyle ikiye bölünmüş çift bantlı bir absorpsiyon deseni sergilerken, metalli ftalosiyaninler tek, ancak daha güçlü bir absorpsiyon bandı gösterirler [68]. Bu absorpsiyon, ftalosiyaninlerin karakteristik rengini oluşturur ve genellikle mavi veya yeşil renkli olmalarına neden olur. Örneğin, bakır ftalosiyanin (CuPc) mavi renkteyken, nikel ftalosiyanin (NiPc) yeşil renkte olabilir. Bu yüzden metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin Q bandı 670–720 nm civarında dar, şiddetli ve hemen hemen aynı yükseklikte olan iki karakteristik absorpsiyon pikleriyle bilinirler. Bir diğer karakteristik ftalosiyanin piki olan Soret bantları daha yüksek enerjili bir absorpsiyon bandıdır ve 300-350 nm civarında, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri yüzünden görülür. Q bandından daha az belirgin olmasına rağmen, bu bant ftalosiyaninlerin elektronik yapısını anlamak için önemlidir. Schaffer tarafından geliştirilen Hückel hesapları, tipik bir metalli ftalosiyaninin elektronik molekül yörünge yapısını haritalamak için

kullanılmış ve Q bandı absorpsiyonunun nasıl oluştuğu göstermiştir [69]. Bu hesaplamalar ile a_{1u} simetrisine sahip en yüksek dolu moleküler yörüngeden (HOMO) eg simetrisindeki en düşük dolu olmayan moleküler yörüngeye (LUMO) doğru gerçekleşen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin Q bandı absorpsiyonunu oluşturduğu anlayabilmekteyiz. Genellikle düzlemsel yapıda olan metalli ftalosiyanimler D_{4h} simetrisinde HOMO'dan LUMO'ya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile Q bandı absorpsiyonu gösterirken, daha düşük D_{2h} simetriye sahip metalsiz ftalosiyanimlerde LUMO yörüngesi Q_x ve Q_y olarak ikiye ayrılarak Q bandının bölünmesine neden olur. Kuvvetli bir baz olan tetrabütülamonyumhidroksit kullanılarak metalsiz ftalosiyanimin protonları uzaklaştırıldığında, D_{4h} simetrisinde Pc^{2-} anyonu oluşur ve Q bandının ikiye ayrılması ortadan kalkar. Kısaca metalli ve metalsiz ftalosiyanimlerin simetri farklılıkları Q bandlarının yerini etkileyebilmektedir [70].

Ftalosiyanimlerin absorpsiyon pikleriyle görebildiğimiz bu geçişler çözücü ortamına bağlı olarak değişebilir. Bu fenomene solvatokromizm (çözücü etkisi ile kayma) denir. Çözücünün konsantrasyonu, polaritesi ve etkileşimleri, ftalosiyanimlerin absorpsiyon bantlarının yeri ile yoğunluğunu etkileyebilir [71]. Metalli ftalosiyanimlerin kloroform içindeki spektrumlarında karakteristik olarak 675 nm'de güçlü bir band, 640 nm'de belirgin bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir band gözlemlenir. Bu gözlemlerin sebebi ftalosiyanimlerin monomerik yapıda olmasıdır. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında ise 675 nm'deki Q bandının şiddeti belirgin şekilde azalır ve 630 nm'de yeni bir band ortaya çıkar. Bu durum ise moleküllerin agregasyon göstermesiyle ilgilidir. Merkezi metalin kimyasal doğasına bağlı olarak ftalosiyanimlerin elektronik yapısı ve dolayısıyla spektral özellikleri belirlenir [72]. Bu nedenle metal iyonunun büyüklüğü ve ağırlığı ile absorpsiyon spektrumunda belirgin farklar gözlemlenebilir. Aynı zamanda kristal formları (polimorfizm), oksidasyon sayısı ve elektronik konfigürasyonlarına göre de spektral özellikleri değişebilir. Bunun sebebi farklı formlardaki ftalosiyanimlerin ışık absorpsiyon özelliklerinde değişiklik olmasıdır. Bu durumda ftalosiyanimlerin optik performansını optimize etmek önemlidir. Sonuç olarak, ftalosiyanimlerin spektral özellikleri birçok faktöre bağlı olarak değişebilir.

2.3.5.2. FT-IR spektrumu

Ftalosiyanimlerin FT-IR spektrumları, makrosiklik yapılarının büyük ve karmaşık doğası nedeniyle birçok bandın gözlenmesiyle dikkat çeker, bu da tüm bantların

karakterize edilmesini zorlaştırır [73]. Metalsiz ve metalli ftalosiyeninler arasındaki FT-IR spektrumlarındaki farklar genellikle iyi anlaşılmamıştır. Ancak, önemli bir farklılık, metalsiz ftalosiyeninlerdeki iç -NH gruplarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Ftalosiyaninlere periferik konumlarından bağlanan substituentler Q bandının konumuna çok az etki eder, ancak bu substituentler benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olursa durum değişir. Bu durum naftalosiyeninlerin (NPC) Q bandlarının 90 cm^{-1} 'de, antrosiyeninlerinki ise kırmızıya kayarak 170 cm^{-1} 'de gözükmelerini sağlar. Periferik olmayan substitüsyonda, elektron veren gruplar (amin, alkoksi vb.), absorpsiyon gruplarının elektronik spektrumunda daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olur. Bu etkinin nedeni HOMO enerji seviyesinin stabilitesinin bozulmasıdır [74].

2.3.5.3. NMR spektrumu

Metalsiz ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumunda dikkat çeken en ilginç özelliklerden biri, düzlemsel yapı ve 18π elektron sistemlerinin -NH protonlarının yüksek alana kaymasını sağlayarak ölçüt olan TMS'den daha kuvvetli alanda gözükmelerine neden olmasıdır. Aksine makrosiklik π sistemden dolayı geniş diamanyetik halka akımı gözlenir ve aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür.

Ftalosiyeninlerin protonları aksiyel bağlı ligandlar eklendiğinde yüksek alana kayar. Bu kayma, protonların mesafesi ve relatif pozisyonuna bağlıdır. Agregasyonun etkisiyle alınan ^1H -NMR spektrumları düzlemsel ftalosiyeninlerin farklı konsantrasyonlar/sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş kaymalar gösterir. Agregasyon, 1,4- pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenir [75].

Ftalosiyeninler, geniş bir aromatik sistem içerir ve bu sistemin karakteristik özellikleri ^{13}C -NMR spektrumlarında belirgin bir şekilde ortaya çıkar. Ftalosiyeninlerin aromatik halkalarındaki karbon atomları, genellikle düşük alanlarda rezonans gösterir. Bu kayma, aromatik π -sistemlerin elektron yoğunluğundan kaynaklanır. Merkezi çekirdek karbon atomları, merkezi çekirdeğin elektron yoğunluğundan ve konjugasyon etkilerinden dolayı aromatik halkalardaki karbon atomlarından farklı kimyasal kayma değerleri sergiler. Substituent gruplar, eğer elektron verici gruplar ise (alkil, alkoksi vb.) kimyasal kaymaları düşük alana kaydırabilirken, elektron çekici

gruplar (nitro vb.) yüksek alana kaydırabilir. Agregasyon ve çözücü tipi, ^{13}C -NMR spektrumlarında karbon rezonanslarının genişlemesine ve kaymasına neden olabilir. Kullanılan çözücü polar ise agregasyon eğilimi azalabilir ve bu da daha keskin ve belirgin piklerle sonuçlanabilir [76].

2.3.5.4. MALDI-TOF-MS spektrumu

Ftalosiyaninlerin kütle spektroskopisi, bu bileşiklerin moleküler kütlelerini ve yapısal özelliklerini hassas bir şekilde belirlemede önemli bir teknik olarak kullanılır. Bu teknik, moleküler iyonların kütlelerini ve onların parçalanma desenlerini analiz ederek molekülün kimyasal yapısını ortaya çıkarır [77]. Ftalosiyaninin kütlelerini temsil eden moleküler iyonu (M^+ veya M^-), çeşitli enerji seviyelerinde çarpışma veya iyonizasyon işlemleriyle parçalanabilir. Bu parçalanmalar çeşitli fragmentasyon desenleri oluşturarak moleküler iyonun kütle spektrumunda belirgin pikler olarak gözlemlenebilir. Bu pikler molekülün iç yapısını ve bağlanma modlarını çıkarmanın bir yolu olarak kullanılabilir.

2.3.6. Ftalosiyaninlerin foto-iletkenlikleri

Ftalosiyaninler, ışık altında elektriksel iletkenliklerini artırabilen kompleksler olmaları sayesinde birçok teknolojik uygulamada önemli bir rol oynarlar. Foto-iletkenlik, malzemenin ışık etkisiyle elektriksel iletkenliğinin artması anlamına gelir.

Ftalosiyaninler, geniş bir spektral aralıkta, özellikle görünür ve yakın kızılötesi bölgelerde, güçlü ışık soğurma kapasitesine sahiptir [78]. Bu, onları etkili foto-iletken malzemeler yapar. Merkezi metal iyonlarının türü ve koordinasyon kimyası, malzemenin ışığa verdiği tepkiyi ve iletkenliğini önemli ölçüde etkiler. Örneğin, bakır, demir ve kobalt gibi merkezi metal iyonları, ftalosiyaninlerin foto-iletkenlik özelliklerini belirler.

Ftalosiyaninlerin geniş konjüge π -elektron sistemi, foto-iletkenlik için gerekli olan elektronik özellikleri sağlar. Bu yapı, fotonların enerjisini soğurarak elektronların iletim bandına geçişini kolaylaştırır [79]. Ftalosiyaninlerin foto-iletken özellikleri, fotokopi makineleri, lazer yazıcılar ve organik fotovoltaiik hücreler gibi cihazlarda kullanılır. Özellikle, elektrofotografik süreçlerde ftalosiyaninler yaygın olarak tercih edilen foto-iletken malzemelerdir.

2.3.7. Ftalosiyenin çeşitleri ve genel sentez metotları

Çoğu ftalosiyenin sentez yönteminde başlangıç malzemesi olarak ftalonitril türevleri kullanılmasına rağmen reaksiyon koşulları oldukça farklıdır. Bu nedenle ftalosiyenin sentezi benzer mekanizmalar veya ara ürünler yoluyla gerçekleşmeyebilir. Bu bileşiklerin sentezinde kullanılan reaksiyon koşulları nedeniyle kesin mekanizmanın anlaşılması oldukça zordur. Ancak ftalosiyenin makro halkasının oluşumunun ardındaki itici güç, merkezi metal iyonunun templat etkisi ve bu kompleksin sağladığı stablitedir.

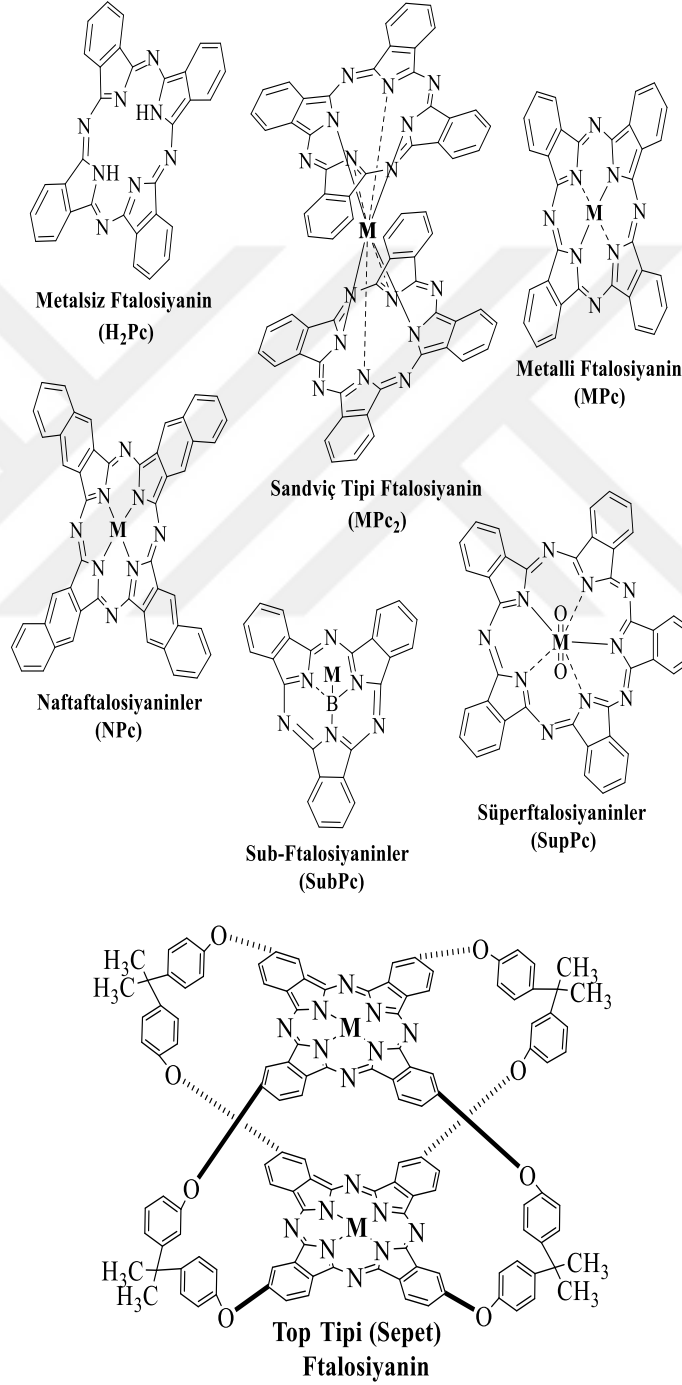
Makrosiklik yapılar olan ftalosiyeninler üzerindeki 2-boyutlu π -elektron delokalizasyonu onlara nadir fiziki özelliklerinin yanı sıra halkalarına uygulanabilecek kimyasal modifikasyon çeşitlerinde büyük miktarlarda artışı da sebep olur [80]. Ftalosiyeninler, özelliklerinin çeşitli modifikasyonlar yoluyla uyarlanabildiği çok yönlü komplekslerdir. Bu düzenlemelerin en basit ve en yaygın olarak araştırılmış olanı, merkezdeki metal iyonunun değiştirilmesidir. Bu makrosiklik bileşikler, çekirdek yapılarına yetmişden fazla farklı metal ve ametal katyonu dahil etme yeteneğine sahiptir. Bu esneklik, araştırmacıların bu bileşiklerin özelliklerini belirli uygulamalar için ince ayar yapmalarına olanak tanır [81].

Bir diğer önemli modifikasyon, ftalosiyenin halka sistemine substitüent grupların eklenmesidir. Substitüent içermeyen ftalosiyeninlerin ve metal türevlerinin organik çözücülerdeki düşük çözünürlüğü, bu bileşiklerin kullanım alanlarıyla birlikte üzerinde yapılacak araştırmaları sınırlayabilir. Halkanın yapısına substitüentlerin eklenmesiyle bu çözünürlük problemleri aşılabılır ve ftalosiyeninlere kazandırılan yeni özellikler incelenebilir. Bu yöntem, yalnızca çözünürlüğü arttırmakla kalmaz, aynı zamanda bu modifikasyonlarla kazandırılan çeşitli yeni özelliklerin araştırılmasını mümkün kılar.

Hem substitüe edilmiş hem de edilmemiş, metal içeren veya içermeyen ftalosiyeninlerin genel sentez yöntemlerine bakıldığında, bu süreçlerin ortak özelliği, reaksiyonun birden fazla basamakta yürümesi ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir [82]. Bu karmaşıklık ve zorlu sentez koşullarına rağmen, bu yöntemler, farklı uygulamalar için istenen özelliklere sahip ftalosiyeninlerin üretilmesi açısından hayati öneme sahiptir.

2.3.7.1. Substitüe olmamış ftalosiyaninler

Substitüe olmamış ftalosiyaninler 'Pc' (Şekil 2.20), molekül yapılarında bulunan dört pirazin halkasının her biri aynı kimyasal yapıya sahip ve herhangi bir substitüent içermeyen ftalosiyaninlerdir [83]. Yani hiçbir atomun başka bir atom veya grupla değiştirilmediği, yani kimyasal olarak değişiklik yapılmamış çekirdek yapısını korumuş doğal ftalosiyaninlerdir.



Şekil 2.20. Substitüe olmamış ftalosiyaninler.

Ftalosiyeninlerin bu yapısında değişiklik yapılmış versiyonları doğallıkları sebebi ile diğer türlerine göre bazı değişiklikler gösterirler. Bu farklılıklar, renkleri, çözünürlükleri veya kimyasal reaktiviteleri üzerinde etkiler yapar ve onları özel uygulamalara uygun hale getirir. Ancak genellikle parlak renkli kristaller veya tozlar halinde olan bu ftalosiyeninler özellikle renk kararlılığı ve doğallıkları açısından tercih edilen bir seçenektir. Yapısında herhangi bir değişiklik yapılmadan doğal olarak bulunabilen temel pigmentler olarak kullanılır. Bu nedenle, özellikle doğal renklendirme gerektiren, madde algılayıcı, fotoreseptör ve boya uygulamalarda tercih edilirler. Ayrıca yüksek termal kararlılıkları (200-300 °C) ve morötesi ışık hasarına karşı dirençleri nedeniyle çeşitli uygulamalarda da kullanılırlar.

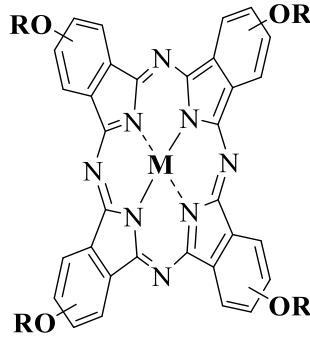
Substitüe olmamış ftalosiyeninler, çeşitli yollarla sentezlenebilir. En yaygın yöntem, ftalonitrilin termal halka kapanması reaksiyonudur. Bu reaksiyonda, ftalonitril, bir metal tuzunun varlığında veya olmadan, DBU veya DBN gibi bazı bazik katalizörlerin alkolden proton koparmasıyla yüksek sıcaklıklarda (150-250 °C) ısıtılmasıyla sentezlenir [84]. Reaksiyonda metal tuzunun varlığıyla metal atomu (M), templat halkalaşması sırasında elektron vericisi olarak görev yapar ftalosiyenin iyonunun merkezine yerleşir.

Substitüe olmamış ftalosiyeninlerde, merkezi metal atomu olarak en yaygın metal atomları bakır, çinko, kobalt, nikel, demir ve magnezyumdur. Sahip oldukları renkleri, merkezi metal atomuna bağlıdır. Örneğin, bakır ftalosiyenin (CuPc) mavi, çinko ftalosiyenin (ZnPc) beyaz ve kobalt ftalosiyenin (CoPc) kırmızı renklidir.

2.3.7.2. Substitüe edilmiş ftalosiyeninler

2.3.7.2.1. Nonperiferal ve periferal substitüe ftalosiyeninler

Tetra-tersiyer-butil ftalosiyenin, tetra-substitüe ftalosiyeninlerin en çok incelenen türüdür. Bu bileşiklerin sentezinde en etkili yöntemlerden biri, 4-nitroftalonitrilin bir alkolle (aromatik süstitüsyon tepkimesi) nitro grubu yerine eter bağlı substitüe ftalonitril oluşturma reaksiyonudur. Bu yol, tetra-substitüe ftalosiyeninlerin verimli bir şekilde oluşmasını sağlar (Şekil 2.21) [85].



Şekil 2.21. Tetra-substitüe ftalosiyanın.

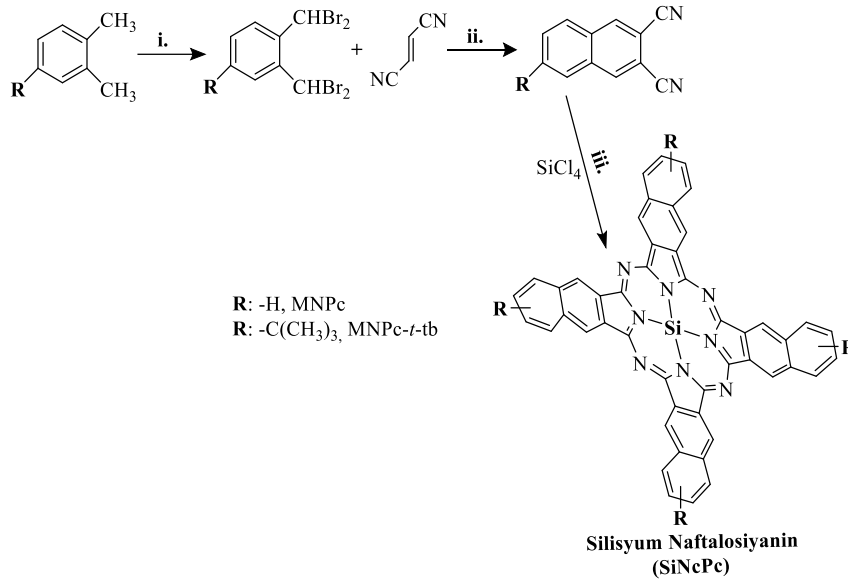
Tetra-substitüe ftalosiyanınların sentezi, genellikle farklı simetri özelliklerine sahip kompleksler oluşturur. Bu kompleksler, substitüentlerin 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarında bulunduğu nonperiferal 1,4- veya 2,3,9,10,16,17,23 pozisyonlarında yer aldığı periferal 2,3- oktasubstitüe ftalosiyanınlardır. 1,4- substitüentlerinin sentezi, 1,4- oktasubstitüe ftalosiyanınlara kıyasla daha zordur. Bunun nedeni, sterik engellerin 1,4- substitüentlerinin sentezini zorlaştırması ve verimliliği düşürmesidir [86].

Sonuç olarak, tetra-substitüe ftalosiyanınların sentezinde farklı simetri özelliklerine sahip kompleksler oluşabilir ve 1,4- substitüentlerinin eklenmesi, sterik engeller nedeniyle daha zor ve verimsiz bir süreçtir.

2.3.7.2.2. Eksenel substitüe ftalosiyanınlar

Merkezdeki iyonun eksenel konumuna ligandların bağlanması, MPc bileşiklerinin özelliklerini önemli ölçüde geliştiren bir faktördür. Eksenel süstitüsyon, bileşiklerin çözünürlüğünü artırırken, moleküller arası yüz-yüze etkileşimleri azaltarak daha kararlı yapılar oluşmasını sağlar. Eksenel ligandlar genellikle merkez iyonunun oksidasyon durumunun +3 veya +4 olmasını gerektirir, bu da kovalent bağların oluşumunu destekler [87].

Özellikle, piridin gibi uygun ligandlar, çeşitli metal iyonları ile güçlü koordinasyon bağları oluşturarak MPc'nin piridin ve kinolin içinde daha iyi çözünmesini neden olur. Bu ligandların varlığı, çözünürlüğü ve dolayısıyla bileşiklerin uygulanabilirliğini önemli ölçüde artıran ek koordinasyon bağları oluşturabilir. SiPc, SiNcPc, GePc ve SnPc gibi bileşiklerin birçok eksenel substitüe türevleri mevcuttur. Şekil 2.22'de SiNcPc kompleksinin sentezi için kullanılan yöntemler gösterilmiştir. Bu türevler, belirli uygulamalar için gerekli olan spesifik optik ve elektronik özelliklerin elde edilmesini sağlayarak MPc bileşiklerinin büyük ilgi görmesini sağlar.



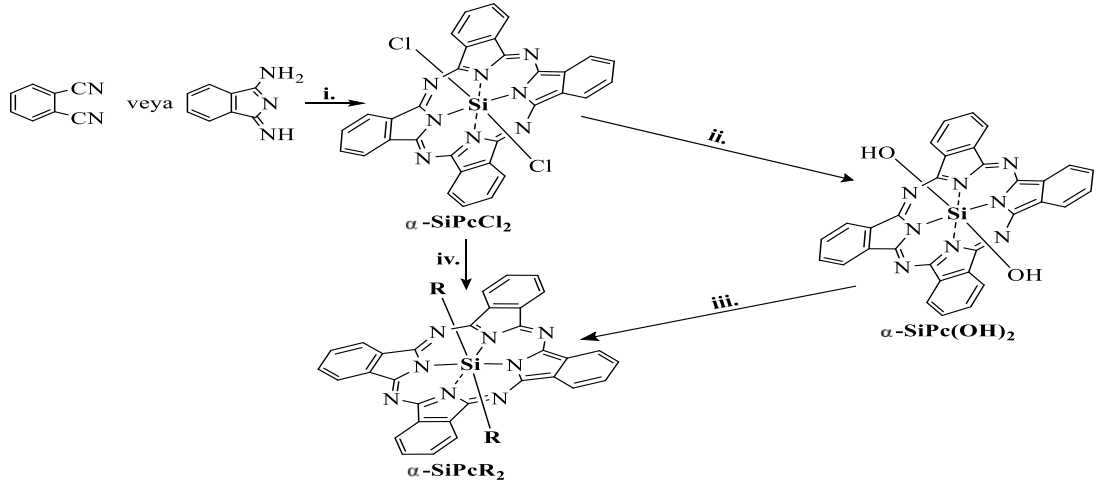
Şekil 2.22. SiNcPc sentezi: **i.** N-Bromsüksinimid, ışık, benzoilperoksit, karbon tetraklorür (çözücü); **ii.** susuz sodyum iyodür, DMF, 80 °C; **iii.** SiCl₄, ftalonitrilin siklotetramerizasyonu.

Sonuç olarak, MPc bileşiklerinin eksenel süstitüsüyonu hem çözünürlüğü artırmak hem de optik ve optoelektronik özellikleri iyileştirmek için etkili bir strateji sunar. Bu yöntem, ileri teknoloji uygulamalarında kullanılabilecek daha verimli ve stabil bileşiklerin geliştirilmesine olanak tanır.

2.3.7.2.3. Substitüe edilmiş silisyum ftalosiyeninler

Ftalonitril veya diiminoizoindolin, silisyumtetraklorür varlığında siklotetramerizasyon reaksiyonuna girerek α -Cl₂SiPc bileşimini oluşturur. Bu ürün, sulu sodyum hidroksit ile hidrolize edildiğinde α -(HO)₂SiPc'ye dönüşür. Elde edilen bu bileşik, Pc-polisilokan (α -OSiPc) sentezinde ara ürün olarak kullanılır. Ayrıca, α -Cl₂SiPc ve α -(HO)₂SiPc'nin alkol, alkil halid ve klorosilan ile eksenel süstitüsyon reaksiyonları, α -R₂SiPc gibi çeşitli ilginç bileşiklerin oluşumunu sağlar. Bu bileşikler, yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde yüksek çözünürlük gösterir ve katı halde iken moleküller arası sınır-sınır etkileşimlerini minimize eden açık yapı sergilerler. Bu özellik, yapılarındaki eksenel substitüentlerin sterik etkisinden kaynaklanır. İki farklı düzensiz eksenel substitüe SiPc bileşiği de sentezlenebilir (Şekil 2.23).

Ayrıca, α -(HO)₂SiPc'nin hidrasyonunun dikkatli kontrolü ile oksijen köprü atomuna bağlı eş yüzeyli dimerik veya oligomerik SiPc ürünleri elde edilebilir. Bu oligomerik türler, terminal SiPc ünitelerinin eksenel süstitüsüyonu ile organik çözücülerde çözünür hale getirilebilir [88].



Şekil 2.23. Eksenel substitüe SiPc sentezi; **i.** silikon tetraklorür ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü (kinolin) içerisinde ısıtılma, **ii.** asidik veya bazik şartlarda hidroliz, **iii.** uygun bir alkil veya silisyum klorür ile reaksiyona sokulması, kuru piridin içerisinde geri soğutucuda kaynatılması ve **iv.** katalizör olarak bir baz kullanarak, uygun bir alkol ile toluen içerisinde 80°C’de reaksiyona sokulma.

Bu bileşiklerin eksenel sübstütüsyonuyla elde edilen geniş çözünürlük aralığı ile yapı özellikleri, onların farklı endüstriyel ve teknolojik alanlarda kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Özellikle, eksenel substitüentlerin sterik etkisi, bu bileşiklerin katı haldeki yapılarını açık hale getirerek, yüzeyler arası etkileşimleri minimize eder, bu da optik ve elektronik uygulamalarda avantaj sağlar. Elde edilen çeşitli türevler hem laboratuvar çalışmalarında hem de endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.

2.3.8. Ftalosiyanınların saflaştırılması

Saflaştırma işlemi, ftalosiyanınların istenen saflıkta ve kalitede kullanılabilmesi için önemlidir [89]. Ftalosiyanınlar bağlanmış ligandların özelliklerine göre substitüe olmamış veya substitüe metalsiz ve metalli olmalarına, çözelti ve çözücü özelliklerine, ölçeklenebilirliğe ve diğer faktörlere bağlı olarak değişik özellikler edinilebilirler. Bu kadar değişik özelliklere sahip olarak çeşitlendirilebilen ftalosiyanınların saflaştırmaları için de seçilecek yöntemlerde pek çok yol izlenebilir.

Ftalosiyanınların saflaştırılması genellikle kimyasal sentezlerinin son aşaması olarak gerçekleştirilir. Bileşik elde edildikten sonra, çeşitli yöntemler kullanılarak saflaştırma işlemi uygulanır.

2.3.8.1. Substitüe olmayan ftalosiyaninlerin saflaştırılması

Substitüe olmayan ftalosiyaninler yaygın çözücülerde çözünmezler, genellikle kuvvetli asitlere ve ısıya karşı kararlıdırlar. Substitüe olmayan ftalosiyaninlerin saflaştırılması için öncelikle çözünürlüklerinin artırılması gerekir. Bunun için genellikle yan gruplar bağlanarak saflaştırma işlemleri o şekilde uygulanır.

Kullanılan yöntemler;

1.Süblimasyon: Bazı ftalosiyanin türevleri çözünürlüklerinin çok az olması ve ~550 °C gibi yüksek sıcaklıklara son derece dayanıklı olmak gibi koşulları sağladıkları için süblimasyon yoluyla saflaştırılabilir. Süblimasyon, katı bir maddenin doğrudan gaz haline geçmesi işlemidir. Bu yöntemde, ftalosiyaninler kontrollü bir şekilde ısıtılır ve buharlaşarak tekrar katılaşırlar. Böylece, diğer bileşiklerden ayrıştırılırlar ve daha yüksek saflıkta elde edilirler.

2.Çöktürme: Bazı ftalosiyaninler güçlü asitlere karşı son derece dayanıklı olduklarından derişik sülfat asidinde (H_2SO_4) çözündürüldükten sonra buzlu soğuk suda çöktürme işlemiyle ve çözünebilenleri ekstraksiyon yöntemiyle çözünmeyen kirliliklerden ayırmak yani saflaştırmak mümkündür [90]. Çözünmeyen ftalosiyanin bileşikleri ise çeşitli solventlerle yıkayarak kirlilikleri giderilebilir. Amino ftalosiyaninler için ise derişik hidroklorik asitte (HCl) çözündürüldükten sonra seyreltik bazik ortamda çöktürme yapılabilir.

2.3.8.2. Substitüe ftalosiyaninlerin saflaştırılması

Substitüe ftalosiyaninler, çözücüdeki substitüe gruplar arasındaki dipol etkileşimi ve molekül ağırlığının artması nedeniyle güçlü bir agregasyon eğiliminde olmasına rağmen, bu moleküller su ve organik çözücülerde daha fazla çözünür. Bu nedenle süblimasyon yöntemi bunları saflaştırmak için sıklıkla kullanılmaz. Ancak yine de dikkatli olunursa çözünürlük farkından saflaştırma yapılması mümkündür.

Kullanılan yöntemler;

1.Kristalizasyon: Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için ftalosiyaninler uygun çözücülerde çözündükten sonra, yavaş yavaş çözücünün buharlaşması veya soğutma yöntemiyle kristalleşir. Bu kristaller daha sonra filtrasyon veya santrifüjleme gibi

yöntemlerle ayrıştırılır. Kristalizasyon yöntemi, ftalosiyaninlerin yüksek saflıkta elde edilmesi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

2.Kolon Kromatografisi: Özellikle asimetrik ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında kolon kromatografisi de sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, ftalosiyanin karışımı alümina ve silika jel gibi dolgu maddeleri üzerinde normal, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografisi uygulanır [91]. Farklı bileşikler, farklı özelliklere sahip oldukları için, doldurma maddesine göre farklı hızlarda ilerlerler. Bu sayede, bileşikler birbirinden ayrıştırılabilir ve saflaştırılabilir. Ayrıca yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) gibi diğer tekniklerle de saflaştırılabilirler.

3.Ekstraksiyon: Ftalosiyaninlerin saflaştırılması için ekstraksiyon yöntemi de kullanılabilir. Bu yöntemde, ftalosiyaninlerin çözültiden organik bir çözücüye transferi sağlanır. Organik çözücü daha sonra buharlaştırılır veya diğer yöntemlerle çıkarılır. Ekstraksiyon işlemi ayrıca basit yıkamayla su ve organik çözücüler kullanılarak yapılabilir. Ekstraksiyon yöntemi, ftalosiyaninlerin diğer bileşiklerden ayrıştırılması için etkili bir yöntemdir.

Bu klasik yöntemler ftalosiyaninlerin saflaştırılması için uygulanmaktadır. Bu işlemler uygulandığında safsızlıkların da ftalosiyaninle birlikte çözünme ihtimalinin olduğu unutulmamalıdır. Bu yüzden elde edilecek ftalosiyaninlerin her bir tepkime basamağının saflığı TLC yöntemiyle kontrol edilerek yapılırsa sonuçlar çok daha iyi olacaktır. Ancak TLC yöntemiyle saflaştırmada maddenin tekrar kazanılma zorluğu yanında verim düşüklüğü bir dezavantaj olarak bilinmektedir [92].

2.3.9. Ftalosiyaninlerin uygulama alanları

Ftalosiyaninler, çeşitli uygulama alanlarında kullanılan çok yönlü organik bileşiklerdir [93]. Farklı özellikler taşıyan ftalosiyaninler, özellikle son zamanlarda yeni uygulama alanlarının bulunması adına dikkatle araştırılmakta ve bunların başarılı pratik uygulamaları gerçekleştirilmektedir. Ayrıca birçok modern yüksek teknolojiye yaygın olarak kullanılmaktadırlar [94]. Son zamanlarda malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyaninler, başlıca elektrofotografide moleküler yarı iletken olarak, ters doymuş absorban ve kızılötesi absorplayıcı olarak, kimyasal sensör yapımında, elektronik ve optoelektronik cihazlarda elektrokromik madde olarak, katalizde katalizör olarak, Langmuir-Blodgett yüzey filmlerinde, sıvı kristal olarak, nükleer

kimyada, boyar madde ve pigment olarak, optik veri depolamada lineer olmayan optik malzeme olarak, kromatografik ayırmada, güneş panellerinde güneş enerjisinin dönüştürülmesinde, yakıt hücrelerinde, biyomedikal görüntülemelerde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, organik optik fotovoltaiik hücrelerde ve fotodinamik tedavide ilgi çekerek kullanılmaktadır [95].

Bu uygulama alanları, ftalosiyanınların çok yönlü ve çeşitli endüstri alanlarında kullanılabilen önemli bileşikler olduğunu göstermektedir. Her bir uygulama alanı, ftalosiyanınların benzersiz özelliklerinden faydalanarak özel bir ihtiyaca yönelik çözümler sunmaktadır.

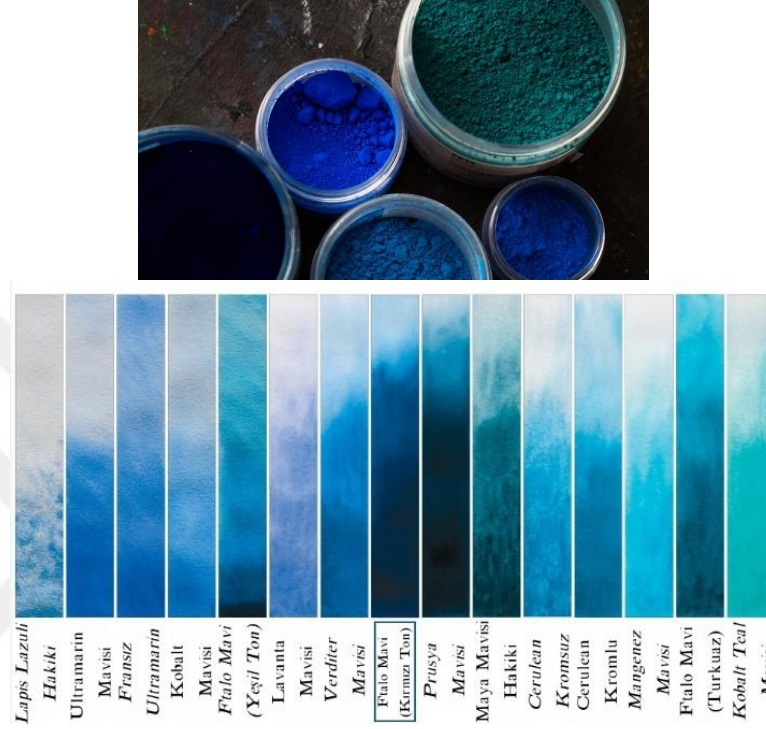
2.3.9.1. Boyar madde ve pigment olarak ftalosiyanınlar

Bu pigmentler, kimyasal olarak sentezlenen bileşiklerdir ve genellikle organik kökenli olup renklendirme özellikleri sağlar. 19. yüzyılın sonlarından bu yana üretilmekte olan sentetik organik pigmentler, boya, baskı mürekkepleri, plastik ve tekstil gibi birçok alanda renklendirme endüstrisini devrim niteliğinde etkilemiştir [96]. Bu pigmentler, boya endüstrisinde kullanılarak yüzeylere renk verir ve kaplama malzemelerinin dayanıklılığını artırır. Aynı şekilde, baskı mürekkeplerinde kullanılarak kağıtlar, kartonlar ve diğer yüzeyler üzerine baskı yapılırken renklendirme sağlar. Plastik ve tekstil endüstrilerinde de renklendirme amacıyla kimyasal olarak sentezlenen bileşiklerdir.

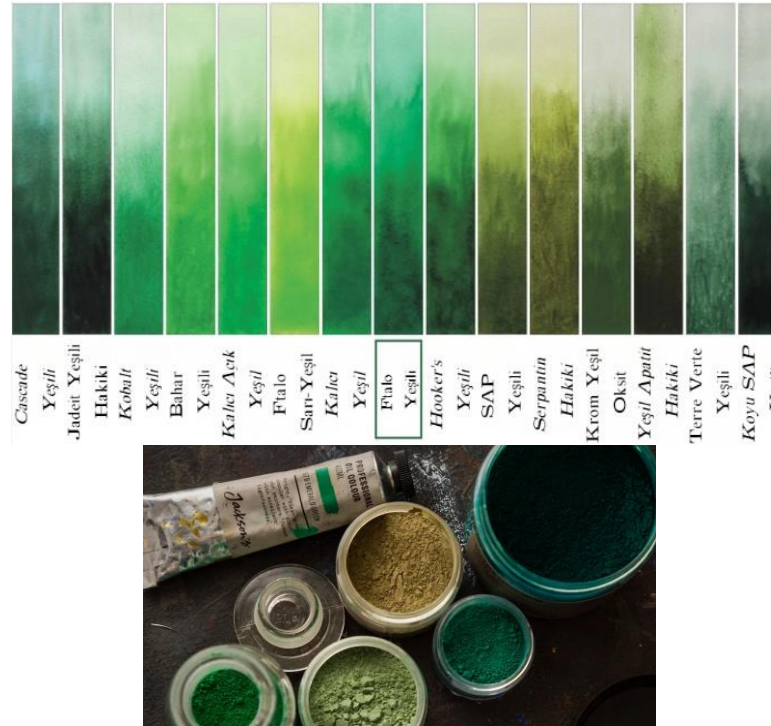
Ftalosiyanınlar ise çeyrek yüzyılda ticari önemi olan ilk yeni kromofor içeren maviye-yeşile kadar uzanan pigmentler ve boyları ifade eder. Onların çok yönlülüğü, dayanıklılıkları ve geniş renk yelpazeleri, farklı sektörlerde birçok uygulamada vazgeçilmez hale gelmelerini sağlar. Ayrıca, farklı taleplere yanıt olarak çeşitli renklerde ve özelliklerde üretilebilir. Bu pigmentler, ürünlere çekici görünüm ve estetik özellikler kazandırırken, dayanıklılık ve performans sağlar. Özellikle renk dayanıklılığı, ışık haslığı, ısıya dayanıklılık gibi özellikleri ile farklı uygulamalara yönelik olarak tasarlanabilirler [97].

Ftalosiyanınlar, görünür bölgede mavi, siyan ve yeşil renklere sahip olduklarından birçok modern yüksek teknolojiye de yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanınlar renklendiricilerinin geleneksel kullanımları, otomotiv boyları ve baskı mürekkepleri için mavi-yeşil pigmentler olarak, tekstil ve kağıt için mavi/siyah boylar olarak kullanılmaktadır. Örneğin, kırmızı olan yarı kararlı α -formu boyama

için, mürekkep püskürtmeli baskı, lazer yazıcıların yük oluşturma malzemesi ve toner olarak siyan boyalar, yazıcı mürekkebi olarak da yeşil olan kararlı β -polimorf hali renklendirici olarak kullanılmaktadır. Boyar madde olarak kullanılan ftalosiyanınların genellikle sahip olduğu mavi rengi Şekil 2.24'de ve yeşil rengi Şekil 2.25'de gösterilmiştir.



Şekil 2.24. Mavi boyar madde ve pigment olarak ftalosiyanınlar.



Şekil 2.25. Yeşil boyar madde ve pigment olarak ftalosiyanınlar.

Bakır ftalosiyeninler, mükemmel renk dayanıklılığı ve yüksek renk gücüne sahip parlak mavi bir pigmenttir. CI Pigment Blue 15 çok iyi haslık özelliklerinden dolayı en geniş kullanılan parlak mavi pigmenttir. Bu özellikleri sayesinde, baskı mürekkepleri, boyalar, lake vernikler, kauçuk, duvar kâğıdı, linolyum gibi uygulamalarda demir mavilerini, ultramarin ve temel renk lakelerini renklendirmede tercih edilir. Özellikle eski renklerin gerekli dayanıklılığı sağlayamadığı açık ve orta tonlarda kullanılır. Yüksek klorlanmış bakır ftalosiyenin ise benzer dayanıklılığa sahip parlak yeşil bir pigmenttir ve krom yeşilleri, Pigment Yeşili B, krom tetrahidroksit ve temel renkleri yerine geçmektedir. Renk tonu açısından orta bir noktada ve diğer özellikler açısından benzer olan metalsiz ftalosiyenin de aynı alanlarda kullanılır.

Sülfonatlı bakır ftalosiyenin, tekstil liflerine görece düşük bir afiniteye ve orta derecede renk dayanıklılığına sahip parlak yeşilimsi mavi çözünebilen bir boyadır. Kâğıt boyama, pamuğun morluk verilerek veya doğrudan boyanması ve birleşik kumaşlar için kobr karışımlarında kullanılır. Örnek olarak, CI Pigment Blue 199 ve CI Pigment Blue 71 gibi bileşikler verilebilir. Bu pigmentler, aynı zamanda tekstil endüstrisinde ve mürekkep püskürtmeli baskı teknolojilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [98]. Amin tuzları ise alkollü ortamlarda çözünebilen deri boyama, ahşap boyaları ve benzeri malzemelerin renklendirilmesinde kullanılır. Çözünmeyen tonerler ve sülfonatlı pigment lakeleri, bakır ftalosiyenin kendisiyle benzer dayanıklılık özelliklerine sahip olup benzer kullanım alanlarına sahiptir. Hem bilimsel hem de endüstriyel olarak hala tamamlanmamış bir sürece sahip pigmentlere yeni eklemelerin gelebileceğinden hiç şüphe yoktur.

2.3.9.2. Kimyasal sensör yapımında ftalosiyeninler

Bazı ftalosiyeninler, kimyasal veya fiziksel değişikliklere yanıt olarak renk veya floresans özelliklerinde değişiklik gösteren hassas sensörler olarak kullanılabilir. Gazlar, iyonlar, biyolojik moleküller ve diğer analitlerin algılanması için kullanılan sensörlerde ftalosiyeninlerin kullanımı yaygındır.

Ftalosiyeninler ve metal kompleksleri, sensör cihazlarında tek katmanlı veya çok katmanlı kristal yapılar olarak kullanıldıklarında, azot oksitler (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algılayabilme yeteneğine sahiptirler [99].

2.3.9.3. Ftalosiyeninlerin optik uygulamaları

Ftalosiyeninler, renklendirici olarak birçok istenilen niteliğe sahip olup yüksek performanslı düzlemsel pigmentlerdir. Bakır ftalosiyenin pigmentleri kızılötesi absorplayıcı olarak kullanıldıklarında organik çözücülerde çözünürlüğü artırır. Bu bileşikler, kağıt paralar için güvenlik, bilgisayarda kızılötesi radyasyonu ısıya çevirme, otomobil ve bina camlarında güneş perdesi olarak kullanılır. Ftalosiyeninlerin ışık haslıkları otomobillerde yaklaşık 10 yıl, pencerelerde ise yaklaşık 25 yıldır. Kimyasal mühendislikle absorpsiyon spektrumları genişletilerek 700-1000 nm aralığında tanımlanabilir ve bu özellikleri, optik veri depolama, ters doymuş absorbanlar ve güneş panelleri gibi birçok yüksek teknoloji uygulamasında kullanılmalarını sağlar [100].

Optik veri depolamada, ftalosiyeninler yüksek yoğunluklu optik depolama için ideal malzemelerdir. Lazer ısıtma ile malzeme noktasal olarak süblimleşir ve optik okuma veya yazma işlemi yapılır. Bazı ftalosiyeninler, ışık yoğunluğu arttıkça absorpsiyonları azaldığından lazer göz koruması veya optik iletişim sistemlerinde optik sınırlayıcılar olarak kullanılır. Ayrıca, ftalosiyeninler nonlinear optik cihazlarda da kullanılmakta olup, π elektronlarından kaynaklanan hızlı yanıtları sayesinde organik malzemeler, inorganiklere göre daha avantajlıdır. Biyomedikal görüntülemelerde de floresan boyalar veya kontrast ajanları olarak kullanılabilirler. Ftalosiyeninler, modern teknolojilerde çok yönlü ve yüksek performanslı malzemeler olarak önemli bir rol oynamaktadır.

2.3.9.4. Elektrokromik görüntüleme (elektrofotografi)

Elektrofotografi, ışığı ve elektriği kullanarak kopya üretme teknolojisidir. Ftalosiyeninler, fotokondaktörlerde kopya oluşum sürecinde ve substrat üzerinde görünen kopya üretiminde önemli rol oynar. Geleneksel olarak amorf selenyum, elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmıştır. Ancak üretim zorlukları ve yüksek toksisitesi nedeniyle yerini organik fotoiletken malzemelere bırakmıştır.

Son on yılda titanil (oksotitanyum) ftalosiyeninler piyasadaki en önemli fotoiletken malzemeler haline geldi. Bu malzemeler arasında γ -formunun en hassas olduğu gösterilmiştir [101]. Son zamanlarda galyum ftalosiyenin ve alüminyum mu-oksodimer gibi yeni ışık ileten ftalosiyeninler de pazara girmiştir. Galyum-ftalosiyenin dimer, 820 nm'nin altındaki titanil-ftalosiyenin γ -formundan biraz daha az duyarlıdır, ancak 850 nm'de nispeten iyi bir duyarlılığa sahiptir. Alüminyum ftalosiyenin dimer

600-650 nm aralığında ışığa duyarlı hale getirilir, bu da kısa dalga boylarında çok kullanışlıdır ve görüntüleme çözünürlüğünü artırır.

2.3.9.5. Katalizör olarak ftalosiyaninler

Katalizörler, kimyasal reaksiyonların hızını artırarak veya yeni kimyasal dönüşümleri mümkün kılarak reaksiyonları hızlandıran maddelerdir. Ftalosiyaninlerin sahip olduğu yapısal çeşitlilikleri ve özelleştirilebilirlikleri, çeşitli reaksiyon koşullarına uyum sağlama yeteneklerini artırırken, katalitik ölçümlerde daha verimli ve seçici katalizörlerin geliştirilmesine olanak sağlar.

Ftalosiyaninlerin katalitik aktiviteleri, çekirdeklerindeki geçiş metallerine bağlıdır. Bu geçiş metalleri, reaksiyonlarda elektronları transfer edebilen ve kimyasal bağları kırıp oluşturabilen aktif siteler sağlar. Bununla birlikte ftalosiyaninler, katalitik özellikleri ve yapıları sayesinde birçok farklı katalitik sürecin aktif bileşenleri olarak kullanılabilir. Özellikle redoks-aktif metal iyonları içeren ftalosiyaninler, oksidan olarak moleküler oksijen kullanan oksidasyon reaksiyonlarında katalizör ve fotokatalizör olarak çok etkili olabilirler [102].

Reaksiyonların çoğunda hem reaktantlar hem de metalli ftalosiyanin katalizörleri çözeltide bulunduğundan, homojen katalitik işlemler yaygın olarak kullanılır. Ancak, metalli ftalosiyaninlerin katı fazda kullanıldığı heterojen katalitik işlemler, katalizörün geri kazanımı ve yeniden kullanımı kolay olduğu için avantajlıdır. Özellikle dikkat çeken bir örnek, düşük maliyetli yakıt hücrelerinin geliştirilmesinde oksijen indirgeme tepkimeleri için pahalı platin metal elektrotların yerine, metalli ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafit kullanımıdır. Bu yaklaşım, metalli ftalosiyaninlerle kaplanmış pirolitik grafitin, maliyet açısından verimli alternatif bir katalizör olarak kullanılabileceğini göstermiştir [103].

Uygun seçilmiş metallerle bir araya geldiğinde, ftalosiyaninlerin oksijenin reaktifliğini önemli ölçüde artırdığı bilinmektedir. Ham petrolde bulunan ve bozunma reaksiyonlarının katalizörlerini olumsuz etkileyebilen aromatik tiyollerin giderilmesinde, kristal demir veya kobalt ftalosiyaninler etkili bir heterojen oksidasyon katalizörü olarak kullanılır. Bu işlem, Merox Prosesi olarak bilinir. Merox yönteminin etkinliğini artırmak amacıyla, metalli ftalosiyaninler çözünmeyen bir polimerle birleştirilir ve silikajelden oluşan kolloidal partiküllerle desteklenir [104].

FePc ve CoPc'nin hidrojen sülfürü giderme yetenekleri, evde kullanılan deodorantların üretiminde önemli bir rol oynamıştır.

Zeolit içerisinde hapsolmuş ftalosiyanınlar özellikle oksidasyon reaksiyonlarında çok önemlidir. Heterojen reaksiyonlar, kobalt ftalosiyanın elektrotlarında karbondioksitin elektrokimyasal olarak önce karbonmonoksit ve daha sonra karbonmonoksitin metanole indirgenmesini, kükürtdioksitin kalay ftalosiyanın tarafından oksidasyonunu ve çevre sağlığı açısından önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünen FePc-t-SO₃H ile yok edilmesini içerir [105].

Ftalosiyanınların bu katalitik uygulamaları, birçok endüstriyel süreçte kullanılmakta ve yeni katalitik dönüşümlerin geliştirilmesine yönelik araştırmaları teşvik etmektedir. Bu bileşiklerin yapısal çeşitliliği ve özelleştirilebilirlikleri, çeşitli reaksiyon koşullarına uyum sağlama yeteneklerini artırırken, daha verimli ve seçici katalizörlerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır.

2.3.9.6. Katalitik ve fotokatalitik uygulamaları

Metalofitalosiyasınlar, endüstride fotostabilitesi bakımından son derece önemli bir boya sınıfı olarak çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Son yıllarda ise ftalosiyanınların foto ağartma özellikleri üzerine yapılan kapsamlı araştırmalar artmakta ve önemli bir yer tutmaktadır.

Yapılan bir çalışmada, serbest ve kapsüllenmiş metalik ftalosiyanınların fotobozunma davranışı ve basit moleküllerin foto-oksidasyonuna olan etkisi incelenmiştir. Bu sonucu net olarak görebilmek için özellikle, serbest fotosensitizerler ve PLGA-PEG nanopartiküllerine kapsüllenmiş ftalosiyanınların fotobozunma ve foto-oksidasyon özellikleri karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda substitüe ve substitüe edilmemiş komplekslerin arasındaki etkinlik farklılıklarının da görülebilmesi için araştırmada, substitüe edilmemiş ftalosiyanın (galyum (III) ftalosiyanın klorür (GaPc)) ve substitüe edilmiş ftalosiyanın (1,4-(tetrakis[4-(benziloksi)fenoksi]ftalosiyanınat) indiyum (III) klorür (InTBPPc)) kullanılmıştır [106].

PBS çözeltisinde serbest veya kapsüllenmiş GaPc fotobozunmaya uğramadığını ancak PBS içinde 2 µmol/L'den 5 µmol/L'ye kadar artış fotodegradasyonu azaltmıştır. MP içinde 1 mW'dan 104 mW'a kadar lazer gücü artırıldığında göreceli absorbansı (RA) 8,4 kat azaldığı ve GaPc'nin konsantrasyonu arttıkça fotobozunmanın arttığı

görülmüştür. PBS ve DMF içinde serbest InTBPPc'nin RA değerleri sırasıyla 2,4 ve 22,2 kat azalmıştır. Ancak, kapsüllenmiş InTBPPc yalnızca 104 mW lazer gücünde ve 8 µmol/L konsantrasyonunda fotobozunmaya uğramıştır ve konsantrasyon artışından etkilenmemiştir. Ayrıca fotobozunma ve foto-oksidasyonda, tüm serbest ve kapsüllenmiş fotosensitizerlerde tekil oksijenin varlığı, sodyum azid kullanılarak doğrulanmıştır. Sonuçta InTBPPc'nin asimetrisi, serbest bileşiğin çözünürlüğünü artırarak fotosensitizerin agregasyon durumunu azaltmış ve fotobozunma sürecini kolaylaştırmıştır. Kapsülleme, her iki fotosensitizerin de fotobozunmasını azaltma potansiyeline sahip olsa da konfigürasyonel mikrograflar, çözünürlüğün artmasının InTBPPc'nin optik kesit alımı sırasında fotobozunmasını artırdığını göstermiştir. Bu bulgular, çevresel uygulamalar ve endüstriyel süreçlerde ftalosiyaninlerin potansiyel kullanımlarını değerlendirmede kullanılabilirler.

Ftalosiyanin komplekslerinin fotokatalitik özelliklerine ilişkin bir diğer çalışmada, farklı çözücü ortamlarda çinko (II) komplekslerinin fotobozunma davranışlarını incelenmiştir.

Çinko (II) tetra-t-bütiltetrabenzoporfirin, fotobozunma yerine fotoagregasyon (ışık etkisiyle birikim) göstermektedir. Bu bileşik, büyük ölçüde başlangıç malzemesi olarak geri kazanılır. Bu da fotoagregasyonun yeni kovalent bağların oluşumunu içermediğini göstermiştir. Azadibenzo[b,g]porfirin, nispeten ışığa karşı dayanıklıdır. Ftalosiyanin, düzgün bir fotobozunma süreci yaşar, bu süreçte görünür spektrum boyunca yoğunluk kaybı olur ve başlangıç malzemesinin yanı sıra en az beş farklı ürüne ayrıştığı görülmüştür [107].

Elde edilen bu bilgilerle tekil oksijenin fotobozunma süreçlerindeki rol vurgulanarak, bu bileşiklerin fotobozunma ve fotodegradasyon süreçlerine olan farklı duyarlılıkları ortaya koyulmuştur.

Uygulamalı çalışmaların yanı sıra derleme şeklinde farklı çözücülerde çeşitli ftalosiyaninler için fotokatalitik kuantum verimlerinin eksiksiz bir derlemesinin yapıldığı çalışmalar da vardır. Ancak yapılan bu çalışmada bunun yerine, ftalosiyanin uyarılmasından sonra ortaya çıkan süreçler hakkında temel arka plan bilgileri sağlanmaktadır. Yani ftalosiyanin kromoförüne özgü temel etkileri ve fotokatalitik özgünlüklerinin incelendiği, oksidatif fotokatalizin mekanizmaları tartışılmıştır [108].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1. Ağartma Ajanı/Katalizör Olarak Ftalosiyaninler

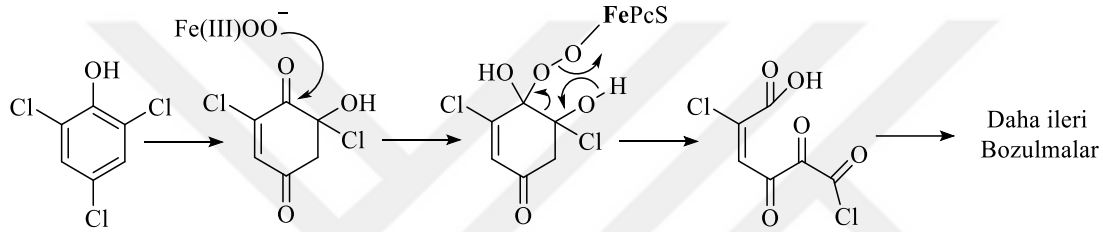
Ftalosiyaninler (Pc's), mavi pigmentleri ile tanınan, yüksek termal/ışık kararlılığına sahip dayanıklı ve yoğun renkli makrosiklik bileşiklerdir. 20. yüzyılın başlarında rastlantı eseri keşfedilmelerinden ve 1934'de yapılarının aydınlatılıp yayınlanmasından beri yeni uygulama alanları ile farklı özellikler taşıyan ftalosiyanin bileşikleri özellikle ışık bazlı uygulamalarda alkollerin, aromatiklerin, olefinlerin ve diğer bileşiklerin oksidasyonunda olağanüstü katalitik ajanlar olarak yaygın olarak kullanılmakta ve araştırılmaktadır [109]. Bu özellikler, gerçekçi fotokatalitik uygulamaları ve etkinlikleri için büyük önem taşımaktadır.

Ftalosiyanin metal kompleksleri, demiryolu trenlerinin boyanması için yapay boyalar ve elektrofotografi organik fotoyalıtkanları olarak kullanılır. Organik yarı iletkenlerin organik transistörler ve organik ışık yayan diyotlar (OLED) için delik enjeksiyon malzemeleri olarak uygulamaları bulunmaktadır. Ftalosiyanin metal kompleksleri, Soret bandından daha yoğun bir Q bandı absorpsiyonu gösterirler. Soğurma dalga boyları, porfirin bileşiklerine göre daha uzun dalga boylarına kaydırılmıştır. Merkezi metalin modifikasyonu ve π -konjugatların genişletilmesi ile soğurma dalga boyu daha da yakın kızılötesi alana kaydırılır. Alkil grubunun eklenmesi, büyük π -konjugat döngüsü nedeniyle düşük çözünürlüğe sahip olan ftalosiyanin ve porfirin bileşiklerine çözünürlük kazandırır [110].

Ftalosiyaninlerin ağartma ajanı veya katalizör olarak kullanıldıkları literatürlere bakarsak Procter & Gamble (P&G) şirketinin Avrupa Teknik Merkezi çatısı altında 1976'da fotoaktivatör olarak kumaşların ağartılması ve yıkanması işlemlerinde kullanılabilen, suda çözünebilen substitue ftalosiyanin türevlerini tescil ettiğini görüyoruz. Bu türevler, Ca (II), Cd (II), Zn (II), Mg (II), Sc (III), Sn (IV) veya Al (III) metal kompleksleri ile tetraazaporfirinler ve porfirin olarak, anyonik, katyonik veya iyonik olmayan substitüentler yardımıyla suda çözünen kompleksler şeklinde

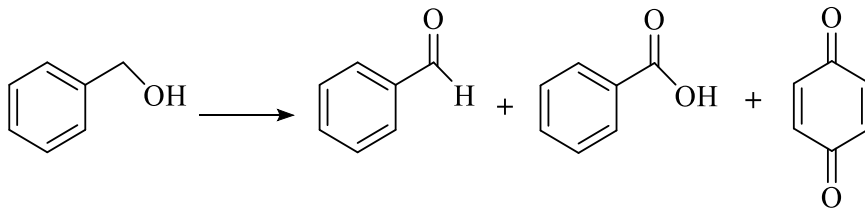
geliştirilmiştir. Daha sonra, P&G tarafından benzer moleküller geliştirilerek bunların ışık etkisi ile deterjanlarda ağartma ajanı olarak kullanılmasına başlanmıştır [111].

Demir ve diğer metal ftalosiyenin kompleksleri, seçilen oksidanın türüne bağlı olarak hem seçici oksidasyon hem de ağartma reaksiyonlarını yönetebilir. Özellikle, H_2O_2 kullanımı, katalitik dirençli kirleticilerin parçalanması ve ağartma için etkili sistemler sağlayan farklı bir reaktivite türüne yol açar. Su içerisinde, ortam koşullarına yakın koşullarda metanın hafif katalitik oksidasyonunu sağlayan -nitrido diiron ftalosiyenin komplekslerinin olağanüstü katalitik özelliklerinin keşfi, özellikle önemli bir buluştur. Sorokin tarafından yapılan çalışmada heterojen FePcS katalizörleri kullanılmış olup ağartma özellikleri incelenmiş ve yüksek verim elde edilmiştir (Şekil 3.1) [112].



Şekil 3.1. FePcS- H_2O_2 sistemi ile aromatik döngü bölünmesi [112].

Fe (II) ve Co (II) ftalosiyeninler katalizör olarak performansları, bazı parametrelerin etkileri göz önünde bulundurularak incelenmiştir. TBHP oksidanı kullanılarak yapılan çalışmalarda, bu ftalosiyeninler benzil alkolün benzaldehite oksidasyonunda üstün bir katalitik performans sergilemiştir. Özellikle, Fe (II) ftalosiyenin, sadece 3 saatlik bir reaksiyon süresinde %94'lük bir dönüşüm oranı sağlayarak olağanüstü bir biyomimetik katalizör olduğunu kesin bir şekilde kanıtlamıştır (Şekil 3.2) [113].



Şekil 3.2. Benzil alkol oksidasyonu [113].

Magnezyum hidrür (MgH_2), katı hal hidrojen depolama ortamı olarak potansiyel taşısa da yüksek dehidrojenasyon sıcaklığı pratik uygulamalarda önemli bir engel teşkil etmektedir. Yapılan çalışmada, nikel ftalosiyenin MgH_2 'nin dehidrojenasyon sıcaklığını, saf veya grafen ilaveli MgH_2 sistemlerine kıyasla 90 °C'den fazla azaltabildiği gösterilmiştir. Bu, nikel ftalosiyenin, MgH_2 'nin dehidrojenasyon

sürecini daha düşük sıcaklıklarda başlatabilen etkili bir katalizör olduğunu ortaya koymuştur [114].

Kirleticilerin etkili bir şekilde bertaraf edilmesi, çevresel açıdan önemli bir sorundur. Özellikle, klorlanmış aromatik bileşikler, biyodegradasyona ve geleneksel arıtma yöntemlerine karşı dirençlidir. Colomban, C. ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada, demir tetrasülfatofitalosiyenin (FePcS) ve karşılık gelen -nitrido dimer $[(\text{FePcS})_2\text{N}]$ bileşiklerinin su içerisinde hidrojen peroksit kullanarak klorlanmış fenollerin oksidasyonundaki katalitik performansları karşılaştırılmıştır ve DCP/TCP bileşiklerinin oksidatif parçalanması incelenmiştir. Araştırmalar, $[(\text{FePcS})_2\text{N}]$ bileşiğinin, dönüşüm ve mineralleşme (organik klorun Cl^- iyonuna dönüşümü ve CO_2 oluşumu nedeniyle toplam organik karbonun azalması) açısından mononükleer FePcS'e göre daha iyi katalitik özellikler sergilediğini göstermişlerdir [115].

Metal ftalosiyenin tabanlı katalizörlerin fotokatalitik performansını artırmak amacıyla, bakır ftalosiyenin (CuPc) ile fonksiyonelleştirilmiş azaltılmış grafen oksit (RGO) nanokompozit Mukherjee, M. ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Bu RGO/CuPc nanokompozitin fotokatalitik aktivitesi, görünür ışık altında Rhodamine B (RhB) parçalanmasını değerlendirmişlerdir. Bunun sonucunda RGO ile kaplanmış CuPc nanotüp kompozit malzemelerin, endüstriyel atık sularında organik kirliliklerin parçalanması için etkili fotokatalizörler olarak büyük potansiyele sahip olduğunu bulmuşlardır [116].



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Bu tez konusunun deneysel çalışmalarının gerçekleştirilmesi için; metanol (MEtOH), sodyum metoksit (CH_3ONa), ftalonitril ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$), amonyak gazı (NH_3), glasial asetik asit (CH_3COOH), ürotropin ‘hekzametilentetramin’ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), 2,4-di-tert-butilfenol ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$), silikon dioksit (SiO_2), tetrahidrofuran-THF ($(\text{CH}_2)_4\text{O}$), hekzan (C_6H_{14}), etilen karbonat ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$), N,N-dimetil-1,3-propandiamin ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$), diklormetan (CH_2Cl_2), sodyum klorür (NaCl), sodyum Sülfat (Na_2SO_4), nikel (II) asetat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kobalt(II) klorür heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), çinko (II) asetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), argon gazı (Ar), diaminomaleonitril ($\text{NCC}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{NH}_2)\text{CN}$), asetonitril (CH_3CN), dimetiletanolamin ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$), kinolin ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$), silikon tetraklorür (SiCl_4), etanol (EtOH), saf su (H_2O), toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), sodyum hidrür (NaH), dimetilformamid-DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), monokloro asetat-SMCA ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}$), dimetil sülfoksit-DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$), kloroform (CHCl_3), dikloroeter ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$), aseton ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) ve etil asetat ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) kimyasalları kullanıldı.

Bu tez çalışması yapılırken çeşitli ebatlarda reaksiyon balonları, huniler, erlenler, beherler, pipetler, bagetler, mezür, saklama kapları, cam tüpler, geri soğutucu vb. cam malzemelerin yanında magnet, gooch krozesi, santrifüj tüpü vb. malzemeler de kullanıldı.

4.2. Kullanılan Cihazlar ve Metotlar

Reaksiyonların doğru şekilde karıştırılarak gerçekleşmesi için Heidolph MR Hei-Standart manyetik karıştırıcı kullanıldı ve reaksiyon ortamından çözücüler BÜCHI Waterbath B-480 döner buharlaştırıcı kullanılarak buharlaştırıldı. Sentezlenen ürünlerin ve kullanılan tüm kimyasalların tartımını almak için OHAUS Pioneer hassas terazi cihazı kullanıldı. Sentezi yapılan komplekslerin karakterizasyonu için kızılötesi/infrared (FT-IR) spektrumları, $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığında ATR aparatıyla bir Perkin-Elmer Spektrum-Two FT-IR spektrometresi ile kaydedildi. Erime noktaları bir elektrotermal aparatla Bio Cote-Stuart erime noktası tayini cihazıyla ölçüldü. ^1H ve

¹³C NMR spektrumları bir Varian Mercury Plus-300BB spektrometresinde 20 °C'de CDCl₃ ve DMSO-d₆ çözücülerinde kaydedildi (¹H, 300; ¹³C, 75,4 MHz). Kimyasal kaymalar (δ) dahili standart olarak Me₄Si'ye (tetrametil silan) göre değerlendirildi ve rapor edildi. Elektronik spektrumlar, Hitachi UV-2900 UV-Vis. spektrofotometresi kullanılarak 200-800 nm spektral aralığında 1 cm yol uzunluğunda kuvars küvetlerle alındı. Elementel analizler Specro Arcos ICP-OES cihazıyla alındı. Kütle spektrometreleri ise Gebze Teknik Üniversitesi'ndeki MALDI-TOF Bruker Micro-TOF Germany cihazı kullanılarak alındı.

Tüm reaksiyonlar Schlenk vakum-gaz manifold sistemi kullanılarak argon atmosferi altında inert ve oksijensiz bir ortamda gerçekleştirildi. Reaktifler ve çözücüler en yüksek saflık derecesine sahipti ve daha fazla saflaştırma yapılmadan alındığı gibi kullanıldı. Yine de reaksiyon ortamında mutlak kuruluk olması için reaktifler reaksiyondan önce bir gece boyunca yaklaşık 50-80 °C'de bir vakumlu etüvde kurutuldu. Kullanılan tüm çözücüler 3Å moleküler elek ile kurutuldu. Ayrıca reaksiyon düzeneği için kullanılacak cam ekipmanlar reaksiyondan önce bir gece boyunca yaklaşık 120 °C'de etüvde kurutuldu.

4.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

4.3.1. 1,3-diiminoizindolin (1,3-Dİİ) (1) sentezi

1,3-diiminoizindolin (1,3-Dİİ) bileşiği literatür prosedür koşullarına göre sentezlendi. Ancak sentez koşullarını iyileştirmek ve verimi arttırmak için bazı iyileştirmeler yapıldı [117].

1,3-Dİİ reaksiyonu bir kondenser ve gaz yıkama sütunu ile donatılmış 350 ml'lik üç boyunlu bir reaksiyon şişesinde gerçekleştirildi. Kuru metanol (125 ml)/sodyum metoksit (0,18g; 3,5 mmol) (kuru ve katı) çözeltisindeki ftalonitril (15 g; 0,12 mol) süspansiyondan kuru amonyak gazının 1 saat boyunca oda sıcaklığında köpürtülmesiyle reaksiyona başlandı. Daha sonra reaksiyon karışımı NH₃ gazı geçirilerek kaynama noktasına getirildi ve 3 saat boyunca 80 °C'de tutulup karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon devam ederken ftalonitril çözündü. Karışım soğuduktan sonra katı açık yeşil kristaller görüldü. Ortaya çıkan kristaller ayrıldı, ayrıca ana çözeltinin geri kalanın konsantrasyonu artırılarak, tekrar kristallenmeye bırakıldı. Buz dolabında +4 °C'de soğutulduktan ve gece boyunca

bekletildikten sonra, ilave miktarda beyaz-yeşilimsi 1,3-diiminoizindolin (1) elde edildi ve 24 saat boyunca yaklaşık 50 °C’de vakumda kurutuldu ve bir desikatörde muhafaza edildi.

Sentezi gerçekleştirilen 1,3-diiminoizindolin (1,3-Dİİ) (1) bileşiğinin erime noktasına bakıldı. Sentez işlemi sonunda elde edilen ürünün karakterizasyonu için yapı analizi FT-IR spektrumu kaydedildi. Elde edilen veriler 1,3-Dİİ bileşiğine ait literatürde verilen değerler ile karşılaştırıldı [118].

Ürün: C₈H₇N₃ (145,06 g/mol); **Renk:** Beyaz-yeşilimsi.

Verim: 15,01 g; %98,07. **e.n.:** 165-190 °C.

FT-IR (PIKE Miracle™ ATR) V_{max}/cm⁻¹: 3281-3255 (N-H); 2972 (C-H); 1694; 1670 (C=N); 1641; 1602 (C=C); 1532; 1440; 1312 (C-N); 1262; 1156; 1135; 1081; 1066; 1014; 879; 775; 707; 694.

4.3.2. 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit (2) sentezi

3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit (2) sentezi için literatürde bulunan prosedürler izlenmesine rağmen sentez adımlarını kolaylaştırmak ve verimi artırmak için kullanılan yöntemlerde bazı değişiklikler yapıldı [119].

Yuvarlak tabanlı iki boyunlu 500 ml’lik bir balonda, glacial asetik asit (200 ml) içine, ürotropin 'hekzametilentetramin' (5,4 g; 19,4 mmol) ve 2,4-di-tert-butilfenol (4 g; 19,4 mmol) ilave edilerek 120 °C’de 24 saat boyunca karıştırılarak geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu. Reaksiyonun ilerleyişi, TLC [60F₂₅₄-SiO₂, sabit faz/mobil faz (THF:Hekzan (3:4))] ile izlendi. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı, buzlu su karışımının (250 ml) içine dökülerek çökmeye bırakıldı. Elde edilen beyaz çökelti süzüldü ve distile su ile bol miktarda yıkanıp, vakum altında oda sıcaklığında kurutuldu. İleri adımlar için yeterli saflıkta ve miktarda olan 2, bir desikatörde muhafaza edildi.

Sentezi gerçekleştirilen 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit (2) bileşiğinin farklı çözücülerdeki çözünürlüğüne ve erime noktasına bakıldı. Bu bileşiğin yapı analizi ¹³C-NMR, ¹H-NMR ve FT-IR spektrumları ile karakterize edildi.

Ürün: C₁₇H₂₄O₂ (234,34 g/mol); **Renk:** Beyaz.

Verim: 4,3 g; % 94. **e.n.:** 56-61 °C.

Çözünürlük: EtOH, MeOH ve aseton ile tam çözünme; su, asetonitril, diklorometan ve etil asetat ile kısmi çözünme gösterdi; hekzan ile çözünmedi.

FT-IR (PIKE Miracle™ ATR) V_{max}/cm^{-1} : 3284 (OH); 3058 (Ar, C-H); 2956-2911 (Aliph., C-H); 2844-2740 (O=C-H); 1645 (C=O); 1611 (C=C); 1455-1381 (Aliph., C-C); 1269; 1168; 737; 712.

1H -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 11,65 (s, 1H); 9,87 (s, 1H); 7,59 (d, 1H); 7,35 (d, 1H); 1,43 (s, 9H); 1,33 (s, 9H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 197,59 (Ald. C=O); 159,32 (Hid. -COH); 141,84; 137,80; 132,13; 128,08; 120,20; 35,26; 34,48; 31,56; 29,50.

4.3.3. 2-hidroksietil-n-((3-dimetilamino)propil)karbamat (3) sentezi

2-hidroksietil-N-((3-dimetilamino)propil)karbamat (3) bileşiği literatür prosedür koşullarına göre sentezlendi [120].

Etilen karbonat (4,6 g; 52,2 mmol) 100 ml'lik iki boyunlu balon içerisinde termometre yardımıyla sıcaklık kontrollü olarak 45 °C'ye ısıtılarak eritildi. Erime işlemi tamamlandığında ısıtıcı kapatıldı. Damlatma hunisine alınan N,N-dimetil-1,3-propandiamin (5,9 g; 57,7 mmol) yaklaşık 40 dakikada erimiş etilen karbonatın içine damla damla ilave edilirken sıcaklığının 75 °C'ye ulaştığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 15 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda viskoz sıvı şeklinde olan reaksiyon karışımı diklormetanda (250 ml) çözüldü ve organik faz, doygun NaCl çözeltisi (2 x 125 ml) ile yıkandı, Na_2SO_4 ile kurutuldu. Organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve elde edilen madde vakum altında kurutuldu. Elde edilen saf ürün 3 renksiz viskoz sıvı şeklinde elde edildi.

Bileşiğinin farklı çözücülerdeki çözünürlüğüne ve erime noktasına bakıldı. Sentez işlemi sonunda elde edilen ürünün ^{13}C -NMR, 1H -NMR ve FT-IR spektrumlarının yanı sıra kütle tayini (MALDI-TOF-MS) sonuçları da incelendi. Sonuçlar 3 bileşiğine ait literatürde verilen değerler ile uyumludur [121].

Ürün: $C_8H_{18}N_2O_3$ (190,2 g/mol); **Renk:** Açık sarı.

Verim: 9,04 g; %91.

Çözünürlük: EtOH, MeOH ve H₂O ile tam çözünme; DMSO, asetonitril ve etil asetat ile kısmi çözünme gösterdi; hekzan ile çözünmedi.

FT-IR (PIKE Miracle™ ATR) V_{max}/cm⁻¹: 3323 (O-H); 3198 (N-H); 2944-2778 (C-H); 1691 (C=O); 1532 (N-H); 1458-1373 (C-C); 1253 (COO); 1140; 1077; 1037.

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 6,16 (s, 1H, NH); 4,52 (s, 1H, OH); 3,91 (t, 2H, CH₂); 3,51 (t, 2H, CH₂); 2,96 (q, 2H, CH₂); 2,10 (t, 2H, CH₂); 1,99 (s, 6H, CH₃); 1,44 (t, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 157,2 (C=O); 66,4 (C-O); 60,7; 57,3; 45,3 (C-N); 39,6; 27,3.

MS (MALDI-TOF), m/z: 246,46; 231,84 [M⁺+Na+H₂O]⁺; 208,95 [M⁺+H₂O]⁺.

4.4. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin (SchLM) Sentezi

4.4.1. Schiff bazı nikel (II) kompleksi [SchLNi(II)] (4) sentezi

100 ml'lik iki boyunlu bir reaksiyon balonunda 3,5-di tert-butil-2-hidroksi benzaldehit (2) (0,468g; 2 mmol) ve Ni(CH₃CO₂)₂•4H₂O (0,20 g; 1 mmol) 15 ml MeOH'da karıştırılarak çözüldü. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında Ar gazı ile Schlenk sisteminde de-gaz edildi. Geri soğutucu altında kaynama sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı 1 saat karıştırıldıktan sonra diaminomaleonitrilin (0,108 g; 1 mmol) 10 ml MEtOH'daki çözeltisi damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım daha sonra 80-90 °C'de 1 gece (18 saat) reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kuruyuncaya kadar buharlaştırıldı. Ele geçen kuru ham ürün, sıcak CH₃CN (10 ml) üzerinden ultrasonik banyoda dispers edilip santrifüjle çöktürülüp temizlendi. Temizlenen [SchLNi(II)] **4** vakum fırınında 50 °C'de moleküler elek (3Å) yanında kurutuldu.

Schiff bazı nikel (II) kompleksinin (**4**) "nikel (II) 6,6'-((1E,1'E)-(((Z)-1,2-disanoeten-1,2diyil)bis(azanililiden))bis(methanililiden))bis(2,4-di-tert-butilfenolat)" farklı çözücülerdeki çözünürlüğüne ve erime noktasına bakıldı. Bu bileşiğin yapı analizi UV-Vis., MS ve FT-IR spektrumları ile karakterize edildi ayrıca molekülün elementel analizi alındı.

Ürün: $C_{34}H_{42}N_4NiO_2$.

Verim: 0,454 g; % 77,2. **e.n.:** >300 °C.

Çözünürlük: DMSO ile tam çözünme; asetonitril ve etil asetat ile kısmi çözünme gösterdi; hekzan ile çözünmedi.

FT-IR (UATR-TWO™) V_{max}/cm^{-1} : 3321-3161 (O-H); 3003 (Ar., C-H); 2954-2867 (-C-H); 2220-2186 ($C\equiv N$); 1649-1624 (-C=N); 1572-1523 (Ar., C=C); 1461-1362 (Alifatik, C-C); 1340-1313 (C-N); 1199-1121 (Ar-O); 1026; 918; 788.

UV-Vis. (DMF), λ_{max}/nm (log ϵ): 605 (3,96); 550 (4,19); 440 (4,43); 385 (4,35); 315 (4,47); 265 (4,73).

MS (MALDI-TOF), m/z : 597,00 [M^{+1}]⁺.

Elementel analiz, Hesaplanan ($C_{34}H_{42}N_4NiO_2 \cdot H_2O$; 615,44 g/mol) (%): 66,35 (C); 7,21 (H); 9,10 (N); 9,54 (Ni); 7,80 (O). **Bulunan (%):** 66,09 (C); 6,82 (H); 10,25 (N); 8,94 (Ni).

4.4.2. Schiff bazı kobalt (II) kompleksi [SchLCo(II)] (5) sentezi

100 ml'lik iki boyunlu bir reaksiyon balonunda 3,5-di tert-butyl-2-hidroksibenzaldehit (2) (0,468g; 2 mmol) ve $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,33 g; 1 mmol) 15 ml MeOH'da karıştırılarak çözüldü. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında Ar gazı ile Schlenk sisteminde degaz edildi. Geri soğutucu altında kaynama sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı 1 saat karıştırıldıktan sonra diaminomaleonitrilin (0,108 g; 1 mmol) 10 ml MeOH'daki çözeltisi damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım daha sonra 80-90 °C'de 1 gece (18 saat) reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kuruyuncaya kadar buharlaştırıldı. Ele geçen kuru ham ürün, sıcak CH_3CN (10 ml) üzerinden ultrasonik banyoda dispers edilip santrifüjle çöktürülüp temizlendi. Temizlenmiş [SchLCo(II)] 5 vakum fırınında 50 °C'de moleküler elek (3Å) yanında kurutuldu.

Schiff bazı kobalt (II) kompleksinin (5) "kobalt (II) 6,6'-((1E,1'E)-(((Z)-1,2-disanoeten-1,2diyil)bis(azanililiden))bis(methanililiden))bis(2,4-di-tert-butylfenolat)" farklı çözücülerdeki çözünürlüğüne ve erime noktasına bakıldı. Bu bileşiğin yapı analizi UV-Vis., MS, FT-IR spektrumları ve elementel analiz sonuçlarıyla yapıldı.

Ürün: $C_{34}H_{42}N_4CoO_2$.

Verim: 0,429 g; % 73. **e.n.:** >300 °C.

Çözünürlük: DMSO ile tam çözünme; asetonitril ve etil asetat ile kısmi çözünme gösterdi; hekzan ile çözünmedi.

FT-IR (UATR-TWO™) $V_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3297 (O-H); 3004 (Ar., C-H); 2956-2868 (Aliph., C-H); 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1622 ($-\text{C}=\text{N}$); 1572-1521 (Ar., $\text{C}=\text{C}$); 1463-1359 (C-C); 1342-1311 (C-N); 1183-1119 (Ar., -O); 1044; 916; 839; 785.

UV-Vis. (DMF), $\lambda_{\max}/\text{nm}$ (log ϵ): 615 (4,01); 485(4,23); 385 (4,70); 360 (4,73); 310 (4,86); 270 (5,08).

MS (MALDI-TOF), m/z: 682,30 [$\text{M}^+ + 4\text{Na} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}$] $^+$; 669,47 [$\text{M}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$] $^+$; 597,71 [M^+] $^+$; 524,19; 506,22; 479,10 [$\text{M}^+ + 3\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}$] $^+$.

Elementel analiz, Hesaplanan ($\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 615,68 g/mol) (%): 66,33 (C); 7,20 (H); 9,57 (Co); 9,10 (N); 5,35 (O). **Bulunan (%):** 66,11 (C); 7,53 (H); 8,75 (N); 9,64 (Co).

4.4.3. Schiff bazı çinko (II) kompleksi [SchLZn(II)] (6) sentezi

100 ml'lik iki boyunlu bir reaksiyon balonunda 3,5-di tert-butyl-2-hidroksibenzaldehit (2) (0,468g; 2 mmol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,16 g; 1 mmol) 15 ml MEtOH'da karıştırılarak çözüldü. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığındaiken Ar gazı ile Schlenk sisteminde de-gaz edildi. Geri soğutucu altında kaynama sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı 1 saat karıştırıldıktan sonra diaminomaleonitrilin (0,108 g; 1 mmol) 10 ml MeOH'daki çözeltisi damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım daha sonra 80-90 °C'de 1 gece (18 saat) reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kuruyuncaya kadar buharlaştırıldı. Ele geçen kuru ham ürün, sıcak CH_3CN (10 ml) üzerinden ultrasonik banyoda dispers edilip santrifüjle çöktürülüp temizlendi. Temizlenmiş [SchLZn(II)] 6 vakum fırınında 50 °C'de moleküler elek (3Å) yanında kurutuldu.

Schiff bazı çinko (II) kompleksi (6) "çinko (II) 6,6'-((1E,1'E)-(((Z)-1,2-disanoeten-1,2diyil)bis(azanililiden))bis(methanililiden))bis(2,4-di-tert-butylfenolat)" farklı çözücülerdeki çözünürlüğüne ve erime noktasına bakıldı. Bu bileşiğin yapı analizi elementel analizi, UV-Vis., ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS ve FT-IR spektrumlarıyla yapıldı.

Ürün: $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{ZnO}_2$.

Verim: 0,467 gr; % 79,5. **e.n.:** >300 °C.

Çözünürlük: DMSO ile tam çözünme; asetonitril ve etil asetat ile kısmi çözünme gösterdi; hekzan ile çözünmedi.

FT-IR (UATR-TWO™) $V_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3318-3184 (O-H); 3006 (=C-H); 2952-2867 (-C-H); 2210 (C≡N); 1607 (-C=N); 1573-1522 (Ar., C=C); 1479-1362 (C-C); 1307 (C-N); 1199-1115 (Ar., -O); 970; 875; 794.

UV-Vis. (DMF), $\lambda_{\max}/\text{nm}$ (log ϵ): 600 (4,50); 480 (4,63); 390 (4,93); 355 (4,89); 325 (4,85); 270 (4,91).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 9,88 (d, 1H); 7,69 – 7,46 (m, 1H); 7,28 (q, 1H); 1,77 – 0,93 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 159,33; 150,14; 142,19 (d, $J = 137,4$ Hz); 136,59 (d, $J = 76,8$ Hz); 128,09; 124,57; 122,47 (d, $J = 10,3$ Hz); 120,70; 118,11; 34,48 (d, $J = 9,8$ Hz); 33,02 – 27,97 (m).

MS (MALDI-TOF), m/z : 604,37 [M^+] $^+$; 525,21 [$\text{M}^+ + 2\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}$] $^+$; 467,08 [$\text{M}^+ + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}$] $^+$.

Elementel analiz, Hesaplanan ($\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{ZnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 622,13 g/mol) (%): 65,64 (C); 7,13 (H); 9,01 (N); 7,71 (O); 10,51 (Zn). **Bulunan (%):** 65,11 (C); 7,67 (H); 6,95 (N); 10,61 (Zn).

4.5. Schiff Bazı Metal Kompleksi Kaynamış Çinko (II) Ftalosiyanın Komplekslerinin (SchLM@Zn-Pc) Sentezi

4.5.1. SchLNi(II)@Zn-Pc (7) sentezi

25 ml'lik bir reaksiyon tüpüne, 30 mg 0,32 mmol Schiff bazı Ni (II) kompleksi (**4**), yeniden kristallendirilen ftalonitril (18 mg; 0,86 mmol) ve kuru $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,064 g; 0,35 mmol) sırasıyla tartılarak konuldu. Moleküler elek ($3\text{\AA}$) aracılığıyla kurutulmuş dimetiletanolamin DMAE (4 ml) reaksiyon tüpüne eklendi ve karıştırılarak Schlenk sistemiyle oda sıcaklığında üç kez argon gazı ile de-gaz edildi. Reaksiyon tüpü, bir yağ banyosunda $135\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldı ve reaksiyon 16-18 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılarak devam ettirildi.

Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ürün ETOH (15 ml) eklenerek çöktürüldü, santrifüj edilerek çözelti kısmı ayrıldı. Katı kalıntı ise çözelti

kısımında sarı-kahverengi kirlilikler kalmayana kadar ETOH ile santrifüjasyon yapılarak temizlendi. Ham ürün, vakumlu bir dessikatörde kurutuldu ve tetrahidrofuran (THF) ile sıcak Soxhlet ekstraksiyonu yapılarak daha fazla saflaştırıldı. Ürün, THF'nin bir döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile katı olarak elde edildi. Saf ürün moleküler süzgeç (3Å) aracılığıyla vakumlu fırında 50 °C'de kurutuldu. Elde edilen [SchLNi(II)@Zn-Pc] 7 desikatörde muhafaza edildi.

SchLNi(II)@Zn-Pc (7) kompleksinin farklı çözücülerdeki çözünürlüğüne ve erime noktasına bakıldı. Elde edilen kompleksin karakterizasyonu FT-IR, MS, UV-Vis. ve elementel analiz sonuçları ile aydınlatıldı.

Ürün: C₅₈H₅₄NiN₁₀O₂Zn.

Verim: 0,188 gr; % 56. **e.n.:** >300 °C.

Çözünürlük: DMSO, THF, DMF ile tam çözünme göstermektedir.

FT-IR (UATR-TWO™) V_{max}/cm⁻¹: 3050 (=C-H); 2953-2869 (-C-H); 1649 (-C=N); 1585-1529 (C=C); 1431-1360 (C-C); 1330-1244 (C-N); 1176-1062 (C-O); 725.

UV-Vis. (DMF), λ_{max}/nm (logε): 262 (4,96); 332 (4,79); 420 (4,42); 602 (4,26); 638 (4,26); 666 (4,70).

MS (MALDI-TOF), m/z: 1138,14 [M⁺+Na+4H₂O-H]⁺; 1042,36 [M⁺+3H₂O-2H]⁺; 918,53 [M⁺+2Na-4H]⁺; 889,52 [M⁺+H₂O-5H]⁺; 788,30 [M⁺+H₂O-3H]⁺; 688,74 [M⁺+Na+H₂O-7H]⁺; 578,67 [M⁺+2H₂O-10H]⁺; 435,23.

Elementel analiz, Hesaplanan (1047,21 g/mol) (%): 66,52 (C); 5,20 (H); 13,38 (N); 5,60 (Ni); 3,06 (O); 6,24 (Zn). **Bulunan (%):** 66,09 (C); 5,82 (H); 15,25 (N); 5,29 (Ni); 6,64 (Zn).

4.5.2. SchLCo(II)@Zn-Pc (8) sentezi

25 ml'lik bir reaksiyon tüpüne, 30 mg 0,32 mmol Schiff bazı Co (II) kompleksi (5), yeniden kristallendirilen ftalonitril (18 mg; 0,86 mmol) ve kuru Zn(CH₃COO)₂ (0,064 g; 0,35 mmol) sırasıyla tartılarak konuldu. Moleküler elek (3Å) aracılığıyla kurutulmuş dimetiletanolamin (4 ml) reaksiyon tüpüne eklendi ve karıştırılarak Schlenk sistemiyle oda sıcaklığında üç kez argon gazı ile de-gaz edildi. Reaksiyon tüpü, bir yağ banyosunda 135 °C'ye ısıtıldı ve reaksiyon 16-18 saat boyunca reflux ettirilerek devam ettirildi.

Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ürün ETOH (15 ml) eklenerek çöktürüldü, santrifüj edilerek çözelti kısmı ayrıldı. Katı kalıntı ise çözelti kısmında sarı-kahverengi kirlilikler kalmayana kadar ETOH ile santrifüjasyon yapılarak temizlendi. Ham ürün, vakumlu bir desikatörde kurutuldu ve tetrahidrofuran (THF) ile sıcak Soxhlet ekstraksiyonu yapılarak daha fazla saflaştırıldı. Ürün, bir THF çözeltisi olarak elde edildi ve THF'nin bir döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile katı olarak elde edildi. Saf ürün moleküler elek (3Å) aracılığıyla vakumlu fırında 50 °C'de kurutuldu. Elde edilen [SchLCo(II)@Zn-Pc] **8** desikatörde muhafaza edildi.

SchLCo(II)@Zn-Pc (**8**) kompleksinin farklı çözücülerdeki çözünürlüğüne ve erime noktasına bakıldı. Elde edilen kompleksin karakterizasyonu FT-IR, MS, UV-Vis. ve elementel analiz sonuçları ile aydınlatıldı.

Ürün: C₅₈H₅₄CoN₁₀O₂Zn.

Verim: 0,181 gr; % 54. **e.n.:** >300 °C.

Çözünürlük: DMSO, THF, DMF ile tam çözünme göstermektedir.

FT-IR (UATR-TWO™) V_{max}/cm⁻¹: 3059 (=C-H); 2953-2868 (-C-H); 1649 (-C=N); 1587-1523 (C=C); 1467-1390 (C-C); 1332-1249 (C-N); 1165-1074 (C-O); 727.

UV-Vis. (DMF), λ_{max}/nm (logε): 242 (5,03); 260 (4,94); 294 (5,10); 322 (4,96); 600 (4,57); 664 (5,13).

MS (MALDI-TOF), m/z: 1081,381 [M⁺+2H₂O]⁺; 1043,939 [M⁺-H]⁺; 1017,997; 981,45 [M⁺+3H₂O-4H]⁺; 918,496 [M⁺+2Na-3H]⁺; 853,396; 790,445.

Elementel analiz, Hesaplanan (C₅₈H₅₄CoN₁₀O₂Zn, 1047,45 g/mol) (%): 66,51 (C); 5,20 (H); 5,63 (Co); 13,37 (N); 3,05 (O); 6,24 (Zn). **Bulunan (%):** 66,90 (C); 5,77 (H); 14,05 (N); 5,15 (Co); 5,85 (Zn).

4.5.3. SchLZn(II)@Zn-Pc (**9**) sentezi

25 ml'lik bir reaksiyon tüpüne, 30 mg 0,32 mmol Schiff bazı Zn (II) kompleksi (**6**), yeniden kristallendirilen ftalonitril (18 mg; 0,86 mmol) ve kuru Zn(CH₃COO)₂ (0,064 g; 0,35 mmol) sırasıyla tartılarak konuldu. Moleküler elek (3Å) aracılığıyla kurutulmuş dimetiletanolamin (4 ml) reaksiyon tüpüne eklendi ve karıştırılarak Schlenk sistemiyle oda sıcaklığında üç kez argon gazı ile de-gaz edildi. Reaksiyon

tüpü, bir yağ banyosunda 135 °C'ye ısıtıldı ve reaksiyon 16-18 saat boyunca geri soğutucu altında devam ettirildi.

Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ürün ETOH (15 ml) eklenerek çöktürüldü ve santrifüj edilerek çözelti kısmı ayrıldı. Katı kalıntı ise çözelti kısmında sarı-kahverengi kirlilikler kalmayana kadar ETOH ile santrifüj yapılarak temizlendi. Ham ürün, vakumlu bir desikatörde kurutuldu ve tetrahidrofuran (THF) ile sıcak Soxhlet ekstraksiyonu yapılarak saflaştırıldı. Ürün, bir THF çözeltisi olarak elde edildi, THF bir döner buharlaştırıcıda kurutuldu ve saf ürün moleküler elek (3Å) aracılığıyla vakumlu fırında 50 °C'de kurutuldu. Elde edilen [SchLZn(II)@Zn-Pc] **9** desikatörde muhafaza edildi.

SchLZn(II)@Zn-Pc (**9**) kompleksinin farklı çözücülerdeki çözünürlüğüne ve erime noktasına bakıldı. Elde edilen kompleksin karakterizasyonu FT-IR, MS, UV-Vis. ve elementel analiz sonuçları ile aydınlatıldı.

Ürün: C₅₈H₅₄N₁₀O₂Zn₂.

Verim: 0,177 gr; % 53. **e.n.:** >300 °C.

Çözünürlük: DMSO, THF, DMF ile tam çözünme göstermektedir.

FT-IR (UATR-TWO™) V_{max}/cm⁻¹: 3052 (=C-H); 2953-2861 (-C-H); 1645 (-C=N); 1585-1564 (C=C); 1440-1361 (C-C); 1247-1168 (C-N); 1118-1082 (C-O); 721.

UV-Vis. (DMF), λ_{max}/nm (logε): 242 (5,00); 290 (4,70); 330 (4,80); 602 (4,31); 642 (4,29); 664 (4,90).

MS (MALDI-TOF), m/z: 1057,029 [M⁺+2Na+H₂O-H]⁺; 992,785 [M⁺-H]⁺; 958,694 [M⁺+Na-2H]⁺; 895,735 [M⁺+H₂O-3H]⁺; 883,117; 833,005 [M⁺+H₂O-4H]⁺; 760,072; 579,180.

Elementel analiz, Hesaplanan (C₅₈H₅₄N₁₀O₂Zn₂, 1053,90 g/mol) (%): 66,10 (C); 5,16 (H); 13,29 (N); 3,04 (O); 12,41 (Zn). **Bulunan (%):** 66,55 (C); 5,38 (H); 13,27 (N); 11,95 (Zn).

4.6. Silisyum Ftalosiyanın Sentezi

4.6.1. Dikloro silikon ftalosiyanın [SiPcCl₂] (10) sentezi

Bileşiğin sentezinde literatür prosedürlerinden yararlanılmış ancak sentez aşamalarının kolaylaştırılması ve verimin arttırılması için bazı modifikasyonlar yapıldı [122].

1,3-diiminoizindolin (**1**) (1,002 g; 6,79 mmol) tartılarak bir yoğunlaştırıcı ve silikon septum ile donatılmış üç boyunlu 250 ml'lik bir balona alındı ve üzerine çözücü olarak 7,93 ml kuru kinolin ilave edildi. Bu karışım oda sıcaklığında Schlenk vakum-gaz manifold sistemi kullanılarak üç kez argon ile temizlendi ve ısıtıldı. **1**, 170-180 °C'de kinolin içinde tamamen çözündüğünde bir şırınga ile septum yoluyla karışıma SiCl₄ '0,79 ml; 4,65 mmol' (d: 1,483 g/cm⁻³ 25 °C, V: 532 µL) hızlı bir şekilde ilave edildi. Daha sonra reaksiyon sıcaklığı biraz yükseltildi ve yaklaşık 200 °C'de 24 saat boyunca argon atmosferinde karıştırılarak geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu. Yeşil-siyah renkteki SiPcCl₂ kompleksi elde edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımı 50 ml'lik bir PP santrifüj tüpüne transfer edildi ve 10 dk./6000 rpm dönme hızıyla ikişer kez santrifüj edilerek sırasıyla 1:1 metanol su solüsyonuyla (25 ml x 2), metanolle (MeOH) (25 ml x 2) ve etanol (EtOH) (25 ml x 2) ile yıkandı, daha sonra 24 saat boyunca yaklaşık 50 °C moleküler elek (3Å) aracılığıyla azaltılmış basınç altında kurutuldu. [SiPcCl₂] **10** kurulacak reaksiyonlar ve analizi için saklandı.

Dikloro silikon ftalosiyanın (**10**) farklı çözücülerdeki çözünürlüğüne ve erime noktasına bakıldı. Kompleksin yapısı ¹H-NMR, FT-IR, UV-Vis. spektrumlarıyla karakterize edildi.

Ürün: C₃₂H₁₆Cl₂N₈Si (610,06 g/mol); **Renk:** Yeşil-siyah.

Verim: 0,973 g; %97,3. **e.n.:** >300 °C.

Çözünürlük: Kloroform, tetrahidrofuran (THF) ve diklorometan ile tam çözünme; H₂O ile kısmi çözünme gösterdi; hekzan ile çözünmedi.

FT-IR (UATR-TWO™) V_{max}/cm⁻¹: 3030 (C-H); 2895; 2585; 1609 (C=C); 1531 (C=N); 1471; 1429; 1334; 1289; 1193; 1162 (Si-Cl); 1118; 1079; 1060 (Si-N); 912; 883; 865; 783; 760; 727.

UV-Vis. (DMF), λ_{max}/nm (logε): 276 (4,86); 364 (4,68); 442 (4,34); 604 (4,02); 632 (4,20); 672 (4,41); 694 (4,77).

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7,96 (d, 2H); 7,77 (d, 2H).

4.6.2. SiPc(OR)₂ (11) sentezi

SiPc(OR)₂ (11), 20 ml kuru toluende NaH (15,4 mg; 0,64 mmol) varlığında, **10** (200 mg; 0,32 mmol) ve 2-hidroksietil 3(dimetilamino)propilkarbamat (**3**) (122 mg; 0,64 mmol) komplekslerinin reaksiyonu sonucu elde edildi. Reaksiyon bir manyetik balık ile karıştırılarak 24 saat boyunca argon atmosferi altında 120 °C’de geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra reaksiyon, yaklaşık 80 °C’de döner bir evaporatör ile kuruluğa buharlaştırıldı. Elde edilen yeşil-mavi renkteki SiPc(OR)₂ (11) bileşiği, THF (20 ml) de çözüldü, santrifüjlendi. Oluşan çökelekten ürünü içeren çözelti dekante edilerek ayrıldı, çökelek THF (10 ml) ile yıkandı, birleştirilen THF çözeltileri kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Sentezlenen bileşiğin saflığı TLC (60F₂₅₄-SiO₂, sabit faz/mobil faz (THF:Hekzan (3:4)) ile kontrol edildi. Ürün, vakum fırınında moleküler elek 3A° aracılığıyla azaltılmış basınç altında kurutuldu ve daha sonraki reaksiyon adımları için yeterince saf olarak vakum altında kurutucuda sonraki aşamalar için saklandı.

SiPc(OR)₂ (11) bileşiğinin farklı çözücülerdeki çözünürlüğüne ve erime noktasına bakıldı. Kompleksin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, MS ve UV-Vis. spektrumlarıyla karakterize edildi.

Ürün: C₄₈H₅₀N₁₂O₆Si (918,37 g/mol); **Renk:** Yeşil-mavi.

Verim: 0,300 g; %90,36. **e.n.:** 165-170 °C.

Çözünürlük: EtOH, MeOH, DMSO, DMF ile tam çözünme; diklorometan, asetonitril, kloroform, THF ile kısmi çözünme gösterdi; hekzan ile çözünme göstermedi.

FT-IR (UATR-TWO™) V_{max}/cm⁻¹: 3370 (N-H); 3060 (=C-H); 2939-2776 (-C-H); 1705 (C=O); 1612 (C=N); 1519 (C=C); 1471-1334 (C-C); 1289-1277 (C-N); 1121 (C-O); 1079 (Si-O); 759; 732.

UV-Vis. (DMF), λ_{max}/nm (logε): 246 (3,41); 272 (4,30); 354 (4,70); 608 (4,37); 642 (4,33); 674 (5,19).

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 9,65–9,62 (m, 8H, H_α); 8,37–8,34 (m, 8H, H_β); 3,72 (t, 4H, O-CH₂); 2,72 (t, 4H, O-CH₂); 2,21 (s, 12H, CH₃); 1,67 (b, 2H, NH); 1,26–1,10 (m, 12H, propil); -1,78–(-1,85) (m, 4H, O-CH₂).

¹H-NMR D₂O değişimi (CDCl₃ + D₂O) δ (ppm): 9,65–9,62 (m, 8H, H_α); 8,37–8,34 (m, 8H, H_β); 3,70 (t, 4H, O-CH₂); 2,71 (t, 4H, O-CH₂); 2,19 (s, 12H, CH₃); 1,45–1,10 (m, 12H, propil); -1,78–(-1,85) (m, 4H, O-CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 149,6; 136,1; 131,2; 123,8; 77,6; 77,2; 76,8; 45,6 (-CH₂).

MS (MALDI-TOF), m/z: 1287,52 [M⁺+2(C₇H₇O₄)+Na+2H₂O]⁺; 1077,05; 940,25; 866,41; 728,27; 655,11; 600,21; 556,58; 506,77; 443,86; 379,97.

4.6.3. Betain türevi silisyum ftalosiyenin [SiPc-BET] (12) sentezi

Betain reaksiyonu için kullanılan olan ftalosiyenin [SiPc(OR)₂] (11) (50 mg; 0,054 mmol) 5 ml metanolde oda sıcaklığında argon gazı geçirilirken çözüldü. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımına sodyum monokloro asetat (SMCA) aşırısı (63 mg; 0,54 mmol) eklendi. SMCA eklendikten sonra bariz bir renk değişimi oldu. Reaksiyon karışımının rengi petrol mavisine döndü. Reaksiyon 24 saat boyunca argon gazı geçirilirken 75 °C’de karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve reaksiyon sırasında oluşan çökelti santrifüjle toplanarak saklandı. Çözünmüş yeşil-mavi renkli reaksiyon karışımının çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ürün EtOH ile çözüldürüldükten sonra geride çözünmeyen tuzları kaldı. Aldığımız temiz betain türevi silisyum ftalosiyenin süzöntüsü kaynatılarak safsızlıklarından süzülerek arındırıldı. Çözücüsü uzaklaştırılan saf ürün [SiPc-BET] (12) P₂O₅ yanında 70 °C’de vakum altında gerekli analiz ve karakterizasyonunun yapılması için muhafaza edildi.

Betain türevi silisyum ftalosiyenin [SiPc-BET] (12) kompleksinin farklı çözücülerdeki çözünürlüğüne ve erime noktasına bakıldı. FT-IR, UV-Vis., ve ¹H-NMR spektrumunun yanı sıra kütle tayini sonuçları 12 kompleksinin karakterizasyonunda kullanıldı.

Ürün: C₅₂H₅₄N₁₂O₁₀Si (1034,39 g/mol); **Renk:** Mavi.

Verim: 0,041 g; %82. **e.n.:** 165-170 °C.

Çözünürlük: EtOH, MeOH, DMSO, H₂O, DMF ile tam çözünme; diklorometan, asetonitril, kloroform, THF ile kısmi çözünme gösterdi; hegzan ile çözünmedi.

FT-IR (UATR-TWO™) V_{max}/cm⁻¹: 3351 (O-H); 3270 (N-H); 3063 (=C-H); 2954-2847 (-C-H); 1742; 1701 (C=O); 1610 (C=N); 1520 (C=C); 1471-1334 (C-C); 1290-1168 (C-N); 1122 (C-O); 1079 (Si-O); 910; 759; 735.

UV-Vis. (DMF), $\lambda_{\text{max.}}/\text{nm}$ (log ϵ): 272 (4,28); 288 (4,22); 350 (4,69); 606 (4,40); 652 (4,37); 678 (5,13).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ (ppm): 9,66 (d, 2H); 8,52 (s, 2H); 4,22 (s, 1H); 3,47 (s, 63H); 2,99 (d, 2H); 1,78 (s, 1H).

MS (MALDI-TOF), m/z : 1432,51 [$\text{M}^+ + 2(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4) + 4\text{Na-H}$] $^+$; 1112,31 [$\text{M}^+ + 4\text{Na-H}$] $^+$; 826,32; 759,80; 600,70; 555,64.

4.7. Spektroskopik Ölçümler

Sentezlenen ftalosiyenin komplekslerinin EtOH, MetOH, DMSO, DMF, diklorometan, asetonitril, kloroform, THF ve hekzan (C_6H_{14}) ile çözünürlük çalışması yapıldı. Bu çalışma sonuçlarına göre 7'den 12'e kadar olan komplekslerin elektronik spektrum ölçümleri için CH_2Cl_2 , DMF, ETOH, METOH ve THF'de $1 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ konsantrasyonda çözeltileri hazırlandı. Suda çözünebilen SiPc-BET (12) kompleksi için özel olarak $1 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ konsantrasyonda saf su çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan tüm çözeltilerde komplekslerin en yüksek emisyon yaptığı uyarılma dalga boyunu bulabilmek amacıyla üç boyutlu olarak 220-800 nm arası floresans spektrumları alınarak karşılaştırıldı. Bu karşılaştırmaların sonucunda en iyi floresans özellik gösteren çözücü ve en yüksek emisyonun olduğu dalga boyu belirlendi. Floresans özellik sentezlenen ftalosiyenin komplekslerinin de ortak çözücüsü olan DMF'de diğer çözücülere göre daha yüksek olmasına rağmen çözünürlük istenenin altındaydı. Buna rağmen komplekslerin aktivitelerinin aynı ölçüt kullanarak karşılaştırılabilmesi için tüm ölçümler DMF üzerinden değerlendirildi. Ancak farklı çözeltilerdeki etkinliklerin karşılaştırılabilmesi için hazırlanan bütün çözeltiler kullanılarak da ölçümler alındı. FL cihazından gelen ışınların arasında 610 nm dalga boyundaki kırmızı ışın kullanıldığında en yüksek emisyon değerleri görüldü ve uyarılmaların bu dalga boyunda yapılması kararı alındı.

Sentezlenen ftalosiyenin komplekslerinin etkinliklerinin belirlenmesi için spektroskopik ölçümleri ağartıcı olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) ve boyar madde olarak morin seçilerek yapıldı. Morin giderilmesi zorlayıcı olan şarap lekesini temsil eder. Bunun yanı sıra oksidatif katalizörlerin etkisini ölçmede tercih edilmesinin sebepleri olarak, oksidasyona duyarlılığı, renk değişimiyle kolay izlenebilir olması, metal iyonlarıyla kompleks oluşturma yeteneği ve biyolojik olarak anlamlı bir model bileşik olması sayılabilir. Tüm bu özellikler, katalizörlerin (7-12) etkinliğinin

değerlendirmesinde morini ideal bir bileşik haline getirdi. Yapılan analizlerde ağartıcı olarak H_2O_2 kullanıldı. Hidrojen peroksit, güçlü oksidatif kapasitesi, yan ürün olarak zararsız bileşikler üretmesi, kontrollü reaksiyon hızı ve geniş reaktivite spektrumu sayesinde analizlerde ağartıcı olarak kullanılır. Özellikle oksidasyon süreçlerini ve reaksiyon hızlarını incelemek için uygun bir kimyasal olan H_2O_2 , deneysel ortamlarda güvenilir ve temiz bir oksidant olduğu için tercih edildi. Isıtıcının üzerinde bulunan reaksiyon kabına saf su konularak reaksiyon şişesi bu kabın içine yerleştirildi ve suyun sıcaklığı $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tutuldu. Oksidatif katalizör ajanlarının $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi düşük sıcaklıklarda kullanılması, reaksiyon hızını optimize ederken, termal bozunmaları ve yan reaksiyonları önlemek için tercih edilir. Aynı zamanda enerji verimliliği sağlar ve katalizörlerin optimum koşullarda çalışmasına olanak tanır. Yani bu sıcaklık, kontrollü ve verimli bir oksidasyon süreci için genellikle ideal bir çalışma ortamı sunduğu için tercih edildi. Sonuçta bütün ölçümlerin alınabilmesi için DMSO'da 8×10^{-5} M morin çözeltisi, 1 M H_2O_2 çözeltisi ve 11,5 pH sodyum ($NaHCO_3/Na_2CO_3$) tamponu hazırlandı.

UV-Vis. spektroskopisi kullanılarak 7-12 komplekslerinin katalitik ölçümleri $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat boyunca 2 dakika arayla alınarak ölçüldü. 97 ml $NaHCO_3/Na_2CO_3$ (pH 11,5) tampon çözeltisi $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulan ısıtıcının üzerinde bulunan reaksiyon şişesine konuldu. Şişe içerisine manyetik karıştırıcı yerleştirilerek tampon peristaltik pompayla devamlı bir döngüyle kuvartz küvete aktarıldı. Baseline alabilmek için diğer kuvartz küvete tampon konuldu. Cihazın baseline'ı alındıktan sonra tampon içerisine 1 ml morin çözeltisinden eklenerek başlangıç absorbansı katalizör ve hidrojen peroksit ilave edilmeden ölçüldü (Ek A.1-a). Sonra bu karışıma 1 ml H_2O_2 ilave edilerek katalizörsüz sadece hidrojen peroksitle oluşan ağartmaya bakıldı (Ek A.1-b). Bu ölçümlerden sonra toplam hacim 100 ml olacak şekilde, 1 ml katalizör (7-12) çözeltisinden ve 1 ml H_2O_2 çözeltisinden şişeye eklenerek katalitik (kinetik) ölçümleri alındı.

Kendi kurduğumuz sistemde FL spektroskopisinden gelen 610 nm kırmızı ışınla uyarılma yapılarak UV-Vis. cihazında $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat boyunca 2 dakika arayla fotokatalitik ölçümleri alındı. Işınla uyarılma yapılacağı için 98 ml $NaHCO_3/Na_2CO_3$ (pH 11,5) tampon çözeltisi $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulan ısıtıcının üzerinde bulunan kapaklı koyu renkli bir reaksiyon şişesine konuldu. Şişenin kapağına peristaltik pompanın hortumlarının girebileceği kadar delikler açılarak çevresel etkenlerin sağlayacağı

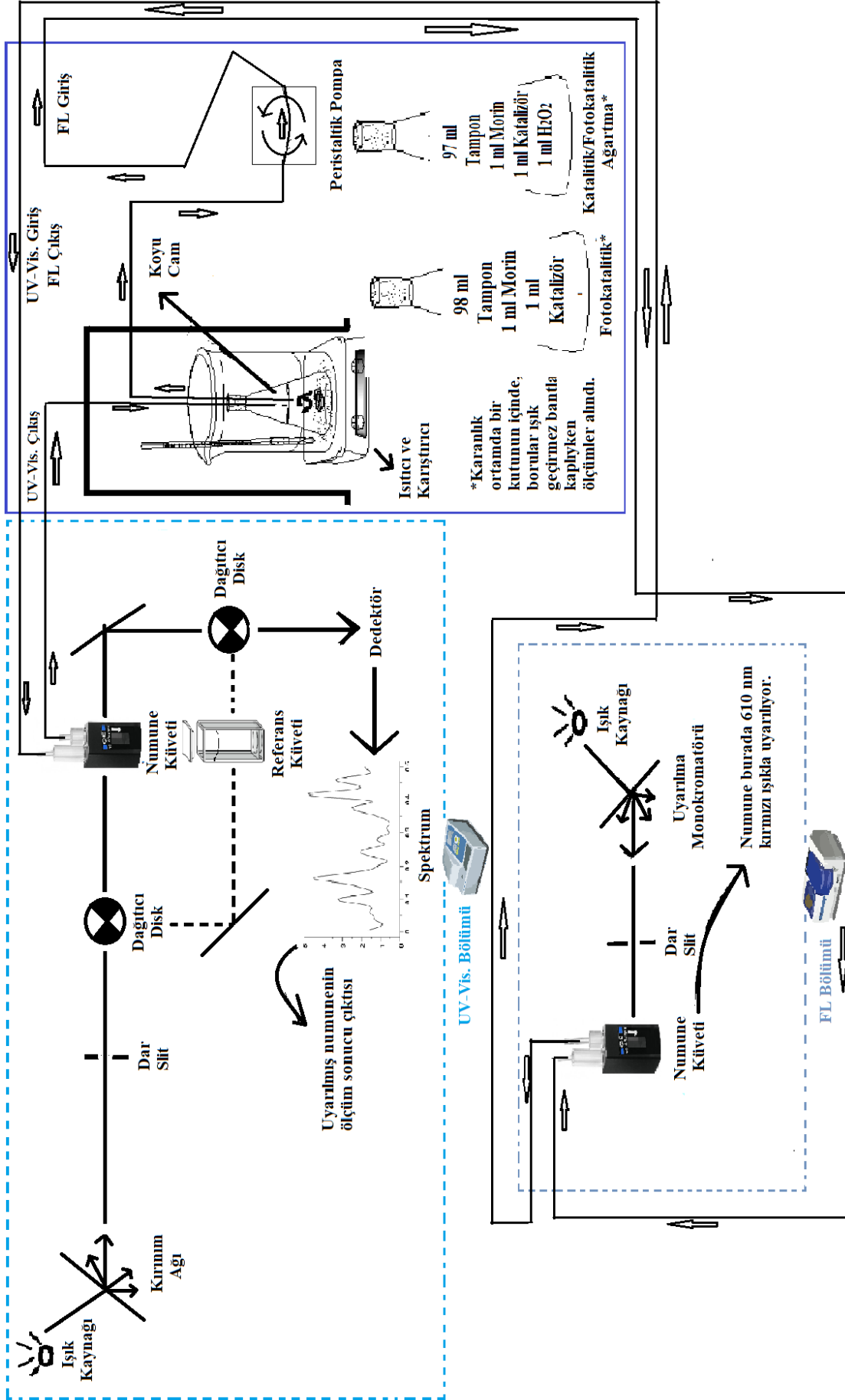
hatalar azaltılmaya çalışıldı. Giriş hortumu karışımı ilk önce FL cihazının içerisindeki floresans küvetine taşıdı. Bu küvetten devam eden hortum 610 nm ışın ile uyarılmış karışımı Uv-Vis. kuvartz küvetine taşıdı. Hortumlar siyah ışık geçirmez bir bandla sarıldı ve ölçümler karanlıkta UV-Vis. spektroskopisi kullanılarak alındı. Şişeye 1 ml morin çözeltisinden eklenerek içeriği manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 610 nm’de uyarılmış halinin baseline’ı alındı (EK A.1-c). Bu karışıma 1 ml H₂O₂ ilave edilerek katalizörsüz sadece ışık ve hidrojen peroksitle oluşan ağartmaya bakıldı (Ek A.1-d). Bu ölçümlerden sonra toplam hacim 100 ml olacak şekilde, 1 ml katalizör (7-12) çözeltisinden şişeye eklenerek fotokatalitik ölçümleri alındı. Ayrıca aynı sistem kullanılarak katalizörlerin (7-12) H₂O₂ varlığında 610 nm’de uyarılarak katalitik/fotokatalitik ölçümleri alındı.

Uygulanan spektrofotometre yöntemiyle katalizörlerin boya ağartma yüzdesi hesaplanarak grafiksel olarak dokümanite edildiler. Boya ağartma yüzdesi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Ağartma} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$$

A₀ : Sıfırıncı dakikada morinin absorbansı

A_t : t dakikadaki ağartma



Şema 4.1. Katalizörlerin performanslarının ölçülmesi için kullanılan sistem.

Yapılan tüm ölçümlerin sonucunda elde edilen bozunma oranı ve zamana karşı absorbans değişiklikleri grafik haline dönüştürülerek komplekslerin katalizör etki gösterip göstermediği incelendi. Buradaki amaç spektral değişiklikleri izleme, yüzde olarak boyanın bozunma oranının belirlenmesi ve ışığın bozunmaya olan etkisinin bulunması sağlamaktı. Ölçümlerin alınabilmesi için kurulan sistem Şema 4.1’de gösterilmiştir.



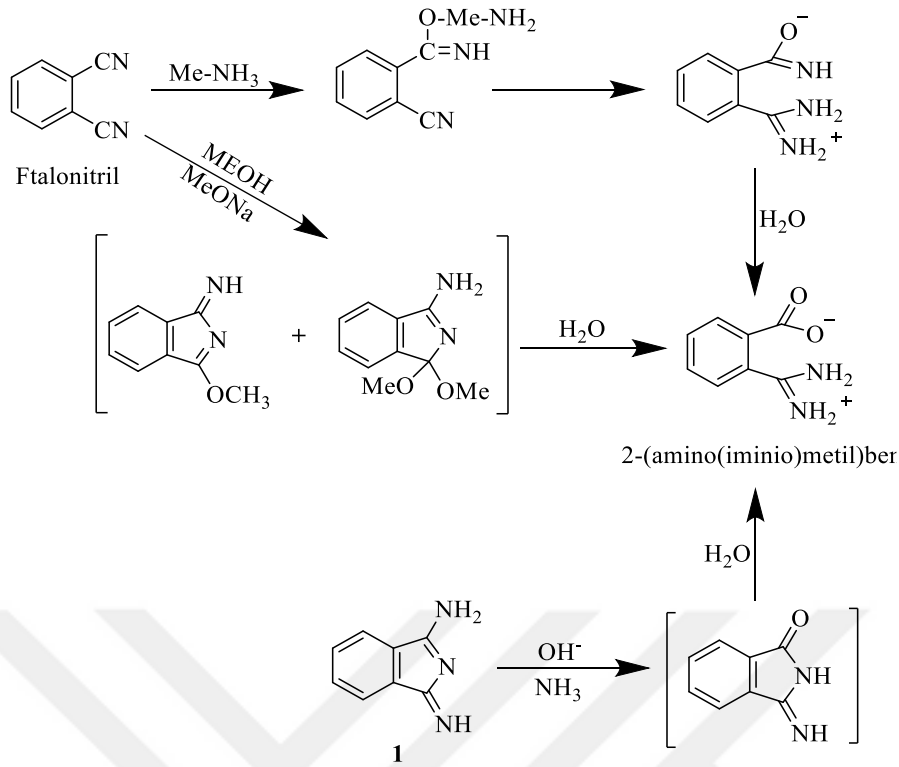


5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

5.1. Karakterizasyon

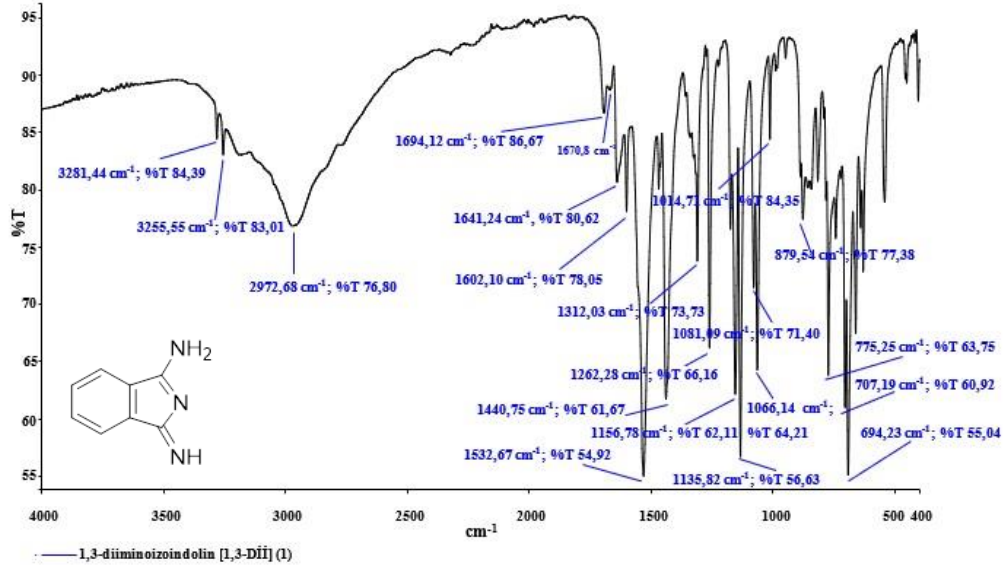
Tez çalışmasında ilk olarak 1,3-diiminoizindolin (1,3-Dİİ) (1) sentezi gerçekleştirildi. Ftalonitrilden yola çıkarak yapılan reaksiyonda yan ürün 2-(amino(iminio)metil)benzoat oluşmadan saf 1,3-Dİİ (1) bileşiğinin elde edilmesi için mühim olan, susuz ortamda sistem koşullarının doğru şekilde sağlanmasıydı. Reaksiyon sırasında herhangi bir gaz kaçağı olmaması ve olası bir durumda gazın kapatılması için gaz yıkama şişesi gözlem altında tutuldu. Bu aşamada herhangi bir sorunla karşılaşmadığımızı gaz şişesine bakıldığında çok az baloncuk olmasından ve fenoltaleinin pembe renginin çözelti içinde belirmemesinden anladık. Ayrıca reaksiyondan geçirilen amonyak gazının borusu, sıvının çok fazla yukarı çıkmaması ve reaksiyon sonlara geldiğinde oluşan kristallerin cam boruyu tıkamaması için gaz şişesi tarafında ince reaksiyon çözeltisine daldırılan kısmında ise geniş olmasına dikkat edildi. Bu etkenler sayesinde reaksiyon sorunsuz ve herhangi bir kirlilik olmadan yüksek verimle (15,01 g; %98,07) gerçekleştirildi. Elde edilen 1,3-Dİİ (1) bileşiğinin renginin sarıya değil de beyaza dönük olması bunu kanıtlar nitelikteydi. Ancak yüksek verimin bir diğer sebebinin de ortamın literatür koşullarından daha seyreltik olmasından kaynaklı olduğunu düşünülmektedir. Bileşiğin karakterizasyonu için kaydedilen veriler; e.n.: 165-190 °C ve FT-IR V_{max}/cm^{-1} : 3281; 3255; 2972; 1694; 1670; 1641; 1602; 1532; 1440; 1312; 1262; 1156; 1135; 1081; 1066; 1014; 879; 775; 707; 694 olup literatürdeki verilerle örtüşmektedir.

Ftalonitril ve sodyum metoksit metanol içinde, amonyak gazı geçirilerek oda sıcaklığında bir saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra, 3 saat boyunca 80 °C’de tutulup karıştırılarak geri soğutucu altında reaksiyona devam edildi. Reaksiyon için önerilen olası reaksiyon şeması Şekil 5.1’de paylaşıldı [123]. Sonuçta elde edilen koyu yeşil karışım +4 °C’de kristallendirilerek 1,3-diiminoizindolin (1) elde edildi ve 50 °C azaltılmış basınç altında kurutulan 1,3-Dİİ bir desikatörde muhafaza edildi. Reaksiyon verimi % 98,07 olarak kaydedildi.



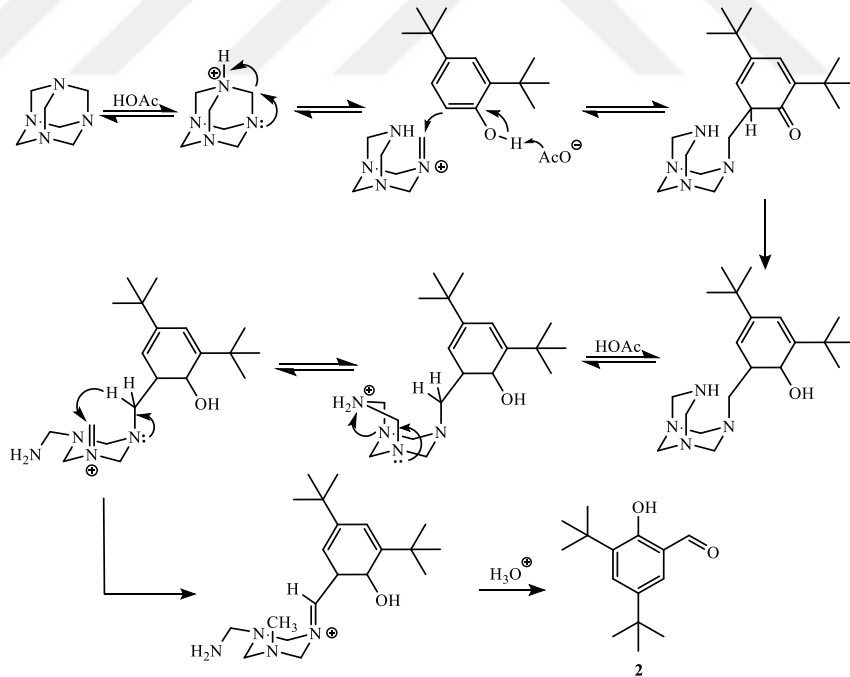
Şekil 5.1. 1,3-diiminoizoidindolin (1,3-Diİ) (1) olası reaksiyon şeması [123].

1 bileşiğinin FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde, 3281 ve 3255 cm⁻¹ değerlerinde iki belirgin pik olarak imino gruplarındaki -NH gerilme titreşimleri gözlemlendi. Spektrumdaki karbon-azot çift bağının (C=N) 1694 cm⁻¹, 1670 cm⁻¹ ve 1641 cm⁻¹'de gerilme titreşimlerinin gözlenmesiyle imino gruplarının varlığı doğrulandı. Ayrıca 1312 cm⁻¹, 1262 cm⁻¹, 1156 cm⁻¹, 1135 cm⁻¹, 1081 cm⁻¹ ve 1066 cm⁻¹'de imino gruplarına bağlı karbon-azot bağlarının C-N gerilme titreşimlerinin görülmesiyle **1** bileşiğinin oluşumu kesinleşti. 2972 cm⁻¹'de görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 1602 cm⁻¹'de görülen pik aromatik C=C gerilme titreşimlerini ifade ederek aromatik yapının varlığını destekledi. Sırasıyla 1532 cm⁻¹'deki pik aromatik N-H bükülme titreşimlerini, 1440 cm⁻¹'deki pik aromatik C-C gerilme titreşimlerini veya C-H bükülme titreşimlerini işaret edebilir. 1014 cm⁻¹'deki pik, aromatik halkalardaki C-H bükülme titreşimlerine işaret eder. 879 cm⁻¹ piki C-H bükülme titreşimlerine işaret edebilmesinin yanı sıra aromatik dış düzlem bükülme titreşimlerini de ifade ediyor olabilir. 775 cm⁻¹, 707 cm⁻¹ ve 694 cm⁻¹ bölgesinde ise aromatik halkalardaki dış düzlem C-H bükülme titreşimleri bulunmaktadır.



Şekil 5.2. 1,3-diiminoisoindolin (1) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Sonuç olarak, 1,3-Dİİ (1) bileşiğinin FT-IR spektrumunda özellikle bulunan imino (–NH) ve izoindolin çekirdeği içindeki aromatik sistemlerin pikleri belirgin bir şekilde gözüktüğünden bu spektral veri bileşiğin yapısının beklenen özellikler de olduğunu göstermektedir (Şekil 5.2).

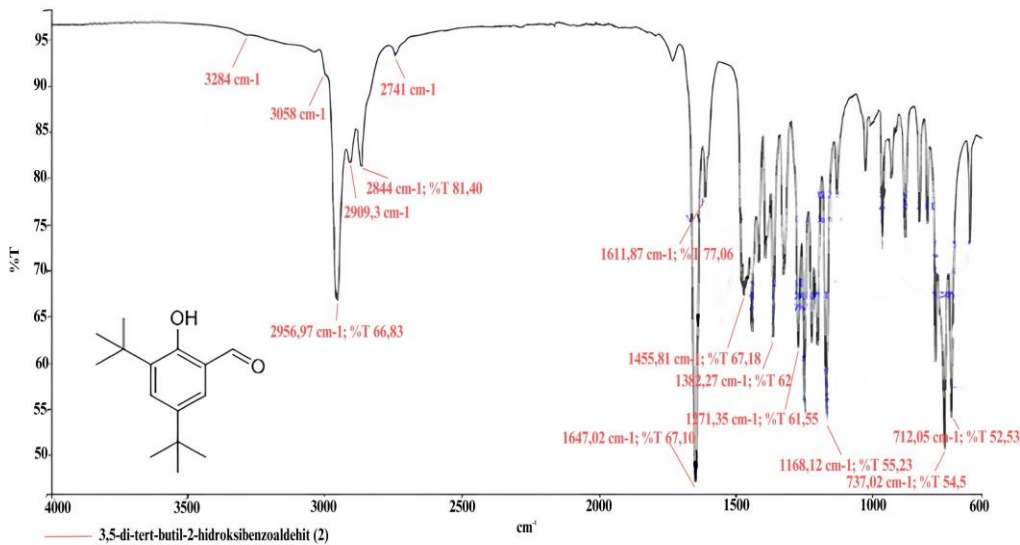


Şekil 5.3. 3,5-di-tert-butyl-2-hidroksibenzoaldehit (2) olası oluşum mekanizması.

3,5-di-tert-butyl-2-hidroksibenzoaldehit (2), ürotropin ve 2,4-di-tert-butylfenolün glacial asetik asit içinde 120 °C’de 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılmasıyla sentezlendi. Reaksiyon karışımı buzlu su içine dökülerek beyaz renkli

bir diğer başlangıç maddesi olan 2 elde edildi ve vakum altında oda sıcaklığında kurutularak bir desikatörde muhafaza edildi. Reaksiyon verimi % 94 olarak kaydedildi. 2 bileşiği için olası oluşum mekanizması Şekil 5.3’de önerildi [124].

2 bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında, 3284 cm^{-1} bölgesinde gözlenen güçlü pik bileşiğin orto pozisyonunda bulunan hidroksil grubu ile uyumlu O-H gerilme titreşimine işaret eder. 3058 cm^{-1} ’deki pik, aromatik C-H gerilme titreşimlerini temsil eder ve bileşiğin aromatik bir benzen halkası içerdiğini doğrular. $2956\text{--}2909\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş pikler alifatik C-H bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelir ve bu da bileşikteki tert-butil gruplarının varlığını gösterir. Aynı şekilde $1455\text{--}1382\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler alifatik C-C bağlarının gerilme titreşimlerini ifade eder ve tert-butil gruplarının alifatik yapısını ifade eder. $2844\text{--}2741\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler, “fermi rezonansı” olarak isimlendirilir, aldehit grubunun (O=C-H) gerilme titreşimlerine işaret eder ve bileşiğin aldehit grubunu içerdiğini doğrular. 1647 cm^{-1} bölgesindeki pik, karbonil (C=O) grubunun gerilme titreşimini temsil ederken, 1611 cm^{-1} ’deki pik aromatik halkadaki C=C bağlarının gerilme titreşimlerini gösterirken aromatik yapıyı destekler. 1271 cm^{-1} ve 1168 cm^{-1} ’deki pikler, muhtemelen aromatik C-O gerilme ve C-H bükülme titreşimlerine işaret eder, bu da hidroksil grubunun ve aromatik halkadaki substitüentlerin varlığını gösterir. Bunlara ek olarak, 737 cm^{-1} ve 712 cm^{-1} bölgelerinde gözlenen pikler, aromatik halkadaki dış düzlem C-H bükülme titreşimlerine karşılık gelir (Şekil 5.4).



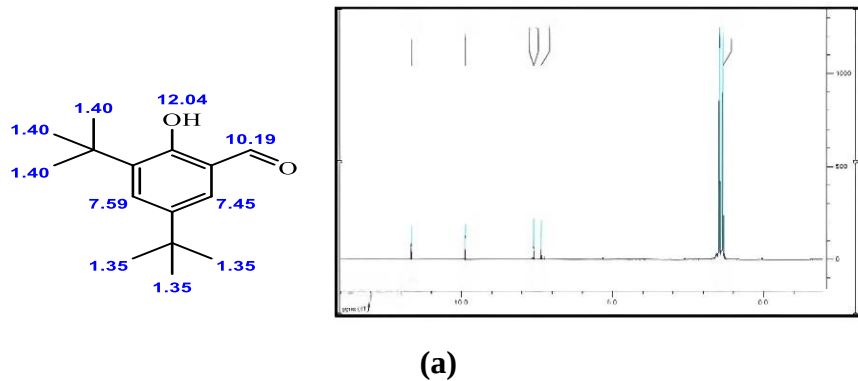
Şekil 5.4. 3,5-di-tert-butyl-2-hidroksibenzoaldehit (2) bileşiğinin FTIR spektrumu.

Sonuç olarak, FT-IR spektrumu, **2** bileşiğinin hidroksil, aldehit, aromatik C=C ve C-H bağları ile tert-butil gruplarının alifatik C-H ve C-C bağlarını içeren yapısını doğruladı. Bu spektral veriler, bileşiğin yapısının beklenen kimyasal özelliklerle uyumlu olduğunu gösterdi. Ayrıca ölçülen erime noktası da literatürdeki ile uyumludur.

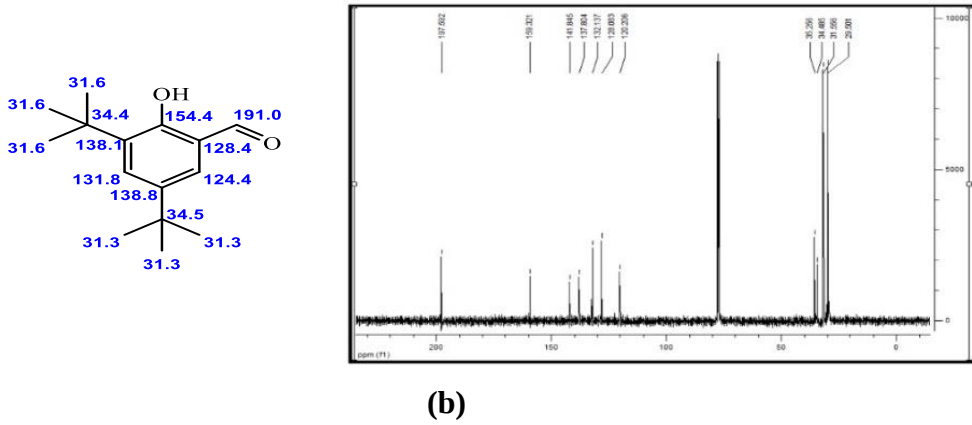
2 bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, bileşiğin yapısal özelliklerini detaylı bir şekilde ortaya koymaktadır. ^1H -NMR spektrumu ile hidroksil/aldehit gruplarının protonları, aromatik halkadaki protonları ve tert-butil gruplarının metil protonları tanımlandı. ^1H -NMR spektrumunda, 11,65 ppm'de görülen tekli (s, 1H), hidroksil grubunun (O-H) protonuna işaret eder. 9,87 ppm'de görülen tekli (s, 1H) ise aldehit grubunun (CHO) protonunu temsil eder. Aromatik halkadaki protonlar ise, 7,59 ppm'de (d, 1H) ve 7,35 ppm'de (d, 1H) gözlemlendi. 1,43 ppm'de (s, 9H) ve 1,33 ppm'de (s, 9H) görülen tekliler, tert-butil gruplarının metil protonlarına aittir ve her bir tert-butil grubunun üç metil grubundan kaynaklanmaktadır (Şekil 5.5-a).

^{13}C -NMR spektrumu, bileşiğin karbon atomlarının kimyasal kaymalarını, karbonil, aromatik ve tert-butil gruplarının karbonlarını detaylandırır. 197,59 ppm'de gözlenen sinyal, aldehit grubunun karbonil (C=O) karbonuna işaret eder. 159,32 ppm, hidroksil grubunun bağlı olduğu aromatik karbona karşılık gelir. Diğer aromatik karbonlar sırasıyla 141,84 ppm, 137,80 ppm, 132,13 ppm, 128,08 ppm ve 120,20 ppm'de gözlenir. Tert-butil gruplarının karbona bağlı metil karbonları ise 35,26 ppm ve 34,48 ppm'de gözlenir. Tert-butil gruplarının kuaterner karbonları ise 31,56 ppm ve 29,50 ppm'de bulunur (Şekil 5.5-b).

Bu veriler, 3,5-Di-tert-butil-2-hidroksibenzoaldehit (**2**) molekülünün yapısındaki fonksiyonel grupların ve karbon atomlarının kimyasal çevrelerini doğrulamaktadır.

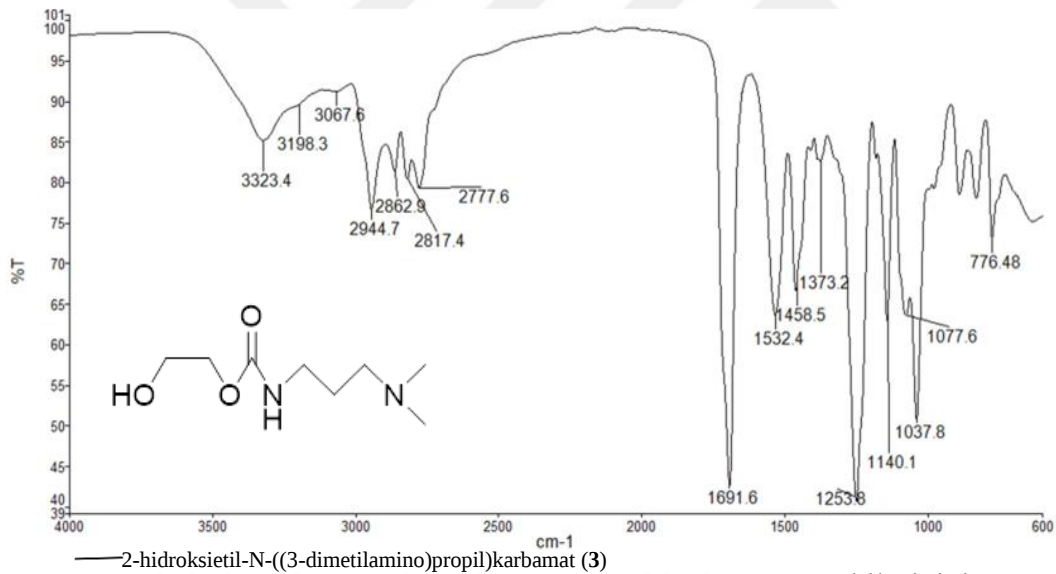


Şekil 5.5. **2** bileşiğinin; (a) ^1H -NMR spektrumu ve gözlenen pikleri ve (b) ^{13}C -NMR spektrumu ve gözlenen pikleri.



Şekil 5.5. (Devamı) 2 bileşiğinin; (a) ^1H -NMR spektrumu ve gözlenen pikleri ve (b) ^{13}C -NMR spektrumu ve gözlenen pikleri.

2-hidroksietil-N-((3-dimetilamino)propil)karbamat (**3**) bileşiğinin sentezi eritilen etilen karbonat içine N,N-dimetil-1,3-propandiamin damla damla ilave edilmesiyle oda sıcaklığında 15 saat karıştırılması ile gerçekleşen katılma reaksiyonu sonucunda hazırlandı. Açık sarı renkli viskoz sıvı şeklindeki saf ürün %91 verimle elde edildi.

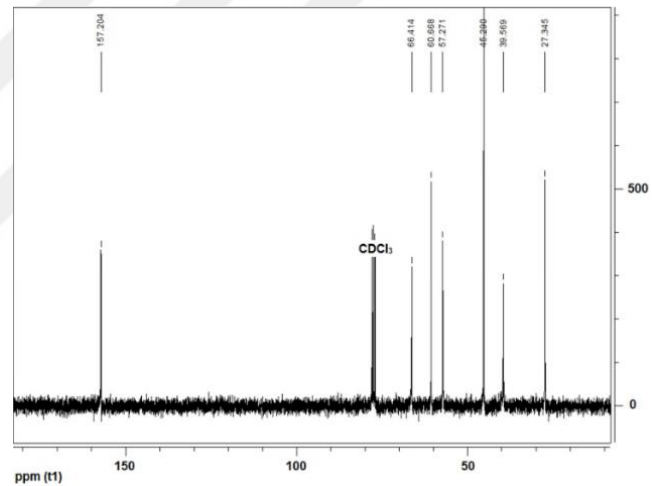


Şekil 5.6. 2-hidroksietil-N-((3-dimetilamino)propil)karbamat (3**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Karakterizasyonu, FT-IR, NMR ve kütle spektroskopileri ile yapıldı. **3** bileşiğinin FT-IR spektrumunda, alifatik O-H, amid N-H ve amid karbonil titreşimleri sırasıyla 3323, 3198 ve 1691 cm^{-1} 'de tespit edildi (Şekil 5.6). ^1H -NMR spektrumunda, heteroatoma bağlı N-H protonu 6,16 ppm'de tekli (1H) olarak gözlenirken, O-H protonu 4,52 ppm'de yine tekli (1H) olarak kaydedildi. Yapının alifatik protonları, 3,91–1,49 ppm aralığında 4 triplet, 1 kuartet ve 1 tekli olmak üzere toplamda 16H değerinde gözlemlendi (Şekil 5.7-a). ^{13}C -NMR spektrumunda, **3** numaralı bileşiğe ait 7 pik belirlendi (Şekil 5.7-b). MALDI-TOF-MS ile alınan kütle spektrumunda, moleküler

Chemical structure of 2-(2-hydroxyethyl)-N,N-dimethylacetamide (DMAE) with NMR chemical shifts (ppm) indicated for each proton:

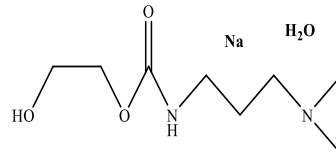
- HO-CH₂ (59.9 ppm)
- CH₂-O- (64.3 ppm)
- O-C(=O)- (157.8 ppm)
- C(=O)-N- (37.7 ppm)
- N-CH₂-CH₂-N- (26.3 ppm)
- N-CH₃ (47.0 ppm, two equivalent methyl groups)



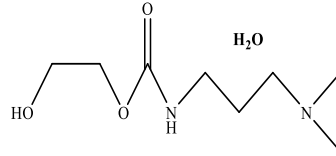
(b)

Mass spectrum showing relative intensity (Intens. [a.u.]) versus mass-to-charge ratio (m/z). The base peak is at m/z 208.967, labeled $[M+H_2O]^+$. Other significant peaks are at m/z 231.845, labeled $[M+Na+H_2O]^+$, and m/z 246.467.

Şekil 5.8. 3 bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.



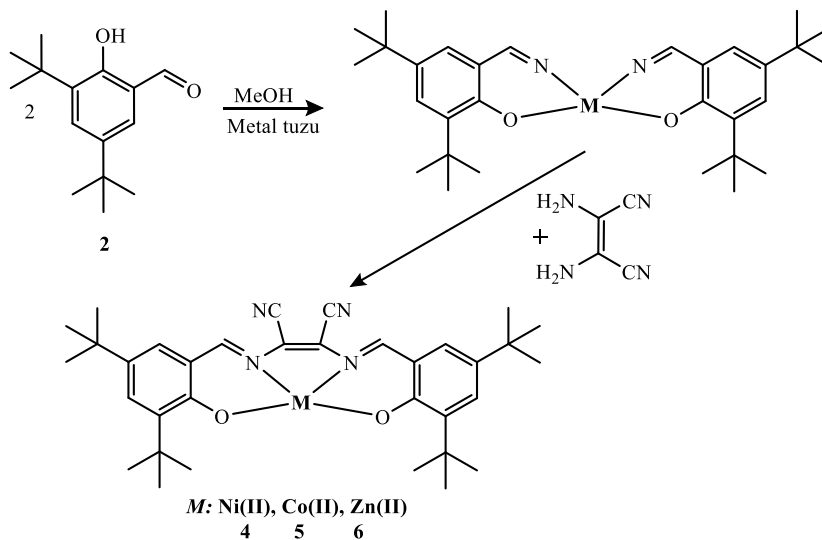
Kimyasal Formülü: $C_8H_{20}N_2NaO_4$
 Net Kütlesi: 231,13
 Moleküler Kütlesi: 231,25
 m/z: 231.13 (100.0%), 232.14 (8.7%)



Kimyasal Formülü: $C_8H_{20}N_2O_4$
 Net Kütlesi: 208,14
 Moleküler Kütlesi: 208,26
 m/z: 208.14 (100.0%), 209.15 (8.7%)

Şekil 5.9. 2-hidroksietil-N-((3-dimetilamino)propil)karbamat (**3**) bileşiğinin MS MALDI-TOF spektrum molekül parçaları zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları.

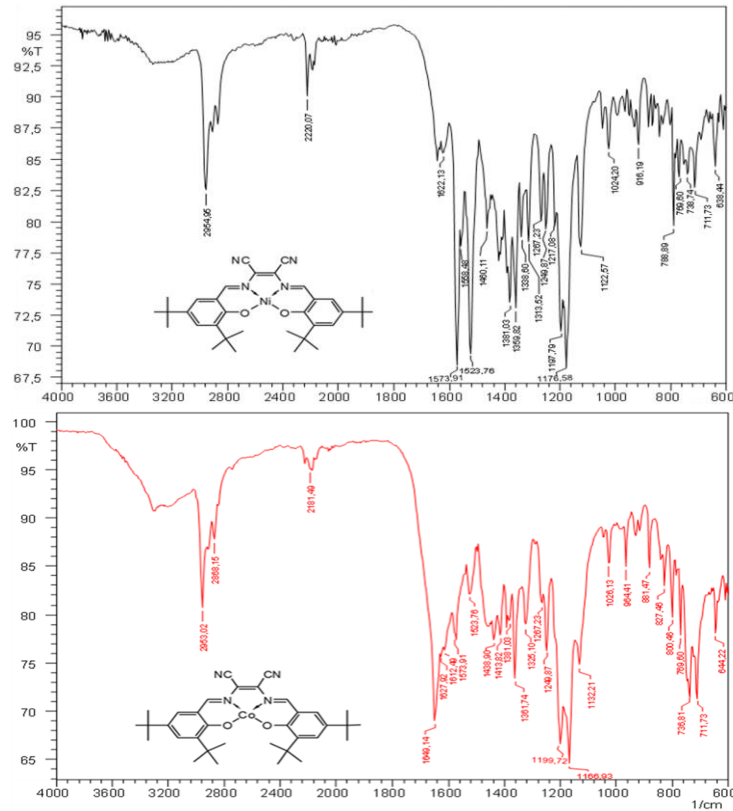
Schiff bazı metal kompleksleri olan **4** bileşiğinin merkez atomu için $Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, **5** bileşiğinin merkez atomu için $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ve **6** bileşiğinin merkez atomu için $Zn(CH_3CO_2)_2$ kullanılmak üzere bu metal tuzları 3,5-Di tert-butil-2-hidroksi benzaldehit (**2**) bileşiği ile MeOH'da 1 saat karıştırılarak sistem Ar gazıyla de-gaz edildi. 1 saat karıştırıldıktan sonra malononitrilin MeOH'daki çözeltisi damla damla reaksiyon karışımına ilave edilerek 80-90 °C'de 18 saat reaksiyona sokularak Schiff bazı metal kompleksleri (**4**, **5**, **6**) elde edildi. Bileşiklerin oluşum mekanizması Şekil 5.10'da verilmiştir. Tüm komplekslerin verimi yaklaşık olarak % 72-80 arasındır.



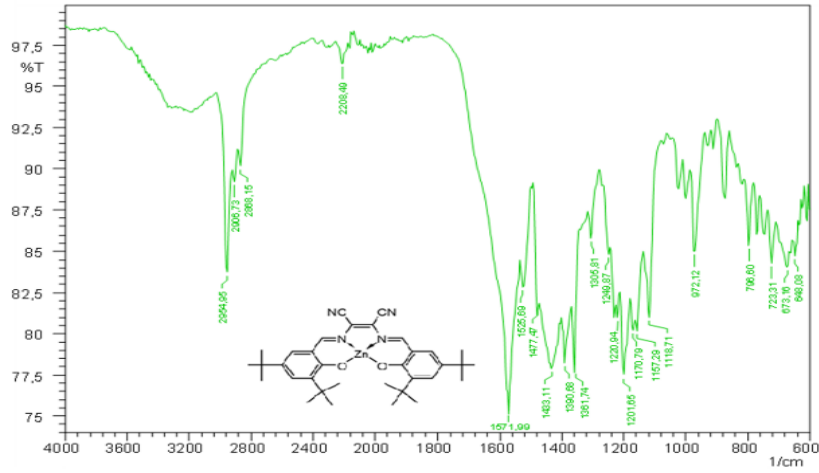
Şekil 5.10. Schiff bazı metal komplekslerinin (**4**, **5**, **6**) olası oluşum mekanizması.

Bu komplekslerin eldesinde önemli olan doğru pH'ın korunmasıydı. Genellikle Schiff bazları için ideal pH 4-5 arasındadır. Metal iyonları için asetat hallerinin seçilmesinin bir nedeni de budur. Asetik asit oluşumuyla pH dengesinin korunması amaçlandı.

4, 5, 6 komplekslerinin FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde, 3400-3200 cm^{-1} aralığında serbest hidroksil gruplarının varlığını gösteren -OH gerilme titreşimlerini işaret eder. Bu molekülde hidrat suyunun varlığı olarak yorumlandı. 3000 cm^{-1} daha yukarda çıkan pikler aromatik C-H bağlarının gerilme titreşimlerine atfedilirken, alifatik hidrokarbon zincirlerinde bulunan C-H bağlarının gerilme titreşimleri ise 2956-2867 cm^{-1} ve C-C gerilme titreşimleri de 1479-1362 cm^{-1} aralığında kaydedildi. 2210-2186 cm^{-1} aralığındaki pikler nitril gruplarının ($\text{C}\equiv\text{N}$) varlığını belirtir. İmin gruplarının 1649-1607 cm^{-1} aralığında olması gereken spesifik C=N gerilme bantlarında yine metalin etkisiyle hafif bir kaymayla birlikte beklenildiği gibi tespit edildi. 1573-1523 cm^{-1} aralığındaki aromatik C=C gerilme titreşimleriyle birlikte aromatik halkaların varlığını doğruladı. Metal ile koordinasyon halinde olan imin gruplarındaki C-N bağlarının gerilme titreşimleri 1342-1307 cm^{-1} arasında tespit edildi. Son olarak 1199-1121 cm^{-1} aralığındaki aromatik C-O gerilme titreşimleri, fenolik grupların varlığını doğruladı (Şekil 5.11).

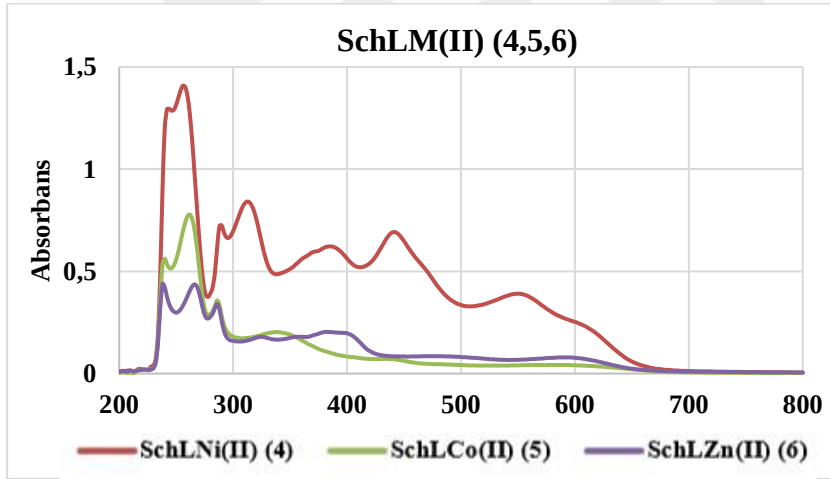


Şekil 5.11. Schiff bazı metal komplekslerinin (4, 5, 6) FT-IR spektrumları.



Şekil 5.11. (Devamı) Schiff bazı metal komplekslerinin (4, 5, 6) FT-IR spektrumları.

Bileşiklerin (4, 5, 6) UV-Vis. spektrumu incelendiğinde 265-440 nm’de aromatik sistemdeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve 480-615 nm’de daha düşük enerjili metal-ligand yük transfer (MLCT) geçişlerini içeren $e' \rightarrow t'$ ($d \rightarrow d$) HOMO-LUMO geçişinin ortaya çıktığı tespit edildi (Şekil 5.12).

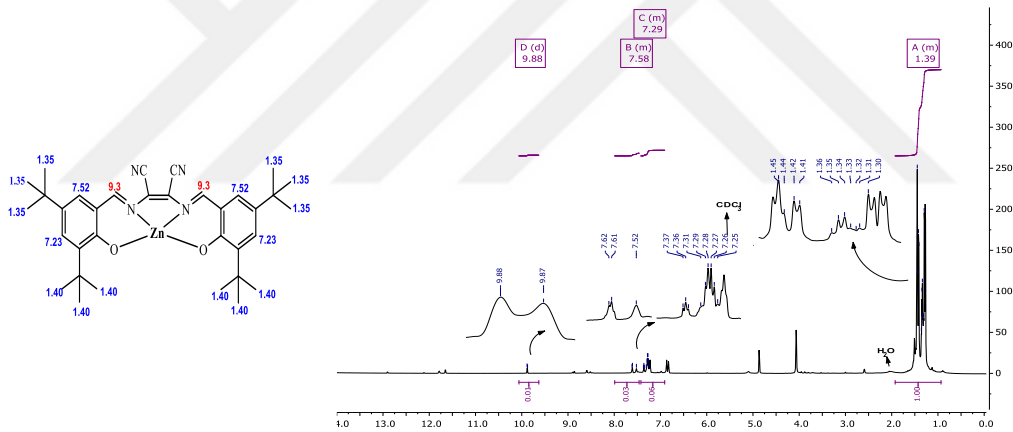


Şekil 5.12. Schiff bazı metal komplekslerinin (4, 5, 6) DMF çözeltisinde UV-Vis. spektrumları.

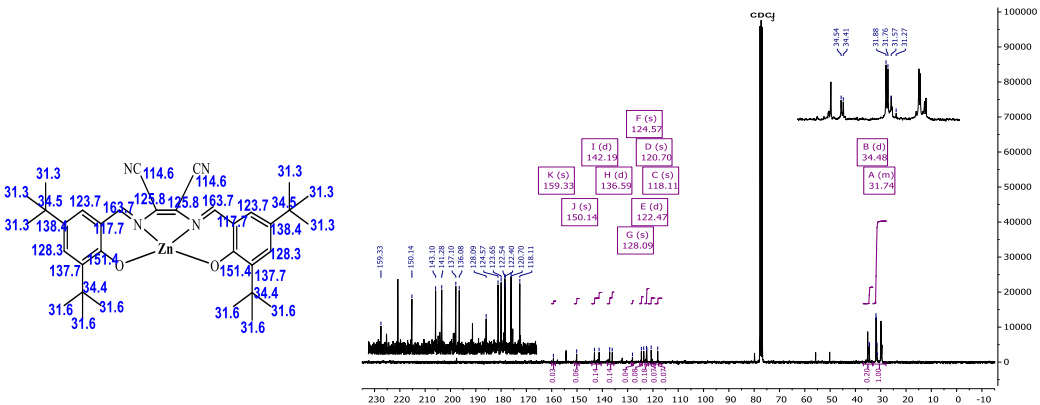
4 ve 5 bileşiklerinin metal iyonlarının paramanyetik karakteri nedeniyle NMR’ları alınamadı. 6 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda, 9,88 ppm’de çıkan pik Schiff bazı metal kompleksinin C=N “imin” grubundaki protonuna işaret etmektedir. Aromatik bir halkadaki protonlar 7,69 – 7,28 ppm aralığında gözükürken, 1,77 – 0,93 ppm aralığındakiler alifatik bölgede yer alan tert-butil grubu protonların sinyalinin temsil etmektedir (Şekil 5.13). ^{13}C -NMR spektrumunda, 6 numaralı bileşiğe ait 159,33 ppm’deki yüksek kimyasal kayma, imin gruplara yakın karbonları, 150,14-118,11 ppm’deki ise aromatik halkaya bağlı karbonları temsil eder. 34,48 – 27,97 ppm aralığı

alifatik zincirdeki farklı kimyasal çevrelerdeki karbon atomlarını gösterdi (Şekil 5.14). Beklenilenden daha fazla sinyalin kaydedilmiş olması geometri bozulması nedeni ile molekülün simetrik yapısının bozulmasını sebebiyle oluşmaktadır. Zn (II)'nın d^{10} yapısında olması ve sp^3 hibridize tetrahedral kompleksler oluşturma eğilimi bu gözlemi desteklemektedir.

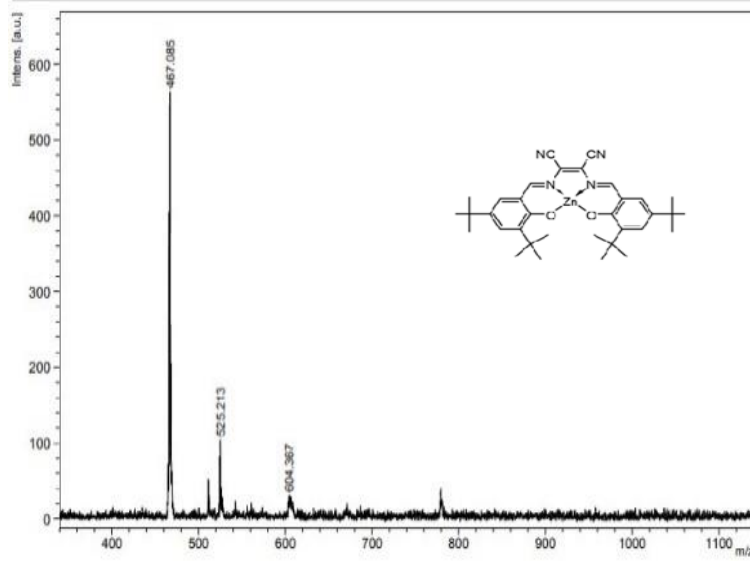
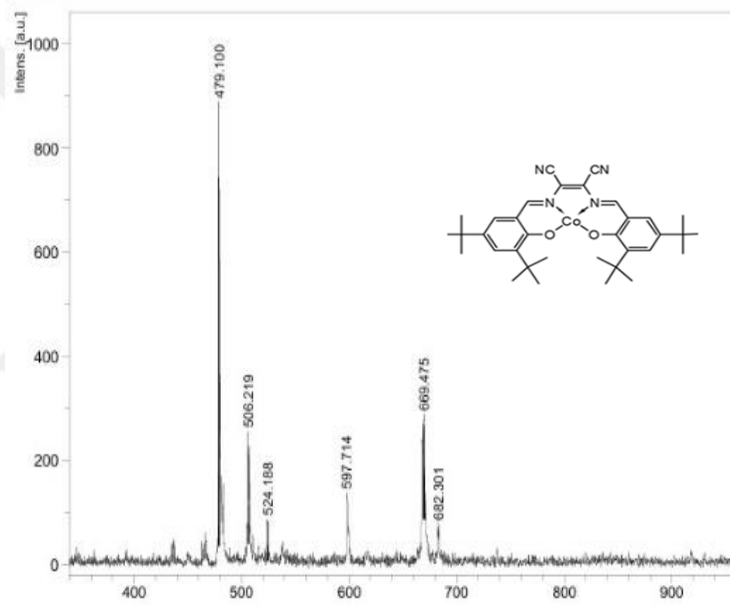
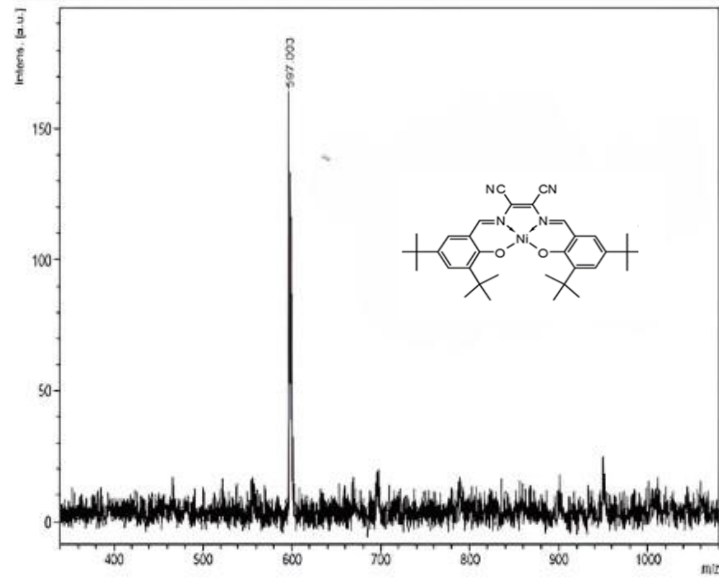
MALDI-TOF-MS ile alınan kütle spektrumunda, bileşiklere ait moleküler iyon pikinin tek ve temel pik olarak sırasıyla **4**, **5** ve **6** için $[M]^+$ 597,00 m/z'de, $[M]^+$ 597,714 m/z'de ve $[M]^+$ 604,00 m/z'de görülmüş olup, bu değer hesaplanan değerle uyumlu olarak yapıyı destekler niteliktedir (Şekil 5.15). **4** bileşiğinin spektrumunda moleküler iyon piki türevleri ve fragment olarak çıkan molekül parçalanma ürünleri gözükmedi. **5** ve **6** bileşiğinin spektrumunda gözükken moleküler iyon piki türevleri ve fragment olarak çıkan molekül parçalanma ürünleri Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de gösterildi. Bileşiklerin teorik olarak hesaplanan ve ölçülen elementel analizleri de önerilen yapıyı destekler niteliktedir.



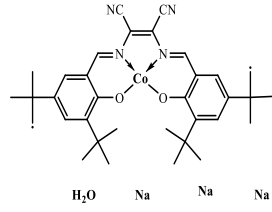
Şekil 5.13. Schiff bazı çinko (II) kompleksinin (**6**) gözlenen pikleri ve ^1H - NMR spektrumu.



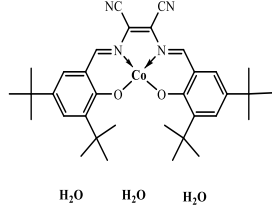
Şekil 5.14. Schiff bazı çinko (II) kompleksinin (**6**) gözlenen pikleri ve ^{13}C - NMR spektrumu.



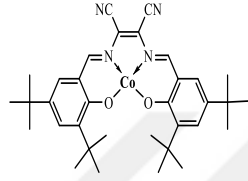
Şekil 5.15. Schiff bazı metal komplekslerinin (4, 5, 6) MALDI-TOF-MS spektrumları.



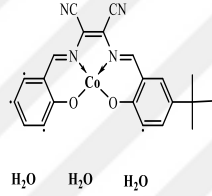
Kimyasal Formülü: $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{CoN}_4\text{Na}_3\text{O}_3^{2-}$
 Net Kütlesi: 682,23
 Moleküler Kütlesi: 682,62
 m/z : 682.23 (100.0%), 683.23 (38.8%)



Kimyasal Formülü: $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{CoN}_4\text{O}_6$
 Net Kütlesi: 669,31
 Moleküler Kütlesi: 669,72
 m/z : 669.31 (100.0%), 670.31 (37.6%), 671.31 (8.4%),

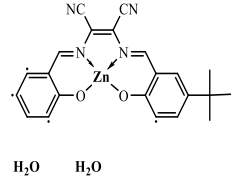


Kimyasal Formülü: $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{CoN}_4\text{O}_2$
 Net Kütlesi: 597,26
 Moleküler Kütlesi: 597,66
 m/z : 597.26 (100.0%), 598.27 (37.3%),

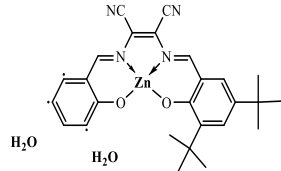


Kimyasal Formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{CoN}_4\text{O}_5^{4-}$
 Net Kütlesi: 479,08
 Moleküler Kütlesi: 479,35
 m/z : 479.08 (100.0%), 480.08 (24.2%)

Şekil 5.16. Schiff bazı kobalt (II) kompleksinin (5) MS MALDI-TOF spektrum molekül parçaları zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları.



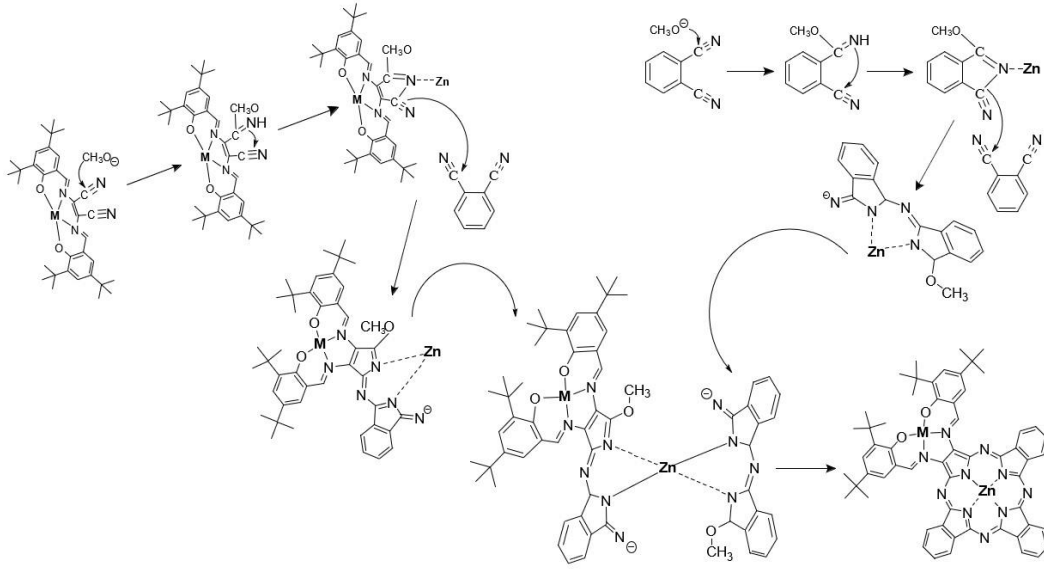
Kimyasal Formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}^{4+}$
 Net Kütlesi: 466,06
 Moleküler Kütlesi: 467,79
 m/z : 466.06 (100.0%), 468.06 (57.4%), 470.06 (38.6%),
 467.07 (23.8%), 469.06 (13.7%), 471.06 (9.2%).



Kimyasal Formülü: $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}^{3+}$
 Net Kütlesi: 523,13
 Moleküler Kütlesi: 524,91
 m/z : 523.13 (100.0%), 525.13 (57.4%), 527.13 (38.6%),
 524.14 (28.1%), 526.13 (16.1%), 528.13 (10.8%).

Şekil 5.17. Schiff bazı çinko (II) kompleksinin (6) MS MALDI-TOF spektrum molekül parçaları zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları.

Schiff bazı metal kompleksi kaynamış çinko (II) ftalosiyanin [SchLM@Zn-Pc] (7, 8, 9) komplekslerinin sentezinde merkez atomu için $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ tuzu kullanılmak üzere Schiff bazı metal kompleksleri (4, 5, 6) ile ftalonitril dimetiletanolamin içinde karıştırılarak de-gaz edildi. 135 °C’de 16-18 saat reaksiyona sokularak Schiff bazı metal kompleksi kaynamış çinko (II) ftalosiyanin kompleksleri (7, 8, 9) elde edildi. Tüm komplekslerin verimi yaklaşık olarak %55-65’dir. SchLM(II)@Zn-Pc kompleksleri M: Ni (7), Co (8), Zn (9) için olası oluşum mekanizması Şekil 5.18’de verilmiştir.

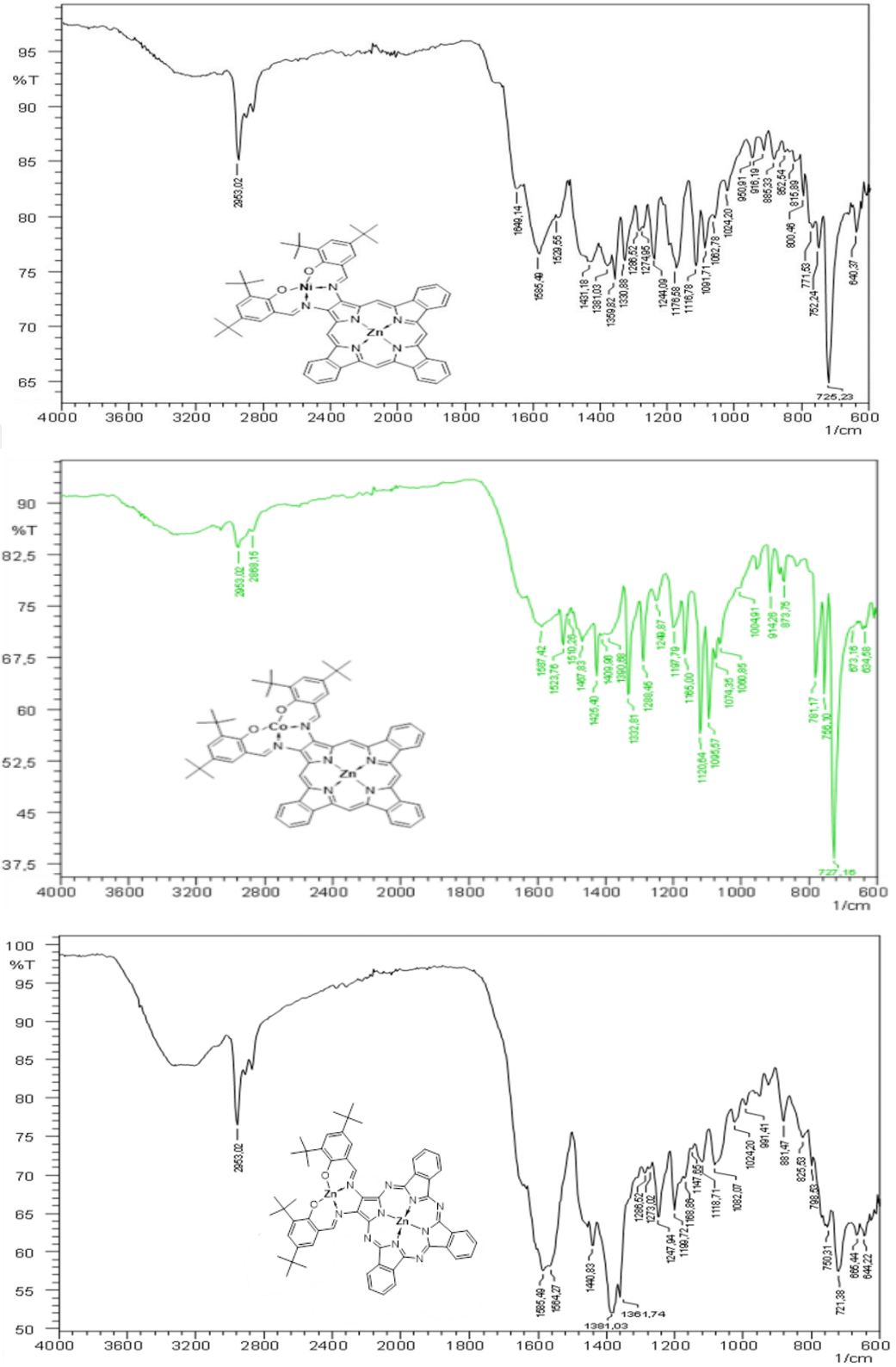


Şekil 5.18. SchLM(II)@Zn-Pc komplekslerinin olası mekanizması; M: Ni (7), Co (8), Zn (9) [125].

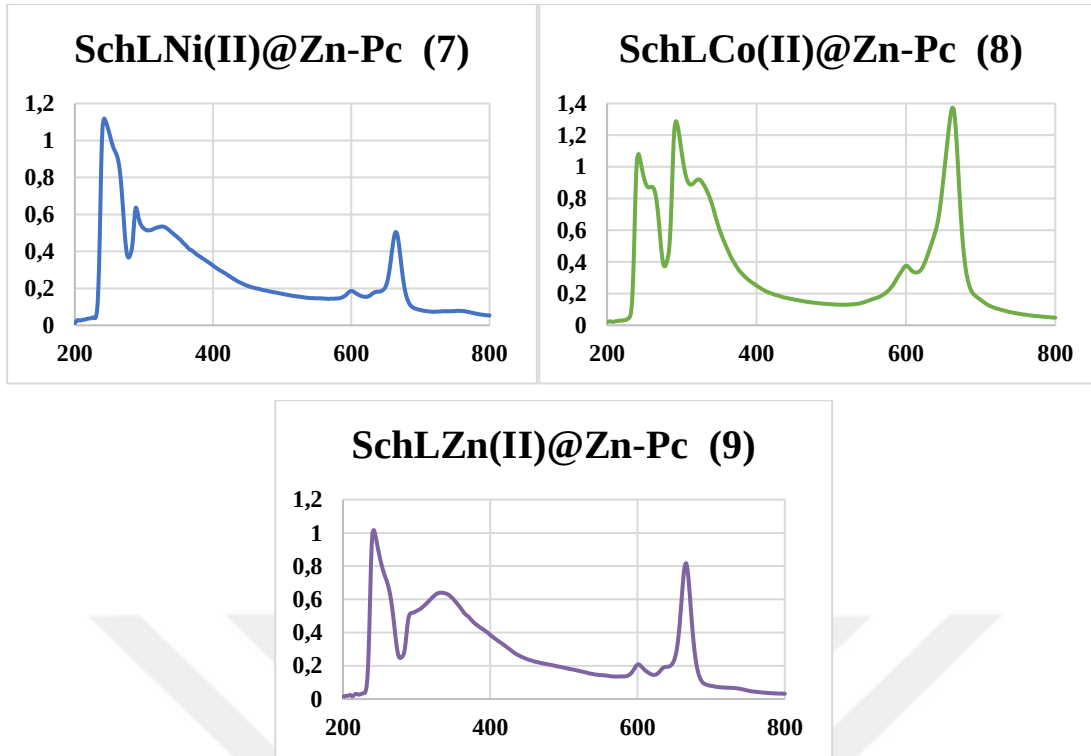
Schiff bazı metal kompleksi kaynamış çinko (II) ftalosiyanin komplekslerinin (7, 8, 9) FT-IR spektrumunda aromatik gruplara ait C-H gerilimleri 3059 cm^{-1} ’de ve alifatik grup olarak da tert-but. gruplarına ait alifatik C-H gerilimleri de $2952\text{-}2863\text{ cm}^{-1}$ aralığında tespit edildi. Bileşiğin yapısındaki farklı C=N gruplarına ait sinyaller ise $1656\text{-}1601\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi. 4, 5, 6 bileşiğine ait malonitril yapısından kaynaklanan nitril gruplarına ($\text{C}\equiv\text{N}$) ait $2223\text{-}2169\text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkan bantların kaybolması malonitril türevi Schiff bazı metal kompleksinin ftalosiyanin halkalanma reaksiyonuna iştirak ettiğini ortaya koymaktadır. Komplekslere ait spektrumdaki diğer pikler önerilen yapı ile uyum içerisindedir (Şekil 5.19).

Komplekslerin hem çözünürlük ve hem de manyetik karakteri nedeni ile NMR spektrumları kaydedilemedi. Komplekslere ait UV-Vis. spektrumunda B bantları ve kaynamış Schiff bazı metal kompleksi yapısına ait diğer geçişler $400\text{-}600\text{ nm}$ bandında

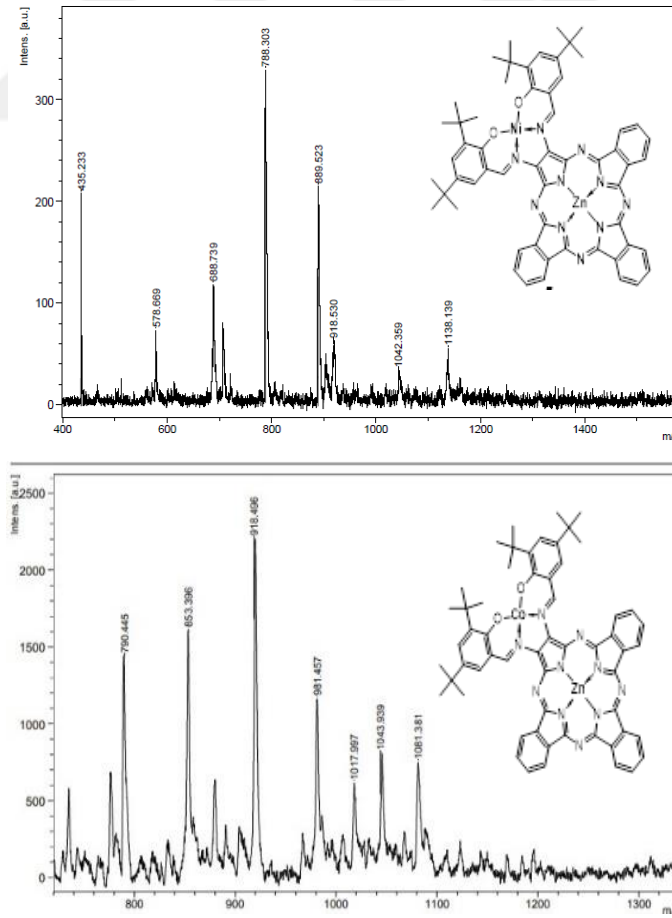
yükselti olarak kaydedildi. 638 nm ve 664 nm’de beliren bantlar metaloftalosiyanınlar için bilinen karakteristik Q bantlarını temsil etmektedir (Şekil 5.20).



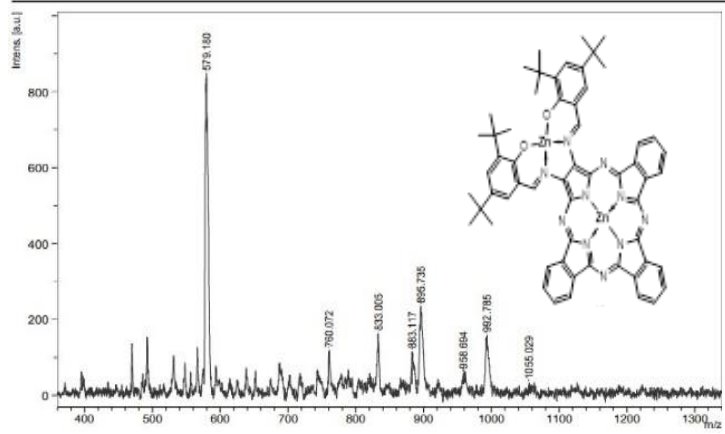
Şekil 5.19. SchLM(II)@Zn-Pc komplekslerinin (7, 8, 9) FTIR spektrumları.



Şekil 5.20. SchLM(II)@Zn-Pc komplekslerinin (7, 8, 9) DMF çözeltisinde UV-Vis. spektrumları.

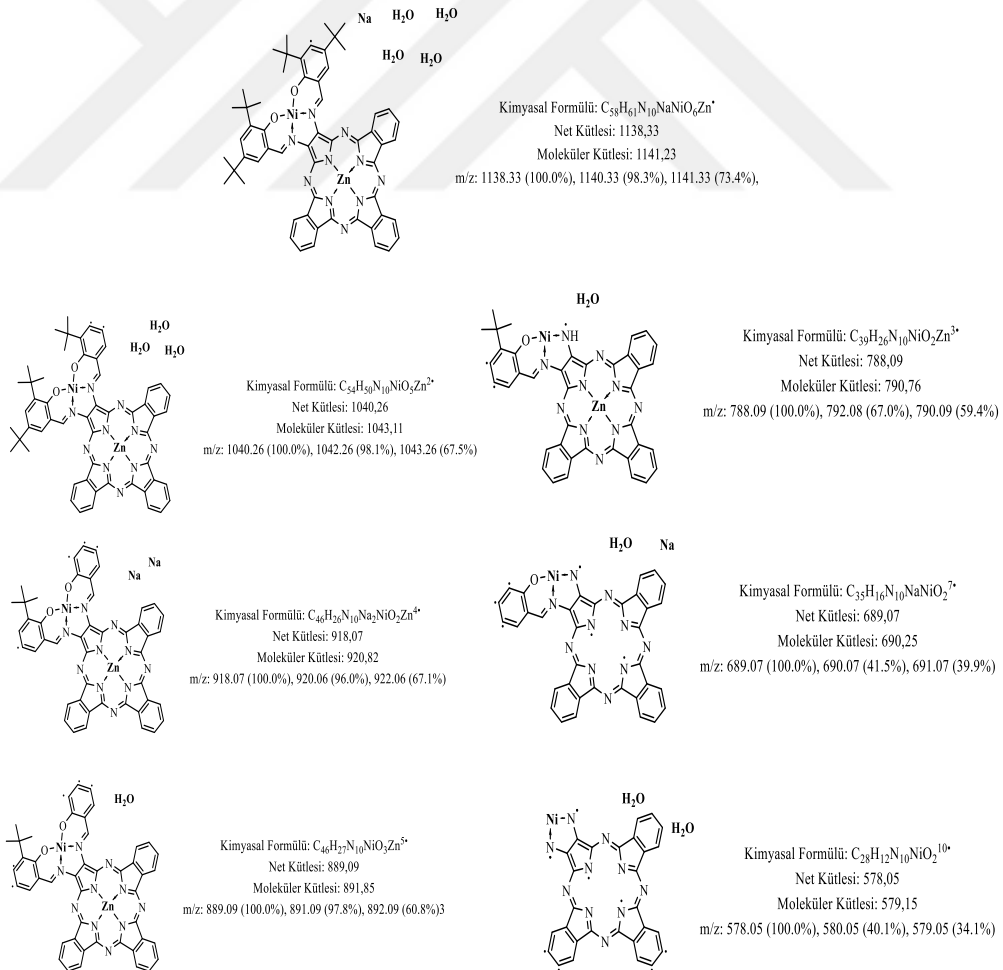


Şekil 5.21. SchLM(II)@Zn-Pc komplekslerinin (7, 8, 9) MALDI-TOF-MS spektrumları.

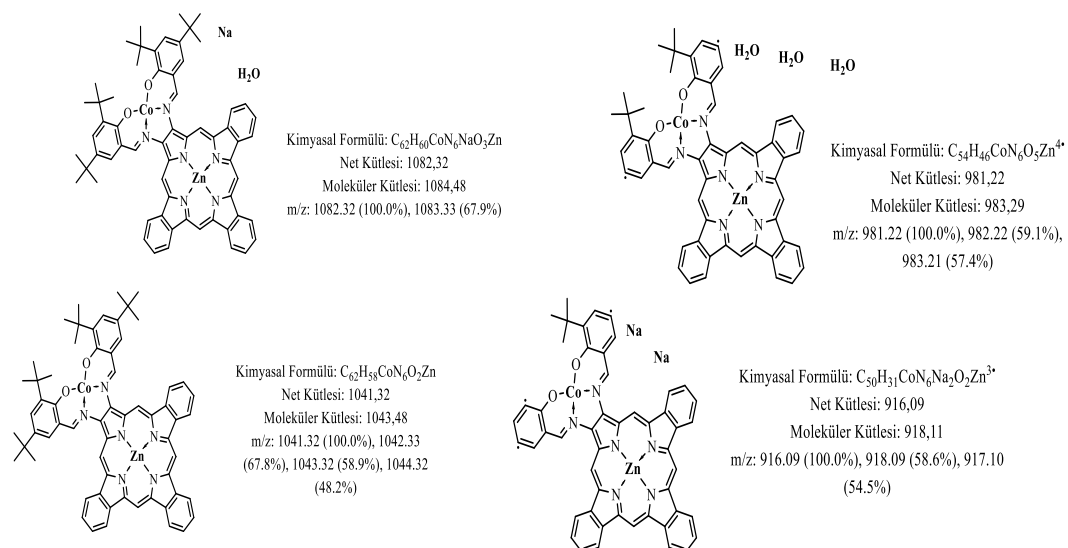


Şekil 5.21. (Devamı) SchLM(II)@Zn-Pc komplekslerinin (7, 8, 9) MALDI-TOF-MS spektrumları.

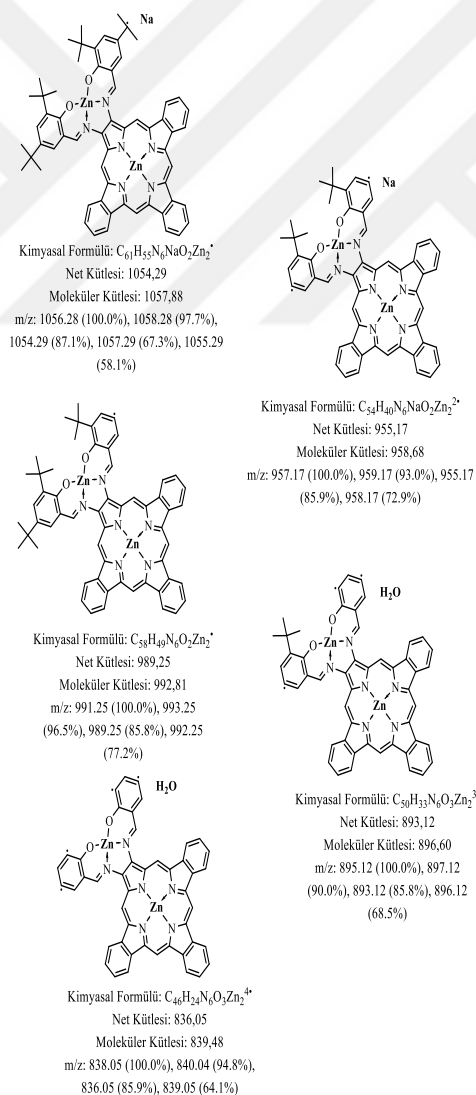
Ancak komplekslerin (7, 8, 9) MALDI-TOF MS spektrumunda (Şekil 5.21) gözükten piklerin moleküler iyon piki türevleri olduğu ve spektrumda fragment olarak çıkan molekül parçalanma ürünlerinin önerilen yapıyı desteklediği yapılan analiz sonucunda ortaya konuldu (Şekil 5.22-5.24).



Şekil 5.22. SchLNI(II)@Zn-Pc (7) kompleksinin MS MALDI-TOF spektrum molekül fragmenti (molekül parçası) zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları.

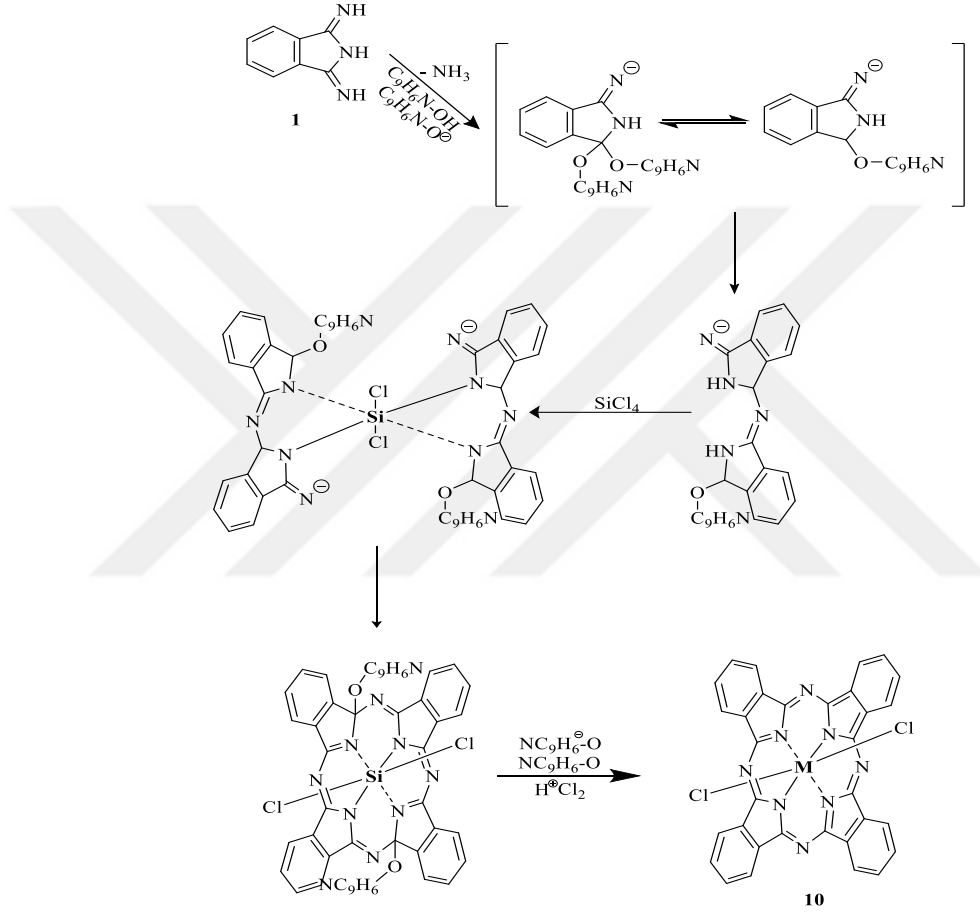


Şekil 5.23. SchLCo(II)@Zn-Pc (8) kompleksinin MS MALDI-TOF spektrum molekül fragmenti (molekül parçası) zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları.



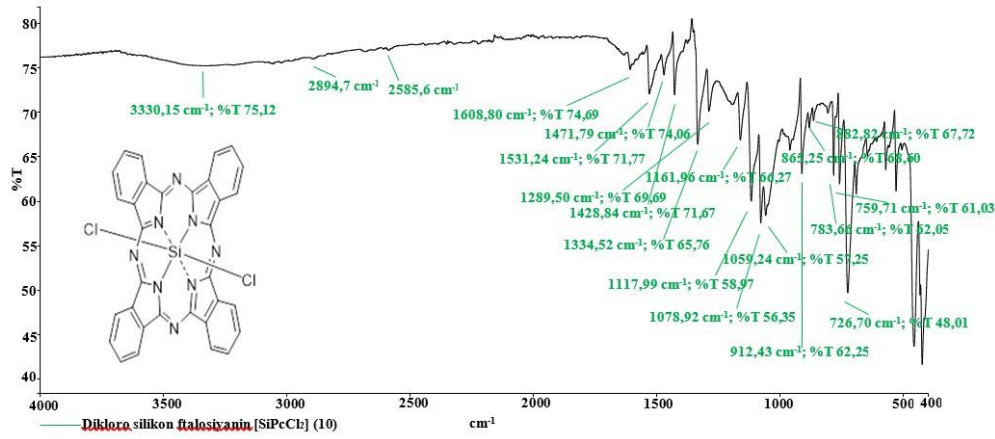
Şekil 5.24. SchLZn(II)@Zn-Pc (9) kompleksinin MS MALDI-TOF spektrum molekül fragmenti (molekül parçası) zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları.

1,3-diiminoizoidolin (**1**) kuru kinolin içinde oda sıcaklığında Schlenk vakum-gaz manifold sistemiyle üç kez argon gazı geçirilerek temizlendi ve ısıtılarak karıştırıldı. Tamamen çözündüğünde bir şırınga ile septum yoluyla SiCl_4 hızlı bir şekilde ilave edildi. $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat boyunca argon atmosferinde geri soğutucu altında yeşil-siyah renkteki SiPcCl_2 kompleksi elde edildi. Reaksiyon verimi %97'lere kadar yükseltildi. Şekil 5.25'de dikloro silikon ftalosiyanın $[\text{SiPcCl}_2]$ (**10**) için olası reaksiyon mekanizması verildi.



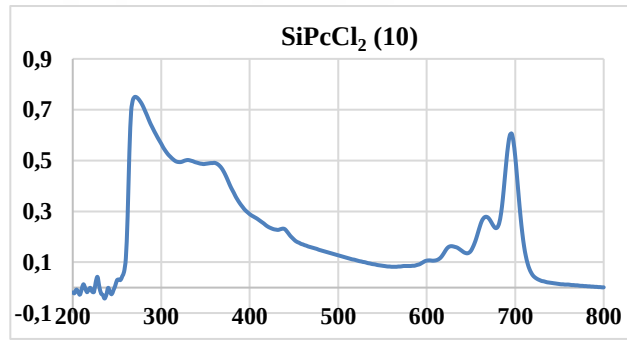
Şekil 5.25. Dikloro silikon ftalosiyanın $[\text{SiPcCl}_2]$ (**10**) kompleksinin olası reaksiyon mekanizması [126].

Dikloro silikon ftalosiyanın $[\text{SiPcCl}_2]$ (**10**) IR spektrum analizi, molekülün yapısında yer alan fonksiyonel grupların ve bağların titreşim frekanslarını ortaya koymaktadır (Şekil 5.26). 3030 cm^{-1} 'deki bant aromatik C-H gerilmesine, 1609 cm^{-1} 'deki bant aromatik C=C gerilmesine ve 1531 cm^{-1} 'deki bant C=N gerilmesine karşılık gelirken, 1162 cm^{-1} 'deki bant Si-Cl bağlarının gerilmesini ve 1118 cm^{-1} , 1079 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} 'deki pikler Si-N bağlarının gerilmesini gösterir. Bu veriler, elde edilen molekülünün aromatik halkalar, merkezi silisyum atomu ve diklorür grupları içeren SiPcCl_2 (**10**) olduğunu doğruladı. Veriler literatür verileri ile uyumludur [127, 128].

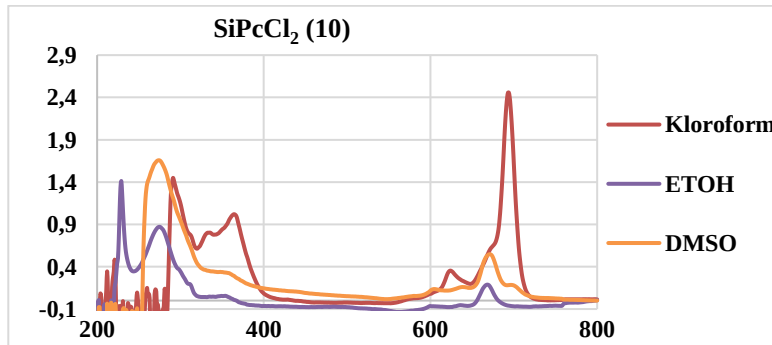


Şekil 5.26. Dikloro silikon ftalosiyenin [SiPcCl₂] (10) FTIR spektrumu.

10 bileşiğinin DMF’de alınan UV-Vis. spektrum analizine göre, molekül çeşitli karakteristik absorpsiyon bantları göstermektedir (Şekil 5.27). 276-364 nm’de aromatik sistemdeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, 442 nm’de daha düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve 604-694 nm aralığındaki dalga bnylarında ftalosiyaninlerin karakteristik Q band absorpsiyonları görülmektedir. Elde edilen spektroskopik değerler SiPcCl₂ (**10**) bileşiğine ait literatürlerde verilen değerlerle de uyumludur. Diğer çözücülerde alınan UV-Vis. ölçümleri Şekil 5.28’da ve bunların log ϵ hesaplamaları Tablo 5.1’de gösterildi.



Şekil 5.27. Dikloro silikon ftalosiyenin [SiPcCl₂] (10) DMF çözeltisinde UV-Vis. spektrumu.

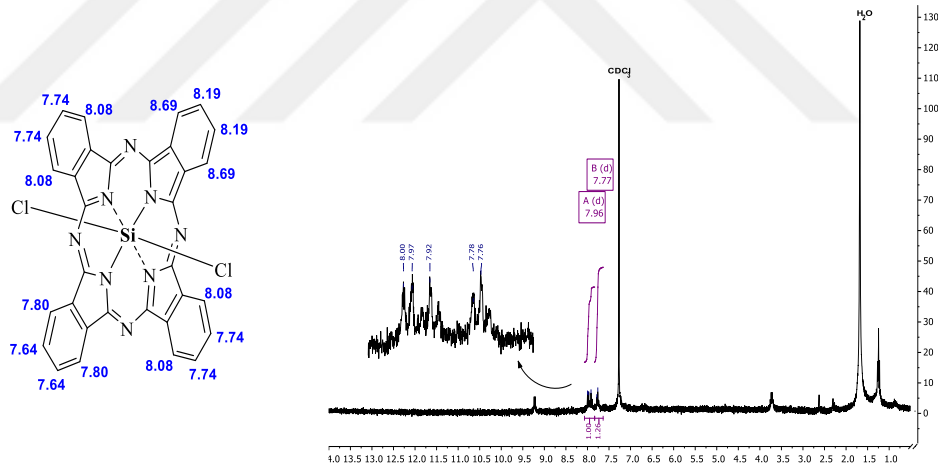


Şekil 5.28. Dikloro silikon ftalosiyenin [SiPcCl₂] (10) farklı çözeltilerde UV-Vis. spektrumları.

Tablo 5.1. Dikloro silikon ftalosiyenin [SiPcCl₂] (**10**) farklı çözeltilerde UV-Vis. spektrumu ölçümlerinin loge hesaplamaları.

UV-Vis. Alınan Çözücüler	$\lambda_{\max}$, nm'de Hesaplanan (log ϵ)						
CHCl ₃	291 (5,16)	312 (4,88)	333 (4,90)	363 (5,00)	623 (4,54)	678 (4,83)	695 (5,38)
EtOH	228 (5,12)	272 (4,93)	311 (4,29)	355 (3,72)	600 (3,81)	635 (3,74)	668 (4,27)
DMSO	273 (5,21)	366 (4,44)	603 (4,12)	642 (4,19)	670 (4,73)	699 (4,26)	-

SiPcCl₂ (**10**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda gözlemlenen iki double (çift) sinyal, molekülün aromatik bir halkada bulunduğunu ve bu halkada orto veya meta yerleşimli protonlar olduğunu gösterir. Protonların her biri birer komşu protonla çiftleşmiştir, bu da spektrumda çift sinyaller olarak görüldü. Ayrıca elektron çekici grupların varlığı, protonların kimyasal kayma değerlerinin yüksek olmasına neden oldu (Şekil 5.29).

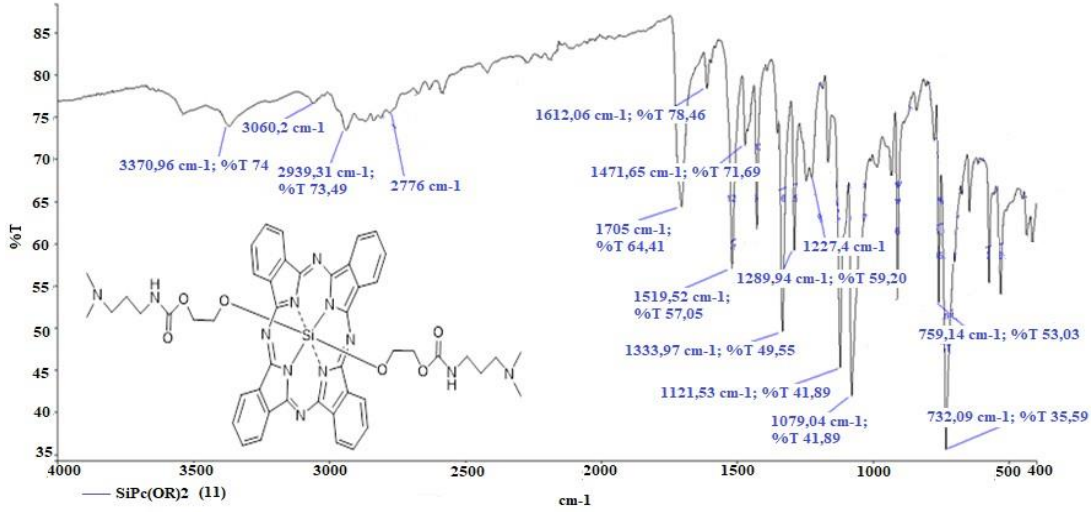


Şekil 5.29. Dikloro silikon ftalosiyenin [SiPcCl₂] (**10**) kompleksinin gözlenen pikleri ve ¹H NMR spektrumu.

Kuru toluende NaH varlığında **10** ve 2-hidroksietil (3(dimetilamino)propil)karbamatin (**3**) reaksiyonu sonucu SiPc(OR)₂ (**11**) elde edildi. Reaksiyon bir manyetik balık ile karıştırılarak 24 saat argon atmosferi altında 120 °C'de gerçekleşti. Saf ürün %90'nın üzerinde verimle elde edildi.

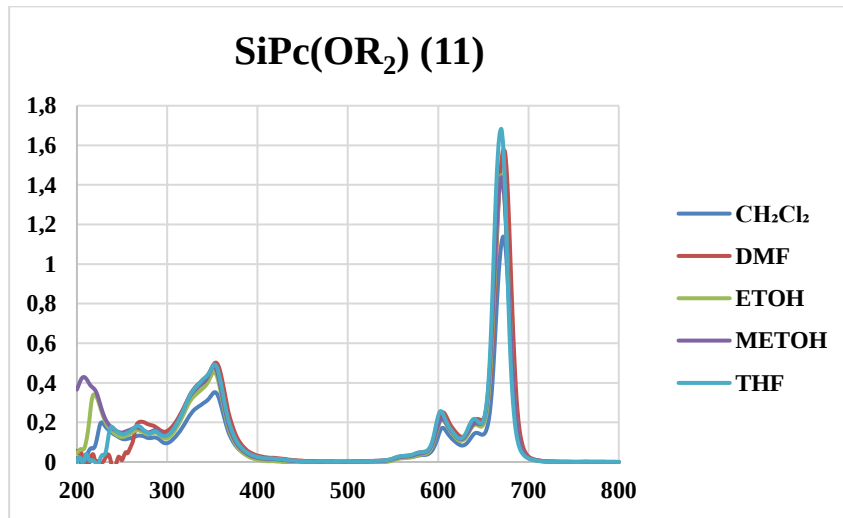
Kompleksin spektroskopik karakterizasyonunda FTIR spektrumu incelendi. Karbamat grubuna ait amid N-H geriliminin 3332 cm⁻¹, aromatik C-H gerilimlerinin 3056 cm⁻¹ ve alifatik C-H gerilimlerinin ise 2944-2778 cm⁻¹ bandında ortaya çıktığı tespit edildi.

1694 cm^{-1} 'de ortaya çıkan kuvvetli sinyalin amid grubuna ait C=O gerilimlerini, 1610-1519 cm^{-1} aralığında çıkan sinyallerin aromatik halkalardaki C=C gerilimlerini, 1469 cm^{-1} , 1429 cm^{-1} ve 1334 cm^{-1} 'de yakalanan sinyallerin ise alifatik gruplara ait C-C gerilimlerini temsil etmesiyle hedeflenen kompleksin sentezlenebildiği kanıtlandı (Şekil 5.30).



Şekil 5.30. SiPc(OR)₂ (11) kompleksinin FTIR spektrumu.

Kompleksin farklı çözücülerde Uv-Vis. spektrumu alındı ve bunların loge hesaplamaları Tablo 5.2'de gösterildi. Bu çözücülere ait UV-Vis. spektrumları değerlendirildiğinde en düşük çözünürlüğün THF'de olduğu ancak yine de periferall-nonperiferall substitüe ftalosiyanın türevlerine göre çözünürlüklerinin daha yüksek olduğu görüldü (Şekil 5.31).

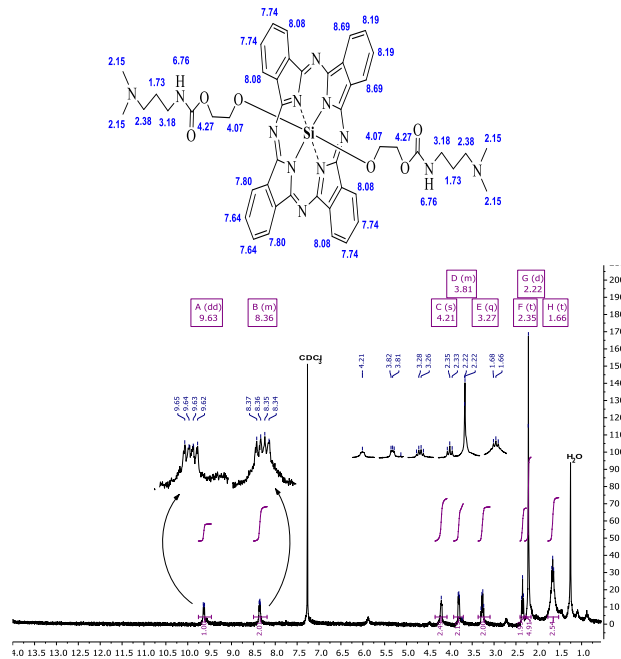


Şekil 5.31. SiPc(OR)₂ (11) kompleksinin farklı çözeltilerde UV-Vis. spektrumları.

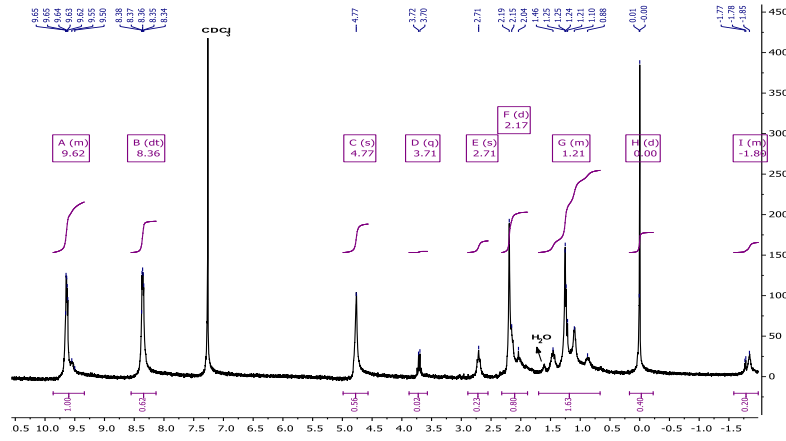
Tablo 5.2. SiPc(OR)₂ (**11**) farklı çözeltilerde UV-Vis. spektrumu ölçümlerinin logε hesaplamaları.

UV-Vis. Alınan Çözücüler	$\lambda_{\max}$, nm'de Hesaplanan (log ε)						
CH ₂ Cl ₂	224 (4,20)	278 (4,08)	294 (4,01)	350 (4,53)	614 (4,09)	646 (4,15)	664 (4,85)
EtOH	214 (4,34)	262 (4,17)	296 (4,08)	360 (4,52)	614 (4,20)	648 (4,25)	674 (5,14)
MeOH	212 (4,61)	278 (4,17)	286 (4,19)	344 (4,62)	596 (4,10)	636 (4,24)	660 (4,85)
THF	236 (4,20)	270 (4,25)	294 (4,12)	352 (4,69)	604 (4,40)	638 (4,32)	668 (5,21)

11 kompleksine ait alınan ¹H-NMR spektrumundaki verileri de oluşumunu destekler niteliktedir. **11** kompleksinin CDCl₃-d₆'da alınan spektrumunda ftalosiyanın halkasına ait aromatik protonların iki ayrı multiyet olarak 9,64-9,61 ppm ve 8,37-8,34 ppm'de çıktığı, alifatik protonların ise 3,73-1,09 ppm aralığında görüldü (Şekil 5.32). Ayrıca **11** kompleksinde aksiyal konumlara bağlanan substitüentlerin yapısında bulunan amid grubundaki hetero atom N-H protonunun D₂O yer değiştirmesi sonucunda 1,65 ppm'de ortaya çıkan sinyal olduğu anlaşıldı. Tüm bu veriler hedeflenen **11** kompleksinin sentezinin başarıldığını kanıtladı (Şekil 5.33).

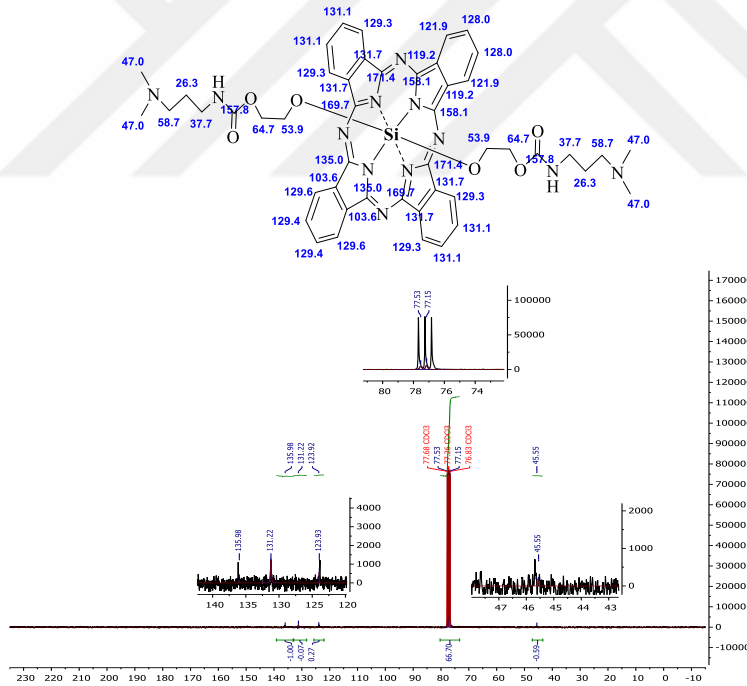


Şekil 5.32. SiPc(OR)₂ (**11**) kompleksinin gözlenen pikleri ve ¹H NMR spektrumu.



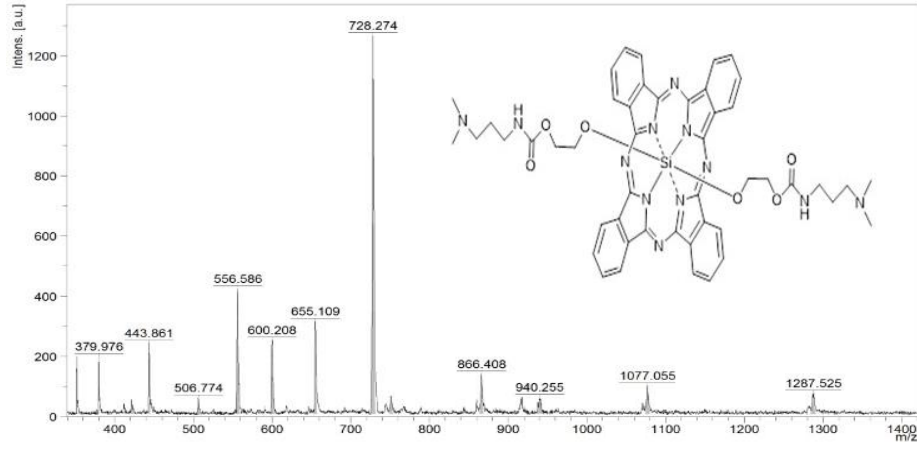
Şekil 5.33. SiPc(OR)₂ (**11**) kompleksinin D₂O değişimi ¹H NMR spektrumu.

¹³C-NMR spektrum verilerinde, aromatik halkadaki karbon atomları kimyasal kayma değerlerinin çoğunu 120-150 ppm aralığında gösterdi. Bunun dışında, 45,6 ppm'lik değer doymuş alifatik bir karbona işaret eder. Bu kimyasal kayma değerleri, kompleksin mevcut olduğunu ve muhtemelen bu yapıya bağlı doymuş alifatik karbonların olduğunu kanıtladı (Şekil 5.34).

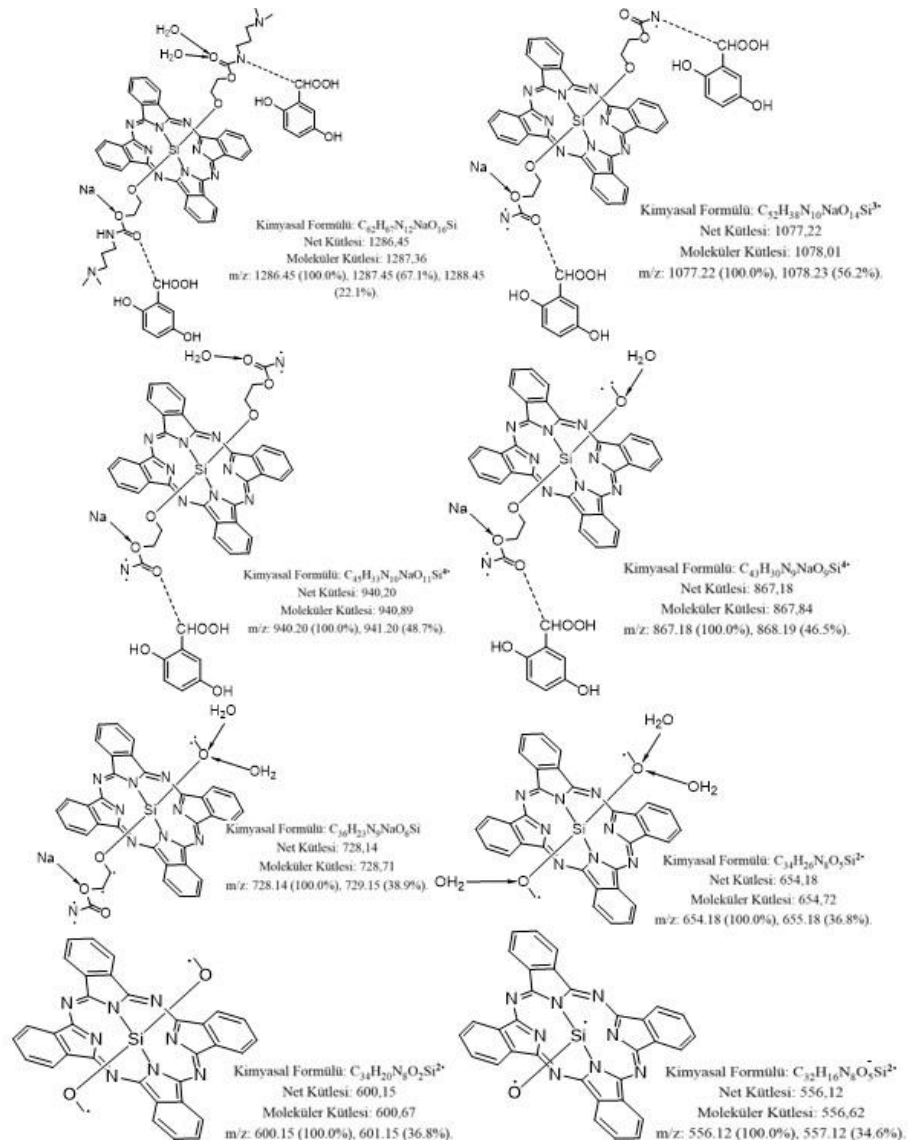


Şekil 5.34. SiPc(OR)₂ (**11**) kompleksinin gözlenen pikleri ve ¹³C NMR spektrumu.

MALDI-TOF-MS spektrumunda gözlemlenen m/z değerleri, analiz edilen kompleksin hem tam kütlelerini hem de parçalanma ürünlerinin kütlelerini verdi (Şekil 5.35). Bu spektrum, molekülün yapısını ve parçalanma desenini anlamak için önemli ipuçları sunmaktadır. Spektrumdan yola çıkarak çizilen Şekil 5.36'de **11** bileşiğinin moleküler iyon piki türevleri ve fragment olarak çıkan molekül parçalanma ürünleri gösterildi.



Şekil 5.35. SiPc(OR)₂ (11) kompleksinin MALDI-TOF-MS spektrumu.

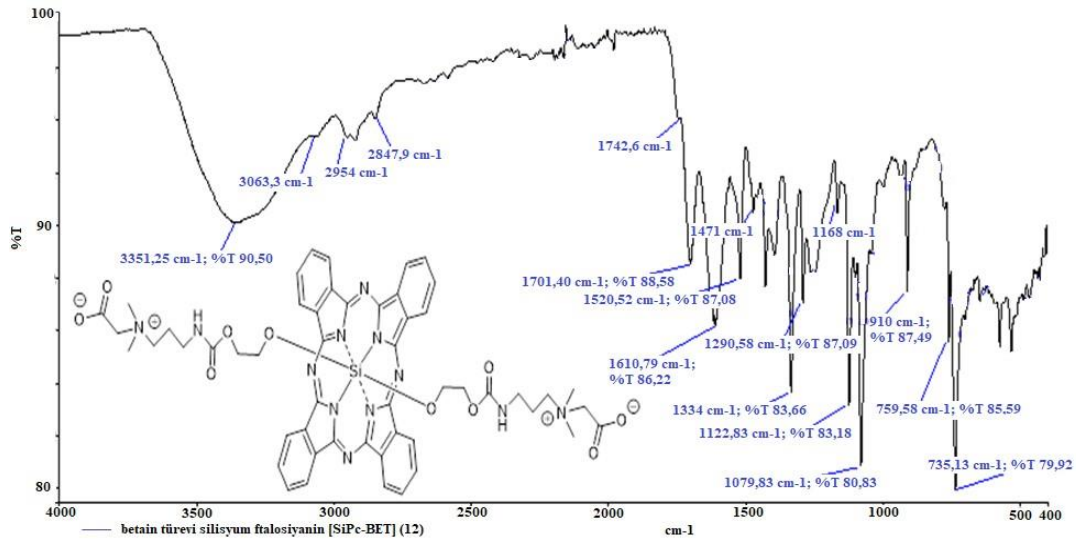


Şekil 5.36. SiPc(OR)₂ (11) kompleksinin MS MALDI-TOF spektrum molekül parçaları zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları.

Farklı fonksiyonel özelliklere sahip betain türevlerinin birçoğu tersiyer aminlerin sodyumkloroasetat vb. türevlerin etilasetat veya etilalkol içinde geri soğutucu altında

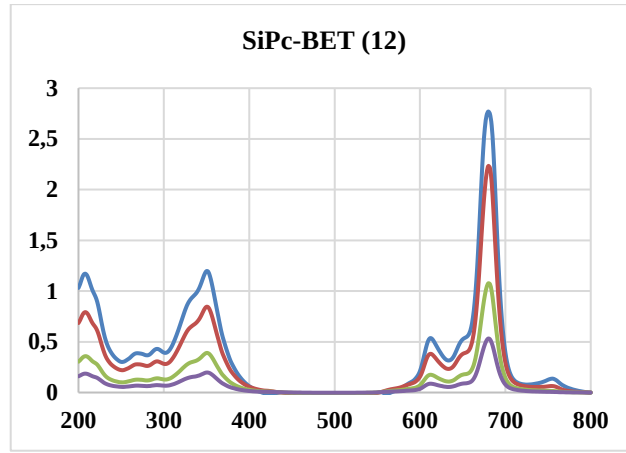
kaynatılması yöntemiyle elde edilmektedir. **12** bileşiğinin sentezinde literatür prosedürlerinden yararlanılmış ancak sentez aşamalarının kolaylaştırılması ve verimin artırılması için bazı modifikasyonlar yapıldı. Betain türevi silisyum ftalosiyanın (**12**) reaksiyonu için "SiPc(OR)₂" (**11**) metanolde oda sıcaklığında argon gazı geçirilirken çözüldü. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımına sodyum monokloro asetat aşırısı eklenerek bariz bir renk değişimi görüldü. Petrol mavisi rengindeki reaksiyon 24 saat boyunca argon gazı geçirilirken 75 °C'de karıştırılarak devam edildi. Sonuçta %82 verimle betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (**12**) elde edildi.

Betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (**12**) FT-IR spektrumu SiPc(OR)₂ (**11**) ile karşılaştırıldığında her iki spektrum da genel olarak benzer fonksiyonel grupları içerdiği görüldü. Ancak ilk spektrumda 910 cm⁻¹'de ekstra bir C-H zirvesi ve 1742 cm⁻¹'de ekstra bir C=O karbonil zirvesi bulunuyor. Betain türevi silisyum ftalosiyanın (**12**) spektrumunda bu piklerin görülmemesiyle birlikte ortaya çıkan küçük farklılıklar bize kompleksin oluştuğunu gösterdi (Şekil 5.37).

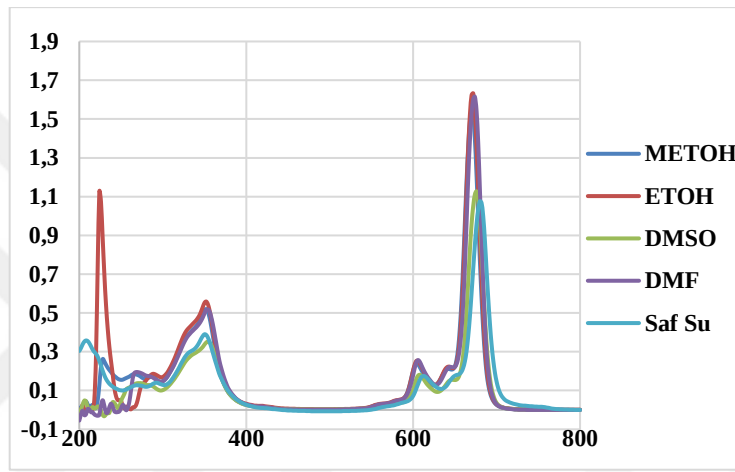


Şekil 5.37. Betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (**12**) kompleksinin FT-IR spektrumu.

Bileşiğin farklı çözücülerde Uv-Vis. spektrumu alındı ve diğer çözücülerde alınan UV-Vis. ölçümlerinin logε hesaplaması Tablo 5.3'de gösterildi. DMF'de alınan UV-Vis. spektrum analizine göre, molekül çeşitli karakteristik absorpsiyon bantları gösterdi. 272-350 nm'de aromatik sistemdeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve 606-678 nm'de ftalosiyanın karakteristik Q band absorpsiyonları görüldü (Şekil 5.38).



(i)

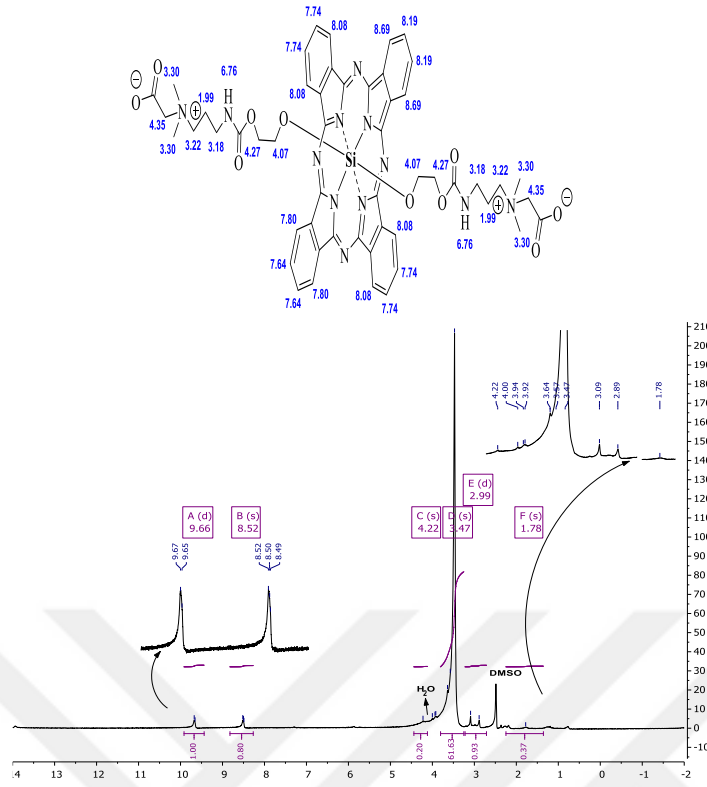


(ii)

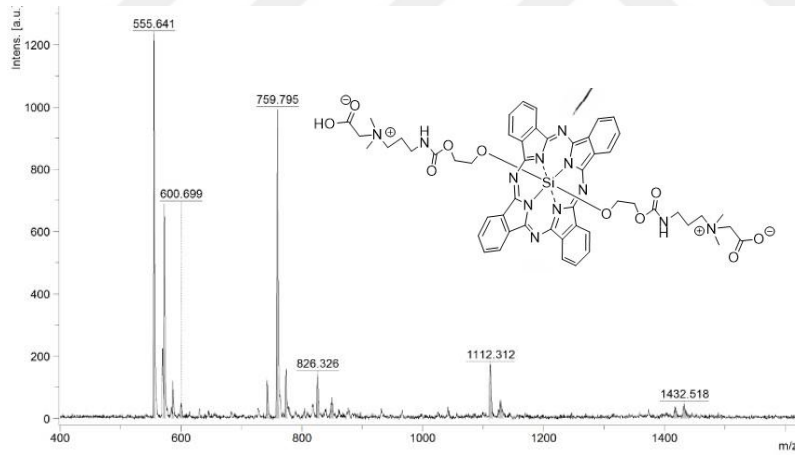
Şekil 5.38. Betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (12) kompleksinin (i) saf su çözeltisinin farklı derişimlerdeki UV-Vis. spektrumu ve (ii) farklı çözeltilerde UV-Vis. spektrumu.

Tablo 5.3. Betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (12) farklı çözeltilerde UV-Vis. spektrumu ölçümlerinin log ϵ hesaplamaları.

UV-Vis. Alınan Çözücüler	λ_{max} . nm'de						
	Hesaplanan ($\log \epsilon$)						
MeOH	226 (4,35)	268 (4,29)	290 (4,20)	356 (4,70)	604 (4,39)	646 (4,20)	670 (5,18)
EtOH	224 (5,05)	236 (4,51)	290 (4,26)	352 (4,74)	604 (4,39)	644 (4,34)	672 (5,21)
DMSO	306 (4,07)	346 (4,49)	618 (4,10)	648 (4,23)	680 (5,03)	-	-
Saf Su	210 (4,55)	272 (4,10)	292 (4,14)	352 (4,58)	604 (4,04)	650 (4,24)	684 (4,99)

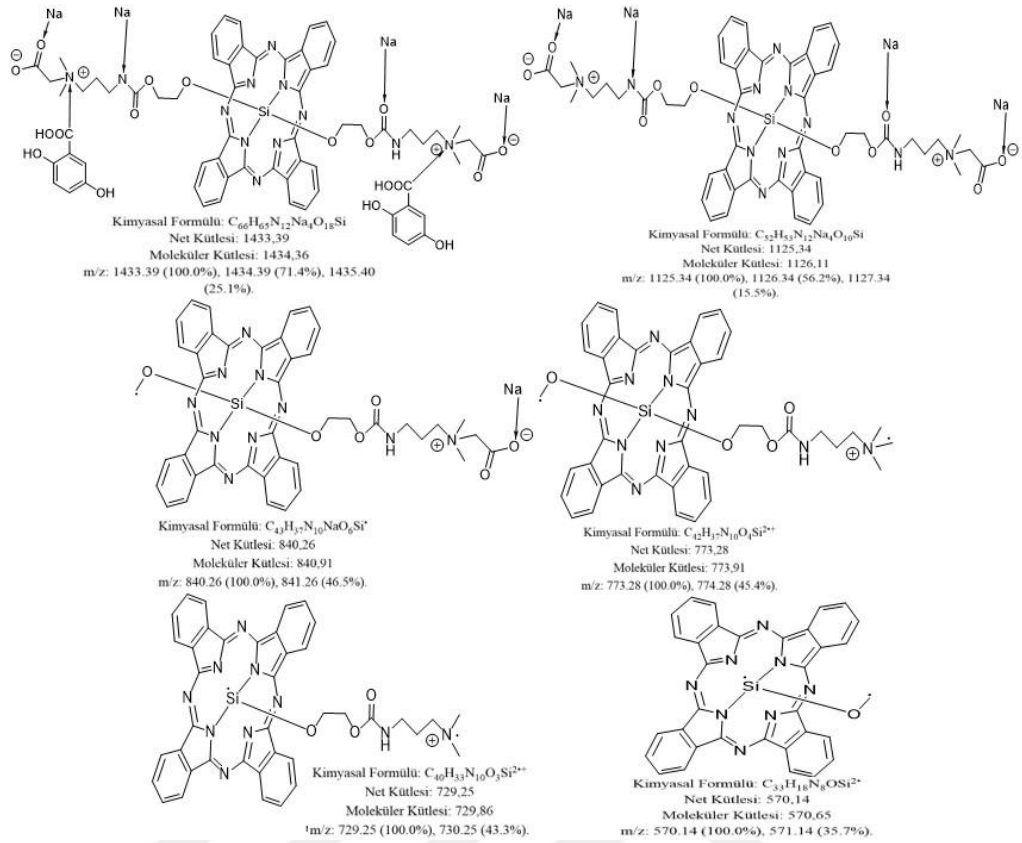


Şekil 5.39. Betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (**12**) kompleksinin gözlenen pikleri ve ^1H NMR spektrumu.



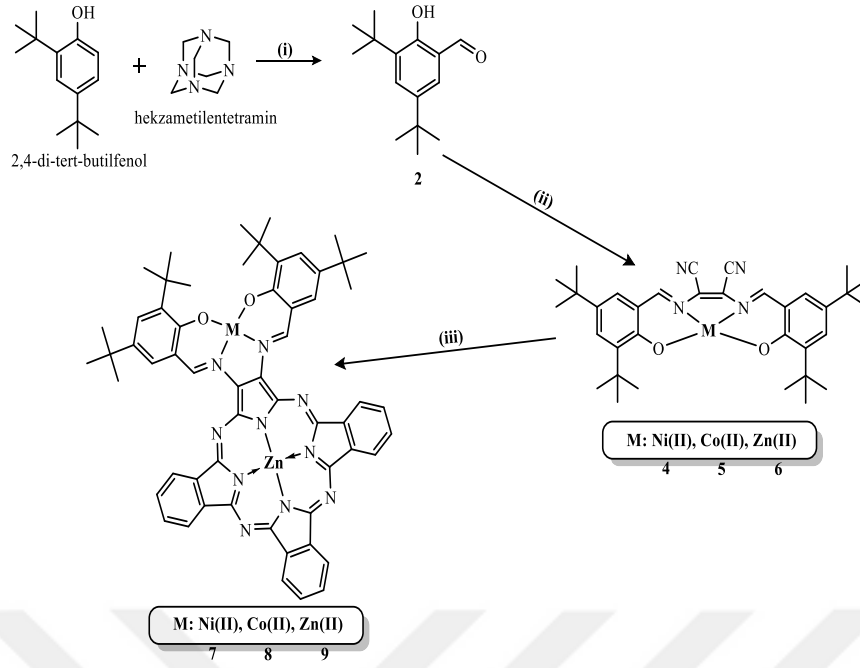
Şekil 5.40. Betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (**12**) kompleksinin MALDI-TOF-MS spektrumu.

Komplekse ait alınan ^1H -NMR spektrumundaki veriler de oluşumunu destekler niteliktedir (Şekil 5.39). MALDI-TOF-MS spektrumunda gözlemlenen m/z değerleri, analiz edilen bileşiğin hem tam kütesini hem de parçalanma ürünlerinin kütlelerini vermektedir (Şekil 5.40). Bu spektrum, molekülün yapısını ve parçalanma desenini anlamak için önemli ipuçları sunmaktadır. Spektrumdan yola çıkarak çizilen Şekil 5.41’da **12** bileşiğinin moleküler iyon piki türevleri ve fragment olarak çıkan molekül parçalanma ürünleri gösterildi.

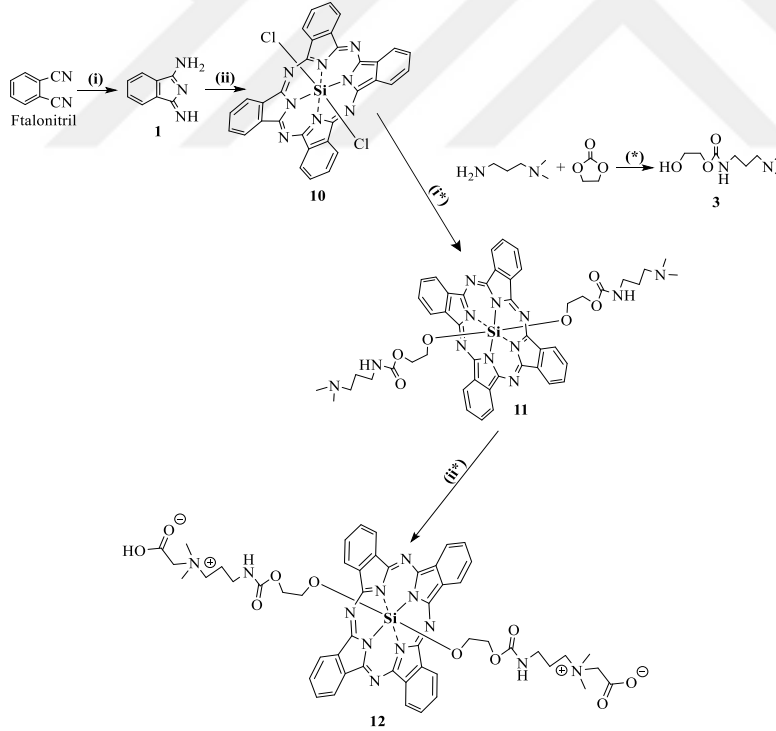


Şekil 5.41. Betain türevi silisyum ftalosiyanınin [SiPc-BET] (12) MS MALDI-TOF spektrum molekül parçaları zirveleri, yorumları ve moleküler yapıları.

Bu çalışmada silisyum ftalosiyanın ve türevi ile yapılan tüm reaksiyonlar düşük verimlerden ve istenilmeyen sonuçlardan dolayı birçok kez tekrarlandı. Her denemede iyileşmeler olsa da istenilen hedefe ortamın mutlak kuruluğu sağlandığında ulaşıldı. Bunun için reaksiyon kurulmadan 1 gece önce katı maddeler vakumlu etüvde (70 °C), cam malzemeler ise etüvde (120 °C) bekletildi. Reaksiyon kurulurken kullanım sıralarına göre bulundukları ortamdan çıkarılan malzemeler olabildiğince az nem oluşacak şekilde reaksiyon kuruldu. Ayrıca cam malzemelerin birleşim noktalarına inert ortamı sağlamak için vazelin sürülerek gaz bandı ile sarıldılar. Sonuçta reaksiyon verimine ve ürünün temizliğine reaksiyon ortam kuruluğunun ayrıca sıcaklığının etkisi olduğu belirlendi. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarla verimler arttırıldı. Ayrıca MM₃ yöntemiyle (Chem 3D 15.0.) komplekslerin moleküler yapısı modellenerek Ek B.1-9'da sentezlenme sıralarıyla gösterilmiştir.



Reaktifler ve Kosullar: (i) glasiel asetik asit refluks, 120 °C'de 24 saat (ii) buzlu su ile çöktürüldü, (iii) filtrelendi, 70°C'de kurutuldu. (ii) (i) metal tuzu, metanol, Ar 1 saat (ii) 2,3-diaminomalaonitril (iii) refluks, 80-90 °C'de 18 saat (iv) CH₃CN ile temizlendi, 50 °C'de kurutuldu. (iii) (i) 4, 5 veya 6 ve ftalonitril, Zn(CH₃COO)₂, kuru DMAE (ii) refluks, 135°C'de 16-18 saat (iii) filtrelendi, 50 °C'de kurutuldu.

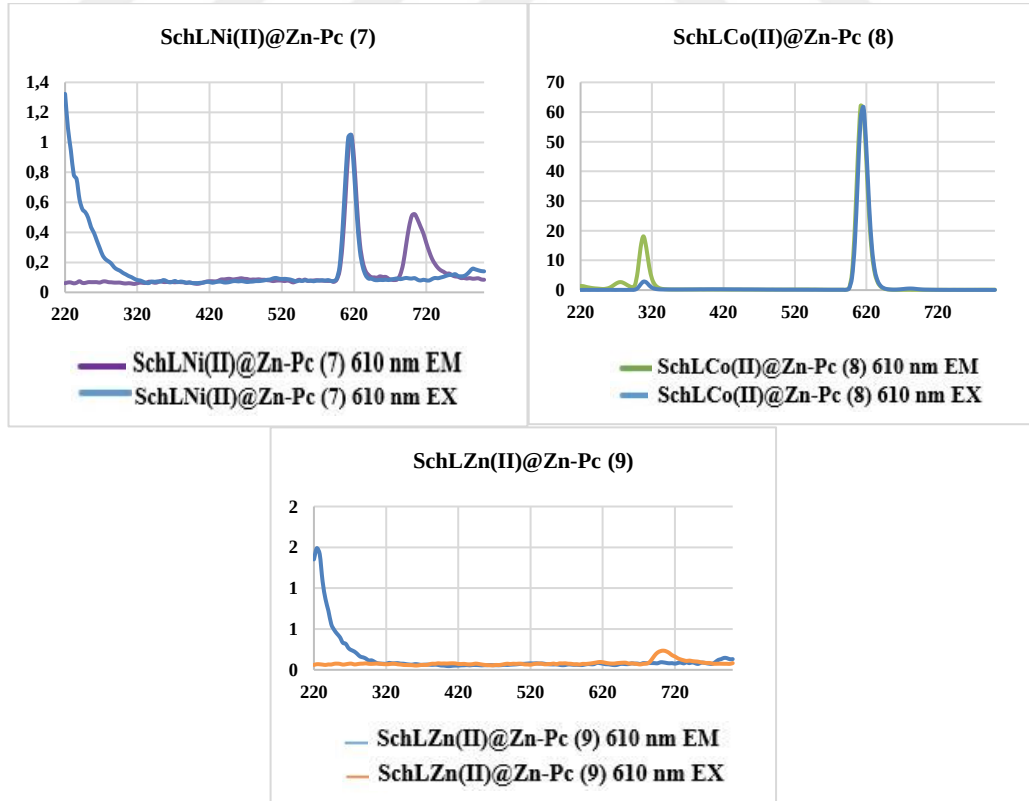


Reaktifler ve Kosullar: (i) ftalonitril, MeONa, kuru metanol, NH₃, 45 dakika, 20-22 °C (ii) refluks, 80 °C'de 3 saat (iii) filtrelendi, 50°C'de 24 saat kurutuldu. (ii) (i) SiCl₄, kuru kinolin, kuru 1, argon (Ar), 200°C'de 24 saat refluks edildi (ii) 20 dakika temizlendi (iii) 50°C'de 24 saat kurutuldu. (*) 20-22 °C'de 15 saat. (i*) (i*) 10, 3 kuru toluen, NaH (ii*) refluks, 120°C'de 24 saat (iii*) filtrelendi, 80°C'de kurutuldu. (ii*) (i**) 11, SMCA, metanol, Ar (ii**) refluks, 75°C'de 24 saat (iii**) filtrelendi, 70°C'de kurutuldu.

Şekil 5.42. Hedeflenen komplekslerin sentez adımları.

5.2. Elektronik Spektrum ve Katalitik Etkinlik Ölçümlerinin Yorumlanması

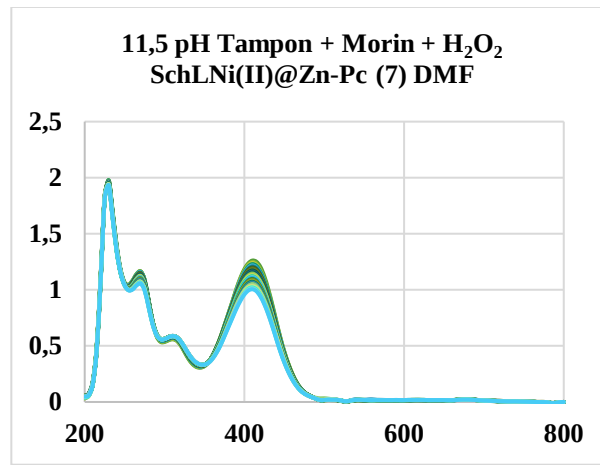
İtalosiyanın foto-ağartma ajanı olarak kullanıldıkları bilinmektedir [129]. Schiff bazı metal kompleksi kaynamış çinko (II) italosiyanın komplekslerinin (7, 8, 9) oksidasyon katalizörü olarak performanslarının değerlendirilmesinde özellikle fotokatalitik etkinlikleri için üç boyutlu floresans spektrumları alındı ve en yüksek emisyon yaptığı 610 nm dalga boyu belirlendi. Bu dalga boyunda alınan floresans ölçümleri Şekil 5.43'de gösterilmiştir. 7 kompleksinin DMF, DMSO, MeOH ve THF çözeltilerinde floresans ölçümü alındı. MeOH ve DMF'de yüksek bir floresans özellik göstermesine rağmen çözünürlük farkından dolayı, DMSO ve THF'de daha az floresans özellik gösterdi (Ek A.2). 8 kompleksi DMF ve DMSO içinde yüksek floresans özellik gösterirken THF ve CHCl₃ içinde alınan ölçümlerde çözünürlük oldukça azaldığı için çok az floresans özellik gösterdi (Ek A.3). ETOH ile alınan ölçümde ise çözünürlük neredeyse hiç olmadığından floresans özellik göstermedi. 9 kompleksinin DMF çözeltisinde yüksek bir floresans özelliği göstermesine rağmen diğer komplekslere göre DMSO, MeOH ve THF çözeltilerinde çok daha iyi çözündüğü için çok daha iyi floresans ölçümü alındı (Ek A.4).



Şekil 5.43. 7, 8 ve 9 komplekslerinin DMF çözeltilerinin 610 nm'de floresans grafikleri.

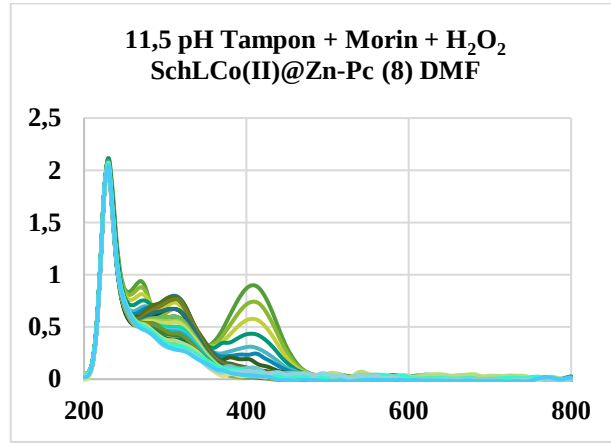
Ağartma katalizörü olarak hazırlanan komplekslerin katalitik, fotokatalitik ve katalitik/fotokatalitik etkinliklerinin ölçümü için Şema 4.1’de tasarlanan sistem kullanıldı. Sistemde bir UV-Vis. spektrofotometresi ile bir floresans spektrofotometresi senkronize kullanıldı. Uv-Vis. spektrofotmetrede morin boyasının (pH 11,5) hazırlanan çözeltisinin 410 nm’deki absorpsiyonunun azalmasıdaki değer ağartma performansı olarak kaydedildi. Fotokatalitik etkinlik için karanlıkta yapılan ölçümlerde floresans tarafında 610 nm’de ışıma yapıldı, ışıma görmüş çözeltide yine 410 nm’deki morin absorpsiyonundaki değişim Uv-Vis. spektrofotometresinde kaydedildi. Ölçümler katalitik olarak H_2O_2 varlığında, fotokatalitik olarak H_2O_2 kullanmadan 610 nm’de uyarılarak gerçekleştirildi. Son ölçümler katalitik/fotokatalitik olarak hem 610 nm’de uyarılarak hem de H_2O_2 varlığında gerçekleştirildi.

Schiff bazı metal kompleksi kaynamış çinko (II) ftalosiyanın komplekslerinin (7, 8, 9) farklı çözeltilerde floresans özelliklerine bakılmasına rağmen katalitik, fotokatalitik ve katalitik/fotokatalitik ağartma özelliklerine en yüksek emisyon verimlerinin tespit edildiği DMF çözeltisinde bakıldı. SchLNi(II)@Zn-Pc (7) ve SchLZn(II)@Zn-Pc (9) komplekslerinin DMF çözeltisinin katalitik özellikleri çok fazla olmamakla birlikte neredeyse aynıdır (Şekil 5.44-a,c). SchLCo(II)@Zn-Pc (8) kompleksi ise daha yüksek katalitik etkinlik gösterdi (Şekil 5.44-b). Komplekslerin katalitik performansları morin absorpsiyonundaki azalmaya bağlı olarak %katalitik etkinlik olarak Şekil 5.45’de toplu olarak verildi. Buna bağlı olarak 'Co' içeren 8 bileşiğinin katalitik performansının çok daha iyi olduğu tespit edildi.

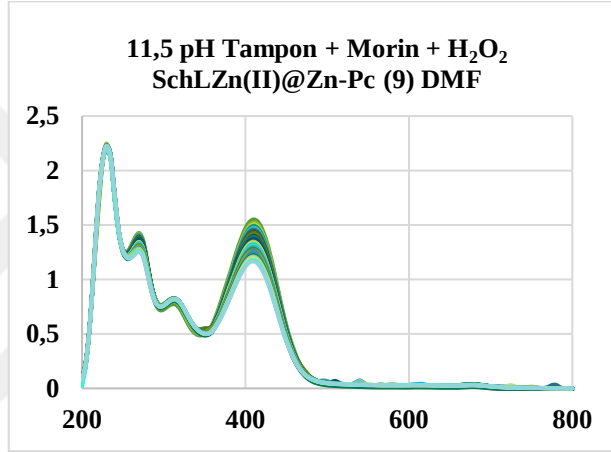


(a)

Şekil 5.44. (a) SchLNi(II)@Zn-Pc, (b) SchLCo(II)@Zn-Pc ve(c) SchLZn(II)@Zn-Pc komplekslerinin DMF çözeltilerinin katalitik grafikleri.

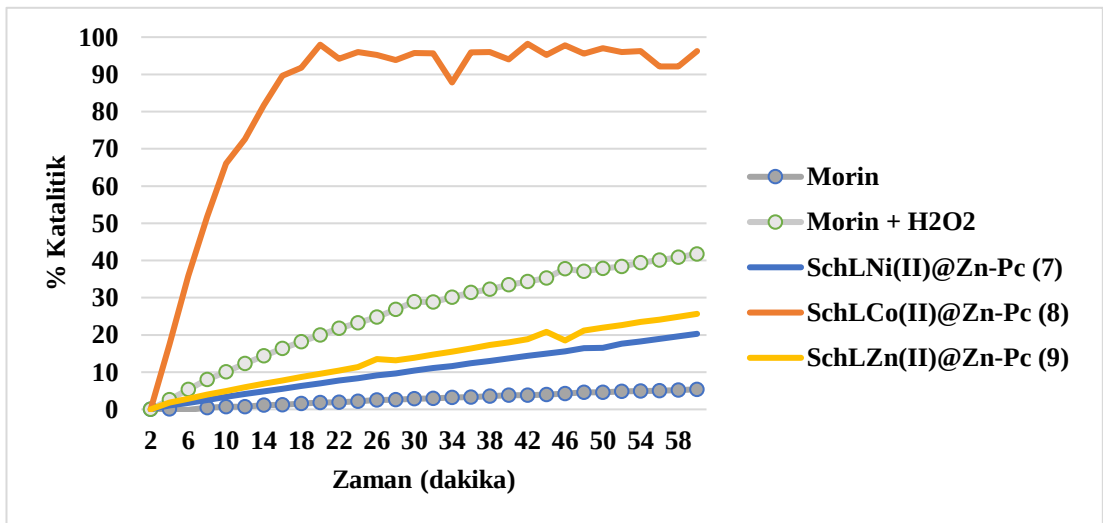


(b)



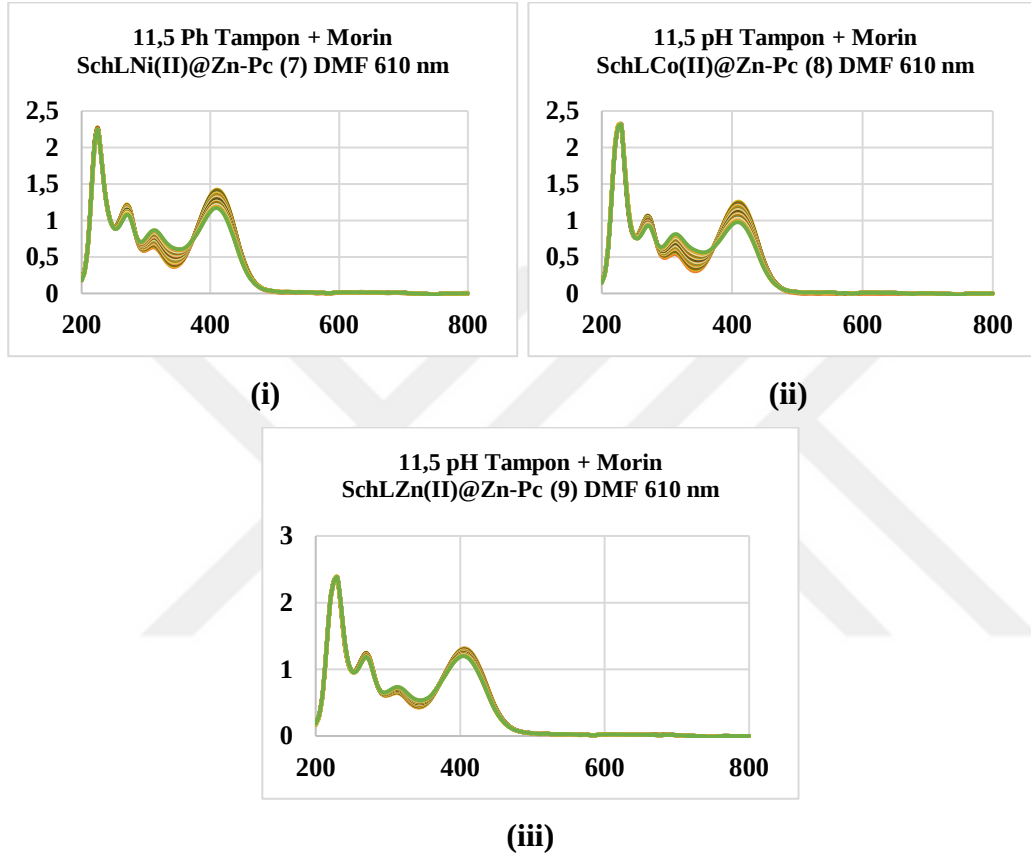
(c)

Şekil 5.44. (Devamı) (a) SchLNi(II)@Zn-Pc, (b) SchLCo(II)@Zn-Pc ve(c) SchLZn(II)@Zn-Pc komplekslerinin DMF çözeltilerinin katalitik grafikleri.

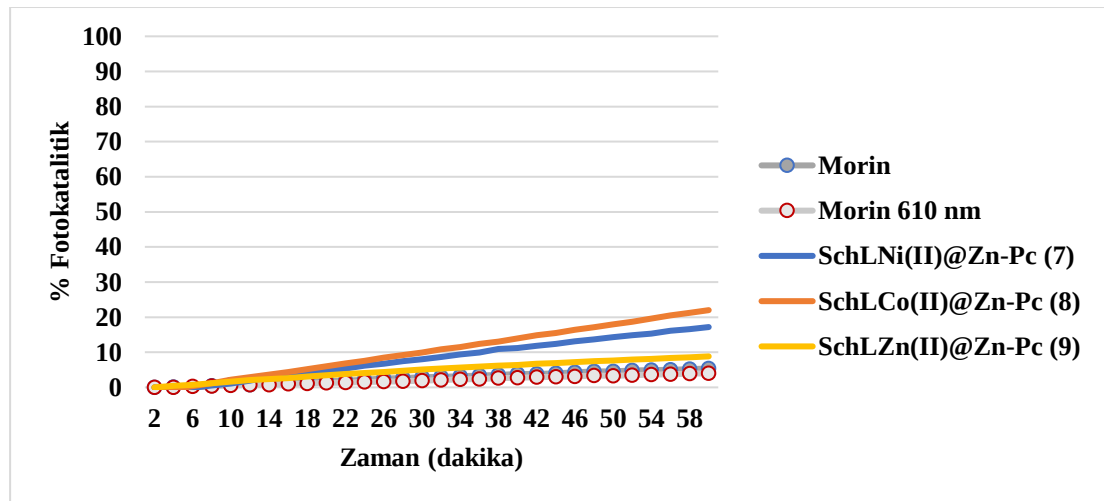


Şekil 5.45. 7, 8 ve 9 komplekslerinin DMF çözeltilerinin % katalitik performans grafiği.

SchLZn(II)@Zn-Pc (9) kompleksinin DMF çözeltisinin fotokatalitik özelliği çok azdır (Şekil 5.46-iii). SchLNi(II)@Zn-Pc (7) DMF çözeltisinin fotokatalitik özellikleri çok fazla olmasa da bir etkinlik görülmektedir (Şekil 5.46-i). SchLCo(II)@Zn-Pc (8) ufak bir artış olmasına rağmen 7 ile aynı etki vardır (Şekil 5.46-ii). Komplekslerin fotokatalitik performansları morin absorpsiyonundaki azalmaya bağlı olarak %fotokatalitik etkinlik olarak Şekil 5.47’de toplu olarak verildi.

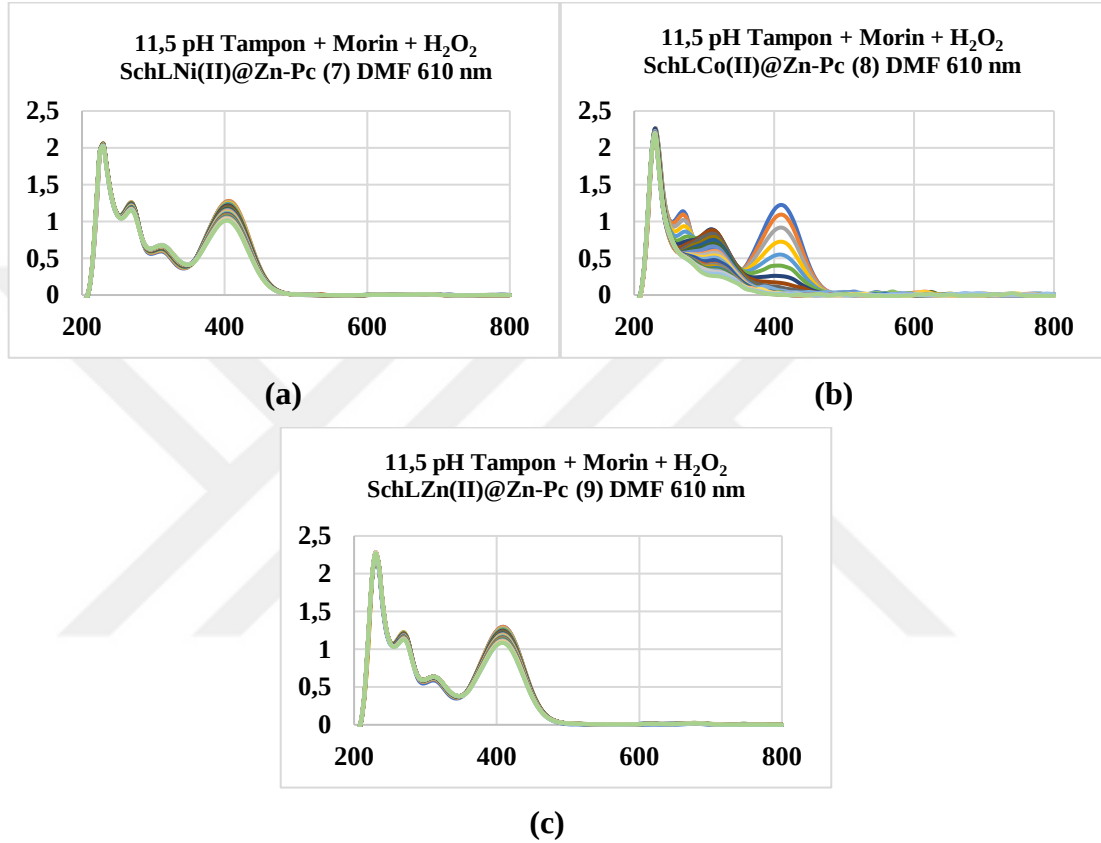


Şekil 5.46. (i) SchLNi(II)@Zn-Pc, (ii) SchLCo(II)@Zn-Pc ve (iii) SchLZn(II)@Zn-Pc komplekslerinin DMF çözeltilerinin fotokatalitik grafikleri.

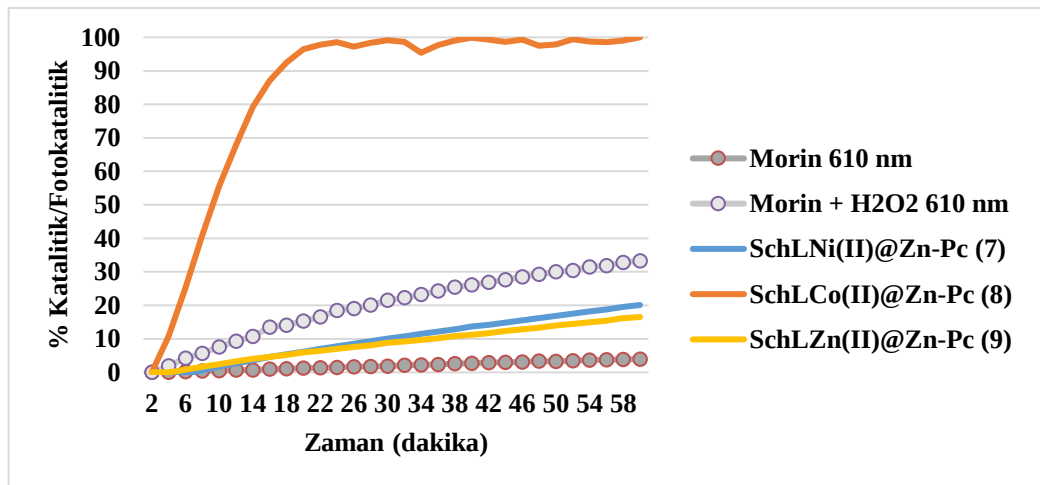


Şekil 5.47. 7, 8 ve 9 komplekslerinin DMF çözeltilerinin % fotokatalitik grafiği.

SchLNi(II)@Zn-Pc (7) ve SchLZn(II)@Zn-Pc (9) DMF çözeltisi çok az katalitik/fotokatalitik ağartma özellikleri göstermektedir (Şekil 5.48-a,c). SchLCo(II)@Zn-Pc (8) bileşiği daha yüksek katalitik/fotokatalitik ağartma özellikleri göstermektedir (Şekil 5.48-b). Bu ölçümlerin sonucunda kobalt (II) içeren komplekslerin morinin bozunmasında katalitik etkinlikte olduğu gibi katalitik/fotokatalitik olarak da daha etkin olduklarını anlıyoruz (Şekil 5.49).

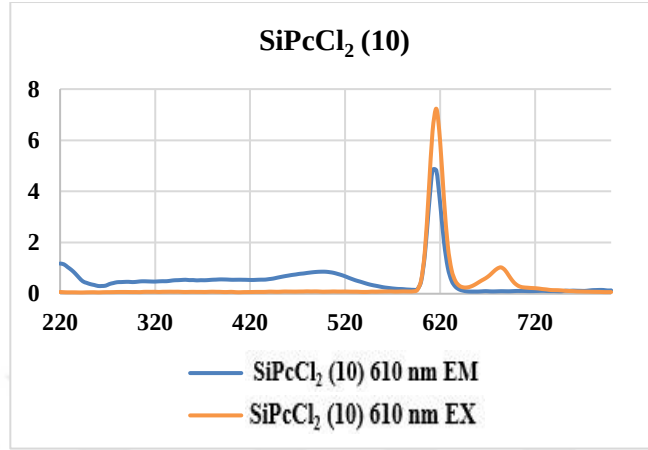


Şekil 5.48. (a) SchLNi(II)@Zn-Pc, (b) SchLCo(II)@Zn-Pc ve (c) SchLZn(II)@Zn-Pc komplekslerinin DMF çözeltilerinin katalitik/fotokatalitik grafikleri.



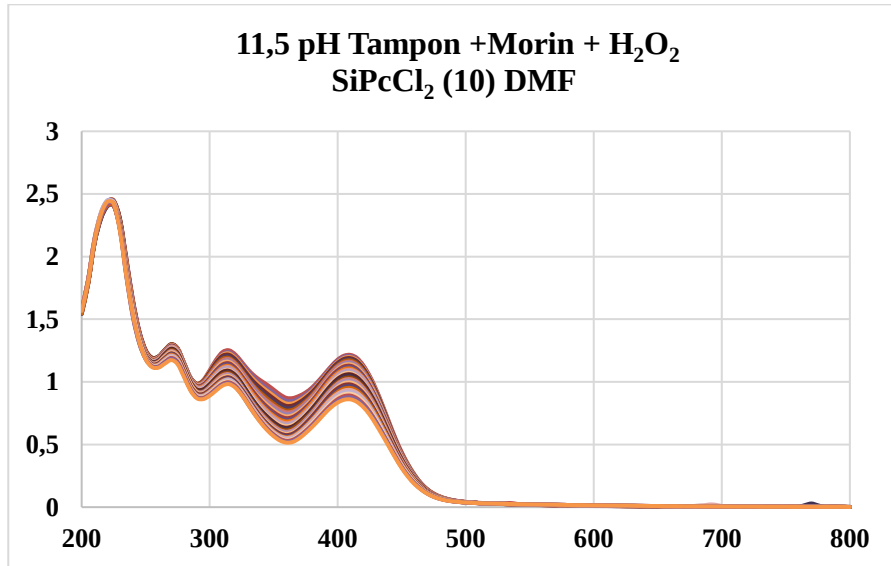
Şekil 5.49. 7, 8 ve 9 komplekslerinin DMF çözeltilerinin % katalitik/fotokatalitik grafiği.

10 bileşiği DMF ve metanolde yüksek floresans özellik gösterirken THF ve DMSO içinde alınan ölçümlerde çözünürlük azaldığı için daha az floresans özellik gösterdi (Ek A.5). CHCl_3 ile alınan ölçümde ise düşük çözünürlükten dolayı floresans özellik gözlenmedi. 610 nm dalga boyunda alınan floresans ölçümleri Şekil 5.50’de gösterildi.

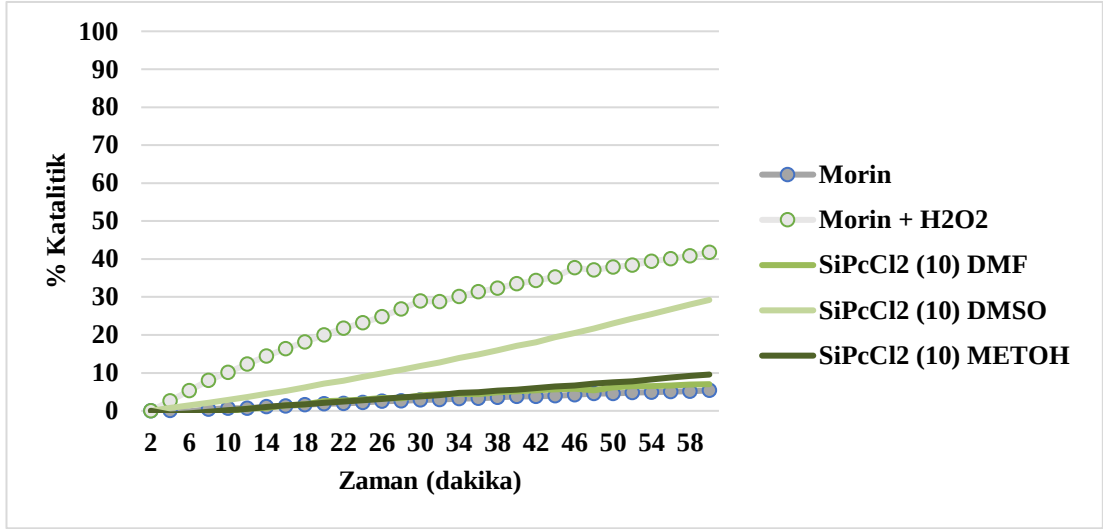


Şekil 5.50. SiPcCl_2 (10) kompleksinin DMF çözeltisinin 610 nm’de floresans grafiği.

10 bileşiğinin çözünürlük gösterdiği DMF, DMSO ve metanolde katalitik ölçümleri alındı. En yüksek etki DMSO çözeltisinde görülmesine rağmen bu sonuç katalizörsüz yapılan ölçümün hızının altında kaldı (Şekil 5.51). DMF, MeOH içinde elde edilen sonuçlar ortamda H_2O_2 olmadığında alınan ölçümden çok az hızlıdır (Ek A.8-9). Farklı çözeltilerdeki katalitik performansı morin absorpsiyonundaki azalmaya bağlı olarak %katalitik etkinlik olarak Şekil 5.52’de verildi.

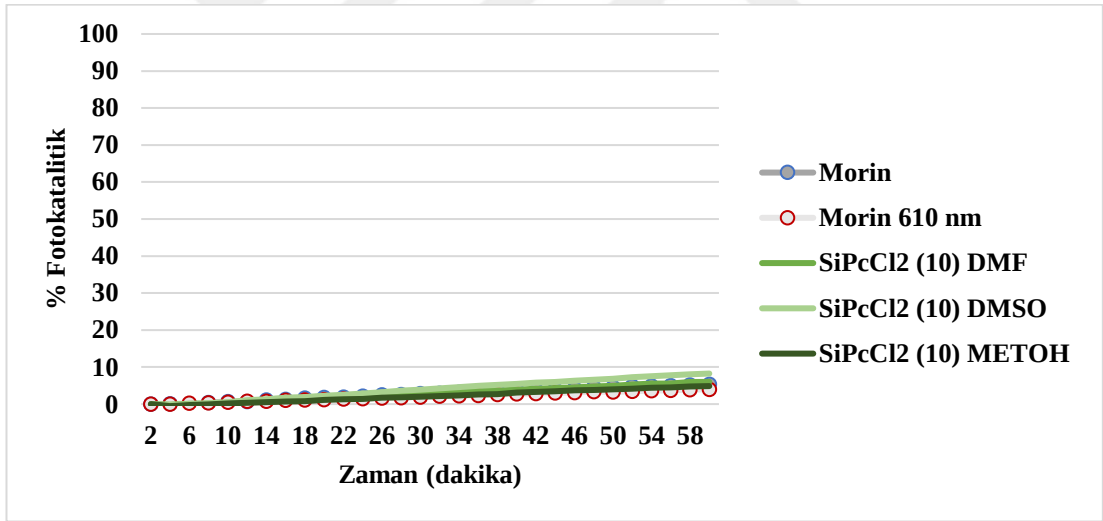


Şekil 5.51. Dikloro silikon ftalosiyanın $[\text{SiPcCl}_2]$ (10) kompleksinin DMSO çözeltisinde katalitik grafiği.



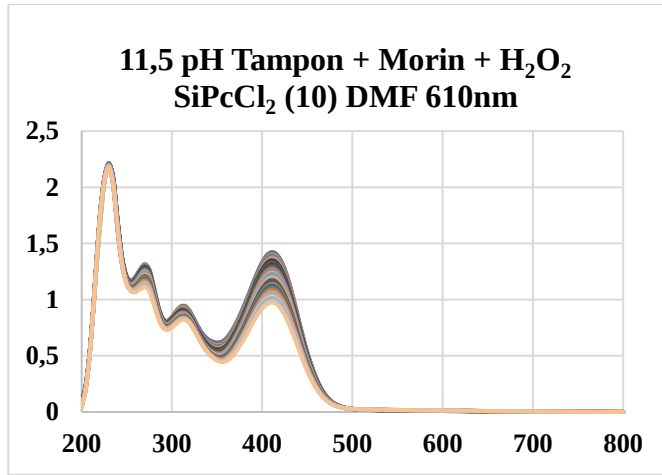
Şekil 5.52. 10 kompleksinin farklı çözeltilerde % katalitik grafiği.

10 bileşiğinin fotokatalitik ölçümleri alındı (Ek A.10). DMF, MeOH ve DMSO içinde elde edilen sonuçlar fotokatalitik etkinin zayıf olduğunu ve morin boyasının bozunma hızının sabit kaldığını göstermiştir (Şekil 5.53).

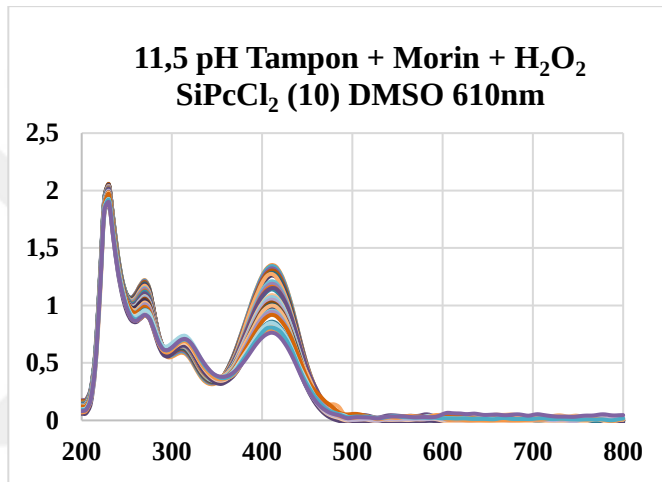


Şekil 5.53. 10 kompleksinin farklı çözeltilerde % fotokatalitik grafiği.

10 bileşiğinin diğer ölçümlerde olduğu gibi DMF, DMSO ve metanolde katalitik/fotokatalitik ölçümleri alındı. Bu sonuçlardan beklenildiği gibi DMSO'da alınan ölçümde H₂O₂ ile birlikte 610 nm'de kırmızı ışıkla uyarılmasıyla 10 bileşiğinin etkisinde iyileşmeler görülmektedir (Şekil 5.54-ii). Metanolde alınan ölçümde hiçbir değişim gözlenmemiştir (Ek A.11). Ancak DMF ile alınan ölçümde gözle görülür bir şekilde artış vardır (Şekil 5.54-i). Farklı çözeltilerdeki katalitik/fotokatalitik performansı morin absorpsiyonundaki azalmaya bağlı olarak % katalitik/fotokatalitik etkinlik olarak Şekil 5.55'de verildi.

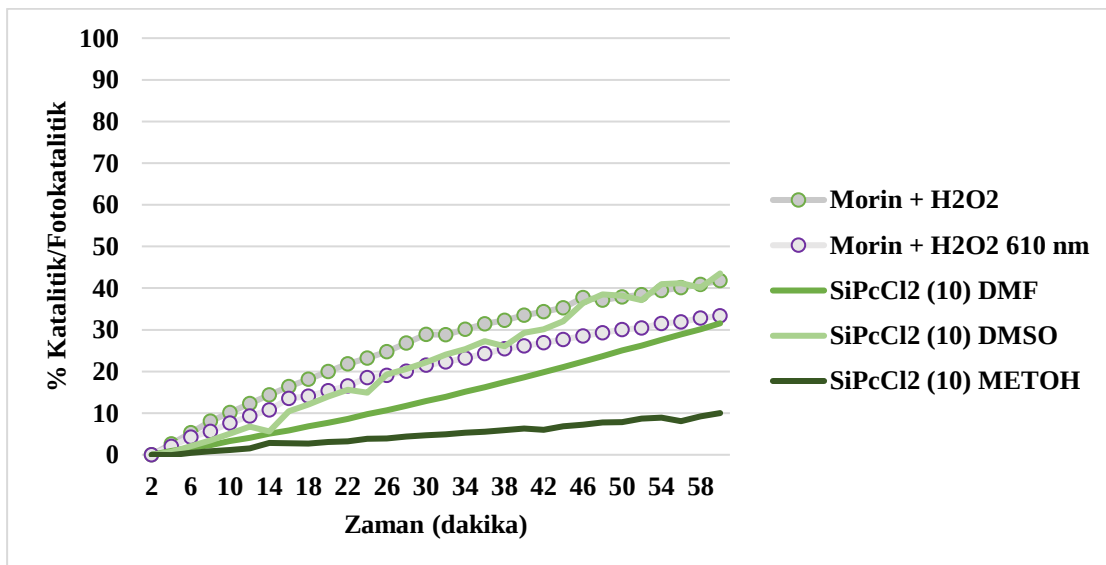


(i)



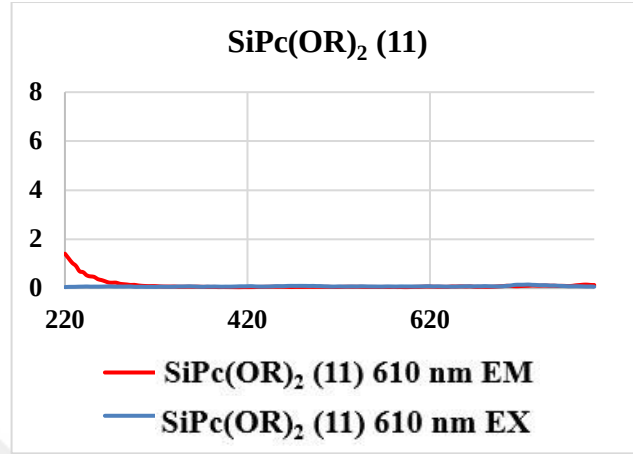
(ii)

Şekil 5.54. Dikloro silikon ftalosiyeninin [SiPcCl₂] (10) (i) DMF ve (ii) DMSO çözeltilerinin 610nm’de katalitik/fotokatalitik grafikleri.



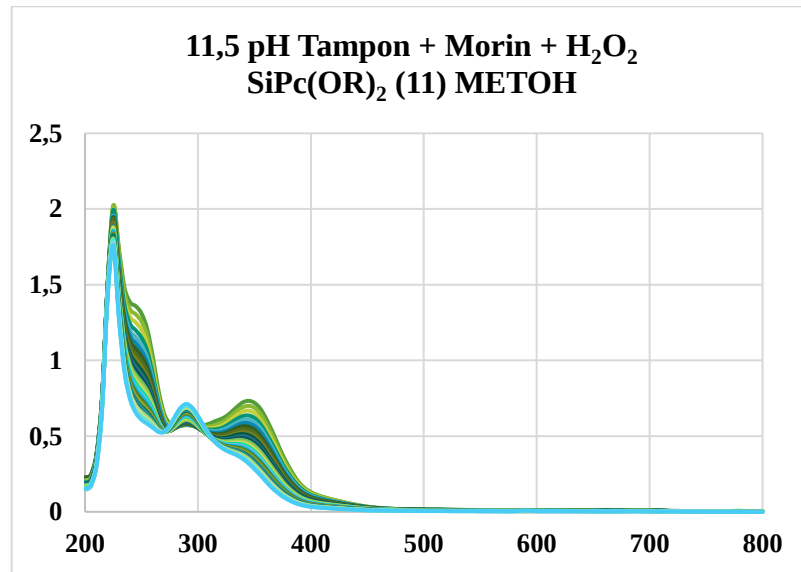
Şekil 5.55. 10 kompleksinin farklı çözeltilerde % katalitik/fotokatalitik grafiği.

11 bileşiği metanolde en yüksek floresans özelliği gösterdi. Alınan diğer ölçümlerde DMF içinde görülen özellik daha fazla olmasına rağmen THF ve DMSO'daki floresans özellikleri hemen hemen aynıdır (Ek A.6). 610 nm dalga boyunda alınan floresans ölçümleri Şekil 5.56'de gösterildi.

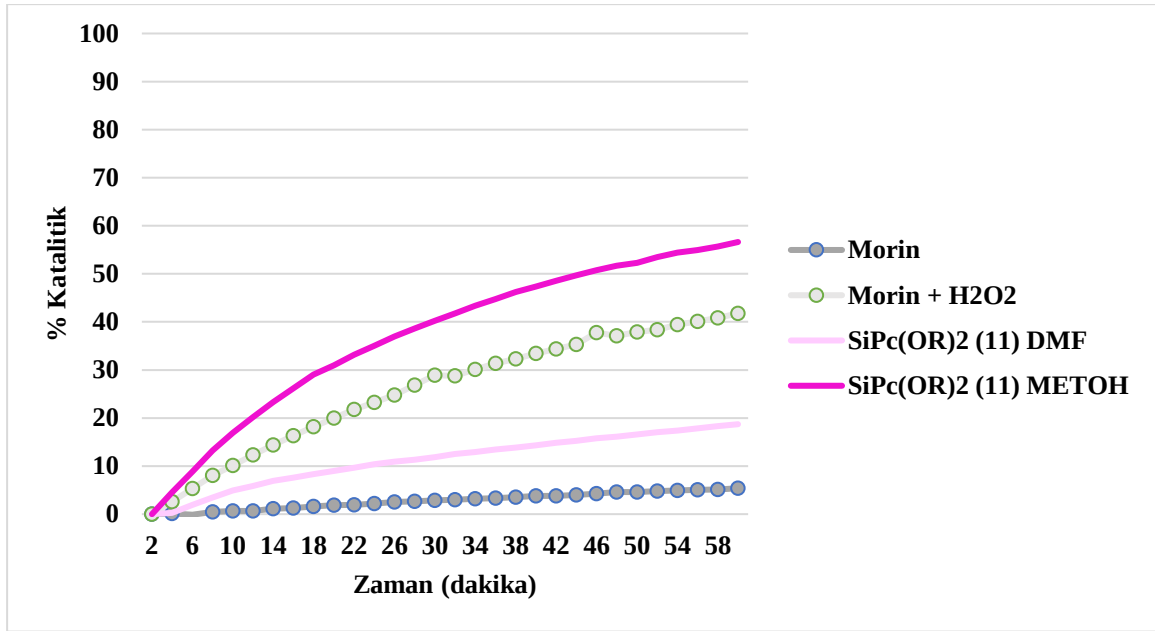


Şekil 5.56. **11** kompleksinin DMF çözeltisinin 610 nm'de floresans grafiği.

SiPc(OR)₂ (**11**) kompleksinin çözünürlük gösterdiği DMF ve metanolde katalitik ölçümleri alındı (Ek A.12). **11** kompleksi metanolde en yüksek floresans özelliğini gösterdiği gibi katalitik ölçümünde de yüksek bir etki gösterdi (Şekil 5.57). Bunun sebebi çözünürlüğün artmasıyla bozunma hızının arttığı şeklinde yorumlandı. Farklı çözeltilerdeki katalitik performansı morin absorpsiyonundaki azalmaya bağlı olarak %katalitik etkinlik olarak Şekil 5.58'de verildi.

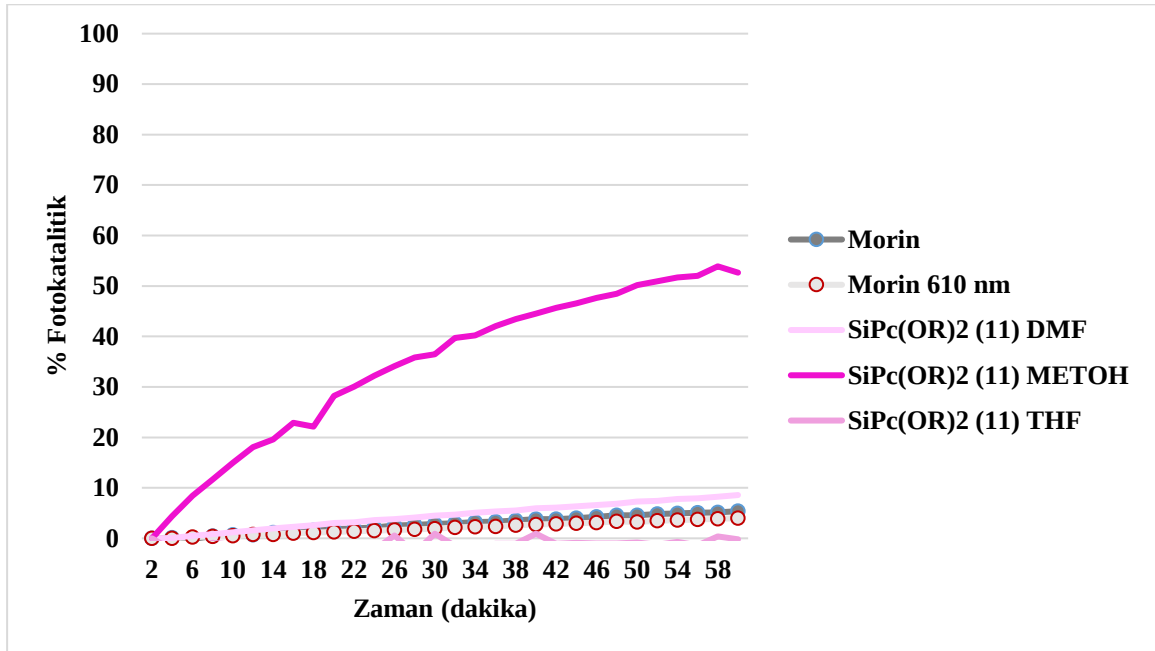


Şekil 5.57. SiPc(OR)₂ (**11**) kompleksinin METOH çözeltisinde katalitik grafiği.

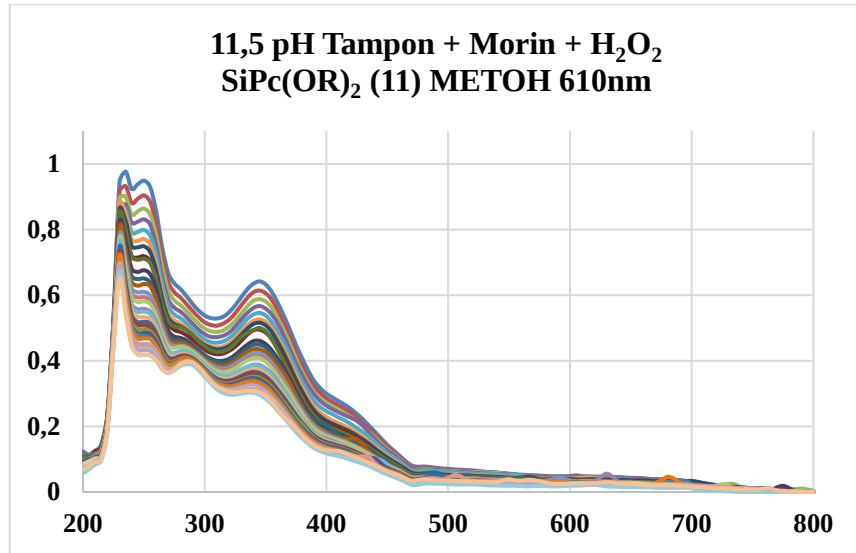


Şekil 5.58. 11 kompleksinin farklı çözeltilerde % katalitik grafiği.

SiPc(OR)₂ (11) bileşiğinin DMF, THF ve metanolde fotokatalitik ölçümleri alındı (Ek A.13). Farklı çözeltilerdeki fotokatalitik performansı morin absorpsiyonundaki azalmaya bağlı olarak %fotokatalitik etkinlik olarak Şekil 5.59’de verildi. 11 bileşiği metanolde en yüksek floresans özelliğini gösterdiği gibi 610 nm’de kırmızı ışıkla uyarılmasıyla fotokatalitik ölçümünde çok daha yüksek bir etki gösterdi (Şekil 5.60).

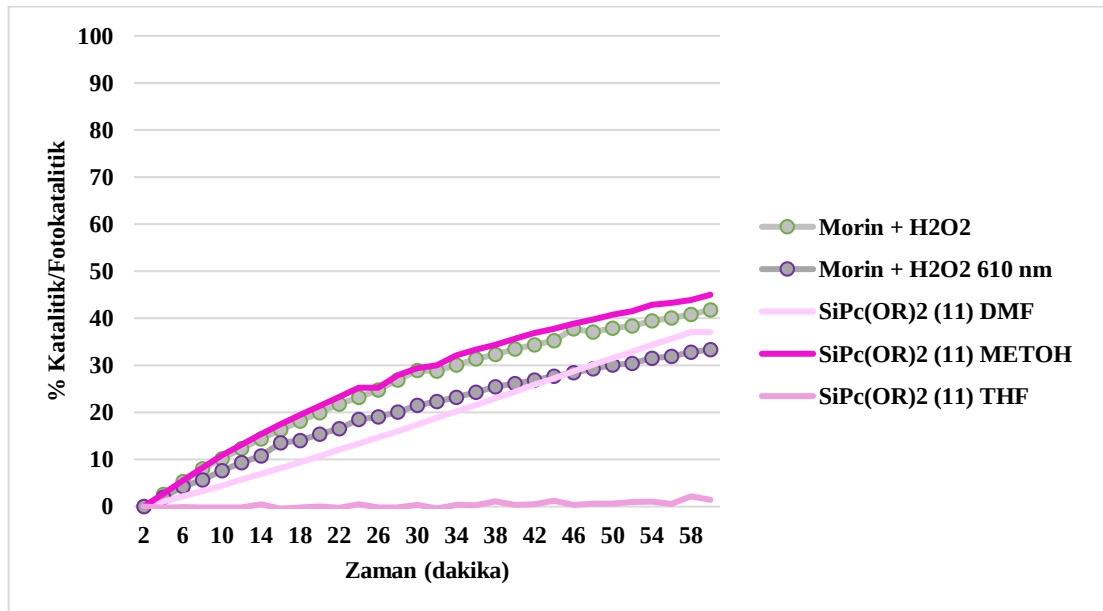


Şekil 5.59. 11 kompleksinin farklı çözeltilerde % fotokatalitik grafiği.

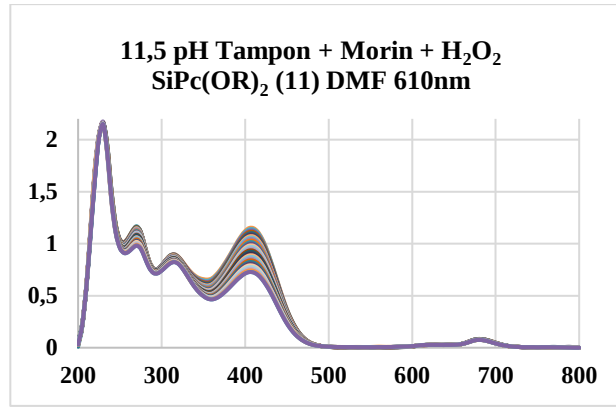


Şekil 5.60. SiPc(OR)₂ (11) kompleksinin METOH çözeltisinin 610nm’de fotokatalitik grafiği.

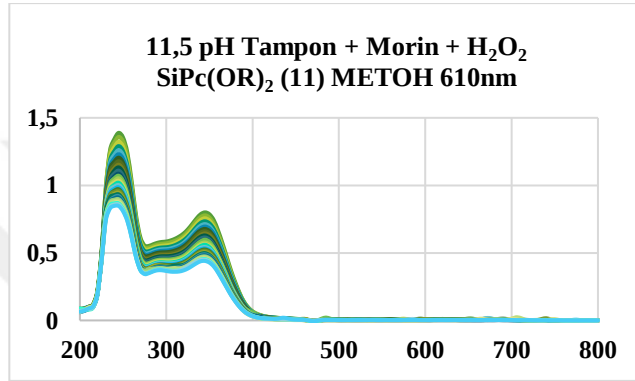
11 bileşiğinin DMF, THF ve metanolde katalitik/fotokatalitik ağartma ölçümleri alındı (Ek A.14). Farklı çözeltilerdeki katalitik/fotokatalitik performansı morin absorpsiyonundaki azalmaya bağlı olarak % katalitik/fotokatalitik etkinlik olarak Şekil 5.61’de verildi. Daha önce alınan sonuçlardan beklenildiği gibi metanolde alınan ölçüm sonuçları yine yüksektir (Şekil 5.62-b). Ayrıca H₂O₂ ile birlikte 610 nm’de kırmızı ışıkla uyarılmasıyla **11** bileşiğinin DMF çözeltisindeki etkisinde iyileşmeler görülmektedir (Şekil 5.62-a).



Şekil 5.61. 11 kompleksinin farklı çözeltilerde % katalitik/fotokatalitik grafiği.



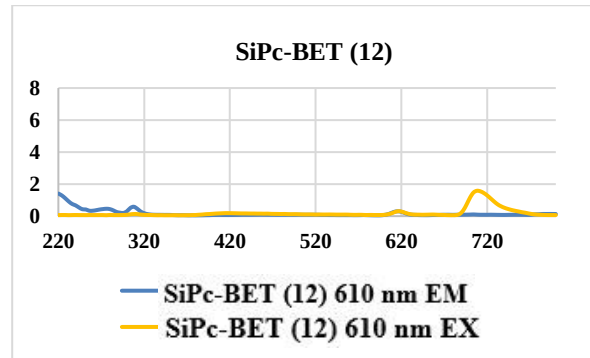
(a)



(b)

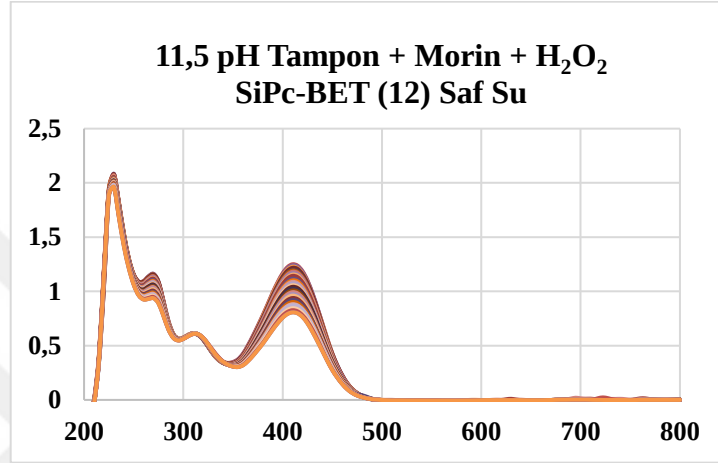
Şekil 5.62. SiPc(OR)₂ (11) kompleksinin (a) DMF ve (b) METOH çözeltilerinin 610nm’de katalitik/fotokatalitik grafikleri.

Betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (12) DMF’de yüksek bir floresans özellik göstermesine rağmen çözünürlük farkından dolayı METOH, DMSO ve THF’de daha az floresans özellik gösterdi (Ek A.7). 12 bileşiği suda homojen olarak çözünebilmesi büyük önem taşımaktadır. Ve de suda alınan ölçümler DMF içinde alınanlardan çok daha fazla floresans özelliği göstermiştir. Buda sudaki çözünürlüğünün oldukça fazla olduğunu göstermektedir. 610 nm dalga boyunda alınan floresans ölçümleri Şekil 5.63’de gösterildi.

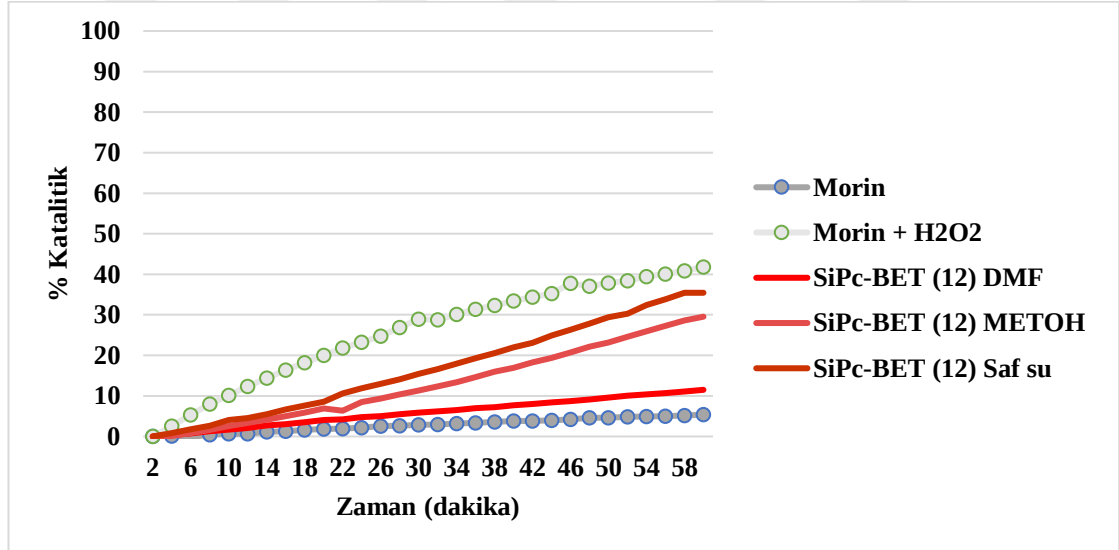


Şekil 5.63. 12 kompleksinin DMF çözeltisinde 610 nm’de floresans grafiği.

Betain türevi silisyum ftalosiyenin [SiPc-BET] (12) bileşiğinin DMF ve metanolde katalitik ölçümleri alındı (Ek A.15). Bunun yanı sıra sudaki çözünürlüğü nedeniyle suda da katalitik ölçümleri alındı. Bu ölçüm sonuçlarında 12 bileşiği sırasıyla saf su, metanol ve DMF çözeltilerinde daha fazla etki göstermesine rağmen tüm bu ölçümler istenilen verimin altındadır (Şekil 5.64). Farklı çözeltilerdeki katalitik performansı morin absorpsiyonundaki azalmaya bağlı olarak % katalitik etkinlik olarak Şekil 5.65’de verildi.

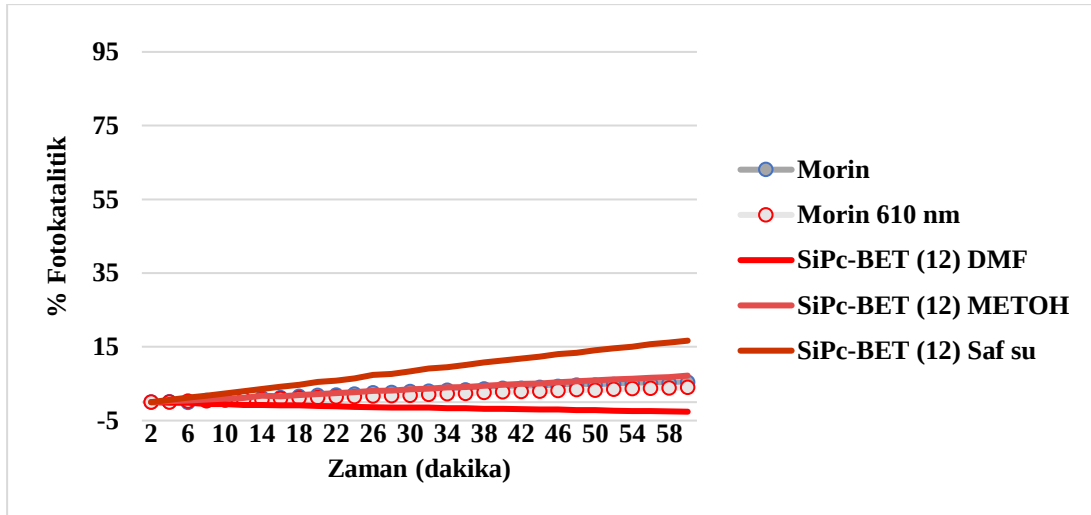


Şekil 5.64. SiPc-BET (12) kompleksinin saf su çözeltisinde katalitik grafiği.

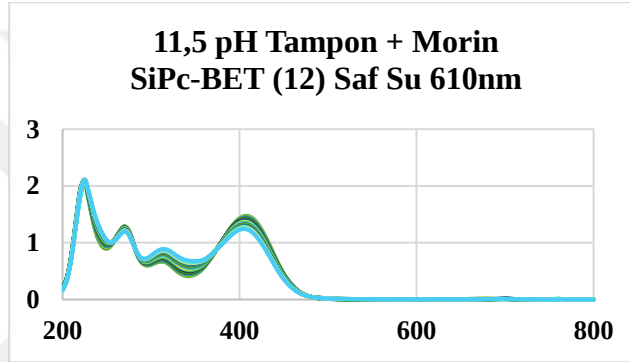


Şekil 5.65. 12 kompleksinin farklı çözeltilerde % katalitik grafiği.

Betain türevi silisyum ftalosiyenin (12) kompleksinin DMF, METOH ve saf suda fotokatalitik ölçümleri alındı (Ek A.16). Farklı çözeltilerdeki fotokatalitik performansı morin absorpsiyonundaki azalmaya bağlı olarak % fotokatalitik etkinlik olarak Şekil 5.66’de verildi. 12 bileşiği 610 nm’de uyarılmasıyla fotokatalitik ölçümlerinde bozunma hızında azalmalar görüldü (Şekil 5.67).

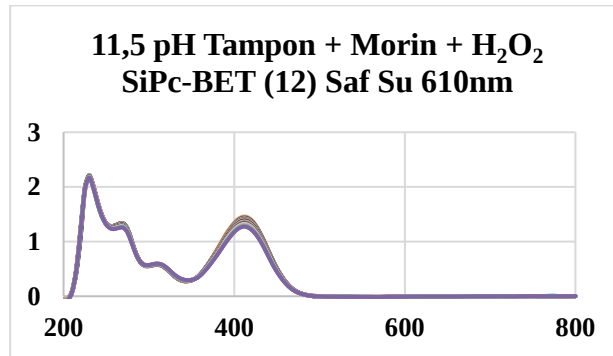


Şekil 5.66. 12 kompleksinin farklı çözeltilerde % fotokatalitik grafiği.

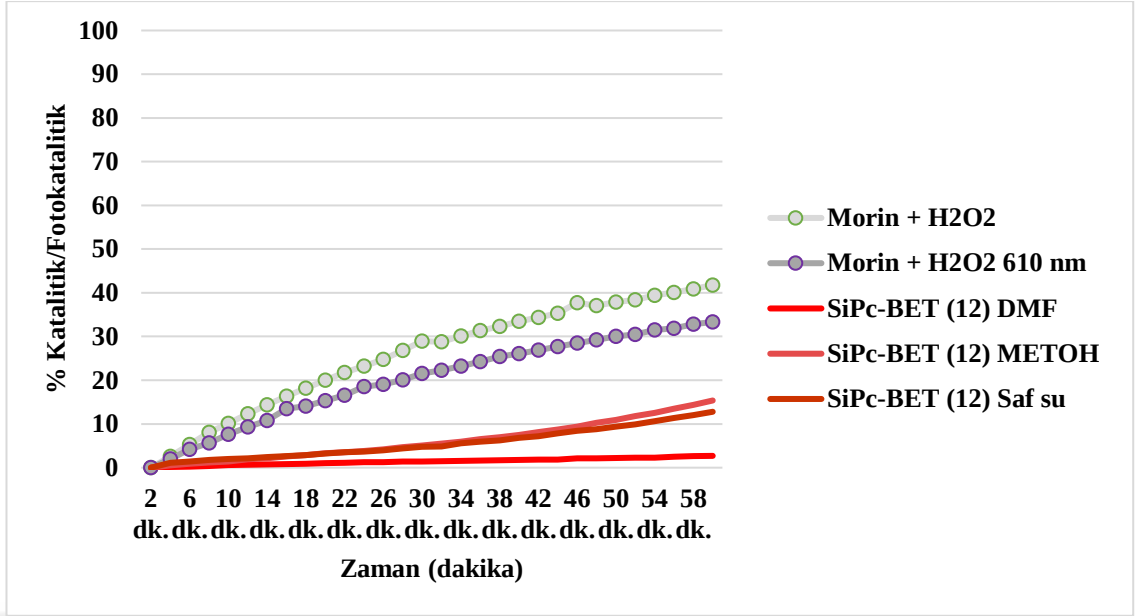


Şekil 5.67. SiPc-BET (12) kompleksinin saf su çözeltisinin 610nm'de fotokatalitik grafiği.

Betain türevi silisyum ftalosiyanın [SiPc-BET] (12) bileşiğinin DMF, METOH ve saf suda katalitik/fotokatalitik ölçümleri alındı (Ek A.17). 12 bileşiği 610 nm'de uyarılmasıyla katalitik/fotokatalitik ölçümlerinde bozunma hızı azalarak sabit kaldı (Şekil 5.68). Farklı çözeltilerdeki katalitik/fotokatalitik performansı morin absorpsiyonundaki azalmaya bağlı olarak % katalitik/fotokatalitik etkinlik olarak Şekil 5.69'de verildi.



Şekil 5.68. SiPc-BET (12) kompleksinin saf su çözeltisinin 610nm'de katalitik/fotokatalitik grafiği.



Şekil 5.69. 12 kompleksinin farklı çözeltilerde % katalitik/fotokatalitik grafiği.



6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Sunulan tez çalışmasında yeni metal ftalosiyenin türevi kompleksler sentezlendi, moleküler yapıları karakterize edilmiş sentezlenen bileşiklerin, katalitik, fotokatalitik ve katalitik/fotokatalitik ağartma özellikleri incelendi. Katalitik ölçümleri katalizör varlığında tampon, H_2O_2 ortamında gerçekleştirildi. Fotokatalitik ölçümleri katalizör varlığında tampon ortamında 610 nm kırmızı ışıkla uyarılarak yapıldı. Bu iki sistem birleştirilerek katalitik/fotokatalitik ağartma ölçümleri katalizör varlığında tampon, H_2O_2 ortamında 610 nm kırmızı ışıkla uyarılarak gerçekleştirildi. Böylece morin boyasının ışık ile bozunması Şema 4.1’de gösterildiği gibi floresans cihazında ışıma yapılıp, Uv-Vis spektrometresinde bozunma kinetiği ölçüldü.

Sentezlenen bileşiklerin floresans özelliklerinin görülmesi için farklı çözücülerde 3D olarak ölçümleri alınarak emisyon ve uyarılma bandları karşılaştırılarak en yüksek ışıma yaptıkları 610 nm’deki ışımaları incelendi. Floresans ölçümleri en yüksek emisyonların olduğu yerde fotokatalitik aktivasyonların yapılması hedeflendiği için çekilmiştir. Floresans ölçümlerinin alınmasının ardından farklı çözeltilerde katalitik, fotokatalitik ve katalitik/fotokatalitik ağartma ölçümleri alındı.

SchLNi(II)@Pc-Zn (7), SchLCo(II)@Pc-Zn (8), ve SchLZn(II)@Pc-Zn (9) için alınan ölçümlere bakıldığında kobalt (II) içeren katalizörlerin etkinliklerinin çok daha fazla olduğu görüldü. Bu tür katalizörler de bağlanan ligand grubundan ziyade sahip olduğu metalin çok daha önemli olduğu sonucuna varıldı. Kobalt içeren kompleks özellikle böyle katalitik etkilerde iyi sonuç verdi. SchLCo(II)@Pc-Zn (8) kompleksindeki kobalt metali katalitik etki göstermesi için yeterliyken fotokatalitik etki göstermesi için yetersiz kalmaktadır. Bununla birlikte kompleksin paramanyetik olmasından dolayı singlet oksijen veriminin düşük olması beklenilirken fotokatalitik özellik de gösterdiler. Katalitik/fotokatalitik ölçümü sonuçları da bu değerleri desteklemektedir. Yani katalizörlerde eğer metal olarak kobalt seçilirse hem katalitik hem de fotokatalitikte güzel sonuçlar alınabilir.

SiPcCl₂ (10) ve betain türevi silisyum ftalosiyenin [SiPc-BET] (12) kompleksleri tarafından H_2O_2 ’nin katalizlenmesiyle morinin bozunması engellendi. Bu sebeple

görülen katalitik etkinlik azaldı. Ayrıca bu komplekslerin (10, 12) singlet oksijen verimi fotokatalitik katalizör olarak kullanılmaları için yeterli değildir. Silisyum ftalosiyanimler her ne kadar kanser tedavisinde fotosensitizer (ışığa duyarlılaştırıcı) olarak kullanılıyor olsa da ağartma katalizörü olarak kullanılmaya uygun görülmemektedir. Katalitik/fotokatalitik ağartma ölçümü sonuçları bu sonuçları destekledi. 11 kompleksinin METOH çözeltisindeki kinetik ölçümlerine bakıldığında hidrofilik yapı çoğaldığı ve çözünürlük arttığı için katalitik etkinlik de arttı. Katalitik/fotokatalitik ölçümü sonuçları katalitik değerlerini desteklemektedir. SiPc(OR)₂ (11) kompleksi metanolde çözünürlüğün artmasıyla agregasyon azalmış ve kısmen yüksek fotokatalitik etki göstermiştir. Her ne kadar istenilen seviyede olmasa da bununla Silisyum ftalosiyanimlerde aksiyel grupların değişmesiyle fotokatalitik ve katalitik etkinliğin arttığı sonucuna varıldı.

Komplekslerin UV-Vis. spektrumları incelendiğinde, ftalosiyanim pikinin 600-700 nm aralığında bulunmadığı, bu durumun ölçümlerimizin heterojen çözelti ile alındığı için olduğu düşünüldü ve bu durumun gözlemlenen düşük oksidatif katalitik aktivitenin nedeni olabileceği belirtildi. Ancak yine de Silisyum ftalosiyanimlerin etkileri beklenilenden düşük gelmiştir bu yüzden bu komplekslerin istenilen katalitik verim alınamadı.

Bundan sonraki aşamada özellikle sudaki çözünürlüğü yüksek olan aksiyel substitue ftaalsoiyanimlerin fotodinamik terapide kullanımları için antikanser özelliklerinin araştırılması konusunda bir çalışma planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Mitra, K., et al. Silicon phthalocyanines: synthesis and resurgent applications—a review. *Organic & Biomolecular Chemistry review*, 2021, 19, 1168-1190.
- [2] Saral Özdemir, P., & Özgüney, A. T., Chemical structures of phthalocyanine based dyestuffs and their useage in production of functional textiles, 2017.
- [3] Yılmaz, R., Yazıcı, Z. M., Sayın, İ., Bakan, A. A., & Kayhan, F. T., Cervical cystic vagal schwannoma mimicking a type 3 second branchial cleft cyst: a case report. *The Turkish Journal of Ear Nose and Throat*, 23(3), 192-195, 2013.
- [4] Ergün, A. B. Ftalosiyaninlerin fotokatalitik uygulamaları (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [5] Karaca, E. Ö. (2018). Yeni Schiff bazı bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. *Politeknik Dergisi*, 21(1), 245-249.
- [6] Schiff, H. 1864. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*.
- [7] Dapson, R. W. (2016). Schiff and pseudo-Schiff reagents: the reactions and reagents of Hugo Schiff, including a classification of various kinds of histochemical reagents used to detect aldehydes. *Biotechnic & Histochemistry*, 91(8), 522-531.
- [8] Anselmino, O. (1908). Reduktionsprodukte Schiff'scher Basen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 41(1), 621-623.
- [9] Moore, F. J., & Gale, R. D. (1908). THE COLORED SALTS OF SCHIFF'S BASES. A Contribution to Our Knowledge of Color as Related to Chemical Constitution. *Journal of The American Chemical Society*, 30(3), 394-404.
- [10] BİLGİN AKGÜL, N. B. (2006). *Bazı geçiş metallerinin n-2, 5-di-tert-butil salisilaldiminlerle komplekslerinin sentezi, spektroskopik ve redoks özelliklerinin incelenmesi/Synthesis and investigation of spectroscopic, redox properties of some transitionmetal complexes with the n-2, 5-di-tert-butylsalcylaldimines* (Doctoral dissertation).
- [11] BOGERT, M.T., and BEAL, G.D., 1910. Researches on Quaniolines. The Synthesis of Some Stilbazoles, Hydrzones and Schiff Bases in the 4-Quinazolone Group, *J. Am. Chem. Soc.*, 32: 1654-1664.
- [12] SHEPARD, N.A., 1916. Researches on Amines. The Formation of Schiff Bases From β -Phenylethylamine and their Reduction to Alkyl Derivatives of this Amine, 38: 381-387.
- [13] Taşkın, O. K., Öztürk, Ö. F., & Canpolat, E. (2012). Yeni bir Schiff bazı ve geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1(1), 34-39.

- [14] Uğur, T. (2018). *Yeni tip Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Ağartma Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi* (Master's thesis, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- [15] Kalem, E., & Açar, E. (2021). Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi. *21. Yüzyılda Fen ve Teknik*, 8(16), 57-76.
- [16] Canpolat, E. 2003. İmin ve Oksim İçeren Ligantların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligantların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, 1-23.
- [17] Dede, B., Çok dişli dioksimler ve bunların bazı komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Doktora Tezi, 2007.
- [18] Kabas, G., 1967, A Novel Condensation Reaction Of Alpha-Hydroxy Ketones with Ammonia, *J. Org. Cham.*, 28(4), 1032.
- [19] Duman, H., 2007. 1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] MOR, İ., KİMYA, E. B. D., KİMYA, A., & TUNA, M. YENİ SCHIFF BAZ $Mn(III)$, $Co(III)$ KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE OKSİDATİF KATALİZÖR ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI.
- [21] Pfeiffer P., Breith E., Lubbe E., Tsumaki T. “Tricyclische Orthokondensierte Nebenvolenzringe”, *Annalen Der Chemie*, 503: 84-127, (1933).
- [22] Sacconi, L., Ciampolini, M., Maggio, F., & Cavasino, F. P. (1962). Studies in coordination chemistry. IX. 1 Investigation of the stereochemistry of some complex compounds of cobalt (II) with N-substituted salicylaldimines. *Journal of the American Chemical Society*, 84(17), 3246-3248.
- [23] Uçan, S. Y., İmino oksimli Schiff bazlarının sentezi ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2002.
- [24] Karakurt, Ö., İlaç Öncüsü bazı piridin Schiff bazlarının sentezi ve indirgenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 1-18, 2008.
- [25] Paşa, S., Tiyo Schiff bazları ve komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik etkilerinin incelenmesi ve diyot uygulamaları, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [26] Sarki, G. Kalkon substitue grup içeren metallsız ve metalli ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi.
- [27] Koyun, Ö. (2013). Asetilen grubu içeren yeni ftalosiyanın türevlerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi.
- [28] Yavuz, A. (2009). Synthesis and characterization of electrochemically polymerized metal-free, nickel and zinc containing phthalocyanine derivatives.
- [29] McKeown, N. B. (1998). Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function (No. 6). Cambridge university press.

- [30] Gregory, P. (1999). Steamrollers, sports cars and security: phthalocyanine progress through the ages. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(6-7), 468-476.
- [31] Zainal, M. S. Z. (2012). *The Waste Recycling of Copper Phthalocyanine (CuPC)* (Doctoral dissertation, UMP).
- [32] Thomas, W. G. (1999). *New syntheses of the pigments copper phthalocyanine and cerium sulphide* (Doctoral dissertation, University of St Andrews).
- [33] Linstead, R. P. (1953). Discoveries among conjugated macrocyclic compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2873-2884.
- [34] Dandridge, A. G., Drescher, H. A. E., Thomas, J., and Scottish Dyes, Ltd., Improvements in and relating to the manufacture and use of colouring matters, May 16, 1928.
- [35] Allen, R. L. M. (1971). Phthalocyanine pigments and dyes. In *Colour Chemistry* (pp. 231-240). Boston, MA: Springer US.
- [36] Linstead, R. P. (1934). 212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1016-1017.
- [37] Robertson, J. M. (1935). 136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 615-621.
- [38] Linstead, R. P., & Weiss, F. T. (1950). 581. Phthalocyanines and related compounds. Part XX. Further investigations on tetrabenzporphin and allied substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2975-2981.
- [39] Nyokong, T., & Gledhill, I. (2013, March). The use of phthalocyanines in cancer therapy. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1517, No. 1, pp. 49-52). American Institute of Physics.
- [40] Kobayashi, N., & Leznoff, C. C. (2004). Synthesis, structure, and properties of new phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8(08), 1015-1019.
- [41] De La Torre, G., Vázquez, P., Agullo-Lopez, F., & Torres, T. (2004). Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds. *Chemical Reviews*, 104(9), 3723-3750.
- [42] Gümrükçü, G. (2010). Yeni mono ve bis ftalosiyeninlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi.
- [43] Ertan, F. (2009). Simetrik ftalosiyenin sentezi ve porfirazin molekülünün *Drosophila melanogaster* üzerine toksik etkisi (Master's thesis, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [44] ARSLAN, S. (2016). Phthalocyanines: Structure, synthesis, purification and applications. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 6(2/2), 188-197.
- [45] Willstätter, R. (1906). Zur kenntniss der zusammensetzung des chlorophylls. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 350(1-2), 48-82.
- [46] Kandemir, G. (2023). Hidrazin türevi bileşikler yardımıyla halka kapatma reaksiyonu sonucu pirozol türevi yeni disazo boyarmaddelerin sentezi (Master's thesis).

- [47] Synak, A., Gil, M., Organero, J. A., Sanchez, F., Iglesias, M., & Douhal, A. (2009). Fast to ultrafast dynamics of palladium phthalocyanine covalently bonded to MCM-41 mesoporous material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(44), 19199-19207.
- [48] Boorman, E. J., & Linstead, R. P. (1935). 57. Investigations of the olefinic acids. Part XVI. Additive reactions and tautomeric changes of cyclic unsaturated acids, and analogous observations on α -methylpentenoic acids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 258-267.
- [49] Robertson, J. M. (1936). 255. An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1195-1209.
- [50] Linstead, R. P., & Robertson, J. M. (1936). 383. The stereochemistry of metallic phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1736-1738.
- [51] Müller, K., Richter, M., Friedrich, D., Paloumpa, I., Kramm, U. I., & Schmeißer, D. (2012). Spectroscopic characterization of Cobalt–Phthalocyanine electrocatalysts for fuel cell applications. *Solid State Ionics*, 216, 78-82.
- [52] Kobayashi, T., Fujiyoshi, Y., Iwatsu, F., & Uyeda, N. (1981). High-resolution TEM images of zinc phthalocyanine polymorphs in thin films. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 37(5), 692-697.
- [53] Lu, X., Hipps, K. W., Wang, X. D., & Mazur, U. (1996). Scanning tunneling microscopy of metal phthalocyanines: d7 and d9 cases. *Journal of the American Chemical Society*, 118(30), 7197-7202.
- [54] Özdemir, P. S., & Özgüney, A. T. (2017). Ftalosiyenin esaslı boyarmaddelerin kimyasal yapıları ve fonksiyonel tekstillerin üretilmesinde kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(7), 809-817.
- [55] Yılmaz, Z. Ö. (2019). 4-(tertbütil) fenoksi gruplu ftalosiyeninlerin sentezleri ve fotofiziksel/fotokimyasal özellikleri (Doctoral dissertation, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- [56] Buchholz, J. C., & Somorjai, G. A. (1977). The surface structures of phthalocyanine monolayers and vapor-grown films: A low-energy electron diffraction study. *The Journal of Chemical Physics*, 66(2), 573-580.
- [57] Guillaud, G., Simon, J., & Germain, J. P. (1998). Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors. *Coordination Chemistry Reviews*, 178, 1433-1484.
- [58] Lee, L. K., Sabelli, N. H., & LeBreton, P. R. (1982). Theoretical characterization of phthalocyanine, tetraazaporphyrin, tetrabenzoporphyrin, and porphyrin electronic spectra. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(20), 3926-3931.
- [59] Singh, P., & Ravindra, N. M. (2010). Optical properties of metal phthalocyanines. *Journal of materials science*, 45, 4013-4020.

- [60] Yang, Y. J., Li, S. X., Chen, D. L., & Long, Z. W. (2022). Geometric structure, electronic, and spectral properties of metal-free phthalocyanine under the external electric fields. *ACS omega*, 7(45), 41266-41274.
- [61] Kılavuz, E. (2012). 7-oksi-3-(4-nitrofenil)-2H-kromen-2-On Substitue Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu (Doctoral dissertation, Marmara Üniversitesi (Turkey)).
- [62] Hush, N.S. and Woolsey, I.S., 1971. The electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers, *Mol. Phys.*, 21, 465.
- [63] Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. and Richoux, M.C., 1982. Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen., *Coord. Chem. Rev.*, 44, 83-126.
- [64] Henderson, B.W. and Dougherty, T.J., 1984. Porphyrin Localisation and Treatment of Tumours, Eds: Darian, D.R. and Gomer, C.J., Liss A.L. (Inc.), New York.
- [65] Kasha, M., Rawls, H.R. and El-Bayoumi, M.A., 1965. The exciton model in molecular spectroscopy, *Pure Appl. Chem.*, 11, 371-392.
- [66] Long, Y., Tao, Y., Shang, T., Yang, H., Sun, Z., Chen, W., & Yang, Q. H. (2022). Roles of metal ions in MXene synthesis, processing and applications: a perspective. *Advanced Science*, 9(12), 2200296.
- [67] De La Torre, G., Vázquez, P., Agullo-Lopez, F., & Torres, T. (2004). Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds. *Chemical Reviews*, 104(9), 3723-3750.
- [68] Achar, B. N. (2006). UV–visible spectral study on the stability of lead phthalocyanine complexes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(11), 2282-2288.
- [69] Schaffer, A. M., Gouterman, M., & Davidson, E. R. (1973). Porphyrins XXVIII. Extended Hückel calculations on metal phthalocyanines and tetrazaporphins. *Theoretica chimica acta*, 30, 9-30.
- [70] Orti, E., & Brédas, J. L. (1988). Electronic structure of metal-free phthalocyanine: A valence effective Hamiltonian theoretical study. *The Journal of chemical physics*, 89(2), 1009-1016.
- [71] Rauf, M. A., Hisaindee, S., Graham, J. P., & Nawaz, M. (2012). Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Cu (II)-phthalocyanine and DFT calculations. *Journal of Molecular Liquids*, 168, 102-109.
- [72] Seoudi, R., El-Bahy, G. S., & El Sayed, Z. A. (2006). Ultraviolet and visible spectroscopic studies of phthalocyanine and its complexes thin films. *Optical Materials*, 29(2-3), 304-312.
- [73] Hamuryudan, E., Meray, S., & Bayir, Z. A. (2003). Synthesis of phthalocyanines with tridentate branched bulky and alkylthio groups. *Dyes and Pigments*, 59(3), 263-268.
- [74] Farag, A. A. M. (2007). Optical absorption studies of copper phthalocyanine thin films. *Optics & Laser Technology*, 39(4), 728-732.

- [75] Wong, E. W., Miura, A., Wright, M. D., He, Q., Walsby, C. J., Shimizu, S., ... & Leznoff, D. B. (2012). Gold (II) Phthalocyanine Revisited: Synthesis and Spectroscopic Properties of Gold (III) Phthalocyanine and an Unprecedented Ring-Contracted Phthalocyanine Analogue. *Chemistry–A European Journal*, 18(39), 12404-12410.
- [76] Zhang, X., Kobayashi, N., & Jiang, J. (2006). NMR spectra of free-base porphine, porphyrazine, phthalocyanine and naphthalocyanine as well as their metal complexes: Density functional calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(2), 526-531.
- [77] Ceyhan, T., Altındal, A., Özkaya, A. R., Çelikbıçak, Ö., Salih, B., Erbil, M. K., & Bekaroğlu, Ö. (2007). Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc (II) phthalocyanines of ball and clamshell types. *Polyhedron*, 26(15), 4239-4249.
- [78] Boz, A. Comparison of electrochemical polymerization and electrochemical characterizations of carbazole-substituted phthalocyanines (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [79] Mack, J., & Stillman, M. J. (1997). Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanine anions. *Inorganic chemistry*, 36(3), 413-425.
- [80] De La Torre, G., Vázquez, P., Agullo-Lopez, F., & Torres, T. (2004). Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds. *Chemical Reviews*, 104(9), 3723-3750.
- [81] Thomas, A. L. (1990). *Phthalocyanine research and applications*. CRC Press.
- [82] Arslanoğlu, Y. (2004). Yeni tip çözünür titanyum ftalosiyanınların sentezi. İstanbul: İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [83] Denekamp, I. M., Veenstra, F. L., Jungbacker, P., & Rothenberg, G. (2019). A simple synthesis of symmetric phthalocyanines and their respective perfluoro and transition-metal complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(5), e4872.
- [84] Snow, A. W., Griffith, J. R., & Marullo, N. P. (1984). Syntheses and characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds. *Macromolecules*, 17(8), 1614-1624.
- [85] Marcucio, S. M., Svirskaya, P. I., Greenberg, S., Lever, A. B. P. Leznoff, C. C. and Tomer, K. B., Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through TwoAtom and Fou-Atom Bridges, *Canadian J. of Chemistry*, 63: 3057-3069, 1985.
- [86] Moustafa, T. E. Y., "Synthesis and Characterization of Some New Phthalocyanines for Potential Industrial Applications", , Eberhard Karls Universitat Tübingen, Doktora Tezi, Germany, 1-10., 2004.
- [87] Nemykin, V. N., & Lukyanets, E. A. (2010). Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry*.
- [88] Hirth, A., Sobbi, A. K., & Wöhrle, D. (1997). Synthesis of a monofunctional phthalocyanine on silica. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1(3), 275-279.

- [89] Wagner, H. J., Loutfy, R. O., & Hsiao, C. K. (1982). Purification and characterization of phthalocyanines. *Journal of materials science*, 17, 2781-2791.
- [90] Atilla, D., Yeni Benzo Azaeterli Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2002.
- [91] Botnar', A. A., Domareva, N. P., Erzunov, D. A., Futerman, N. A., Tikhomirova, T. V., Maizlish, V. E., & Vashurin, A. S. (2021). Metal complexes of tetrakis (2-carboxyphenylsulfanyl) phthalocyanine. Synthesis, spectral and catalytic properties. *Russian Chemical Bulletin*, 70, 1297-1303.
- [92] Saka E. T., Periferel Çevresinde Tetra Substitue Ftalosiyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt Ftalosiyaninlerin Siklohegzan Oksidasyonu Üzerine Katalitik Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.
- [93] Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A. ve Seymour P., 1986., Recent studies in Phthalocyanine Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 58: 1467.
- [94] Gregory, P. (2012). Industrial applications of phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*.
- [95] Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., *Phthalocyanines, Properties and Applications*, VCH, Weinheim, ch. pp. 1-54 and 133-289, 1989.
- [96] Lomax, S. Q., & Learner, T. (2006). A review of the classes, structures, and methods of analysis of synthetic organic pigments. *Journal of the American Institute for conservation*, 45(2), 107-125.
- [97] Dahlen, M. A. (1939). The phthalocyanines a new class of synthetic pigments and dyes. *Industrial & Engineering Chemistry*, 31(7), 839-847.
- [98] Christie, R., & Abel, A. (2021). Phthalocyanine pigments: general principles. *Physical Sciences Reviews*, 6(11), 671-677.
- [99] Wöhrle, D., Suvorova, O., Gerdes, R., Bartels, O., Lapok, L., Baziakina, N., ... & Slodek, A. (2004). Efficient oxidations and photooxidations with molecular oxygen using metal phthalocyanines as catalysts and photocatalysts. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8(08), 1020-1041.
- [100] Timoumi, A., Turkestani, M. A., Alamri, S. N., Alamri, H., Ouerfelli, J., & Jamoussi, B. (2017). Synthesis and characterization of thin films of palladium (II) phthalocyanine and its derivatives using the thermal evaporation technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 7480-7488.
- [101] Sorokin, A. B. (2013). Phthalocyanine metal complexes in catalysis. *Chemical reviews*, 113(10), 8152-8191.
- [102] Duruk, E. G. (2008). Periferel Süstitüye Çözünür Ftalosiyaninler (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [103] Karakaş, H. (2019). Biyosensör uygulamaları için redoks mediyatörü olarak lutesyum ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

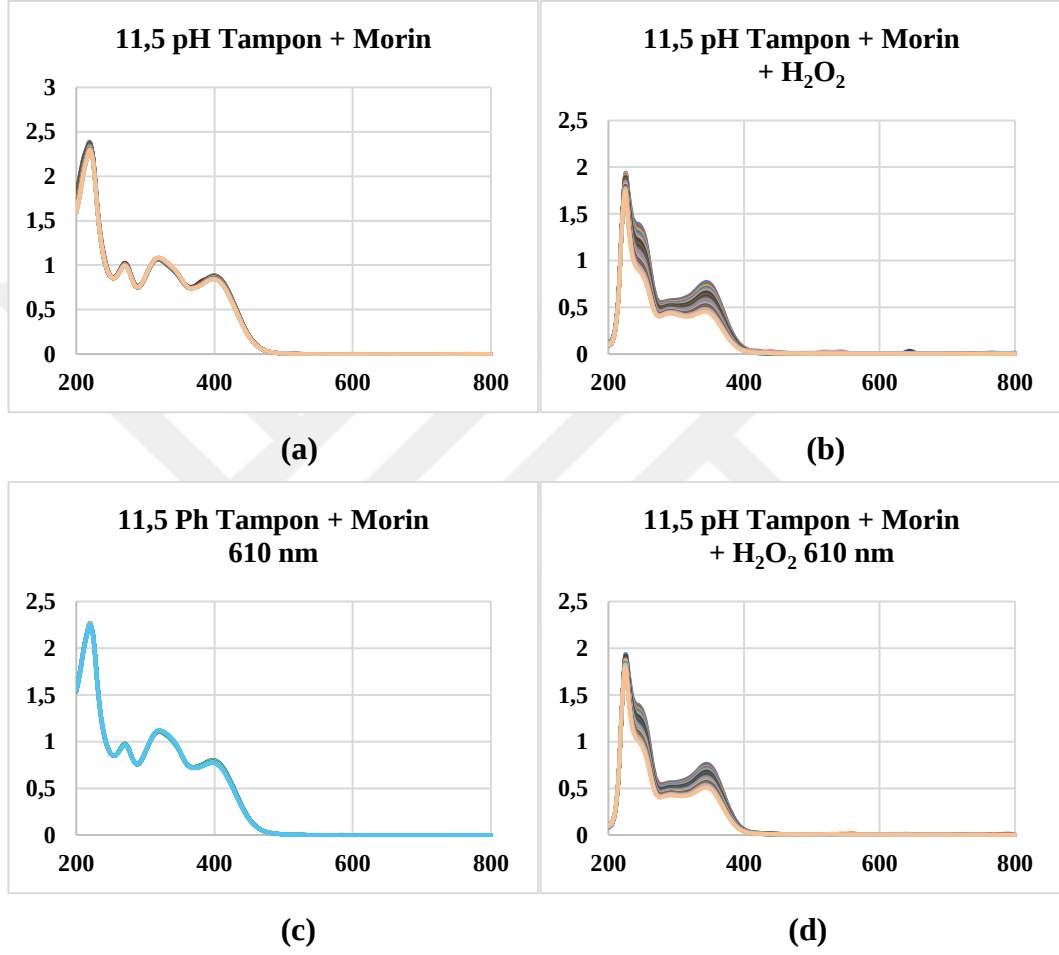
- [104] Selçukoğlu, M. (2005). Fluorlu gruplar içeren ftalosiyanınlar (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [105] Wöhrle, D., Suvorova, O., Gerdes, R., Bartels, O., Lapok, L., Baziakina, N., ... & Slodek, A. (2004). Efficient oxidations and photooxidations with molecular oxygen using metal phthalocyanines as catalysts and photocatalysts. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8(08), 1020-1041.
- [106] Wu, Y., Liang, Y., & Wang, H. (2021). Heterogeneous molecular catalysts of metal phthalocyanines for electrochemical CO₂ reduction reactions. *Accounts of Chemical Research*, 54(16), 3149-3159.
- [107] Kaliya, O. L., Lukyanets, E. A., & Vorozhtsov, G. N. (1999). Catalysis and photocatalysis by phthalocyanines for technology, ecology and medicine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(6-7), 592-610.
- [108] Urbani, M., Ragoussi, M. E., Nazeeruddin, M. K., & Torres, T. (2019). Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 381, 1-64.
- [109] ERK, P., & HENGELSBERG, H. (2003). Phthalocyanine Dyes and Pigments. *The Porphyrin Handbook*, 105–149.
- [110] BAETTİG K., MOİGNO D., Phthalocyanine dyes and their preparation and use. Patent US7842801B2, Application filed by Ilford Imaging Switzerland GmbH, 17.12.2008., Publication of US7842801B2, 30.11.2010.
- [111] Larrow, J. F., & Jacobsen, E. N. (2003). (R, R)-N, N'-Bis (3, 5-di-tert-Butylsalicylidene)-1, 2-Cyclohexanediamino Manganese (III) Chloride, A Highly Enantioselective Epoxidation Catalyst: Manganese, chloro [[2, 2'-[1, 2-cyclohexanediy]bis (nitrilomethylidyne)]-bis [4, 6-bis (1, 1-dimethylethyl) phenolato]](2-)-N, N', O, O']-, [SP-5-13-(1R-trans-)]-. *Organic syntheses*, 75, 1-1.
- [112] Cakır, V., Saka, E. T., Bıyıklıoğlu, Z., & Kantekin, H. (2014). Highly selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by new peripherally tetra-substituted Fe (II) and Co (II) phthalocyanines. *Synthetic metals*, 197, 233-239.
- [113] Zhang, J., Qu, H., Yan, S., Wu, G., Yu, X. F., & Zhou, D. W. (2017). Catalytic effect of nickel phthalocyanine on hydrogen storage properties of magnesium hydride: Experimental and first-principles studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(47), 28485-28497.
- [114] Colomban, C., Kudrik, E. V., Afanasiev, P., & Sorokin, A. B. (2014). Degradation of chlorinated phenols in water in the presence of H₂O₂ and water-soluble μ -nitrido diiron phthalocyanine. *Catalysis Today*, 235, 14-19.
- [115] Mukherjee, M., Ghorai, U. K., Samanta, M., Santra, A., Das, G. P., & Chattopadhyay, K. K. (2017). Graphene wrapped copper phthalocyanine nanotube: enhanced photocatalytic activity for industrial waste water treatment. *Applied Surface Science*, 418, 156-162.
- [116] Hordiyenko, O. V., Biitseva, A. V., Kostina, Y. Y., Zubatyuk, R. I., Shishkin, O. V., Groth, U. M., & Kornilov, M. Y. (2017). The unsubstituted ortho-amidino benzoic acid: crystal structure, characterization and p K_a determination. *Structural Chemistry*, 28, 607-616.

- [117] Sato, R., Senzaki, T., Shikazaki, Y., Goto, T., & Saito, M. (1984). ELEMENTAL SULFUR-CATALYZED SYNTHESIS OF N, N'-DISUBSTITUTED 1, 3-DIIMINOISOINDOLINES FROM PHTHALONITRILE WITH AMMONIA AND AMINES. *Chemistry Letters*, 13(8), 1423-1426.
- [118] Belostotskaya, I. S., Komissarova, N. L., Prokof'eva, T. I., Kurkovskaya, L. N., & Vol'Eva, V. B., New opportunities for Duff reaction. *Russian journal of organic chemistry*, 41, 703-706, 2005.
- [119] Çolak, S. (2015). İç tuz yapıları substitue ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu optik ve fiziksel özelliklerinin araştırılması (Doctoral dissertation, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- [120] Çolak, S., Durmuş, M., & Yıldız, S. Z. (2016). Investigation of the photophysical and photochemical properties of peripherally tetra-substituted water-soluble zwitterionic and cationic zinc (II) phthalocyanines. *Dalton Transactions*, 45(25), 10402-10410.
- [121] Dirk, C. W., Inabe, T., Schoch Jr, K. F., & Marks, T. J. (1983). Cofacial assembly of partially oxidized metallamacrocycles as an approach to controlling lattice architecture in low-dimensional molecular solids. Chemical and architectural properties of the "face-to-face" polymers [M (phthalocyaninato) O]_n, where M= Si, Ge, and Sn. *Journal of the American Chemical Society*, 105(6), 1539-1550.
- [122] Lomax, S. Q., & Learner, T. (2006). A review of the classes, structures, and methods of analysis of synthetic organic pigments. *Journal of the American Institute for conservation*, 45(2), 107-125.
- [123] Li, J., Yang, Y., Zhang, P., Sounik, J. R., & Kenney, M. E. (2014). Synthesis, properties and drug potential of the photosensitive alkyl- and alkylsiloxy-ligated silicon phthalocyanine Pc 227. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 13(12), 1690-1698.
- [124] PERINE, JW., SAUER, JD., SMITH, KR., BORLAND, JE., Process for Preparing Solid Betaines. US5120873 A, Ethyl Corporation, 9 Haz 1992.
- [125] CHRISTIAN, B., REINHARD, B., AXEL, CARSTENS., Process for Preparing Betaines. WO 2001/010818, 15.02.2001.
- [126] KOUMOTO, K., OCHIAI, H., SUGIMOTO, N., Structural Effect of Synthetic Zwitterionic Cosolutes on the Stability Of DNA Duplexes. *Tetrahedron.*, 64: 168-174, 2008.
- [127] Chen, Z., Wang, L., Lin, J., & Du, L. (2021). A theoretical insight into the curing mechanism of phthalonitrile resins promoted by aromatic amines. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(32), 17300-17309.
- [128] March, J. (1977). *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure* (p. 825). New York: McGraw-Hill.
- [129] Kuznetsova, N. A., & Kaliya, O. L. (2012). Oxidative photobleaching of phthalocyanines in solution. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 16(07n08), 705-712.

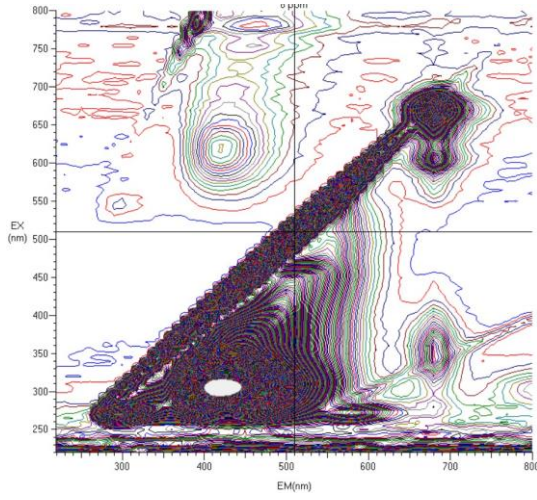


EKLER

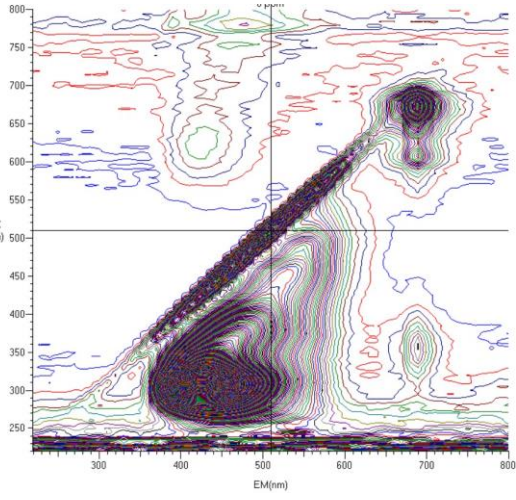
EK A. Ölçüm Spektrumları



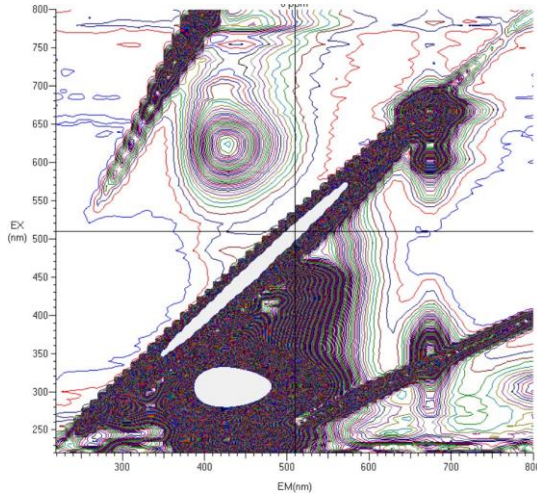
Ek A.1. (a) Morin, (b) morin + H₂O₂, (c) 610nm'de morin ve (d) 610nm'de morin + H₂O₂ katalitik-fotokatalitik- katalitik/fotokatalitik ağartma grafiği.



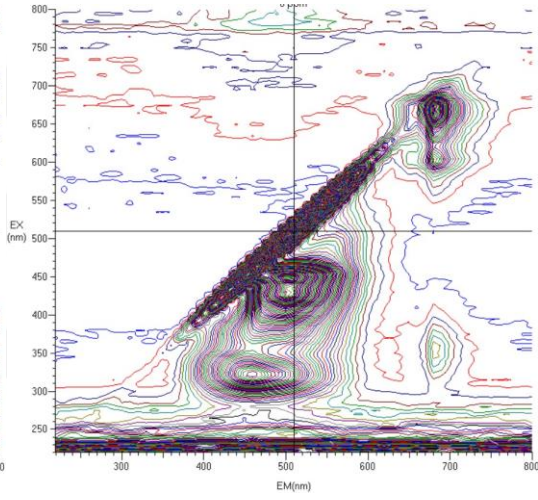
(a)



(b)

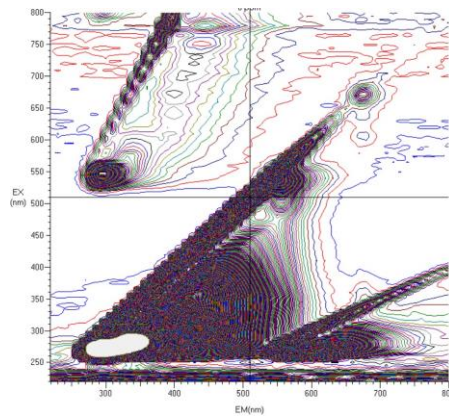


(c)



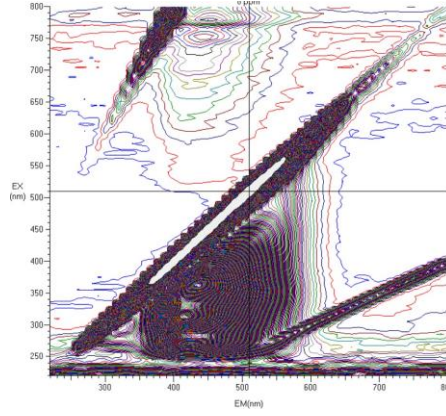
(d)

Ek A.2. 7 kompleksinin (a) DMF, (b) DMSO, (c) METOH ve (d) THF çözeltilerindeki 3D floresans grafikleri.



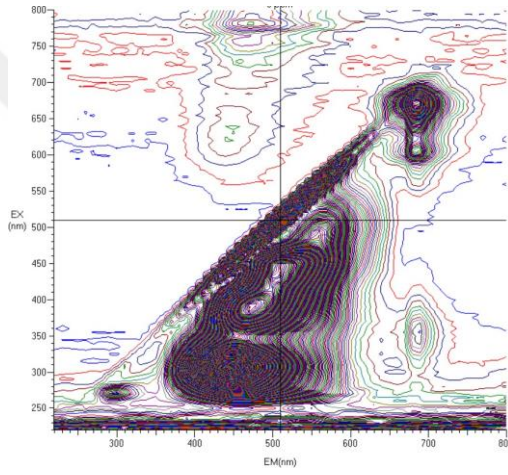
(i)

Ek A.3. 8 kompleksinin (i) DMF ve (ii) DMSO çözeltilerinde 3D floresans grafikleri.

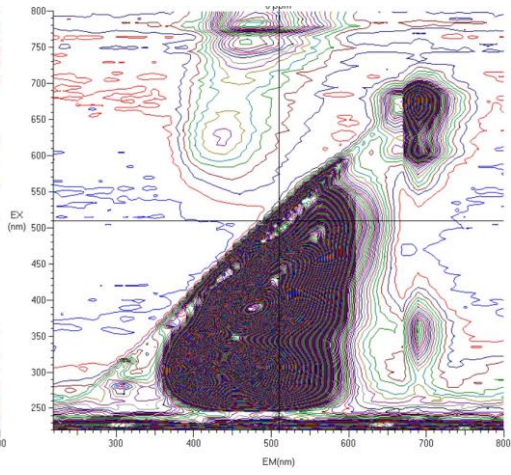


(ii)

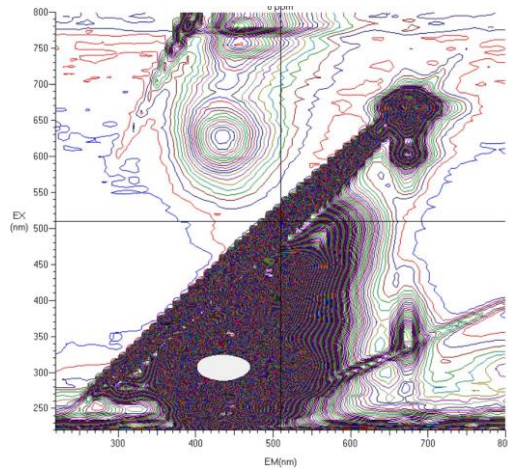
Ek A.3. (Devamı) 8 kompleksinin (i) DMF ve (ii) DMSO çözeltilerinde 3D floresans grafikleri.



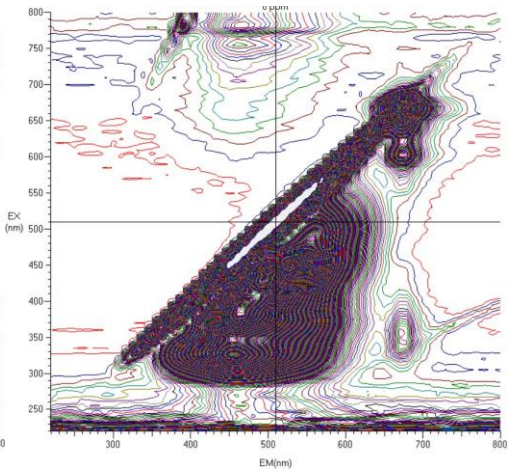
(i)



(ii)

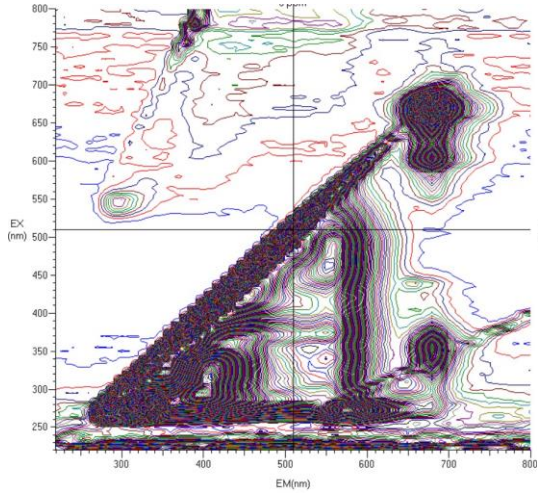


(iii)

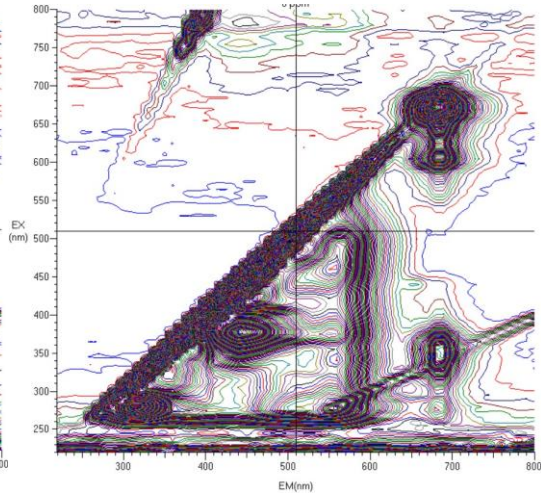


(iv)

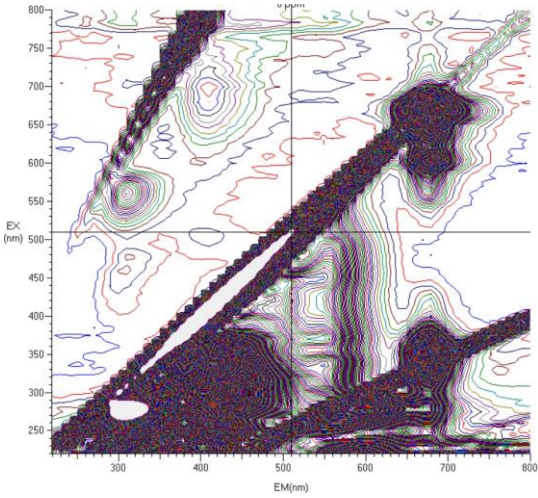
Ek A.4. 9 kompleksinin (i) DMF, (ii) DMSO, (iii) METOH ve (iv) THF çözeltilerindeki 3D floresans grafikleri.



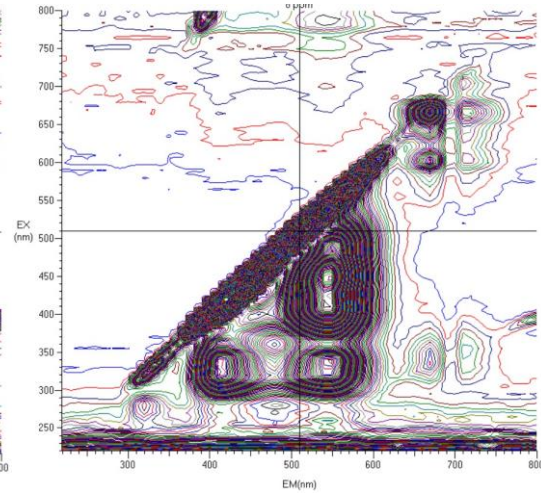
(a)



(b)

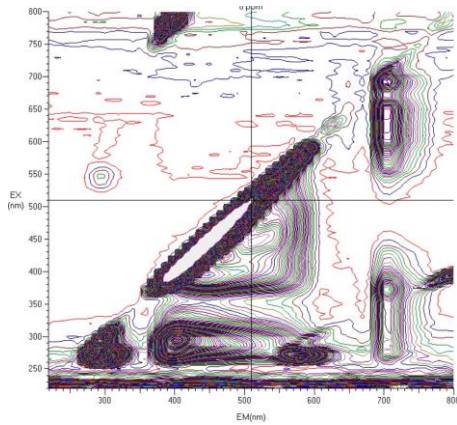


(c)

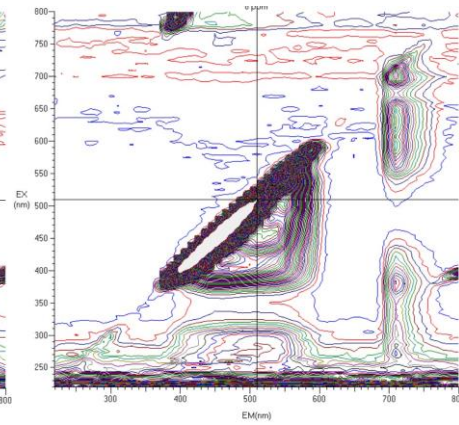


(d)

Ek A.5. 10 kompleksinin (a) DMF, (b) DMSO, (c) METOH ve (d) THF çözeltilerindeki 3D floresans grafikleri.

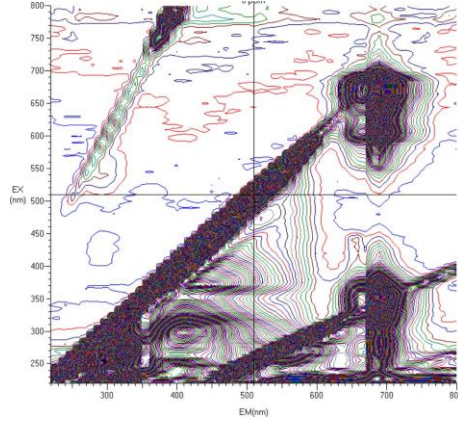


(a)

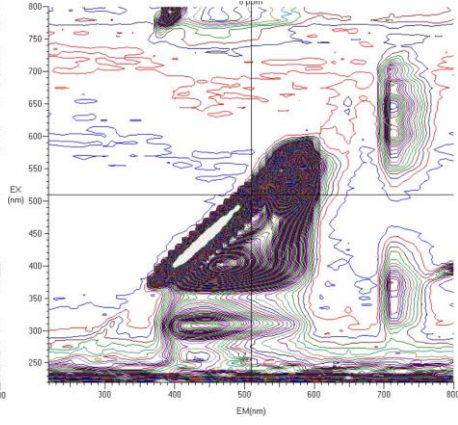


(b)

Ek A.6. 11 kompleksinin (a) DMF, (b) DMSO, (c) METOH ve (d) THF çözeltilerindeki 3D floresans grafikleri.

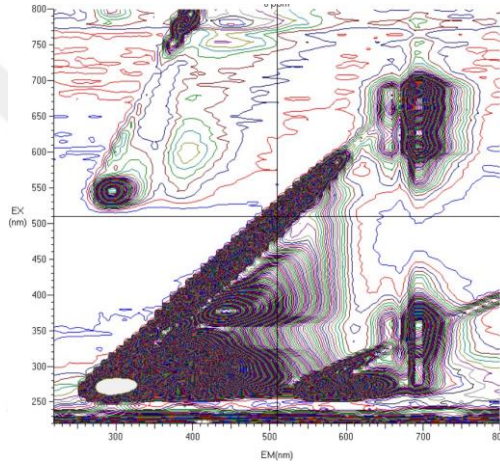


(c)

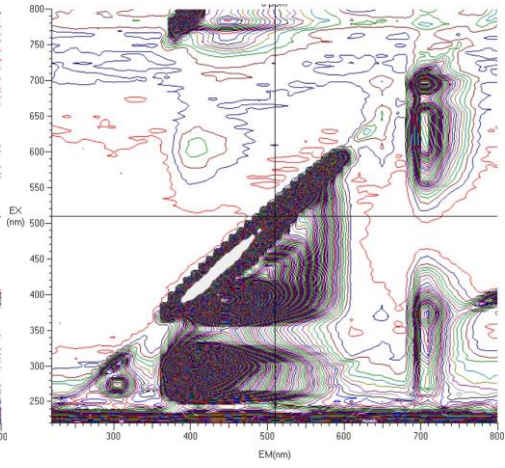


(d)

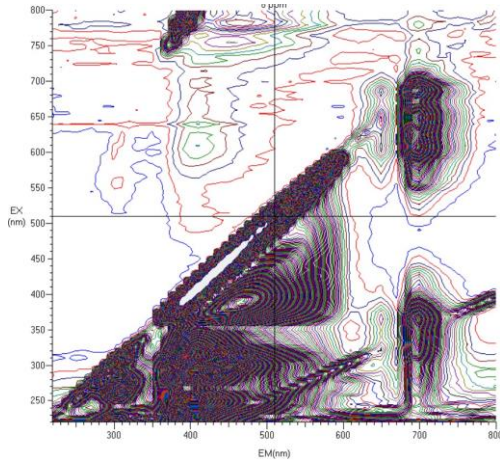
Ek A.6. (Devamı) 11 kompleksinin (a) DMF, (b) DMSO, (c) METOH ve (d) THF çözeltilerindeki 3D floresans grafikleri.



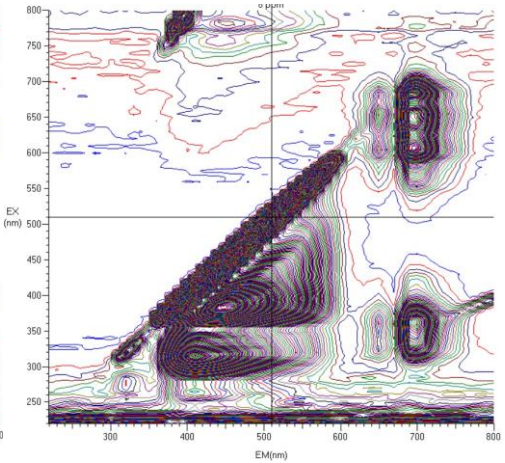
(a)



(b)

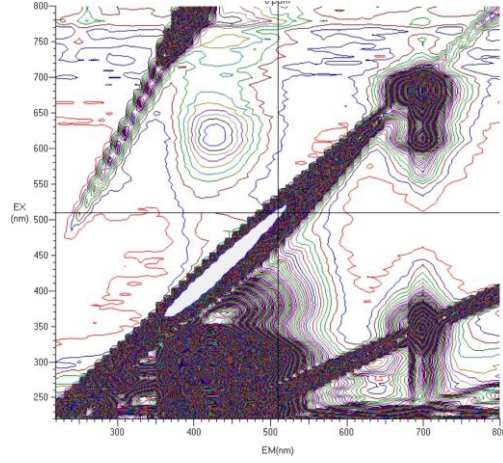


(c)



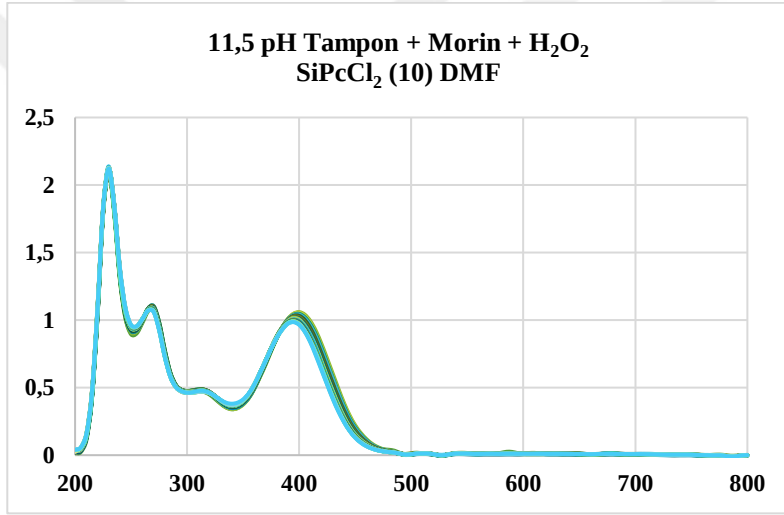
(d)

Ek A.7. 12 kompleksinin (a) DMF, (b) DMSO (c) METOH, (d) THF ve (e) saf su çözeltilerindeki 3D floresans grafikleri.

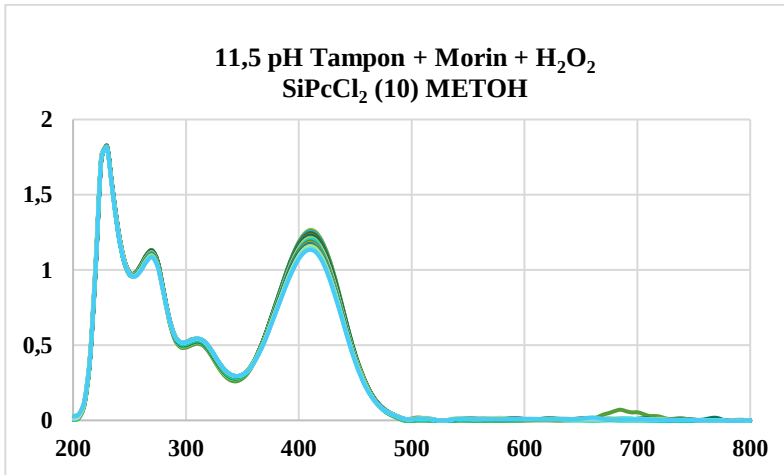


(e)

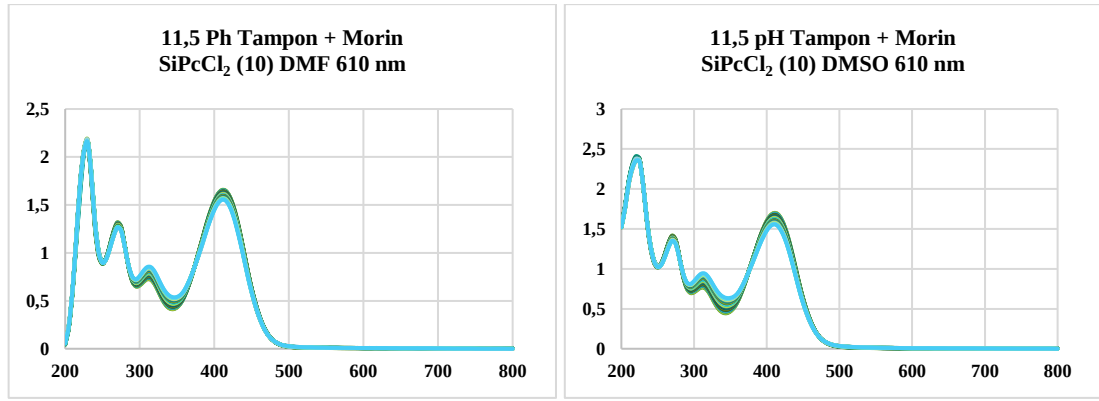
Ek A.7. (Devamı) 12 kompleksinin (a) DMF, (b) DMSO (c) METOH, (d) THF ve (e) saf su çözeltilerindeki 3D floresans grafikleri.



Ek A.8. SiPcCl₂ (10) kompleksinin DMF çözeltilinde katalitik grafiği.

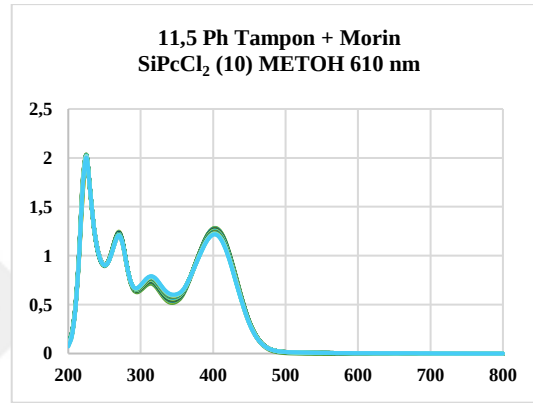


Ek A.9. SiPcCl₂ (10) kompleksinin METOH çözeltilinde katalitik grafiği.



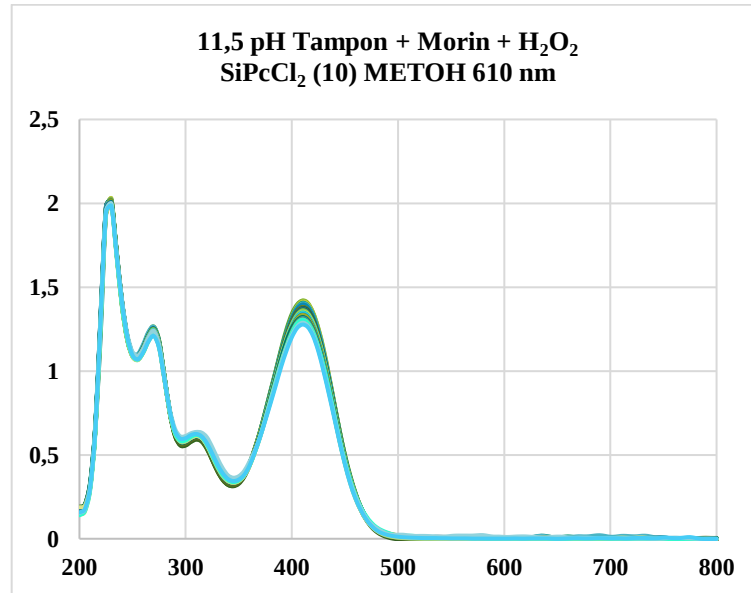
(i)

(ii)

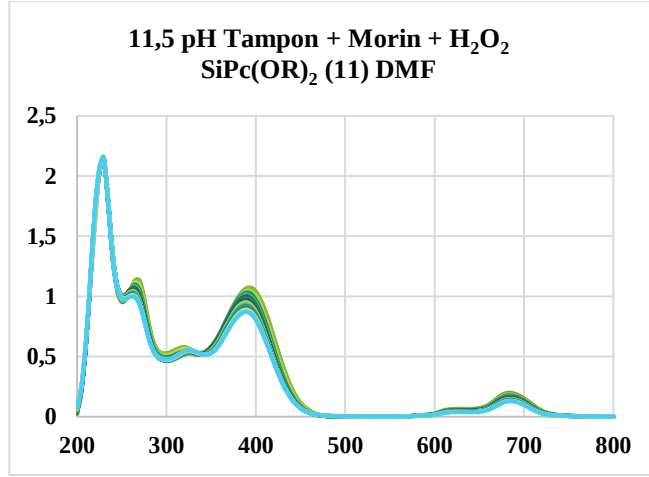


(iii)

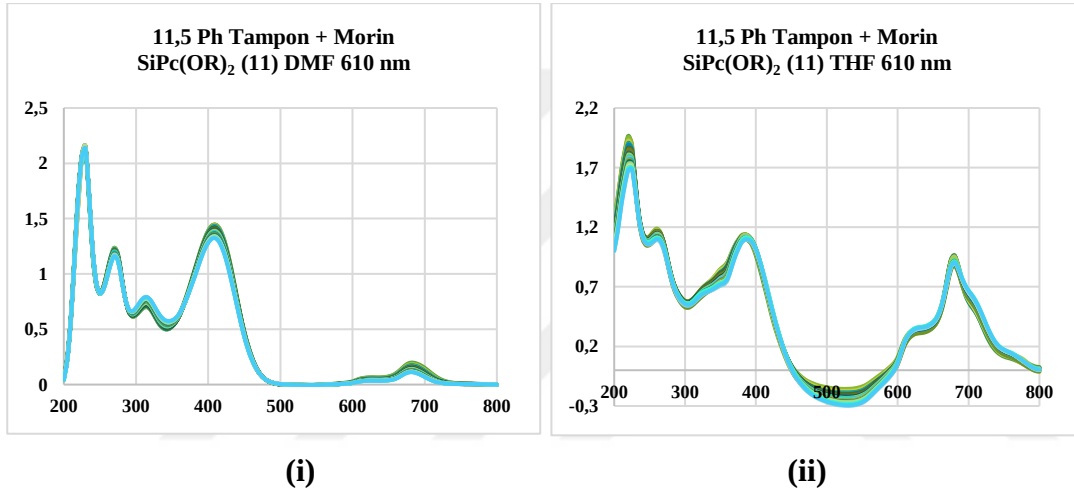
Ek A.10. 10 kompleksinin (i) DMF, (ii) DMSO ve (iii) METOH çözeltilerinin 610 nm’de fotokatalitik grafikleri.



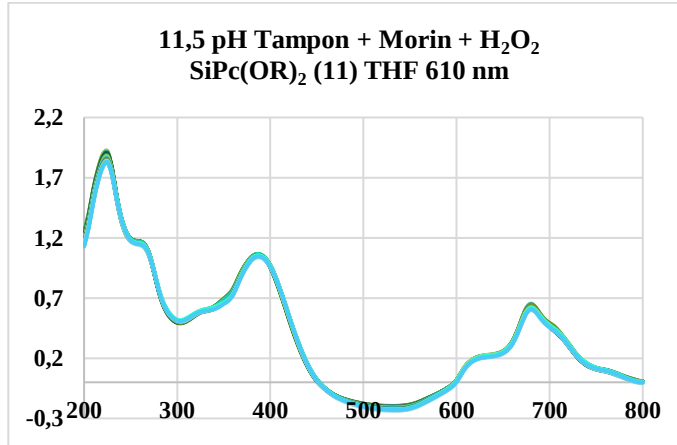
Ek A.11. SiPcCl₂ (10) kompleksinin METOH çözeltisinin 610nm’de katalitik/fotokatalitik ağartma grafiği.



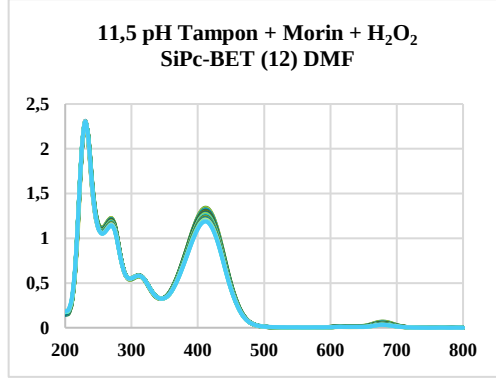
Ek A.12. SiPc(OR)₂ (11) kompleksinin DMF çözeltisinde katalitik grafiği.



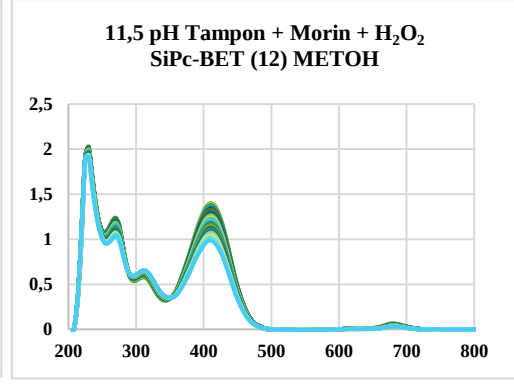
Ek A.13. 11 kompleksinin (i) DMF ve (ii) THF çözeltilerinin 610 nm’de fotokatalitik grafikleri.



Ek A.14. SiPc(OR)₂ (11) kompleksinin THF çözeltisinin 610nm’de katalitik/fotokatalitik ağartma grafiği.

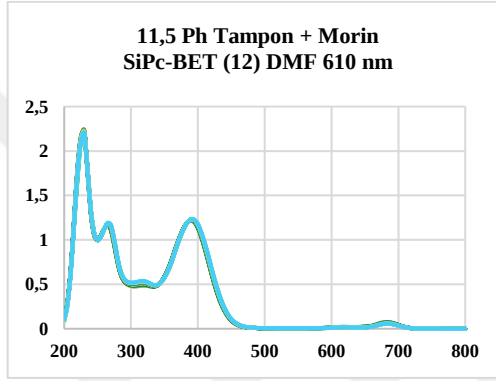


(i)

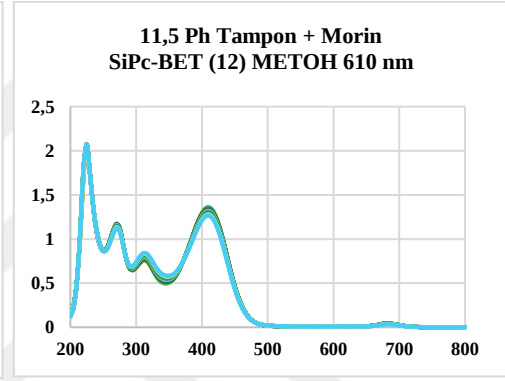


(ii)

Ek A.15. 12 kompleksinin (i) DMF ve (ii) METOH çözeltilerinin 610 nm’de katalitik grafikleri.

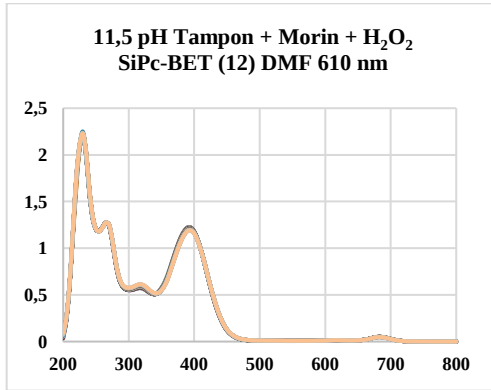


(i)

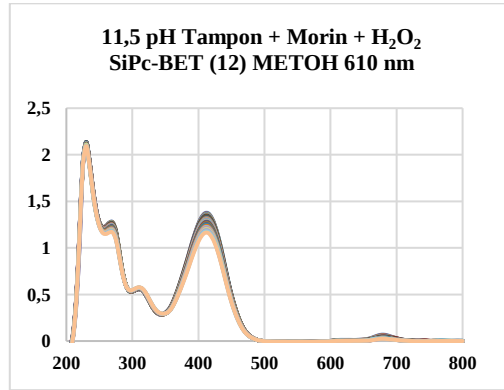


(ii)

Ek A.16. 12 kompleksinin (i) DMF ve (ii) METOH çözeltilerinin 610 nm’de fotokatalitik grafikleri.



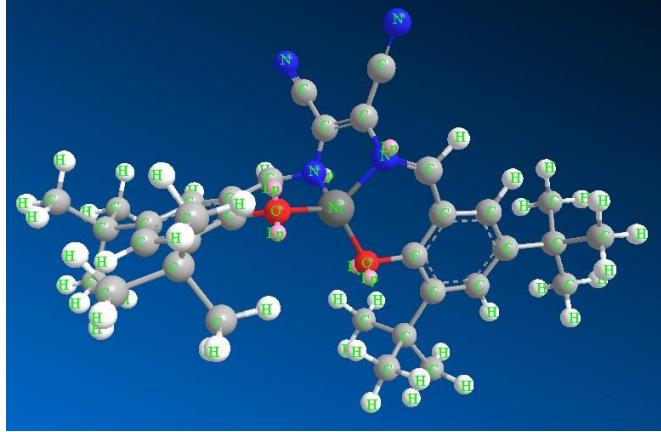
(i)



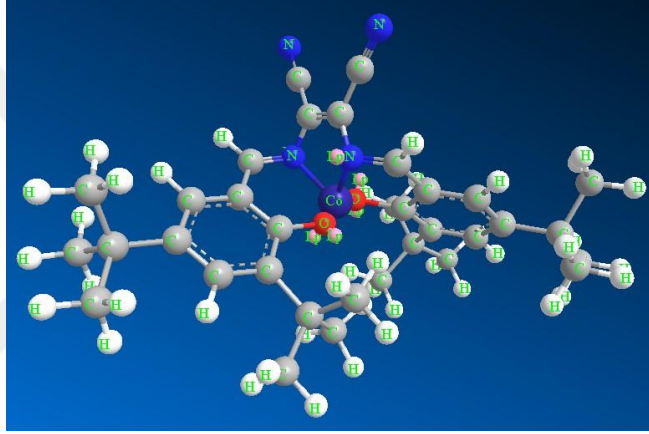
(ii)

Ek A.17. 12 kompleksinin (i) DMF ve (ii) METOH çözeltilerinin 610 nm’de katalitik/fotokatalitik ağartma grafikleri.

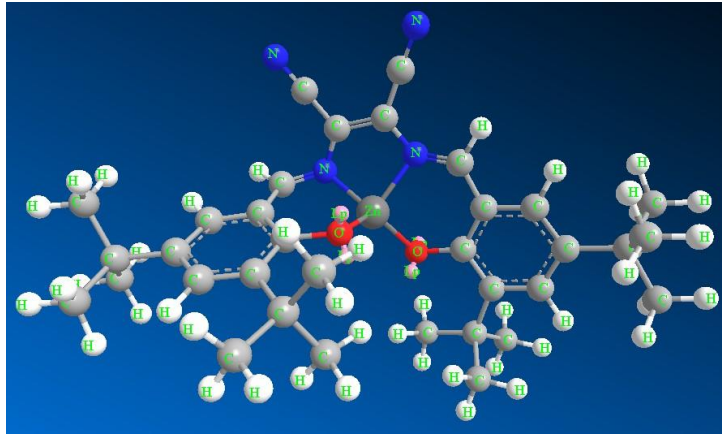
EK B. 3D Molekül Yapıları



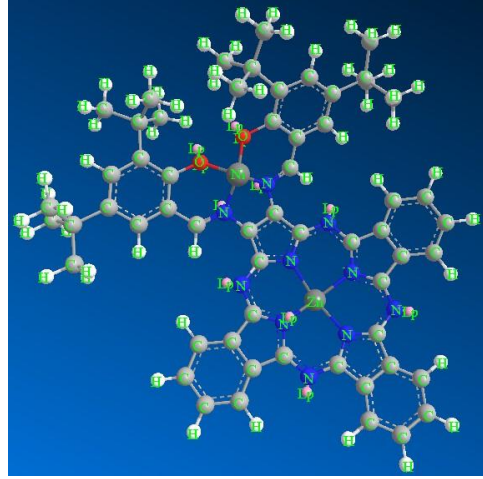
Ek B.1. MM₃ yöntemiyle (Chem 3D 15.0.) modellenen Schiff bazı nikel (II) kompleksinin (4) moleküler yapısı.



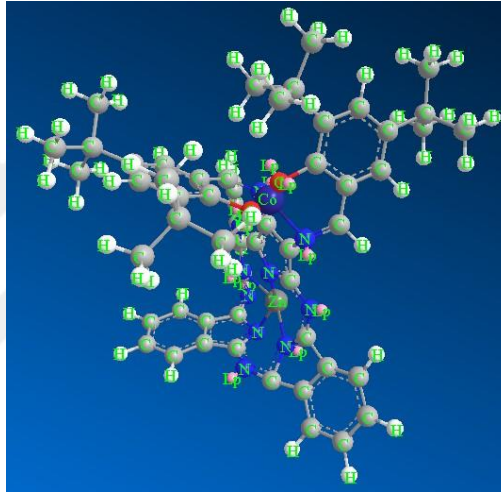
Ek B.2. MM₃ yöntemiyle (Chem 3D 15.0.) modellenen Schiff bazı kobalt (II) kompleksinin (5) moleküler yapısı.



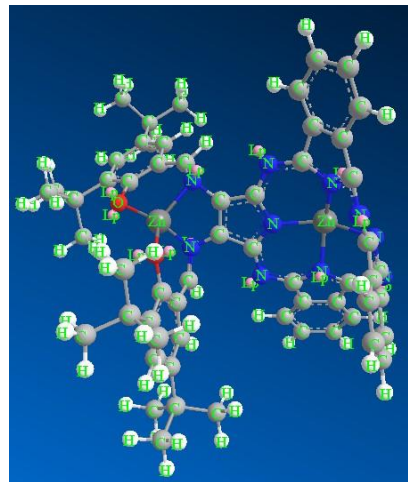
Ek B.3. MM₃ yöntemiyle (Chem 3D 15.0.) modellenen Schiff bazı çinko (II) kompleksinin (5) moleküler yapısı.



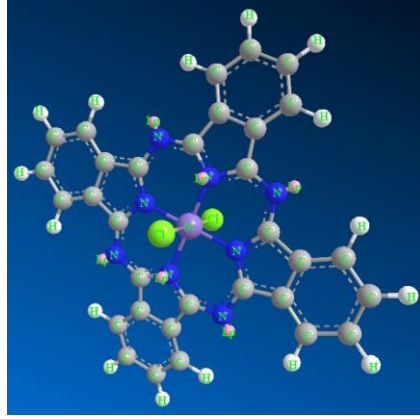
Ek B.4. MM₃ yöntemiyle (Chem 3D 15.0.) modellenen SchLNi(II)@Zn-Pc (7) kompleksinin moleküler yapısı.



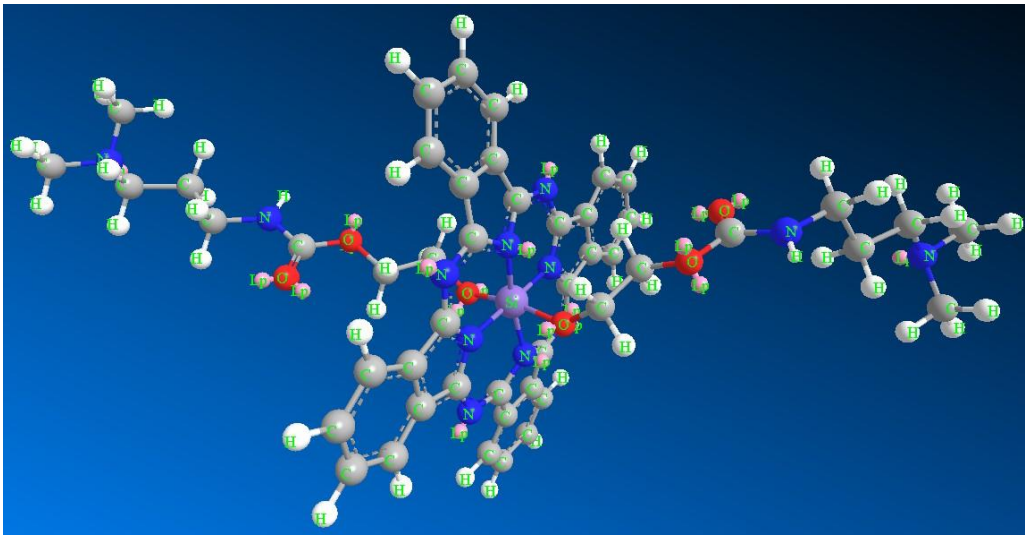
Ek B.5. MM₃ yöntemiyle (Chem 3D 15.0.) modellenen SchLCo(II)@Zn-Pc (8) kompleksinin moleküler yapısı.



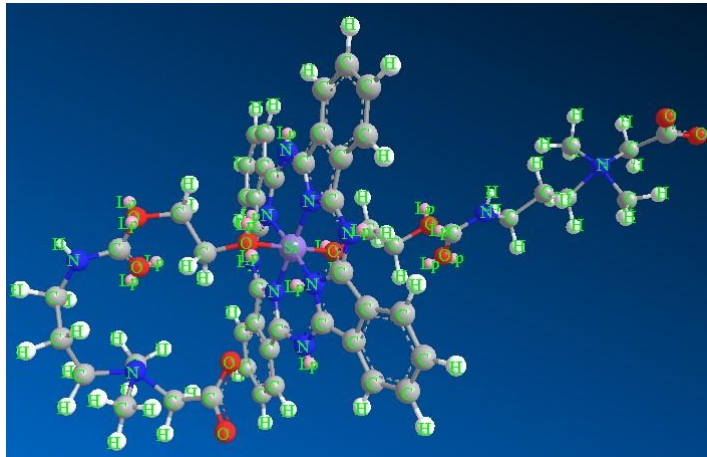
Ek B.6. MM₃ yöntemiyle (Chem 3D 15.0.) modellenen SchLZn(II)@Zn-Pc (9) kompleksinin moleküler yapısı.



Ek B.7. MM₃ yöntemiyle (Chem 3D 15.0.) modellenen SiPcCl₂ (10) kompleksinin moleküler yapısı.



Ek B.8. MM₃ yöntemiyle (Chem 3D 15.0.) modellenen SiPc(OR)₂ (11) kompleksinin moleküler yapısı.



Ek B.9. MM₃ yöntemiyle (Chem 3D 15.0.) modellenen SiPc-BET (12) kompleksinin moleküler yapısı.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ecem BELLİKAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2020, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Lisans** : Devam ediyor, Anadolu Üniversitesi, Açıköğretim Fakültesi, İşletme Bölümü
- **Yüksek Lisans** : Devam ediyor, Sakarya Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM:

- 2017 (Mayıs-Haziran) yılında TARVİT Tarım Kimya ve İleri Teknolojiler Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi'nde stajyer kimyager olarak çalıştı.
- 2019 (Şubat-Mart) yılında 15 Temmuz Şehitler Fen Lisesi'nde stajyer kimya öğretmeni olarak çalıştı.
- 2021 (Temmuz-Devam ediyor) yılından itibaren Betimleme Fabrikası şirketinde tercüman olarak çalışmaktadır.
- 2022 (Kasım-Temmuz) yılında Sakarya Üniversitesi'nde yarı zamanlı asistan öğrenci olarak çalıştı.
- 2023 (Eylül-Mart) yılında Altinküre Teknokent Koleji'nde sözleşmeli kimya öğretmeni olarak çalıştı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Bellikan E., Yıldız S.Z., Boyoğlu G., Karabina A.B., (2024, Temmuz). Catalytic Oxidation Of Aromatic Aldehydes To Carboxylic Acids In Mild Conditions With NaClO₂, Araştırma Makalesi, *Turkish Journal of Analytical Chemistry*, DERGİPARK.

DİĞER ESERLER:

Kongreler

- Bellikan E., Yıldız S.Z., Karabina A.B., (2023, 9-14, Temmuz). Investigation of The Catalytic Activity and Reaction Kinetics of Some Metallo-Phthalocyanines Bearing Schiff Base Complexes as Oxidation Catalysts for Bleaching Systems, Sözlü Sunum, *ASIACHEM 19th Asian Chemical Congress*, İstanbul, Turkey.
- Bellikan E., Yıldız S.Z., Karabina A.B., (2023, 16-19, Mayıs). Investigation of The Catalytic Activity and Reaction Kinetics of Some Metallo-Phthalocyanines Bearing Schiff Base Complexes as Oxidation Catalysts for Bleaching Systems, Sözlü Sunum, *IX. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Ankara, Turkey.

Projeler

- Kapsamlı Bilimsel Destek Projeleri (KABDEP-Orta Ölçekli), 2019-6-22-253, 5-Ala İle Türevlendirilmiş Silisyum Ftalosiyanın Kompleks Bileşiklerinin Sentezlenmesi Ve Melanoma Kanseri İnde İn-Vitro Fototerapötik Etkisi, Yürütülen Kuruluş: Sakarya Üniversitesi, 15 Nisan 2020-03 Ekim 2022.
- Lisansüstü Tez Projeleri (LÜTEP), Proje No: 2022-7-24-169, Eksenel Substitue Silikon Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Biyolojik Özelliklerinin Araştırılması, Yürütülen Kuruluş: Sakarya Üniversitesi, 02 Mart 2023-(devam ediyor).