

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

APOLAR SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN METALLİ FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

GAMZE ÖZGÜL ARTUÇ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. BELKİZ BİLGİN-ERAN
EŞ DANIŞMAN
PROF. DR. MUSTAFA BULUT

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

APOLAR SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN METALLİ FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

Gamze ÖZGÜL ARTUÇ tarafından hazırlanan tez çalışması 24.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

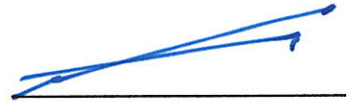
Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

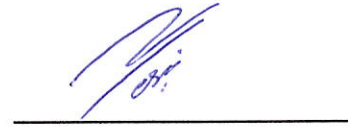
Prof. Dr. Mustafa BULUT
Marmara Üniversitesi

Jüri Üyeleri

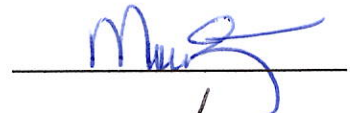
Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi



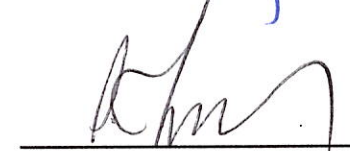
Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL
İstanbul Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Metin TÜLÜ
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Lokman TORUN
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Ümit SALAN
Marmara Üniversitesi



ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, bilimsel anlamda olduğu kadar manevi anlamda da her an desteğini hissettiğim çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN'a

Gerek bilimsel, gerek hayat tecrübelerini kendisini tanıdığım ilk günden itibaren benden esirgemeyen, yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca her anlamda yanımda olan çok değerli hocam Marmara Üniversitesi emekli öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Mustafa BULUT'a

Doktora çalışmam sırasında sentezlenen tüm bileşiklerin fotovoltatik ve sensör çalışmalarını yapan, tez ve yayın yazımı sırasında desteklerini esirgemeyen Fizik Bölümü öğretim üyesi değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL'a en içten ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim boyunca ders ve laboratuvar çalışmalarım sırasında fikir ve destekleriyle her an yanımda olan Öğretim Görevlisi Gürkan KARANLIK'a

Sonsuz desteklerini her an hissettiğim Marmara Üniversitesi Kimya Bölümü lisansüstü öğrencileri Begümhan KARAPINAR ve Mücahit ÖZDEMİR'e

Tanıştığım günden itibaren her konuda, her an yardımlarını benden esirgemeyen, özellikle tez çalışmamın son zamanlarında her an yanımda olan ve destekleyen değerli çalışma arkadaşlarım Araştırma Görevlisi Hande ERENŞOY, Araştırma Görevlisi Simge KARA ERTEKİN, Araştırma Görevlisi Egemen UZEL ve İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Eczacılık Fakültesi ailesine

Bütün eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve beni destekleyen canım aileme

Sabrı, anlayışı ve ilgisiyle her an yanımda olan sevgili eşim Vedat ARTUÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nisan, 2019

Gamze ÖZGÜL ARTUÇ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
ÖZET	xvii
ABSTRACT.....	xix
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Orijinal Katkı	2
BÖLÜM 2	
FTALOSİYANİNLER.....	4
2.1 Ftalosiyanınların Tarihçesi	4
2.2 Ftalosiyanınların Yapısı ve Adlandırılması	5
2.3 Ftalosiyanınların Özellikleri.....	7
2.4 Ftalosiyanınların Sentez Yöntemleri ve Saflaştırılması	15
2.4.1 Ftalosiyanınların Sentezinde Kullanılan Başlangıç Bileşikleri	15
2.4.2 Ftalosiyanınların Genel Sentez Yöntemleri	16
2.4.2.1 Metalsiz ftalosiyanınların sentezi.....	16
2.4.2.2 Metalli ftalosiyanınların sentezi.....	17
2.4.3 Aksiyal Ligantlar İçeren Ftalosiyanınların Sentezi	17
2.4.4 Asitmetrik Ftalosiyanınların Sentezi	19
2.4.5 Multinükleer Ftalosiyanınların Sentezi.....	20
2.4.6 Ftalosiyanınların Oluşum Mekanizması.....	21

2.4.7	Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması	22
2.5	Ftalosiyeninlerin Karakterizasyonu.....	24
2.5.1	UV-Vis Spektroskopisi	24
2.5.2	İnfrared Spektroskopisi.....	25
2.5.3	NMR Spektroskopisi	26
2.5.4	Kütle Spektroskopisi	27
2.6	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	28
BÖLÜM 3		
PİPERAZİN/ KUMARİN SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER.....		30
3.1	Piperazin	30
3.2	Piperazin Sübstitüe Ftalosiyeninler	31
3.3	Kumarin	33
3.3.1	Kumarinlerin Sentez ve Karakterizasyonu	33
3.4	Kumarin Sübstitüe Ftalosiyeninler	36
BÖLÜM 4		
MATERYAL.....		38
4.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	38
4.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	38
4.2.1	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	38
4.2.2	Maldi-Tof Kütle Spektroskopisi.....	38
4.2.3	İnfrared Spektroskopisi.....	38
4.2.4	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi	38
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMA		39
5.1	Sentez ve Karakterizasyon	39
5.1.1	4-Nitroftalimid Sentezi (1)	41
5.1.2	4-Nitroftalamid Sentezi (2)	42
5.1.3	4-Nitroftalonitril Sentezi (3)	43
5.1.4	3-Nitroftalik Anhidrit Sentezi (4)	44
5.1.5	3-Nitroftalimid Sentezi (5)	45
5.1.6	3-Nitroftalamid Sentezi (6)	46
5.1.7	3-Nitroftalonitril Sentezi (7)	47
5.1.8	4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenol (8) Sentezi	48
5.1.9	Piperazin Birimi İçeren Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi.....	51
5.1.9.1	4-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (9)	52
5.1.9.2	3-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (10)	55
5.1.10	Piperazin Birimi İçeren Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi	58
5.1.10.1	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (11)	59

5.1.10.2	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) (12).....	62
5.1.10.3	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato bakır(II) (13).....	65
5.1.10.4	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)asetat (14)	68
5.1.10.5	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (15)	71
5.1.10.6	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) (16).....	74
5.1.10.7	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato bakır(II) (17).....	77
5.1.10.8	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)asetat (18)	80
5.1.11	3,6-Dihekzil-7-hidroksi-4-metilkumarin (19) Sentezi	84
5.1.12	Kumarin Birimi İçeren Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi	87
5.1.12.1	4-(3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (20).....	88
5.1.12.2	3-(3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (21).....	91
5.1.13	Kumarin Birimi İçeren Ftalosiyanimato Bileşiklerinin Sentezi	94
5.1.13.1	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato çinko(II) (22)	95
5.1.13.2	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato kobalt(II) (23)	99
5.1.13.3	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato bakır(II) (24).....	102
5.1.13.4	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato çinko(II) (25)	105
5.1.13.5	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato kobalt(II) (26)	108
5.1.13.6	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato bakır(II) (27).....	111
5.2	Fotovoltaik Çalışmalar	113
5.3	Etanol Sensör Çalışmaları	114

BÖLÜM 6

TARTIŞMA.....	115
---------------	-----

6.1	Sentez ve Karakterizasyon	115
6.1.1	4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenol (8)	117
6.1.2	Piperazin Birimi İçeren Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi	118
6.1.2.1	4-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (9)	118
6.1.2.2	3-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (10)	120
6.1.3	Piperazin Birimi İçeren Ftalonitril Bileşiklerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması.....	122
6.1.4	Piperazin Birimi İçeren Ftalosiyanimato Bileşiklerinin Sentezi	122

6.1.4.1	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (11)	123
6.1.4.2	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) (12).....	124
6.1.4.3	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato bakır(II) (13).....	125
6.1.4.4	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)asetat (14)	125
6.1.4.5	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (15)	126
6.1.4.6	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) (16).....	126
6.1.4.7	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato bakır(II) (17).....	127
6.1.4.8	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)asetat (18)	128
6.1.5	3,6-Dihekzil-7-hidroksi-4-metilkumarin (19)	129
6.1.6	Kumarin Birimi İçeren Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi	130
6.1.6.1	4-(3,6-Dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (20)	131
6.1.6.2	3-(3,6-Dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (21)	132
6.1.7	Kumarin Birimi İçeren Ftalonitril Bileşiklerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması.....	134
6.1.8	Kumarin Birimi İçeren Ftalosiyanim Bileşiklerinin Sentezi	135
6.1.8.1	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato çinko(II) (22)	135
6.1.8.2	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato kobalt(II) (23)	137
6.1.8.3	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato bakır(II) (24).....	138
6.1.8.4	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato çinko(II) (25)	138
6.1.8.5	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato kobalt(II) (26)	139
6.1.8.6	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato bakır(II) (27).....	140
6.2	Spektral Özellikler	140
6.2.1	Piperazin Birimi İçeren Ftalosiyanim Bileşiklerinin (11-18) Spektral Özellikleri	141
6.2.2	Kumarin Birimi İçeren Ftalosiyanim Bileşiklerinin (22-27) Spektral Özellikleri	154
6.3	Fotovoltaik Özellikler	165
6.4	Etanol Sensör Özellikleri	170

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER	175
-------------------------	-----

KAYNAKLAR	177
ÖZGEÇMİŞ	189



SİMGE LİSTESİ

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
ϵ	Ekstinksiyon katsayısı
λ	Dalga boyu
ν	Frekans
Δ	Kimyasal kayma
J	Eşleşme sabiti
Zn	Çinko
Co	Kobalt
Cu	Bakır
In(OAc)	İndiyum asetat

KISALTMA LİSTESİ

BHJ	Bulk Heterojunction
DHB	Dihidroksibenzoik asit
DIT	Ditranol
DMAE	Dimetilaminoetanol
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight
MPc	Metalli ftalosiyenin
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Pc	Ftalosiyenin
THF	Tetrahidrofuran
TLC	Thin layer chromatography
UV-Vis	Ultraviolet-Visible

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Metalsiz (1) ve metalli (2) ftalosiyanin yapıları 4
Şekil 2. 2	Hemoglobin (1) ve klorofil (2) yapıları 5
Şekil 2. 3	Ftalosiyanin molekülünün porfirin ve porfirazin bileşikleri ile yapısal ilişkisi 6
Şekil 2. 4	Ftalosiyanin bileşiklerinin adlandırılması ve numaralandırılması 7
Şekil 2. 5	Ftalosiyaninlerde delokalize elektron sistemi..... 8
Şekil 2. 6	Farklı koordinasyon sayısına sahip ftalosiyanin komplekslerinde genel yapı . 8
Şekil 2. 7	Çeşitli oksidasyon basamağına sahip metal atomu içeren ftalosiyanin komplekslerinin molekül yapıları 10
Şekil 2. 8	CuPc kompleksinin α ve β -formlarında düzenlenmesi 11
Şekil 2. 9	Periferal (1) ve non-periferal (2) tetrasübstitüe ftalosiyanin bileşiklerinde izomer yapıları..... 12
Şekil 2. 10	Periferal (1) ve non-periferal (2) oktasübstitüe ftalosiyanin bileşikleri 13
Şekil 2. 11	Asimetrik ftalosiyaninlerde genel yapı..... 13
Şekil 2. 12	H- ve J-agregasyonda moleküllerin düzenlenmeleri..... 14
Şekil 2. 13	Ftalosiyanin sentezinde kullanılan genel başlangıç bileşikleri 15
Şekil 2. 14	Metalsiz ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri 16
Şekil 2. 15	Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri 17
Şekil 2. 16	Farklı oksidasyon basamağına sahip metal atomu içeren aksiyal ftalosiyaninlerin sentezi 18
Şekil 2. 17	Merkez metal atomuna aksiyal ligantların bağlanması 18
Şekil 2. 18	İstatiksel kondenzasyon yöntemi ile A ₃ B-tipi asimetrik ftalosiyanin sentezi 19
Şekil 2. 19	Subftalosiyanin yöntemi ile A ₃ B-tipi asimetrik ftalosiyanin sentezi 20
Şekil 2. 20	Polimer destekli sentez yöntemi ile A ₃ B-tipi asimetrik ftalosiyanin sentezi 20
Şekil 2. 21	Ftalosiyanin halkası oluşum mekanizması 22
Şekil 2. 22	Ftalosiyaninlerde elektronik geçişler ve bir ftalosiyanin molekülüne ait UV-Vis spektrumu 24
Şekil 2. 23	Metalli (MPc) ve metalsiz ftalosiyaninlere (H ₂ Pc) ait tipik UV-Vis spektrumları [43]..... 25
Şekil 2. 24	Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlere ait infrared spektrumları [74] 26
Şekil 2. 25	Metalli ftalosiyaninlere ait genel ¹ H-NMR spektrumu..... 27
Şekil 2. 26	Bir ftalosiyanin molekülüne ait MALDI kütle spektrumu 28
Şekil 3. 1	Piperazin kimyasal yapısı..... 30
Şekil 3. 2	Literatürde çalışılmış piperazin birimi içeren bazı ftalosiyanin bileşikleri ... 32
Şekil 3. 3	Kumarin yapısı ve numaralandırması..... 33

Şekil 3. 4	Perkin reaksiyonu ile kumarin sentezi	34
Şekil 3. 5	Knoevenagel reaksiyonu ile kumarin sentezi [135]	34
Şekil 3. 6	Pechmann reaksiyonu ile kumarin sentezi [136]	34
Şekil 3. 7	Pechmann reaksiyon mekanizması	35
Şekil 3. 8	Literatürde çalışılmış kumarin birimi içeren bazı ftalosiyanın bileşikleri	37
Şekil 5. 1	Bileşik 3 ve 7 'nin genel sentez şeması	40
Şekil 5. 2	Bileşik 1 'in sentezi	41
Şekil 5. 3	Bileşik 2 'nin sentezi	42
Şekil 5. 4	Bileşik 3 'ün sentezi	43
Şekil 5. 5	Bileşik 4 'ün sentezi	44
Şekil 5. 6	Bileşik 5 'in sentezi	45
Şekil 5. 7	Bileşik 6 'nın sentezi	46
Şekil 5. 8	Bileşik 7 'nin sentezi	47
Şekil 5. 9	Bileşik 8 'in sentezi	48
Şekil 5. 10	Bileşik 8 'in FT-IR spektrumu	49
Şekil 5. 11	Bileşik 8 'in ¹ H NMR spektrumu	50
Şekil 5. 12	Bileşik 8 'in ¹³ C-NMR spektrumu	50
Şekil 5. 13	Piperazin birimi içeren ftalonitril bileşiklerinin sentezi	51
Şekil 5. 14	Bileşik 9 'un CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	53
Şekil 5. 15	Bileşik 9 'un FT-IR spektrumu	53
Şekil 5. 16	Bileşik 9 'un ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 5. 17	Bileşik 9 'un ¹³ C-NMR spektrumu	54
Şekil 5. 18	Bileşik 10 'un CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	56
Şekil 5. 19	Bileşik 10 'un FT-IR spektrumu	56
Şekil 5. 20	Bileşik 10 'un ¹ H-NMR spektrumu	57
Şekil 5. 21	Bileşik 10 'un ¹³ C-NMR spektrumu	57
Şekil 5. 22	Piperazin birimi içeren ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi	58
Şekil 5. 23	Bileşik 11 'in CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	60
Şekil 5. 24	Bileşik 11 'in FT-IR spektrumu	60
Şekil 5. 25	Bileşik 11 'in kütle spektrumu	61
Şekil 5. 26	Bileşik 12 'nin CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	63
Şekil 5. 27	Bileşik 12 'nin FT-IR spektrumu	63
Şekil 5. 28	Bileşik 12 'nin kütle spektrumu	64
Şekil 5. 29	Bileşik 13 'ün CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	66
Şekil 5. 30	Bileşik 13 'ün FT-IR spektrumu	66
Şekil 5. 31	Bileşik 13 'ün kütle spektrumu	67
Şekil 5. 32	Bileşik 14 'ün CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	69
Şekil 5. 33	Bileşik 14 'ün FT-IR spektrumu	69
Şekil 5. 34	Bileşik 14 'ün kütle spektrumu	70

Şekil 5. 35	Bileşik 15 'in CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	72
Şekil 5. 36	Bileşik 15 'in FT-IR spektrumu	72
Şekil 5. 37	Bileşik 15 'in kütle spektrumu	73
Şekil 5. 38	Bileşik 16 'nın CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	75
Şekil 5. 39	Bileşik 16 'nın FT-IR spektrumu	75
Şekil 5. 40	Bileşik 16 'nın kütle spektrumu	76
Şekil 5. 41	Bileşik 17 'nin CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	78
Şekil 5. 42	Bileşik 17 'nin FT-IR spektrumu	78
Şekil 5. 43	Bileşik 17 'nin kütle spektrumu	79
Şekil 5. 44	Bileşik 18 'in CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	81
Şekil 5. 45	Bileşik 18 'in FT-IR spektrumu	82
Şekil 5. 46	Bileşik 18 'in kütle spektrumu	82
Şekil 5. 47	Bileşik 18 'in ¹ H-NMR spektrumu	83
Şekil 5. 48	Bileşik 19 'un sentezi	84
Şekil 5. 49	Bileşik 19 'un CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	85
Şekil 5. 50	Bileşik 19 'un FT-IR spektrumu	85
Şekil 5. 51	Bileşik 19 'un ¹ H-NMR spektrumu	86
Şekil 5. 52	Bileşik 19 'un ¹³ C-NMR spektrumu	86
Şekil 5. 53	Kumarin birimi içeren ftalonitril bileşiklerinin sentezi	87
Şekil 5. 54	Bileşik 20 'nin CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	89
Şekil 5. 55	Bileşik 20 'nin FT-IR spektrumu	89
Şekil 5. 56	Bileşik 20 'nin ¹ H-NMR spektrumu	90
Şekil 5. 57	Bileşik 20 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	90
Şekil 5. 58	Bileşik 21 'in CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	92
Şekil 5. 59	Bileşik 21 'in FT-IR spektrumu	92
Şekil 5. 60	Bileşik 21 'in ¹ H-NMR spektrumu	93
Şekil 5. 61	Bileşik 21 'in ¹³ C-NMR spektrumu	93
Şekil 5. 62	Kumarin birimi içeren ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi	94
Şekil 5. 63	Bileşik 22 'nin CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	96
Şekil 5. 64	Bileşik 22 'nin FT-IR spektrumu	97
Şekil 5. 65	Bileşik 22 'nin kütle spektrumu	97
Şekil 5. 66	Bileşik 22 'nin ¹ H-NMR spektrumu	98
Şekil 5. 67	Bileşik 23 'ün CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	100
Şekil 5. 68	Bileşik 23 'ün FT-IR spektrumu	100
Şekil 5. 69	Bileşik 23 'ün kütle spektrumu	101
Şekil 5. 70	Bileşik 24 'ün CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	103

Şekil 5. 71	Bileşik 24 'ün FT-IR spektrumu.....	103
Şekil 5. 72	Bileşik 24 'ün kütle spektrumu.....	104
Şekil 5. 73	Bileşik 25 'in CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	106
Şekil 5. 74	Bileşik 25 'in FT-IR spektrumu.....	106
Şekil 5. 75	Bileşik 25 'in kütle spektrumu.....	107
Şekil 5. 76	Bileşik 26 'nın CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	109
Şekil 5. 77	Bileşik 26 'nın FT-IR spektrumu.....	109
Şekil 5. 78	Bileşik 26 'nın kütle spektrumu.....	110
Şekil 5. 79	Bileşik 27 'nin CHCl ₃ içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu	112
Şekil 5. 80	Bileşik 27 'nin FT-IR spektrumu.....	112
Şekil 5. 81	Bileşik 27 'nin kütle spektrumu.....	113
Şekil 6. 1	Bileşik 8 'e ait ¹ H-NMR verileri	117
Şekil 6. 2	Bileşik 9 'a ait ¹ H-NMR verileri	119
Şekil 6. 3	Bileşik 10 'a ait ¹ H-NMR verileri	120
Şekil 6. 4	9 ve 10 bileşiklerinin CHCl ₃ içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	122
Şekil 6. 5	Bileşik 10 ve 18 'in ¹ H-NMR spektrumlarının karşılaştırılması.....	129
Şekil 6. 6	Bileşik 19 'a ait ¹ H-NMR verileri	130
Şekil 6. 7	Bileşik 20 'ye ait ¹ H-NMR verileri	131
Şekil 6. 8	Bileşik 21 'e ait ¹ H-NMR verileri.....	133
Şekil 6. 9	19 , 20 ve 21 bileşiklerinin CHCl ₃ içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	134
Şekil 6. 10	Bileşik 20 ve 22 'nin ¹ H-NMR spektrumlarının karşılaştırılması.....	137
Şekil 6. 11	11 ve 15 bileşiklerinin CHCl ₃ içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	142
Şekil 6. 12	12 ve 16 bileşiklerinin CHCl ₃ içerisinde UV-Vis spektrumları.....	142
Şekil 6. 13	13 ve 17 bileşiklerinin CHCl ₃ içerisinde UV-Vis spektrumları.....	143
Şekil 6. 14	14 ve 18 bileşiklerinin CHCl ₃ içerisinde UV-Vis spektrumları.....	143
Şekil 6. 15	11 , 12 , 13 ve 14 bileşiklerinin CHCl ₃ içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	144
Şekil 6. 16	15 , 16 , 17 ve 18 bileşiklerinin CHCl ₃ içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	145
Şekil 6. 17	Bileşik 11 'in farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları.....	146
Şekil 6. 18	Bileşik 12 'nin farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları.....	146
Şekil 6. 19	Bileşik 13 'ün farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları	147
Şekil 6. 20	Bileşik 14 'ün farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları	147
Şekil 6. 21	Bileşik 15 'in farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları.....	148
Şekil 6. 22	Bileşik 16 'nın farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları.....	148
Şekil 6. 23	Bileşik 17 'nin farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları.....	149
Şekil 6. 24	Bileşik 18 'in farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları.....	149
Şekil 6. 25	Bileşik 11 'in CHCl ₃ içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu	150
Şekil 6. 26	Bileşik 12 'nin CHCl ₃ içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu	151
Şekil 6. 27	Bileşik 13 'ün CHCl ₃ içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu	151

Şekil 6. 28	Bileşik 14 'ün CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu	152
Şekil 6. 29	Bileşik 15 'in CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu	152
Şekil 6. 30	Bileşik 16 'nın CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu	153
Şekil 6. 31	Bileşik 17 'nin CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu	153
Şekil 6. 32	Bileşik 18 'in CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu	154
Şekil 6. 33	22 ve 25 bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	155
Şekil 6. 34	23 ve 26 bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	155
Şekil 6. 35	24 ve 27 bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	156
Şekil 6. 36	22 , 23 ve 24 bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	157
Şekil 6. 37	25 , 26 ve 27 bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	157
Şekil 6. 38	Bileşik 22 'nin farklı çözücüler içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	158
Şekil 6. 39	Bileşik 23 'ün farklı çözücüler içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	159
Şekil 6. 40	Bileşik 24 'ün farklı çözücüler içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	159
Şekil 6. 41	Bileşik 25 'in farklı çözücüler içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	160
Şekil 6. 42	Bileşik 26 'nın farklı çözücüler içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	160
Şekil 6. 43	Bileşik 27 'nin farklı çözücüler içerisinde alınan UV-Vis spektrumları	161
Şekil 6. 44	Bileşik 22 'nin CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları	162
Şekil 6. 45	Bileşik 23 'ün CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları	162
Şekil 6. 46	Bileşik 24 'ün CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları	163
Şekil 6. 47	Bileşik 25 'in CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları	163
Şekil 6. 48	Bileşik 26 'nın CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları	164
Şekil 6. 49	Bileşik 27 'nin CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları	164
Şekil 6. 50	1:1 Karışım oranında Pcs:PC ₆₁ BM içeren BHJ güneş pili hücrelerinin J-V karakteristikleri	166
Şekil 6. 51	17 bileşiği için karışım oranının BHJ fotovoltaiik cihazların J-V karakteristikleri üzerine etkisi	169
Şekil 6. 52	Periferal (a) ve non-periferal (b) sübstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin oda sıcaklığında etanol buharı sensör karakteristikleri	171
Şekil 6. 53	Periferal (a) ve non-periferal (b) sübstitüe ftalosiyenin bileşikleri için etanol buharı sensör hassasiyetleri	173
Şekil 6. 54	23 ve 26 bileşikleri için cevap sürelerinin etanol konsantrasyonu ile değişimi	174

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6. 1	ITO/PEDOT:PSS/Pcs:PC ₆₁ BM (1:1 blend)/LiF/Ag yapısında üretilen aygıtların fotovoltaiik performanslarının karşılaştırılması 167
Çizelge 6. 2	Karışım oranının fotovoltaiik parametlere etkisinin karşılaştırılması 169

**APOLAR SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN METALLİ FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Gamze ÖZGÜL ARTUÇ

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN

Eş Danışman: Prof. Dr. Mustafa BULUT

Ftalosiyanimler 18- π elektron sistemine sahip, merkez boşluğunda çeşitli metal ve metal olmayan katyonları bulundurabilen, düzlemsel makrosiklik bileşikleridir. Doğada bulunmayan, sentetik olarak elde edilen ftalosiyanimler önemli boyar maddelerdir. Isı, ışık ve kimyasallara karşı yüksek stabilite gösterirler. Boya ve pigment olarak kullanımlarının yanı sıra ilginç kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı kimyasal sensörler, güneş pilleri, sıvı kristaller, elektrokromik görüntüleme aygıtları gibi çok çeşitli teknolojik uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Ayrıca, kanserin fotodinamik tedavisi (PDT) için kullanılabilecek fotoduyarlaştırıcılardır.

Son zamanlarda, çeşitli fonksiyonel gruplar ve sübstitüentlerin eklenmesiyle ftalosiyanin moleküllerinin sahip olduğu özelliklerin geliştirilmesi ve yeni özelliklerin araştırılması oldukça ilgi çekmektedir.

Bu tez çalışmasında, apolar özellikte piperazin ve kumarin birimleri içeren ftalonitril türevleri ve periferel ve non-periferel tetra sübstitüe metalli ftalosiyanin kompleksleri sentezlenmiştir. Öncelikle, ftalonitril türevleri piperazin ve kumarin bileşiklerinin 3-yada 4-nitroftalonitril ile nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Daha sonra ftalosiyanin bileşikleri, ftalonitril türevlerinin siklotetramerizasyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler, çeşitli spektroskopik yöntemlerle (UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, Maldi-Tof MS) karakterize edilmiştir. Sentezlenen yeni metalli ftalosiyanin komplekslerinin spektral özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, piperazin sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri için fotovoltaiik, kumarin sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri için etanol sensör özellikleri araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, siklotetramerizasyon, fotovoltaiik özellikler, etanol sensör

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF PROPERTIES
OF METALLOPHTHALOCYANINE COMPOUNDS CONTAINING APOLAR
SUBSTITUENTS**

Gamze ÖZGÜL ARTUÇ

Department of Chemistry

Ph.D. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN

Co-Adviser: Prof. Dr. Mustafa BULUT

Phthalocyanines are planar macrocyclic compounds with an 18- π electron system, capable of containing various metal and non-metal cations in the center cavity. Phthalocyanines, not found in nature and are synthetically obtained, are very important dyes. They exhibit high stability against heat, light and chemicals. Due to their interesting chemical and physical properties, they are used in a variety of technological applications such as chemical sensors, solar cells, liquid crystals, electrochromic imaging devices, as well as their use as paints and pigments. They are also photosensitizers that can be used for the photodynamic therapy (PDT) of cancer. Recently, the development of the properties of phthalocyanine molecules with the addition of various functional groups and substituents, and the investigation of new properties is of great interest.

In this thesis, phthalonitrile derivatives bearing piperazine and coumarin units with apolar characteristics and corresponding peripheral and non-peripheral tetra substituted metal phthalocyanine complexes were synthesized. The synthesized compounds were characterized by various spectroscopic methods (UV-Vis, FT-IR, ^1H -NMR, Maldi-Tof MS). First, phthalonitrile derivatives were obtained by nucleophilic aromatic substitution reaction of piperazine and coumarin compounds with 3- or 4-nitrophthalonitriles. Then the phthalocyanine compounds were prepared by cyclotetramerization of respective phthalonitrile derivatives. Spectral properties of synthesized new metallophthalocyanine complexes were investigated. Also photovoltaic and ethanol sensing properties were also investigated for piperazine and coumarin substituted phthalocyanines, respectively.

Keywords: Phthalocyanine, cyclotetramerization, photovoltaic properties, ethanol sensor

1.1 Literatür Özeti

Ftalosiyanimler; doğal olarak bulunmayan, $18-\pi$ elektron sistemine sahip düzlemsel makrosiklik bileşiklerdir [1, 2]. Falosiyanimler, halka boşluklarında 70'den fazla metal ve metal olmayan iyon bulundurabilirler [3]. Ftalosiyanimler; ısı, ışık ve güçlü kimyasallara karşı mükemmel stabilite gösteren, oldukça ilginç özelliklere sahip moleküllerdir [4]. Eşsiz optik, elektronik, katalitik ve yapısal özellikleri nedeniyle boya ve pigment de dahil olmak üzere çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır [2, 4].

1907 yılındaki ilk sentezinden bu yana çoğunlukla mavi-yeşil boyalar olarak kullanılan fthalosiyanimler kimyasal sensörler, sıvı kristaller, katalizörler, elektrokromik görüntüleme aygıtları, güneş pilleri ve yarı iletken cihazlar gibi çok çeşitli teknolojik alanlarda kullanılmaktadırlar [5, 6].

Teknolojik alanlardaki kullanımının yanı sıra yüksek dalga boyunda (600-800 nm) absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle kanserin fotodinamik tedavisi için kullanılabilecek fotoduyarlaştırıcı bileşiklerdir [4, 7, 8].

Ftalosiyanimlerin en belirgin dezavantajı organik çözücülerde ve suda çözünürlüklerinin zayıf olmasıdır. Bu durum, fthalosiyanimlerin uygulama alanlarında kullanımını kısıtlamaktadır. Periferik ve non-periferik konumlarda çeşitli fonksiyonel grupların süstitüsüyonu ile fthalosiyanimlerin çözünürlükleri ve uygulama alanlarındaki kullanımının iyileştirilmesi amaçlanmaktadır [4, 7].

Ftalosiyanim halkasının sahip olduğu temel özelliklerin geliştirilebilmesi ve yeni özellikler gösterebilen yapıların elde edilebilmesi amacıyla yeni moleküllerin tasarımı

ve sentezine odaklanılmıştır. Bu amaçla farklı sübstitüentler, metaller ve/veya köprü bileşikleri içeren ftalosiyanınların sentezi oldukça ilgi çekmektedir [6,9].

1.2 Tezin Amacı

Ftalosiyanınların uygulama alanlarında kullanımını kısıtlayan en önemli etken çözünürlüklerinin zayıf olmasıdır. Periferel ve non-periferel pozisyonlarda çeşitli grupların eklenmesi, ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlüklerini ve dolayısıyla uygulama alanlarındaki kullanımlarını etkilemektedir. Periferel ve non-periferel sübstitüsyon dışında merkez boşlukta bulunan metal atomunun türü de ftalosiyanın molekülünün hem çözünürlük hem de agregasyon, elektrokimyasal özellikler gibi birçok özelliğini etkileyen bir faktördür.

Bu çalışmada, çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilecek, yaygın organik çözücülerde kolaylıkla çözünebilen, apolar sübstitüentler içeren metalli ftalosiyanın bileşiklerini sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

İki kısımdan oluşan tez çalışmasının birinci kısmında apolar alkil zinciri bulunduran piperazin halkası içeren metalli ftalosiyanın bileşiklerini sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. İkinci kısımda ise, apolar alkil zincirleri bulunduran kumarin birimi içeren metalli ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

Apolar sübstitüentlerin eklenmesiyle ftalosiyanın bileşiklerinin yaygın organik çözücülerde çözünürlüğünün artırılması ve uygulama alanlarında kullanılabilirliğinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, piperazin ve kumarin türevi sübstitüentler eklenerek ftalosiyanın halkasının sahip olduğu bazı özelliklerin geliştirilmesi ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilecek yeni bileşiklerin sentezlenmesi ve özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

1.3 Orijinal Katkı

Tez çalışması kapsamında apolar sübstitüentler bulunduran, piperazin ve kumarin birimleri içeren, yeni metalli ftalosiyanın bileşiklerini sentezlenmiştir. Literatürde bulunmayan 4 adet yeni ftalonitril bileşiğinin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ftalonitril bileşiklerinin siklotetramerizasyonu ile yeni ftalosiyanın bileşiklerini elde edilmiştir. Literatüre yeni kazandırılan 14 adet metalli ftalosiyanın

bileşiği çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin kloroform, THF gibi yaygın organik çözücülerde iyi çözündükleri gözlemlenmiştir.

Tez kapsamında yeni sentezlenen bileşiklerin uygulama alanlarında kullanılma potansiyellerini oldukça etkileyen spektroskopik özellikleri araştırılmış, yüksek dalga boylarında ışık absorblayabilme yeteneğine sahip oldukları gözlenmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin çözünürlükleri incelenmiş ve organik çözücülerde iyi çözündükleri belirlenmiştir.

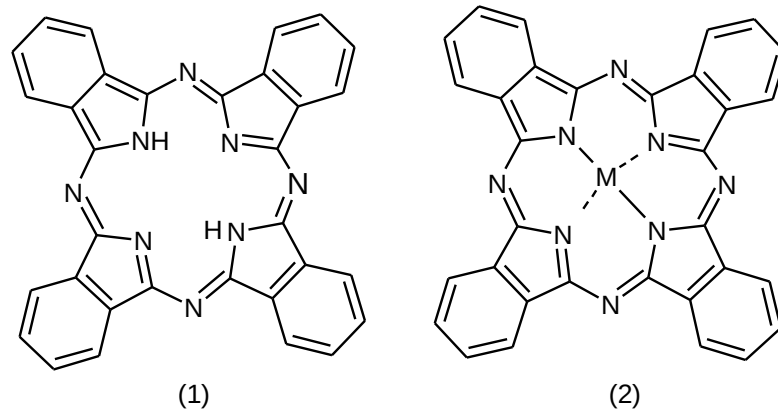
Sentezlenen bileşikler için yapılan fotovoltaiik ve etanol sensör deneyleri sonucu, bu bileşiklerin teknolojik alanlarda kullanım olanağı bulabilecek bileşikler oldukları gözlemlenmiştir.

Elde edilen bütün sonuçlar, yeni ftalosiyaninlerin çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilir nitelikte, orijinal bileşikler olduklarını ve ayrıca daha birçok uygulama alanında kullanılma potansiyele sahip olduklarını göstermektedir.

FTALOSİYANİNLER**2.1 Ftalosiyaninlerin Tarihçesi**

Ftalosiyanin, ilk olarak 1907 yılında Londra’da bulunan South Metropolitan Gas Company isimli şirkette çalışan Braun and Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli, çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiş sentetik makrohalkalı bir yapıdır. Benzer şekilde, 1927 yılında Fribourg Üniversitesi’nden de Diesbach ve von der Weid *o*-dibromobenzen ve bakır siyanürün piridin içerisinde geri soğutucu altında gerçekleştirilen reaksiyonu sırasında % 23 verimle oldukça kararlı, mavi renkli, $[C_6H_4(CN)_2 + C_6H_5N]_2Cu$ formülü ile açıkladıkları bir bileşik (bakır(II)ftalosiyanin) elde etmişlerdir [10–12].

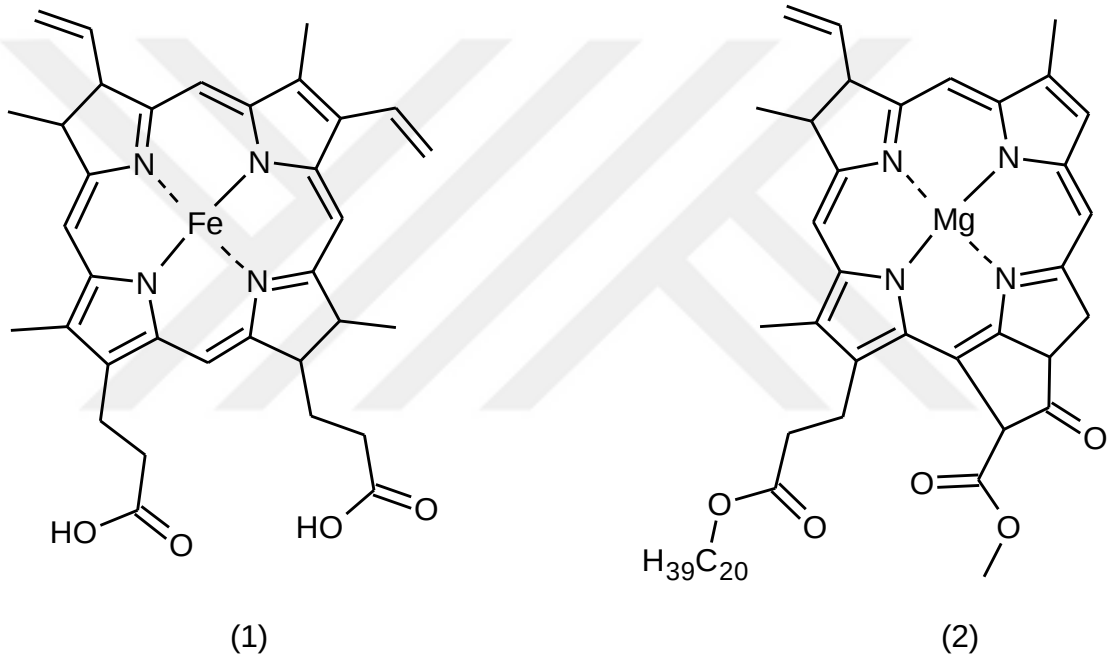
Metalsiz süstitüe olmamış ftalosiyaninin ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra Linstead’ın kapsamlı araştırmaları ve Robertson’un X-ışını kırınımı analizleri sonucunda metalsiz ve metalli ftalosiyanin yapıları (Şekil 2. 1) açıklanmıştır [13].



Şekil 2. 1 Metalsiz (1) ve metalli (2) ftalosiyanin yapıları

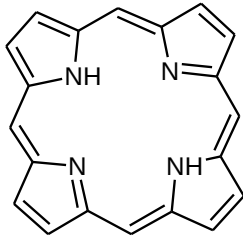
2.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı ve Adlandırılması

Ftalosiyaninler, 18- π elektron sistemine sahip, düzlemsel, aromatik makrohalkalı yapılardır [14]. Konjuge heterosiklik yapıdaki delokalize 18- π elektron sistemi, tetrapirel halkalarındaki karbon ve azot atomlarının düzenlenmesi sonucu oluşmaktadır. Ftalosiyaninler, 70'den fazla metal ve metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğa sahip, klorofil ve hemoglobin (Şekil 2. 2) gibi moleküllerin yapısında doğal olarak bulunan porfirine benzer yapıda bileşiklerdir [15,16]. Porphirine benzer yapıda olmalarına rağmen doğal olarak bulunmayan, sentetik bileşiklerdir [17].

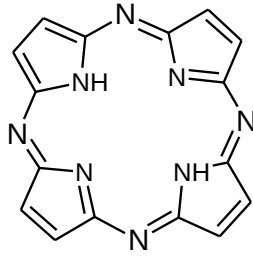


Şekil 2. 2 Hemoglobin (1) ve klorofil (2) yapıları

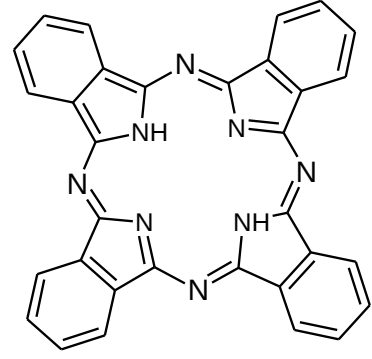
Porfirindeki dört meso-metin grubunun (=CH-) azot atomları ile (=N-) ile sübstitüsyonu sonucu porfirazin adı verilen meso-tetraazoporfirin bileşiği oluşur ve bu bileşik ftalosiyanin ve türevlerinin başlangıç bileşiklerini oluşturur (Şekil 2. 3) [18].



Porfirin



Meso-tetraazoporfirin
(Porfirazin)

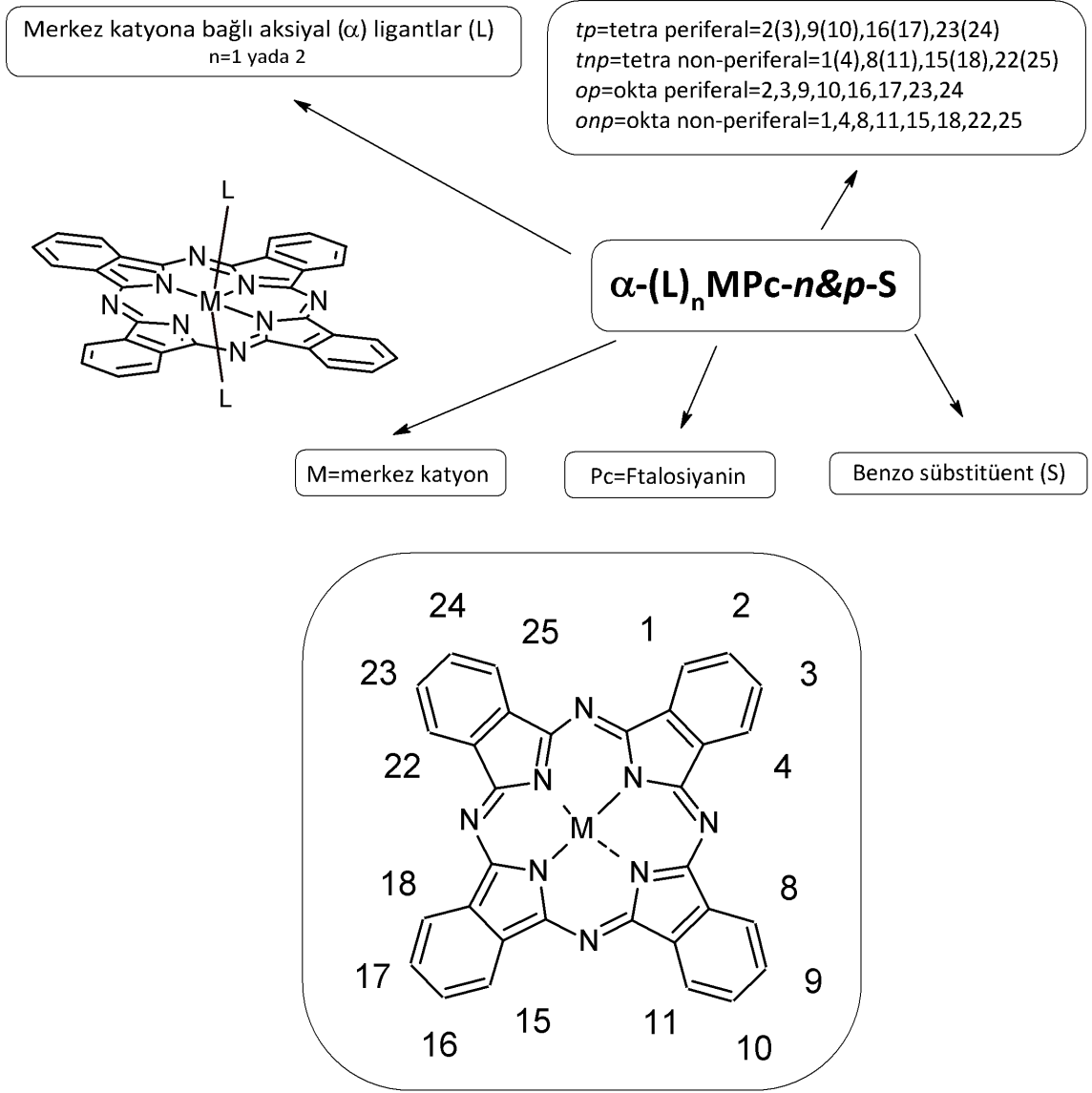


Tetrabenzoporfirazin
(Ftalosiyazin)

Şekil 2. 3 Ftalosiyazin molekülünün porfirin ve porfirazin bileşikleriyle yapısal ilişkisi

Metalsiz ftalosiyazinler “di-hidrojen ftalosiyazin” (H_2Pc) yada “ftalosiyazin” (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli ftalosiyazinlerde ise merkez boşlukta bulunan katyon ftalosiyazinden önce kullanılarak kısaltma yapılabilir (MPc).

Ftalosiyazin molekülü üzerinde makrosiklik süstitüsyon için elverişli 16 konum bulunur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel (periferel) “p” konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan (non-periferel) “np” konumlar olarak adlandırılır (Şekil 2. 4) [19,20].

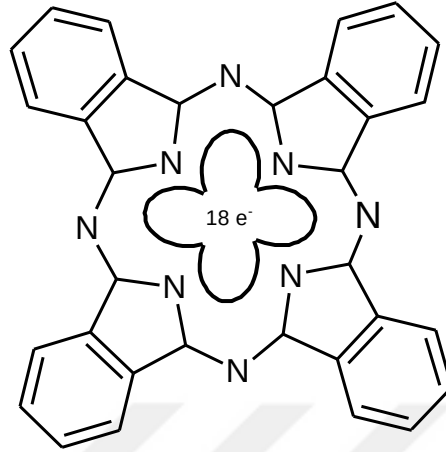


Şekil 2. 4 Ftalosiyanin bileşiklerinin adlandırılması ve numaralandırılması

2.3 Ftalosiyaninlerin Özellikleri

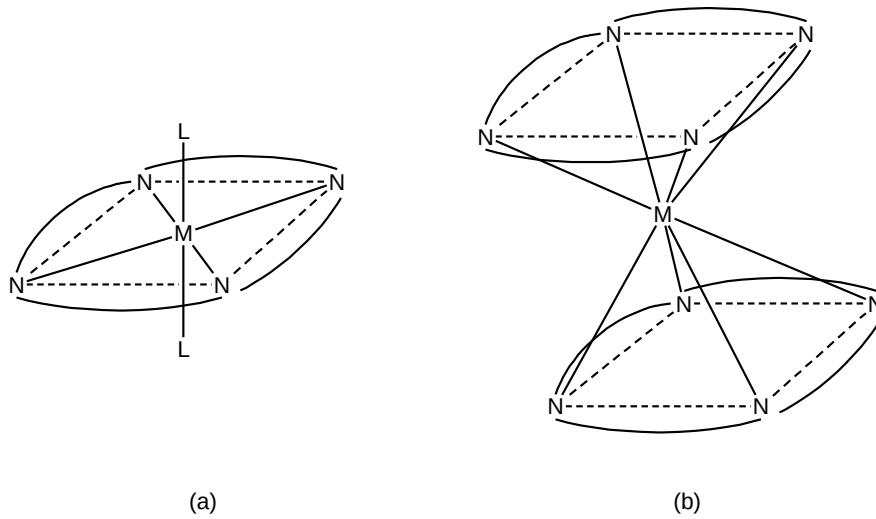
Ftalosiyaninler görünür bölgede kuvvetli absorpsiyon yaptıklarından mavi-yeşil renkli maddelerdir. Renkleri süstitüsyona bağılı olarak değışir. 200 °C üzerinde erimeden süblimleşirler, bu nedenle erime noktaları yoktur. Termal kararlılıkları çok yüksektir. Birçok metalli ftalosiyanin bileşğı 500 °C üzerinde çok iyi termal ve temooksidatif kararlılık gösterir [21]. Ftalosiyaninlerin iyi bilinen fiziksel özelliklerinden biri de elektrik iletkenlikleridir. Elektriksel iletkenlik değeri (σ) oda sıcaklığında 10^{-15} ile 10^2 S.cm⁻¹ aralığında değışmektedir [22].

Makrosiklik moleküller içinde geniş uygulama alanına sahip ftalosiyanın moleküllerinin önemli bir özelliği 16 atomdan oluşan, 18π elektron sistemine sahip delokalize halka boşluğu (Şekil 2. 5) bulundurmalarıdır [23].



Şekil 2. 5 Ftalosiyanın delokalize elektron sistemi

$1.35 \text{ \AA}$ çapında halka boşluğuna sahip ftalosiyanın bileşikler periyodik tabloda birçok elementle kompleks oluşturabilir [24]. Bu da molekülün koordinasyon kimyasında büyük bir çeşitlilik meydana getirir. Kare düzlemsel ftalosiyanın komplekslerinde koordinasyon sayısı 4 iken (Şekil 2. 6 (a)), yapıya aksiyal ligantların bağlanmasıyla koordinasyon sayısı 5 veya 6 olan kare piramidal, tetrahedral yada oktahedral yapılar oluşur. Ayrıca lantanit ve aktinitlerle 8 koordinasyonlu sandviç-tipi kompleksler (Şekil 2. 6 (b)) oluşur [18,21].

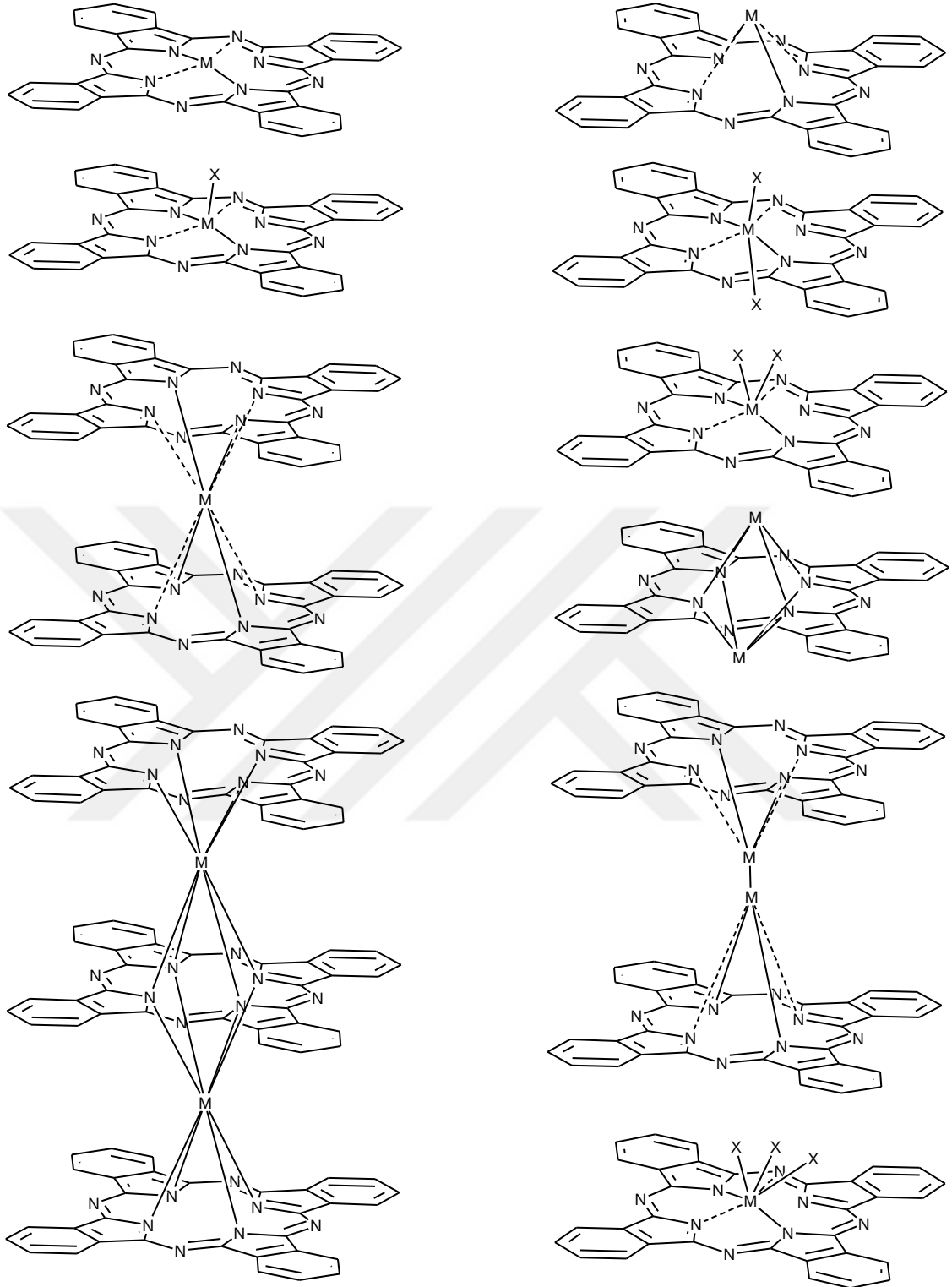


Şekil 2. 6 Farklı koordinasyon sayısına sahip ftalosiyanın komplekslerinde genel yapı

Merkez metal atomu ftalosiyanin halkası ile iki türde bağ oluşturabilir. Bunlar elektrokovalent ve kovalent bağlardır. Elektrokovalent bağlar, iyonik yapıda ve zayıf bağlar olarak; kovalent bağlar ise non-iyonik yapıda ve daha kuvvetli bağlar olarak tanımlanabilir. Merkez metal atomunun ftalosiyanin halkası ile oluşturduğu bağın türü, oluşan metalli ftalosiyanin kompleksinin çözünürlüğünde de etkilidir [25].

Ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Alkoller, eterler yada ketonlar gibi yaygın çözücülerde çözünürlük ise belirgin derecede düşüktür. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyanin türevleri, asitliği yüksek çözeltilerde köprü N atomlarının protonlanmasıyla çözünürler [21]. Sübstitüe ftalosiyaninler ise periferel ve non-periferel konumlardaki sübstitüentin türüne bağlı olarak organik çözücülerde ve suda çözünebilirler. Uygun sübstitüentlerin periferel, non-periferel yada aksiyal konumlarda ftalosiyanin halkasına bağlanmasıyla polar yada non-polar çözücülerde ve suda çözünür ftalosiyaninler elde edilebilir [26–28].

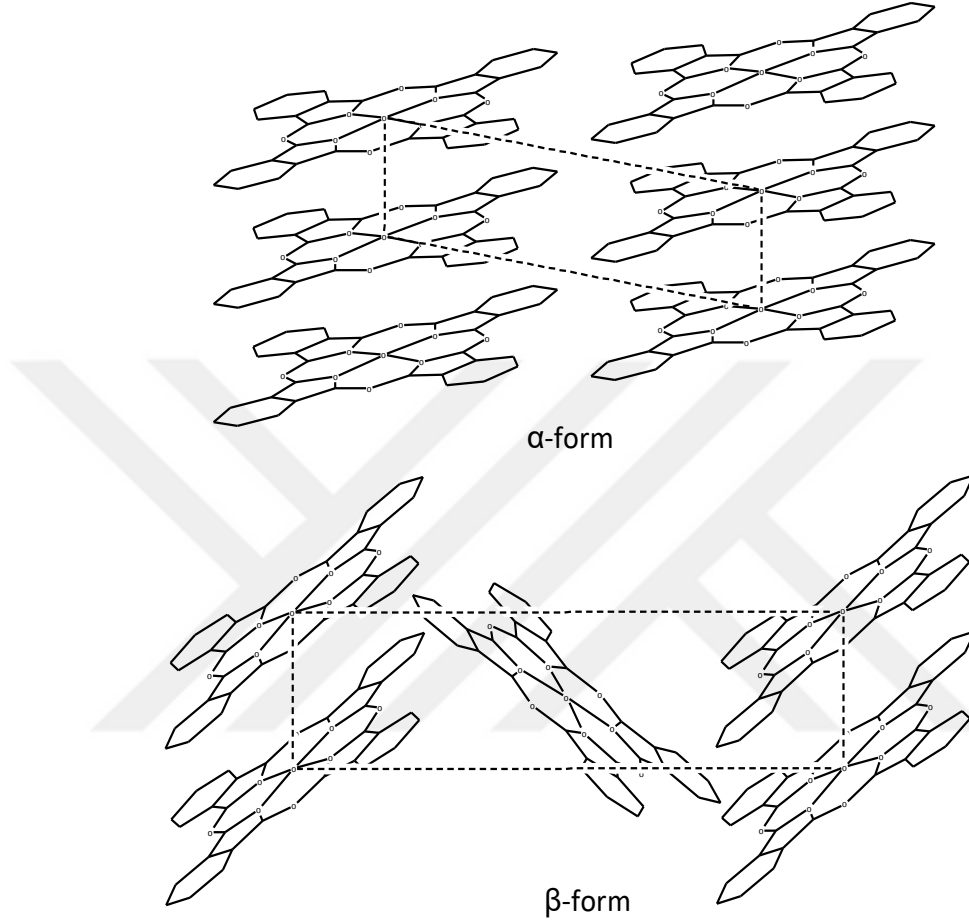
Ftalosiyanin halkasına farklı değerlik ve büyüklükte metal atomlarının koordine olması sonucu farklı geometrik yapılara sahip metalli ftalosiyanin kompleksleri (Şekil 2. 7) elde edilebilir. Metalli ftalosiyaninlerde genel olarak merkez atomun oksidasyon basamağı +2'dir, ancak merkez boşluğa bivalent atomların koordine olmasıyla oksidasyon basamağı değişebilir [24].



Şekil 2. 7 Çeşitli oksidasyon basamağına sahip metal atomu içeren ftalosiyanın komplekslerinin molekül yapıları

Ftalosiyanınlar, bağ uzunlukları ve bağ açıları merkez atomun doğasına göre değişen makrosiklik [29] düzlemsel yapılardır. Metalli ftalosiyanın türevleri X-ray analizleri, IR ve ESR spektroskopik yöntemleri ile açıklanabilen farklı kristal yapılarda bulunabilirler.

Örneğin; bakır ftalosiyanin (CuPc) molekülüne ait 5 farklı kristal form (α , β , γ , δ , ϵ) literatürde belirtilmiştir [21]. Bu yapılardan en iyi bilinenleri α ve β formlarıdır. β -formu, α -formuna göre termodinamik olarak daha karardır. Ksilen içerisinde iki saat ısıtma sonucu daha az karard α -formu β -formuna dönüşür [30].



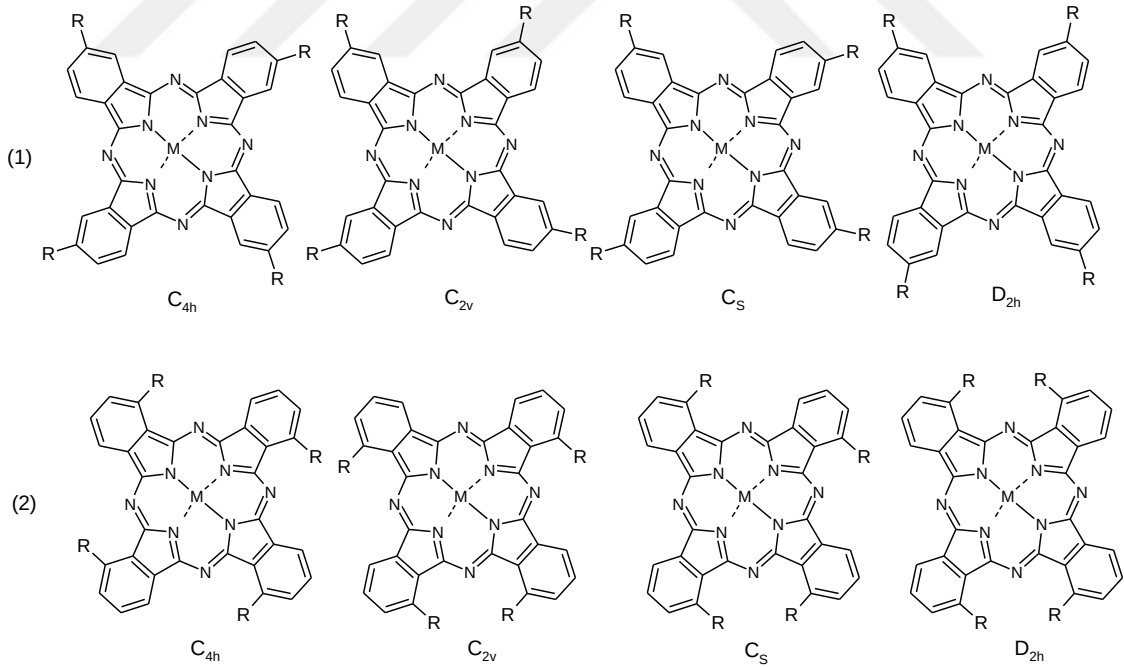
Şekil 2. 8 CuPc kompleksinin α ve β -formlarında düzenlenmesi

Ftalosiyaninler, yapısal olarak benzerlik gösterdikleri porfirinlerle karşılaştırıldığında kolaylıkla oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları verirler. Ftalosiyaninlerin oksidasyon ve redüksiyon özellikleri bir çok uygulama alanında oldukça önemli olan redox potansiyellerinin belirlenmesinde rol oynar. Ftalosiyaninler atmosferik oksijene karşı oldukça karardırlar. Merkez metal atomu bu karardlığı etkilemektedir. Nitrik asit (HNO_3), sülfürik asit (H_2SO_4) gibi kuvvetli oksitleyiciler varlığında ftalosiyanin halkası tamamen yıkılarak ftalimide dönüşür. Redüksiyon reaksiyonu ise hem merkez atomda hem de ftalosiyanin halkasındaki karbon atomları üzerinde gerçekleşebilir [21].

Ftalosiyenin fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri; fonksiyonel grup ve sübstituentlerin moleküle bağlanmasıyla geliştirilebilir. Ftalosiyenin molekülünün sübstitüsyonunda iki temel yöntem kullanılır.

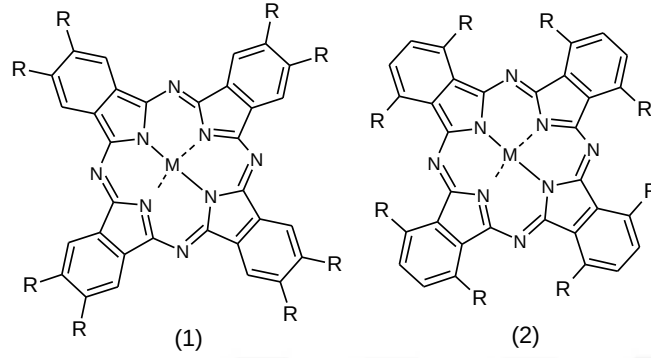
Bu yöntemlerden ilki ftalosiyenin halkasının direkt sübstitüsyonudur. Ftalosiyenin bileşiğinin %20-30 serbest SO_3 içeren konsantre H_2SO_4 içerisinde ısıtılması sonucu gerçekleştirilen sülfolama reaksiyonu bu yönetime örnek verilebilir. Genellikle zor reaksiyon koşulları gerektiren bu reaksiyon sonucu elde edilen ürün, ftalosiyenin halkası üzerinde sübstitüsyonun gerçekleşebileceği 16 konumdan çeşitli pozisyonlardan sübstitüsyonun gerçekleştiği izomerik karışımlar içerir. Elde edilen bu izomerik ftalosiyenin karışımının saflaştırılması ve ayrılması oldukça zordur.

Ftalosiyenin sübstitüsyonunda kullanılan ikinci temel yöntem ise başlangıç bileşiklerinin sübstitüsyonudur. Monosübstitüe başlangıç bileşiklerinin reaksiyonu sonucu tetrasübstitüe ftalosiyenin bileşikleri elde edilir. Tetrasübstitüe ftalosiyenin bileşikleri C_{4h} , C_{2v} , C_s ve D_{2h} simetri gruplarına sahip dört farklı izomer karışımı (Şekil 2. 9) şeklinde sentezlenirler.



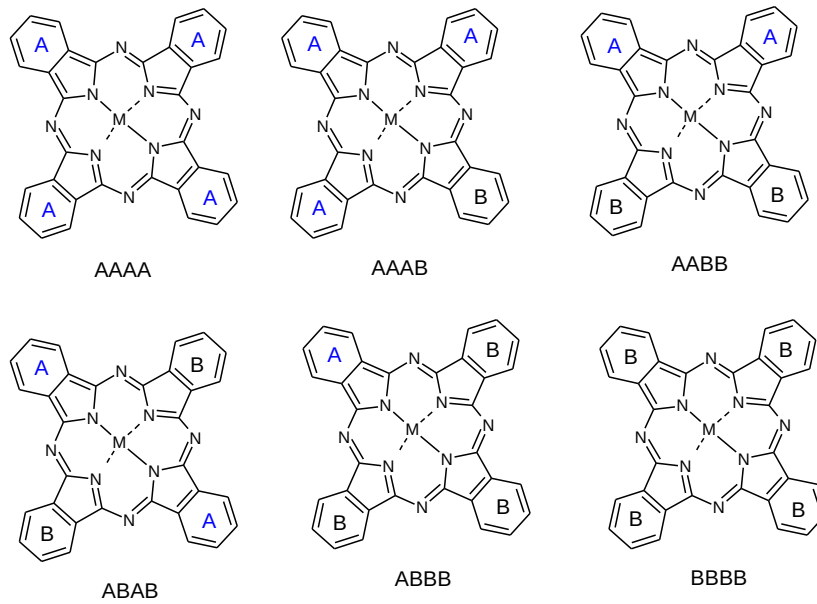
Şekil 2. 9 Periferel (1) ve non-periferel (2) tetrasübstitüe ftalosiyenin bileşiklerinde izomer yapıları

Disübstitüe başlangıç bileşiklerinin reaksiyonu sonucu ise oktasübstitüe ftalosiyenin elde edilir. Oksatsübstitüe ftalosiyenin bileşikleri tek izomer (Şekil 2. 10) şeklinde sentezlenirler. Substitüentlerin bulundukları konumlara göre periferel veya non-periferel oktasübstitüe ftalosiyenin bileşikleri elde edilebilir [21, 31, 32].



Şekil 2. 10 Periferel (1) ve non-periferel (2) oktasübstitüe ftalosiyenin bileşikleri

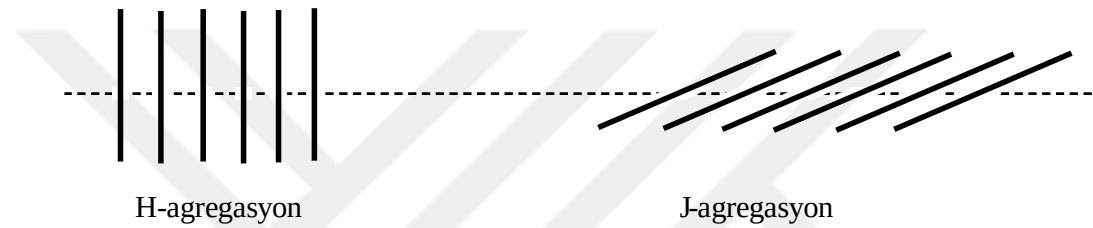
Ftalosiyenin moleküllerinin doğal olarak sahip oldukları simetri özelliği bazı uygulama alanlarında çeşitli kısıtlamalar oluşturmıştır. Bunun üzerine molekül simetrisi düşük, asimetrik moleküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Farklı fonksiyonel grupların aynı yapıda bulunmasının ftalosiyenin molekülünün çeşitli özelliklerini geliştirmesi amaçlanmıştır. Asimetrik ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılan yöntemlerden en yaygın olanı farklı sübstitüentler içeren iki başlangıç maddesinin reaksiyonudur. Bu reaksiyon sonucu oluşan ürün 6 farklı bileşik içeren bir karışımdır (Şekil 2. 11) [21].



Şekil 2. 11 Asimetrik ftalosiyeninlerde genel yapı

Kavramsal olarak bir çözücü içerisinde moleküllerin biraraya gelmesi olarak tanımlanan agregasyon [22], ftalosiyanın uygulama alanlarını etkileyen önemli bir özelliğidir [33]. Ftalosiyanın düzlemsel yapı üzerinden agregasyon özellikleri iyi bilinir [34]. Bu agregasyon eğilimi ftalosiyanın çözünürlük, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikler, elektronik özellikler ve kararlılık gibi çeşitli özellikleri üzerinde etkilidir [33–36].

Substitüe ftalosiyanın H ve J olmak üzere iki tip agregasyon oluşturur. H-agregasyonda moleküller yüz-yüze, J-agregasyonda ise yan-yana yönelmişlerdir (Şekil 2. 12) [22, 33].



Şekil 2. 12 H- ve J-agregasyonda moleküllerin düzenlenmeleri

Ftalosiyanın molekülündeki süstitüentin pozisyonu ve türü, merkez metal atomu, çözücü, sıcaklık ve konsantrasyon agregasyonu etkileyen başlıca etmenlerdir.

Periferal ve aksiyal konumlarda yer alan süstitüentler moleküller arası etkileşimi azaltarak agregasyon eğilimini azaltırlar.

Metal atomunun ftalosiyanın halkasının iç boşluğuna uyumu agregasyon eğilimini etkileyen bir diğer faktördür. İç halka çapına uygun metal katyonu içeren moleküllerde agregasyon daha azdır.

Ftalosiyanın agregasyonu etkileyen diğer faktör çözücüdür. Çözücü polaritesi agregasyon eğiliminde artış sağlar.

Agregasyon eğiliminde etkili diğer faktörler ise sıcaklık ve konsantrasyondur. Sıcaklık agregasyon ile ters orantılı iken, konsantrasyon doğru orantılıdır. Konsantrasyon arttıkça moleküllerin biraraya toplanarak agregasyon eğilimi artar [37, 38].

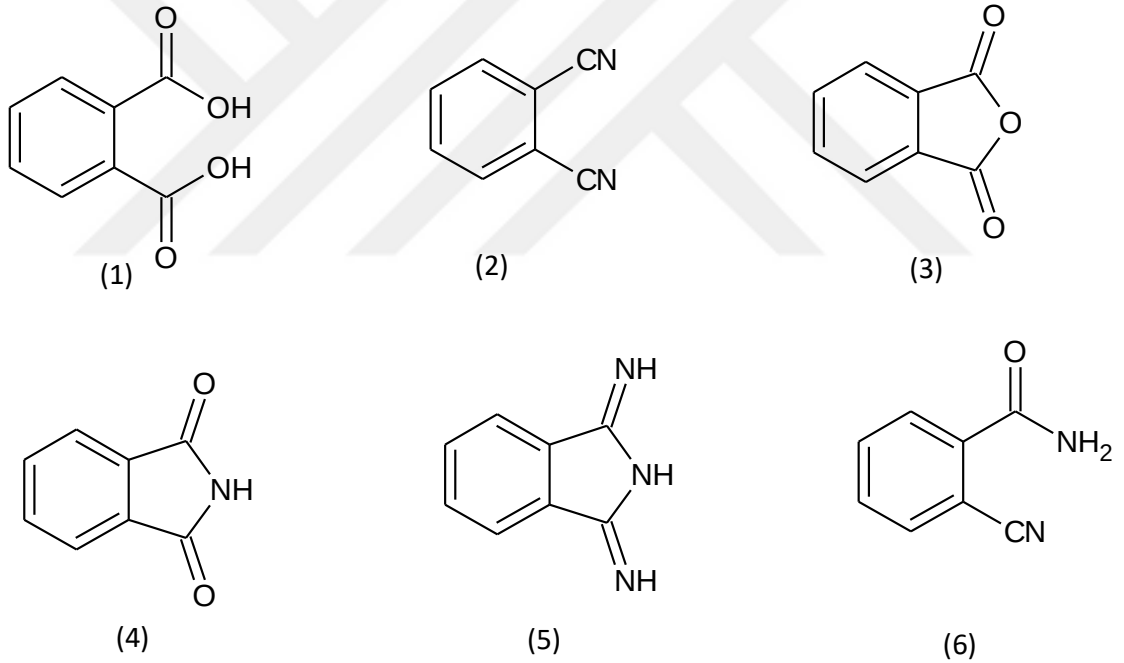
2.4 Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri ve Saflaştırılması

Yapısal çeşitlilikler ftalosiyanin moleküllerinin fiziksel, kimyasal ve spektral özelliklerinde, dolayısıyla potansiyel uygulama alanlarında etkilidir. Bu amaçla ftalosiyaninlere çeşitli sübstitüentler eklenebilir.

2.4.1 Ftalosiyaninlerin Sentezinde Kullanılan Başlangıç Bileşikleri

Ftalosiyanin kompleksleri nadiren mevcut bir ftalosiyanin molekülünden elde edilirler. Ftalosiyanin komplekslerinin elde edilmesinde daha sık kullanılan yöntem ise başlangıç bileşiklerinden siklotetramerizasyon yöntemidir.

Ftalosiyaninler ftalik asitler (1), ftalonitriller (2), ftalik anhidritler (3), ftalimidler (4), diiminoizoidolinler (5) ve *o*-siyanobenzamidler (6) gibi aromatik *o*-dikarboksilik asit türevlerinden (Şekil 2. 13) sentezlenebilirler.



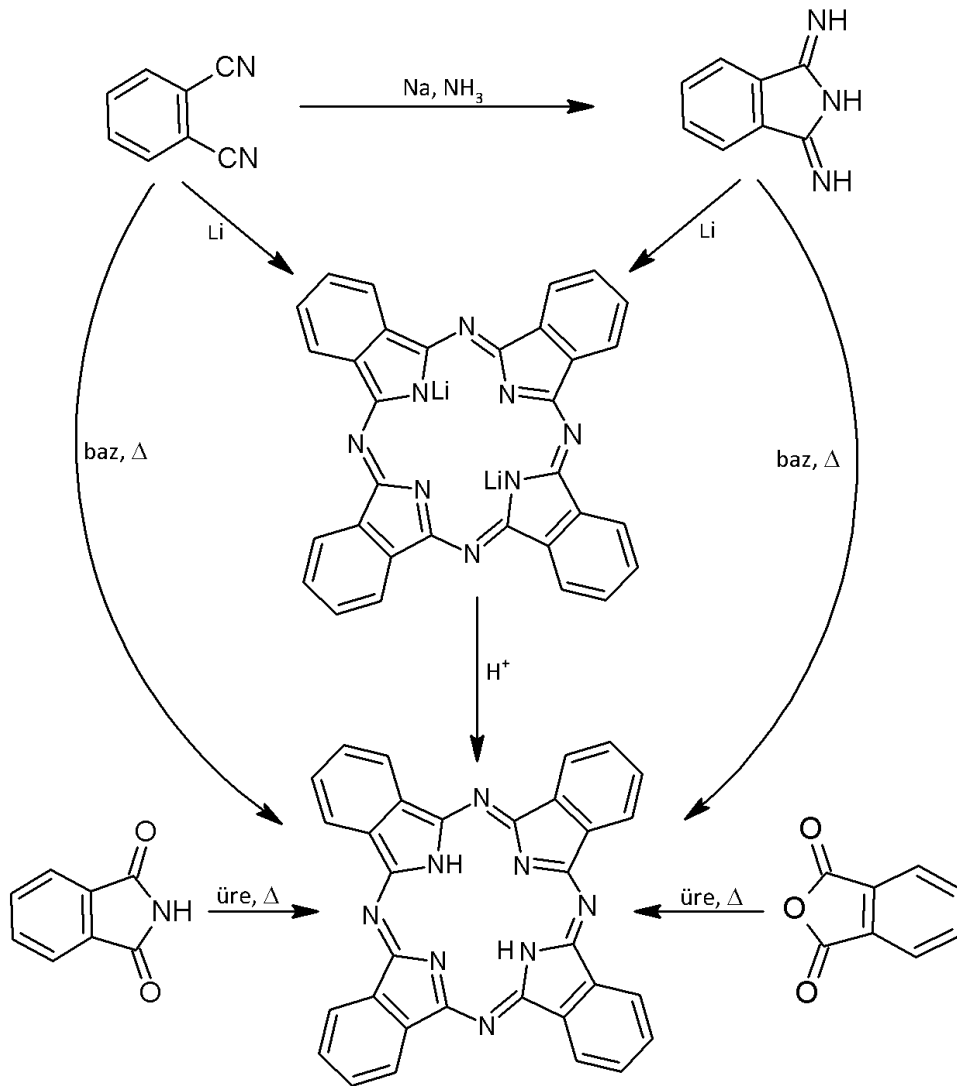
Şekil 2. 13 Ftalosiyanin sentezinde kullanılan genel başlangıç bileşikleri

Ftalosiyanin sentezinde en sık kullanılan başlangıç bileşikleri ftalonitril türevleridir. Ftalonitril türevlerinden, metal atomları varlığında iyi verimle ftalosiyanin kompleksleri sentezlenebilir [22].

2.4.2 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

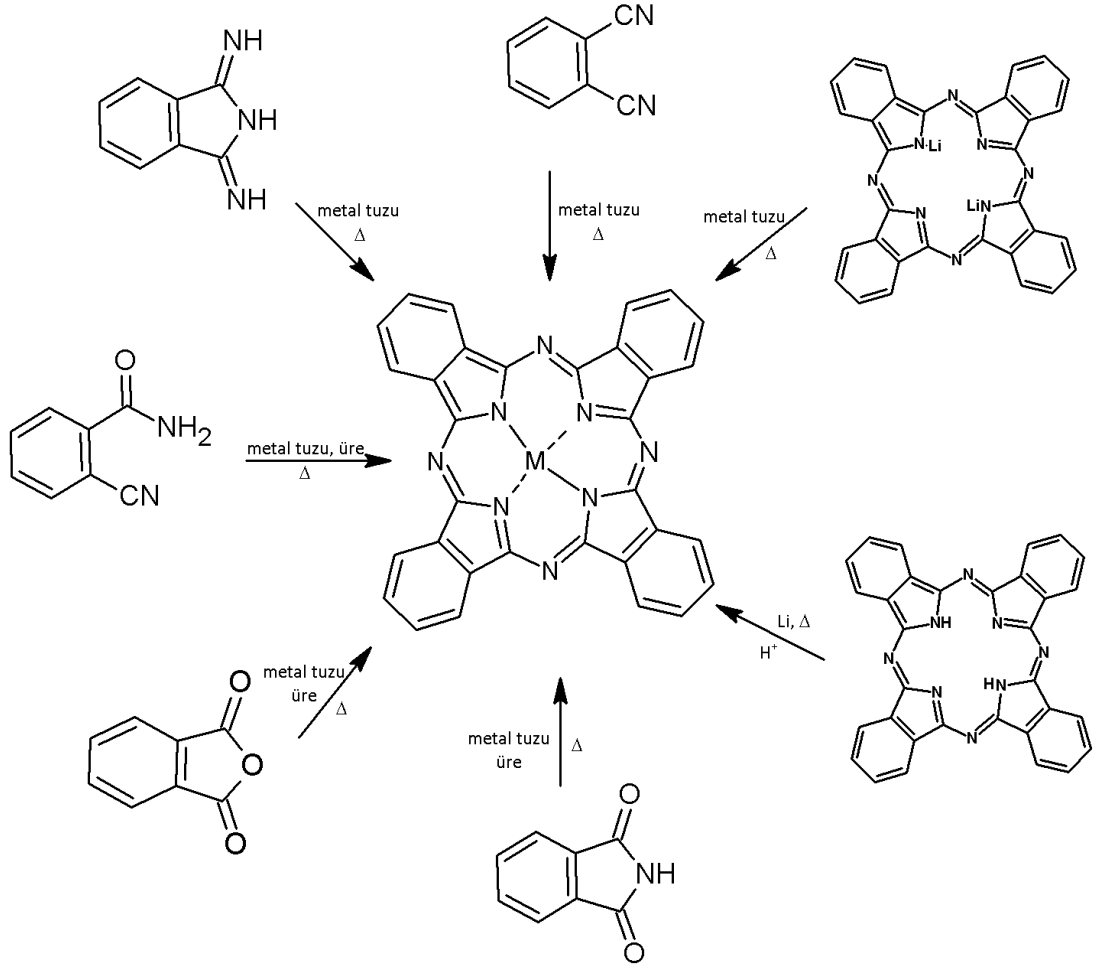
2.4.2.1 Metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi

Ftalonitril ve 1,3-diiminoizindolin, metalsiz ftalosiyanin sentezinde yaygın olarak kullanılan başlangıç bileşikleridir. Ftalonitril ve 1,3-diiminoizindolin bileşiklerinin çözücü içerisinde siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Ftalonitril ve lityum metalinin pentanol içerisinde reaksiyonu sonucu oluşan dilyum ftalosiyanin bileşiğinin asitle muamelesi ile metalsiz ftalosiyanin sentezi de bir diğer sentez yöntemidir. Metalsiz ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri Şekil 2. 14’de verilmiştir [39].



2.4.2.2 Metalli ftalosiyaninlerin sentezi

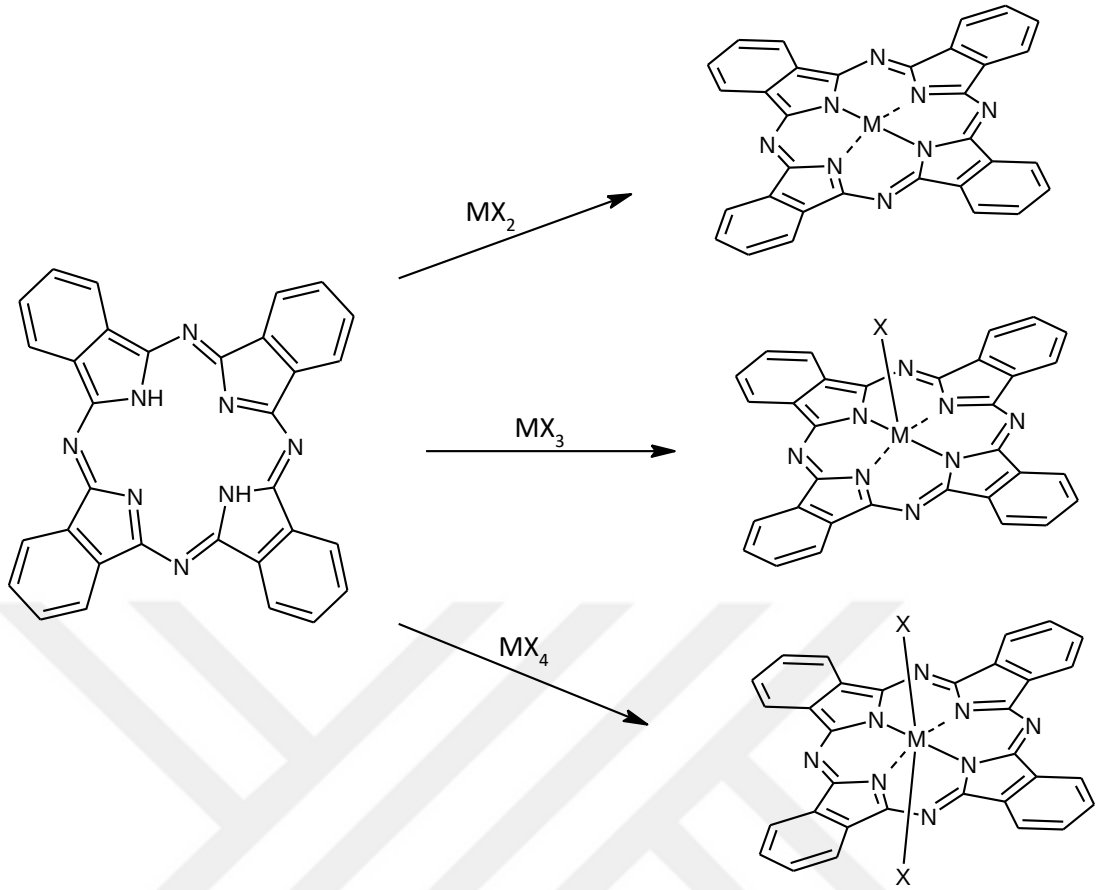
Metalli ftalosiyanin sentezinde en yaygın kullanılan yöntem, ftalonitril ve diiminoizoidolin başlangıç maddelerinin metal varlığında siklotetramerizasyonudur. Bunun dışında *o*-siyanobenzamid, ftalimid ve ftalik asit gibi başlangıç maddelerinin üre varlığında metal tuzları ile reaksiyonu sonucunda da metalli ftalosiyanin kompleksleri sentezlenebilir. Ayrıca, dilyum ftalosiyanin ve metalsiz ftalosiyanin üzerinden de metalli ftalosiyanin sentezi mümkündür. Metalsiz ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri Şekil 2. 15’de verilmiştir [20].



Şekil 2. 15 Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri

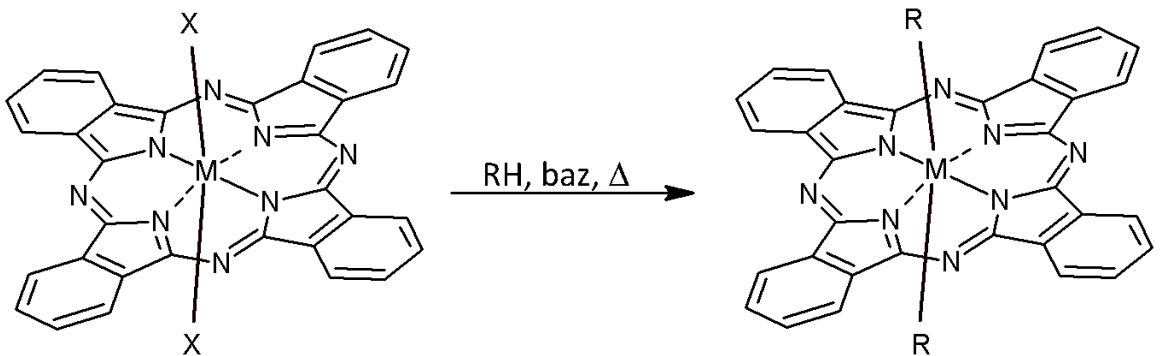
2.4.3 Aksiyal Ligantlar İçeren Ftalosiyaninlerin Sentezi

Metalli ftalosiyaninler, tipik olarak oksidasyon basamağı +2 olan metal atomları içerirler. Ancak daha yüksek oksidasyon basamağına sahip metal atomu içeren ftalosiyaninlerin sentezi de mümkündür (Şekil 2. 16).



Şekil 2. 16 Farklı oksidasyon basamağına sahip metal atomu içeren aksiyal ftalosiyanın sentezi

Merkez boşluğunda +3 veya +4 oksidasyon basamağına sahip metal atomu içeren ftalosiyanın kompleksleri merkez metal üzerinden bir yada iki aksiyal ligant bağlayabilirler (Şekil 2. 17). Bu aksiyal ligantlar, sterik engel oluşturarak agregasyonu önleyebilirler [39, 40].



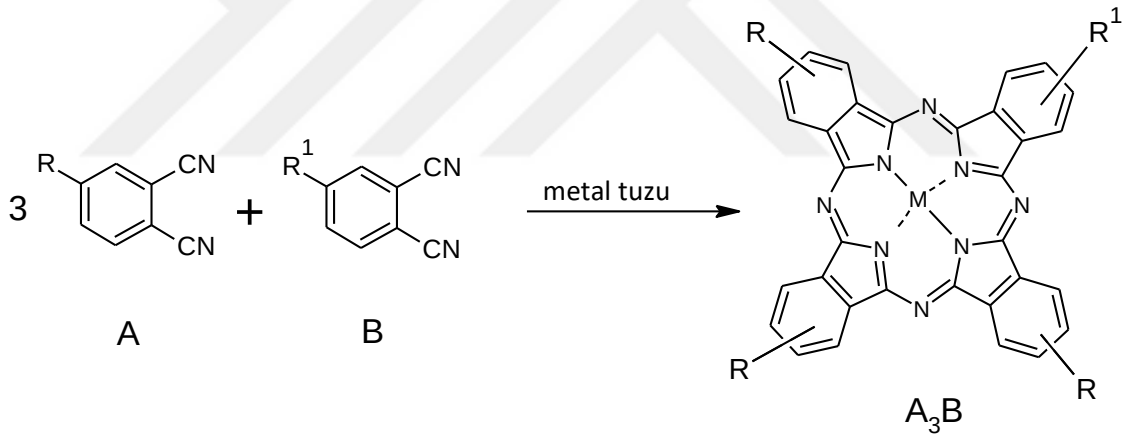
Şekil 2. 17 Merkez metal atomuna aksiyal ligantların bağlanması

2.4.4 Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi

Düzlemsel yapılarından dolayı agregasyon eğilimi yüksek ftalosiyanin moleküllerinin, bu özelliğini kısıtlamak amacı ile asimetrik ftalosiyanin moleküllerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla agregasyon eğiliminin daha az olduğu A₃B-tipi asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi oldukça ilgi çekmektedir [22].

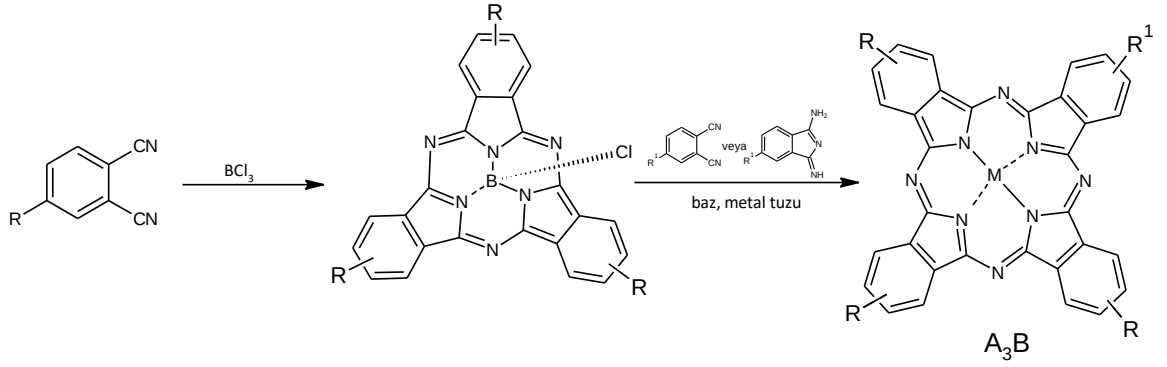
A₃B-tipi asimetrik ftalosiyaninlerin sentezinde üç temel yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyanin yöntemi ve polimer destekli sentez yöntemidir [41].

İstatistiksel kondenzasyon yöntemi: A₃B-tipi asimetrik ftalosiyaninlerin sentezinde en yaygın kullanılan yöntemdir (Şekil 2. 18). Başlangıç maddelerinin 3:1 oranında siklotetramerizasyonu sonucu yüksek oranda A₃B-tipi asimetrik ftalosiyanin molekülü içeren 6 bileşenli bir karışım elde edilir. Bu reaksiyon karışımı kromatografik metotlarla ayrılır [41–43].



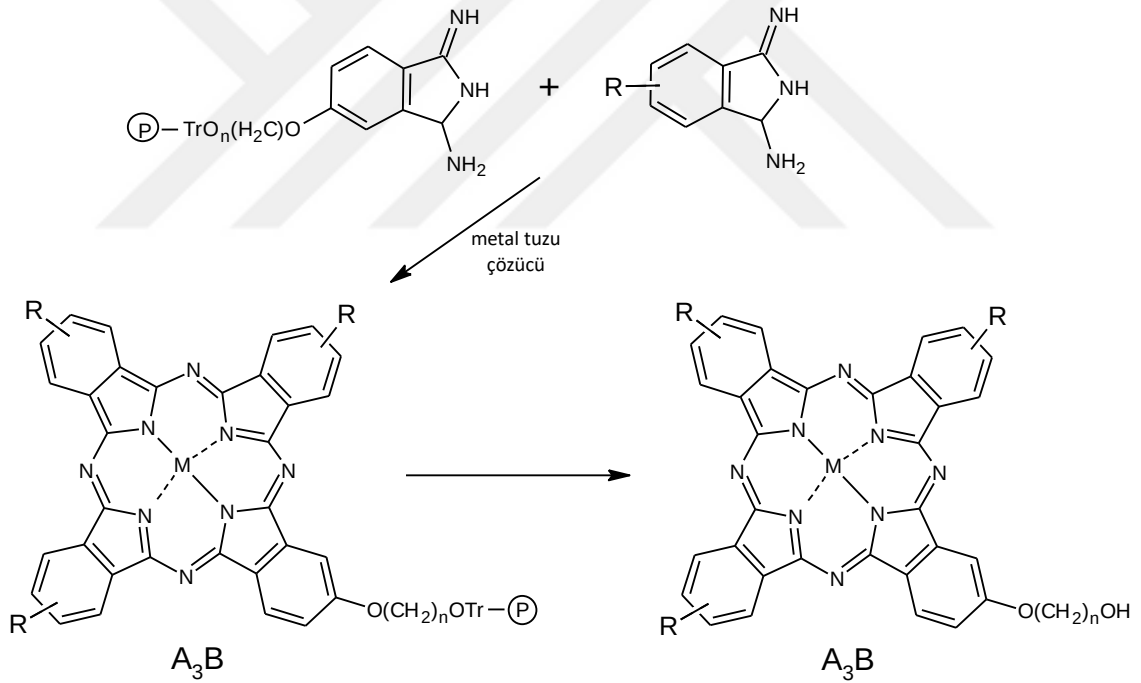
Şekil 2. 18 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi ile A₃B-tipi asimetrik ftalosiyanin sentezi

Subftalosiyanin yöntemi: A₃B-tipi asimetrik ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan diğer bir yöntem süstitüe ftalonitril veya diiminoizindolin türevleri varlığında subftalosiyaninlerin halka genişleme reaksiyonudur (Şekil 2. 19). Kuvvetli baz ve metal tuzu varlığında gerçekleştirilen subftalosiyanin yöntemi, diğer yöntemlere göre daha etkili, daha seçici, daha verimli ve saflaştırılması daha basit bir yöntemdir [44–46].



Şekil 2. 19 Subftalosiyanin yöntemi ile A₃B-tipi asimetrik ftalosiyanin sentezi

Polimer destekli sentez yöntemi: Bu yöntem çözünmeyen bir polimere süstitüe ftalonitril yada diiminoizindolin bileşiğinin, farklı bir süstitüent içeren ftalonitril yada diiminoizindolin bileşiğinin aşırısı ile reaksiyonuna dayanır. Reaksiyon sonucu oluşan A₃B-tipi asimetrik ftalosiyanin molekülü yıkanarak polimerden ayrılır (Şekil 2. 20) [22, 43].



Şekil 2. 20 Polimer destekli sentez yöntemi ile A₃B-tipi asimetrik ftalosiyanin sentezi

2.4.5 Multinükleer Ftalosiyaninlerin Sentezi

İki veya daha fazla ftalosiyanin çekirdeği içeren multinükleer ftalosiyanin komplekslerinin sentezi, çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilme kapasitelerinden dolayı oldukça ilgi çekicidir [47].

Multinükleer ftalosiyeninler; iki yada daha fazla ftalosiyenin halkasının, metal atomu üzerinden veya ftalosiyenin yan zincirindeki sübstitüentler üzerinden birbirine koordine olmasıyla elde edilebilirler.

Lantanitler gibi büyük metal atomlarının iki ftalosiyenin halkası arasında koordine olduğu yapılara sandviç tipi ftalosiyeninler adı verilir. Sandviç tipi ftalosiyeninler iki (bisftalosiyenin) yada daha fazla ftalosiyenin halkası bulundurabilirler. Genellikle ftalonitril türevlerinin lantanit tuzları varlığında katı faz reaksiyonu ile siklotetramerizasyonu sonucu elde edilirler. Literatürde, çeşitli yapılarda sandviç ftalosiyeninlerin sentezi ve uygulamalarına çokça rastlanmaktadır [48–54].

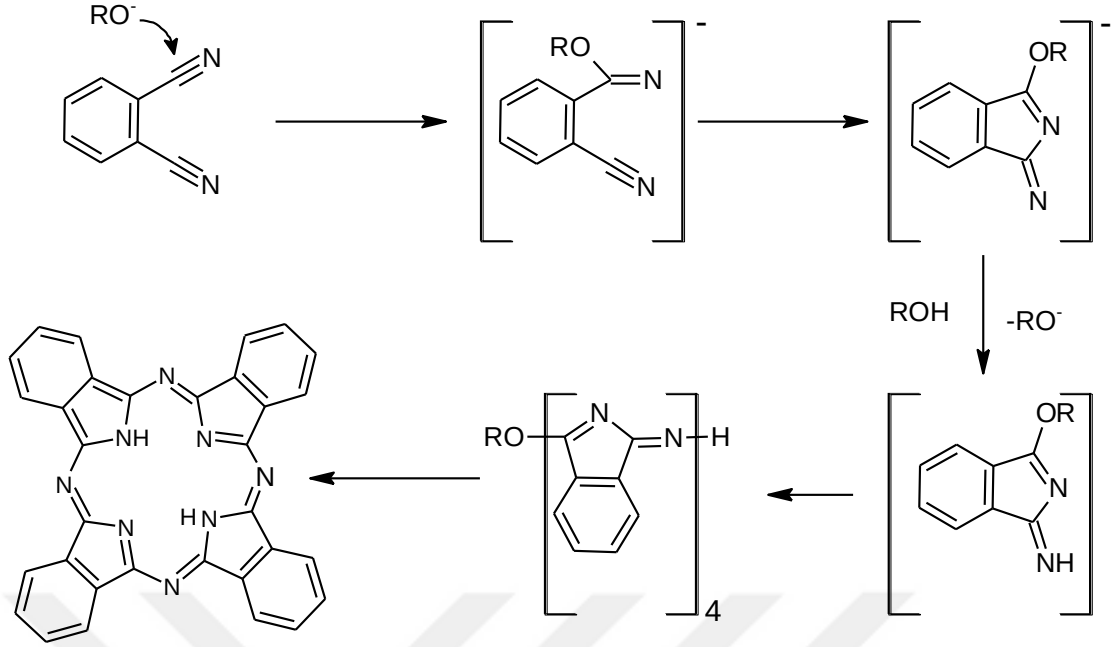
Ftalosiyenin halkalarının birbirine konjuge olmadığı, yan zincirlerde bulunan farklı atom veya gruplar üzerinden bağlandıkları köprülü yapıda multinükleer ftalosiyenin kompleksleri sentezlenmiştir [55–60]. Köprülü ftalosiyeninler, birbirine sübstitüe iki ftalonitril türevinin herhangi bir sübstitüe başlangıç bileşiği ile veya uygun sübstitüentler içeren iki farklı ftalosiyenin bileşiğinin birbiri ile çapraz reaksiyonu sonucu elde edilebilirler [22].

Ayrıca, hem metal atomu hem de ftalosiyenin halkasındaki sübstitüentler üzerinden birbirine bağlanmış, sandviç ve köprülü yapıları birarada içeren multinükleer ftalosiyeninlerin sentezi ve uygulamaları da literatürde mevcuttur. Bunun yanı sıra farklı yapıda köprü molekülleri ve lantanit metallerinin birarada bulunmasının fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklerini etkileyerek, yapıya uygulama alanlarında çeşitli özellikler kazandırdığı belirtilmiştir [61, 62].

2.4.6 Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizması

Ftalosiyenin oluşumuna dair önerilmiş birçok reaksiyon mekanizması olmasına rağmen, mekanizma tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Başlangıç maddeleri ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak önerilen farklı reaksiyon mekanizmaları mevcuttur [63].

Ftalosiyeninler genellikle, ftalonitril ve türevlerinin metal tuzu veya baz varlığında yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içinde yüksek sıcaklıklarda kondenzasyonu ile hazırlanırlar. Alkoksı anyonunun nükleofil olarak kullanılarak ftalonitril ile ftalosiyenin halkası oluşturma mekanizması Şekil 2. 21’de verilmiştir [64].



Şekil 2. 21 Ftalosiyanin halkası oluşum mekanizması

2.4.7 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması

Sübstitüe olmamış metalsız ve metalli ftalosiyaninler süblimasyon ya da derişik asitte çözölüp buzlu suda çöktürme yoluyla saflaştırılabilirler. Organik bileşiklerin saflaştırılmasında kullanılan bu yöntemler, yüksek sıcaklık ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve kuvvetli asitlere karşı oldukça dayanıklı olan ftalosiyanin bileşiklerine uygulanabilir [19].

Sübstitüe ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında kullanılan genel yöntemler ise aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Derişik sülfürik asitte çözölüp, buzlu suda çöktürme
- Amino sübstitüe ftalosiyaninler için derişik hidroklorik asitte çözölüp, seyreltik bazda çöktürme
- Alümina üzerinden kolon kromatografisi
- Normal, flash ya da vakum yöntemleri ile silika jel üzerinden kolon kromatografisi
- Jel geçirgenlik kromatografisi
- Çözünmeyen ftalosiyaninler için çeşitli çözücülerle yıkama
- Çözünebilen ftalosiyaninler için çeşitli çözücülerle ekstraksiyon

- Süblimasyon yöntemleri
- İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi kromatografik yöntemler.

Bu yöntemlerle ftalosiyenin saflaştırılmasında bazı problemler ortaya çıkabilir. Karşılaşılabilecek problemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Amino sübstitüe ftalosiyenin saflaştırılmasında karşılaşılan en önemli problem verilen yöntemle amino safsızlıklarının da ftalosiyenin molekülü ile beraber çözünüp tekrar çökmesidir.
- Kromatografik yöntemler, çözünür ftalosiyenler için iyi bir ayırım sağlayabilir ancak dikkat edilmesi gereken bir nokta vardır; kolondan elde edilen bantlar ya da TLC’de görülen spotlar, yüksek agregasyon etkilerinden dolayı saf bir ftalosiyeni, substitüe olmamış bir ftalosiyeni yada başka ftalosiyenleri birarada ifade edebilir. Bu nedenle, elde edilen tek bir bant ya da TLC’de görülen tek bir nokta saflık göstergesi için yeterli değildir. Özellikle kütle spektroskopisi olmak üzere diğer spektroskopik verilerle desteklenmelidir.
- Jel geçirgenlik kromatografisi, molekülleri boyutlarına göre ayırır. Bu yöntemle, genişletilmiş konformasyondaki binükleer ftalosiyenler, mononükleer ftalosiyenlerden ayrılabilir ancak katlanmış konformasyondaki binükleer ftalosiyenlerde ayırım gerçekleşmez. Ayrıca, % 1 çapraz-bağlı divinilbenzen stiren jel geçirgenlik kromatografi kolonundan gelen küçük safsızlıkları ayırmak için silika ya da alümina kolondan tekrar saflaştırma yapmak gereklidir.
- Çözünmeyen ftalosiyenlerin çeşitli çözücülerle yıkanması yönteminde çözünen safsızlıklar kolayca ayrılabilir, fakat çözünmeyen diğer safsızlıklar bu yöntemle ayrılamaz.
- Çözünebilen ftalosiyenler için kullanılan, çeşitli çözücülerle ekstraksiyon yöntemi; saf ftalosiyenle beraber ftalosiyenin içeren safsızlıkları da verebilir. Ekstraksiyon yöntemi, kromatografik yöntemlerle birlikte daha iyi sonuç verebilir.

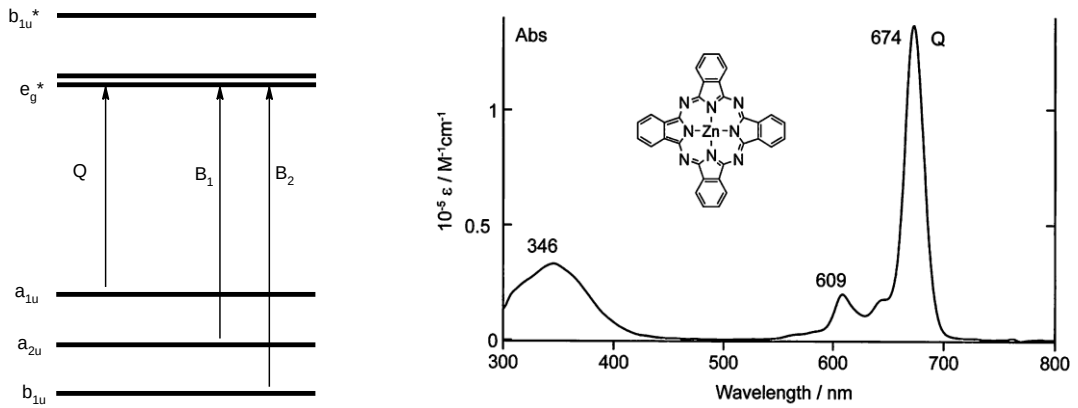
➤ TLC yöntemi ile küçük miktarlarda ayırım mümkündür. Ancak, maddenin geri alınması oldukça zordur ve ftalosiyanın agregasyon eğiliminden dolayı ayrılma tamamlanmamış olabilir [13].

2.5 Ftalosiyanın Karakterizasyonu

Sentezlenen yeni ftalosiyanın bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında; UV-Vis spektroskopisi, NMR spektroskopisi, infrared spektroskopisi, kütle spektroskopisi başta olmak üzere X-ışını kırınımı analizi ve Raman spektroskopisi gibi çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılabilir [65, 66].

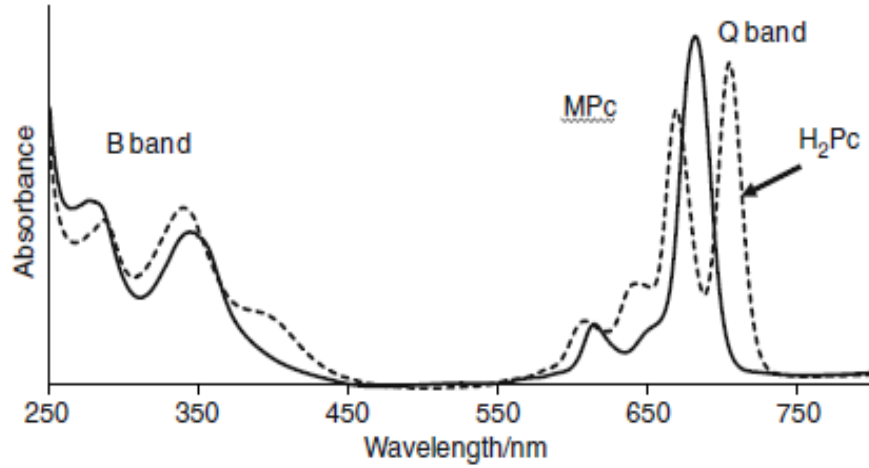
2.5.1 UV-Vis Spektroskopisi

UV-Vis spektroskopisi, ftalosiyanın yapılarının açıklanmasında en çok kullanılan karakterizasyon yöntemidir [67]. Ftalosiyanın bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarında iki karakteristik bant gözlenmektedir. Bunlar ftalosiyanın molekülünün en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) ile en düşük enerjili dolu olmayan molekül orbitali (LUMO) arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu iki karakteristik bant; 600-750 nm aralığında gözlemlenen kuvvetli Q ve 350-400 nm arasında gözlemlenen daha zayıf şiddetli B (Soret) bandıdır (Şekil 2. 22) [68–70].



Şekil 2. 22 Ftalosiyanın elektronik geçişleri ve bir ftalosiyanın molekülüne ait UV-Vis spektrumu

Metalli ftalosiyanınlar, sahip oldukları D_{4h} simetrisinin sonucu olarak tek bir $\pi-\pi^*$ geçişi yaparlar ve tek bir Q bandı verirler. Metalsiz ftalosiyanınlar ise sahip oldukları D_{2h} simetrisinin sonucu olarak Q bandı yarılmış şekildedir (Şekil 2. 23) [68].



Şekil 2. 23 Metalli (MPc) ve metalsiz ftalosiyanimlere (H₂Pc) ait tipik UV-Vis spektrumları [43]

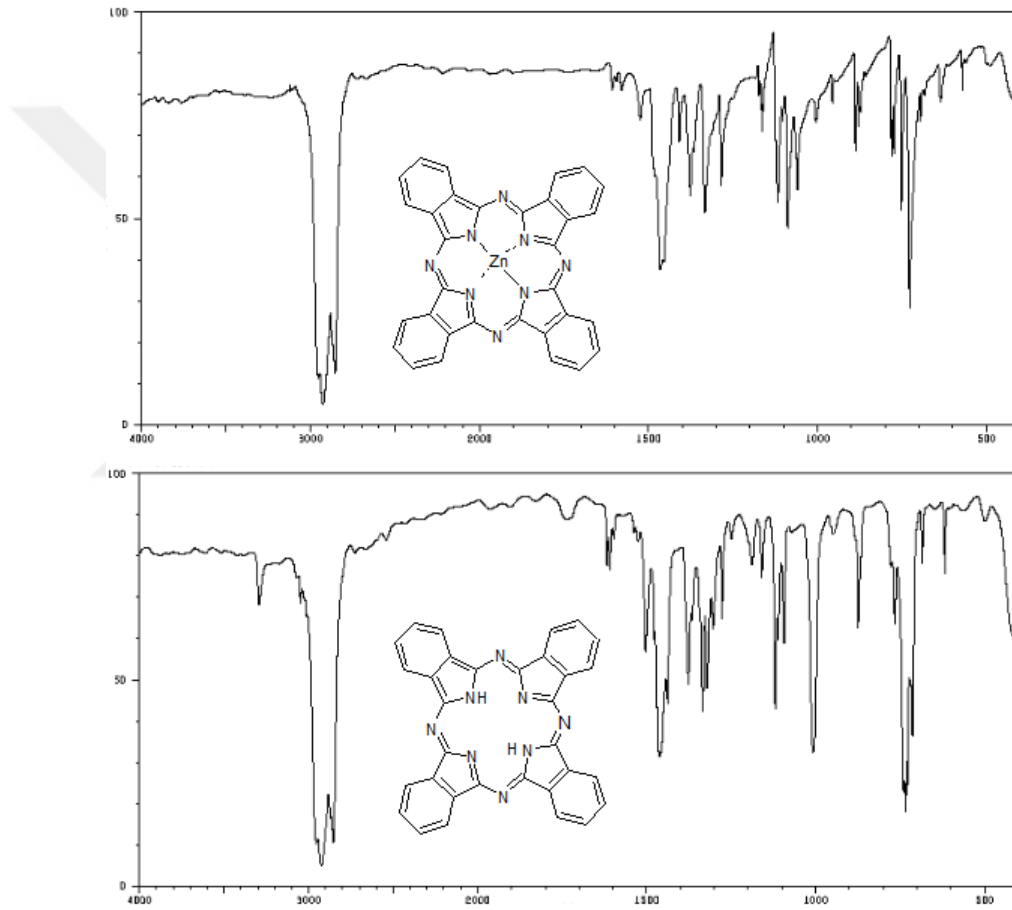
Ftalosiyanimlere ait karakteristik absorpsiyon bantlarının, özellikle Q bandının, yeri ve şiddeti bazı etmenlere bağlı olarak değişmektedir. Merkez metal atomunun türü, periferel, non-periferel ve aksiyal konumlarda sübstitüsyon, çözücünün türü, agregasyon eğilimi gibi etkenler Q bandının yerini etkilerken, konsantrasyon Q bandının şiddetini etkilemektedir. Periferel ve non-periferel konumlarda elektron verici grupların sübstitüsyonu Q bandında kırmızıya kaymaya neden olmaktadır. Non-periferel pozisyonda substitüsyon, periferel pozisyona göre daha fazla kırmızıya kaymaya neden olmaktadır. Agregasyon eğilimi ftalosiyanimlerin Q bandının yerini belirleyen bir diğer etmendir. Yüz-yüze (H-tipi) agregasyon Q bandının kırmızıya kaymasına sebep olurken, yan-yana agregasyon (J-tipi) Q bandının mayive kaymasına sebep olur. Merkez metal atomunun türü, aksiyal konumdan sübstitüsyon ve çözücünün türü Q bandında kaymaya sebep olan diğer etmenlerdir. Ayrıca ftalosiyanim molekülündeki simetri düşüşleri Q bandının yarılmasına veya genişlemesine sebep olmaktadır. Q bandının şiddeti ise, konsantrasyonla doğru orantılı olarak değişmektedir [43, 69].

2.5.2 İnfrared Spektroskopisi

Ftalosiyanimlerin infrared spektrumları genellikle 400-4000 cm⁻¹ aralığında ölçülmektedir. Ftalosiyanim molekülü üzerindeki fonksiyonel gruplar infrared spektrumunda çeşitli sinyaller görülmesine neden olur. Ftalosiyanim molekülünün iskelet yapısından kaynaklanan titreşimler de söz konusu olduğundan spektrumlar

genel olarak karmaşıktır ancak fonksiyonel grupların karakterize edilmesi açısından faydalıdır [71].

Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin infrared spektrumları genel olarak benzerdir (Şekil 2. 24). Metallsiz ftalosiyenlerde, ftalosiyenin iç boşluğundaki –NH titreşimlerinden kaynaklanan 3200-3350 cm^{-1} civarındaki pik karakteristiktir. Ayrıca, başlangıç maddesi ftalonitrile ait 2200 cm^{-1} civarında görülen karakteristik –CN pikinin infrared spektrumunda kaybolması ftalosiyenin bileşiğinin oluşumunu destekleyen önemli bir veridir [72, 73].

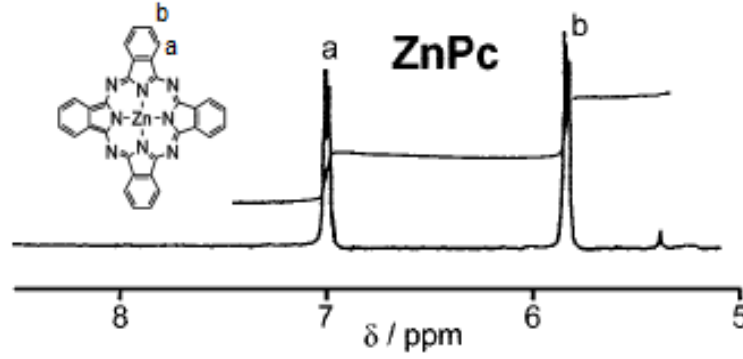


Şekil 2. 24 Metalli ve metallsiz ftalosiyenlere ait infrared spektrumları [74]

2.5.3 NMR Spektroskopisi

Ftalosiyenlerin karakterizasyonunda kullanılan bir diğer yöntem de ^1H -NMR spektroskopisidir. Ftalosiyenlerin ^1H -NMR spektrumları çoğunlukla heteroaromatik halka akımının etkisiyle belirlenir. Infrared spektrumunda metallsiz ftalosiyenler için karakteristik olan –NH grupları, ^1H -NMR spektrumunda da karakteristiktir. Metallsiz

ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumlarında $-\text{NH}$ grubuna ait yayvan pikler görülür. Metalli ftalosiyenlere ait NMR spektrumlarında (Şekil 2. 25) ise bu pikler görülmez [72, 75].

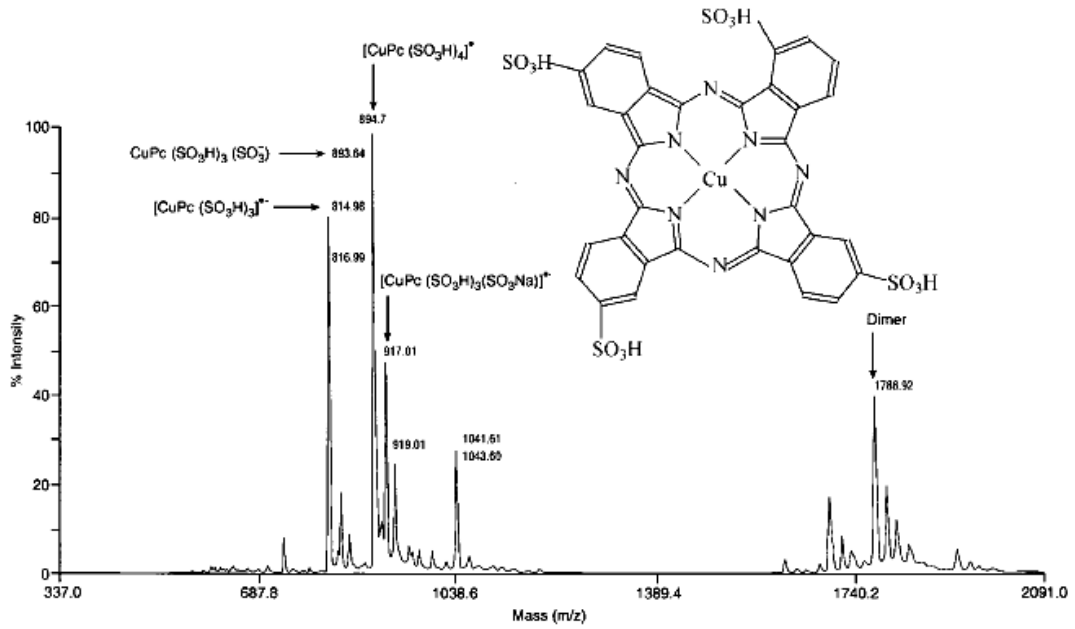


Şekil 2. 25 Metalli ftalosiyenlere ait genel ^1H -NMR spektrumu

Ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumlarında görülen pikler, başlangıç maddelerine (ftalonitril) göre daha geniştir. Bu genişlemenin sebebi; ftalosiyeninlerin agregasyonu veya birbirinden ayrılmaları sırasında meydana gelen kimyasal değişimler ve ürünün izomer karışımı şeklinde elde edilmesidir. Bu yalnızca pik genişliğini değil, kimyasal kaymayı da önemli derecede etkileyen bir etmendir [69].

2.5.4 Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kütle spektroskopisi yönteminde kullanılan birçok iyonizasyon tekniği vardır. Oluşan iyonların gaz fazına aktarılamaması ve aşırı parçalanmaların moleküler iyon pikinin verimini etkilemesi nedeniyle kimyasal iyonizasyon (CI) ve elektron impact (EI) teknikleri ftalosiyeninler için genellikle kullanılmaz. Elektro spre y iyonizasyon (ESI) ve uçuş zamanlı mat riks destekli lazer desorpsiyonu iyonizasyon (MALDI-TOF) teknikleri daha yumuşak iyonizasyon teknikleri olduklarından ftalosiyeninlerin karakterizasyonunda daha sık kullanılan yöntemlerdir. Aşırı parçalanmaların gerçekleşmemesinden dolayı ftalosiyeninlerin MALDI-TOF kütle spektrumlarında moleküler iyon piki (M^+) yoğun olarak görülür (Şekil 2. 26) [76, 77].



Şekil 2. 26 Bir ftalosiyanın molekülüne ait MALDI kütle spektrumu

2.6 Ftalosiyanın Kullanım Alanları

1907 yılında tesadüfen keşfedilmesi ve yapısal analizlerinin yapılmasının ardından 1930-1950 yılları arasında ftalosiyanın çözünürlük, absorpsiyon özellikleri, manyetik ve katalitik özellikleri, oksidasyon ve redüksiyon potansiyelleri, iletkenlikleri, fotokimyasal ve dielektrik özellikleri gibi özellikleri çokça araştırılmıştır. Olağanüstü renk özellikleri ve çeşitli etmenlere karşı kararlılıkları nedeniyle birçok alanda kullanılmaları mümkündür [22].

Ftalosiyaninler 650-750 nm arasında kuvvetli absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle uzun yıllardır kullanılan mavi-yeşil renkli organik pigment ve boyalardır. Dünya çapında üretilen ftalosiyanın büyük çoğunluğu renklendirici olarak kullanılmaktadır. Ftasiyaninler çoğunlukla pigment olarak kullanılmaktadırlar. Sentetik organik pigmentlerin yaklaşık % 25'ini ftalosiyaninler ve türevleri oluşturmaktadır. Bu pigmentler genellikle bakır ftalosiyaninler ve halojenlenmiş türevleridir. Sübstitüe olmamış bakır ftalosiyanin en önemli mavi renk pigmentidir. Bakır ftalosiyanin molekülünün farklı formlarda düzenlenmesi ve halojenlenmesiyle farklı renk tonları elde edilebilir [21, 78]. İlk ftalosiyanin boyanın, sülfonik asit türevi CuPc, 1929 yılında sentezlenmesinden bu yana çeşitli sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu boyalar günümüzde hala kullanılmaktadır [21, 22].

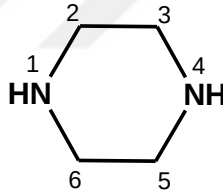
Ftalosiyaninler sahip oldukları delokalize 18- π elektron sistemi nedeniyle boya ve pigment olarak kullanımlarının yanı sıra farklı teknolojik alanlarda da kullanılabilen malzemelerdir [79].

Metalli ve metalsiz ftalosiyeninler, yüksek termal ve kimyasal stabiliteleri ve yakın-infrared bölgede güçlü absorpsiyon yapabilme özelliklerinden dolayı [80] kimyasal sensörler [81–83], elektronik-fotoelektronik malzemeler [84–87], sıvı kristaller [88–91], fotovoltaiik malzemeler ve güneş pilleri [92–96], elektrokromik malzemeler [97] gibi teknolojik alanlarda kullanılan organik yarı iletken malzemelerdir [98]. Bu uygulama alanlarında kullanımında genellikle ftalosiyenin molekülün katı halde olması gerektiğinden ftalosiyenin bazlı ince filmler, özellikle Langmuir-Blodgett filmleri üzerine çokça araştırma yapılmıştır [99–102]. Sübstitüe olmamış, yaygın çözücülerde çözünürlüğü zayıf olan bileşikler için en yaygın kullanılan film oluşturma yöntemi süblimasyondur. Organik çözücüler çözünebilen, sübstitüe bileşikler için ise çeşitli film oluşturma yöntemleri mevcuttur. Ftalosiyanin molekülünün organik bir çözücüde çözülüp, çözücünün çeşitli yöntemlerle uçurulması sonucu ince film oluşturulması veya katı substrat yüzeyinde moleküldeki fonksiyonel gruplar aracılığı ile reaksiyonu sonucu ince film oluşturulması bu yöntemlerden bazılarıdır. Langmuir-Blodgett yöntemi ise molekülün düşük kaynama noktalı bir çözücüde çözücülerek hava-su arayüzünde bir tabaka oluşturma sonrasında organik çözücünün uzaklaştırıp oluşturulan tabakanın katı bir substrat üzerine tranfer edilmesi esasına dayanır [103]. Ftalosiyaninler ayrıca, çeşitli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak da kullanılmaktadırlar [104, 105].

Ftalosiyaninler teknolojik ve endüstriyel kullanımlarının yanı sıra biyolojik uygulamalarda da önemli rol oynamaktadırlar [106]. Fototerapötik bölge olarak ifade edilen 600-800 nm aralığında güçlü absorpsiyon yapmaları, kolay sübstitüe edilebilir olmaları ve karanlıkta düşük toksisiteyi nedeniyle kanserin fotodinamik tedavisinde (PDT) kullanılabilecek ideal, ikinci-nesil fotoduyarlaştırıcılardır. Sitotoksik reaktif oksijen türleri, özellikle singlet oksijen üretme yeteneklerinden dolayı güçlü fototoksik özellik gösterirler [107]. Farklı kanser türlerinin fotodinamik tedavisi için kullanılabilecek birçok farklı ftalosiyenin bileşiği araştırılmış ve literatürde rapor edilmiştir [107–110]. Ftalosiyaninlerin fotodinamik tedavi dışında antioksidan, antibakteriyel, antifungal aktiviteleri araştırılan biyolojik aktivitelerindendir [111–114].

PİPERAZİN/ KUMARİN SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER**3.1 Piperazin**

Piperazin, altı üyeli halkada zıt konumlarda iki azot atomuna sahip olan heterosiklik bir bileşiktir (Şekil 3. 1). Etilendiamin türevleri yada siklik etilendiaminler olarak da kabul edilen piperazinler çok çeşitli uygulama alanlarında, özellikle medikal ve teknolojik alanlarda sıkça kullanılan oldukça önemli bileşiklerdir [115, 116].



Şekil 3. 1 Piperazin kimyasal yapısı

Piperazin biyolojik olarak aktif birçok molekülün yapısında bulunan heterosiklik bir yapıdır. Piperazin halkasında bulunan polar azot atomları moleküle biyoaktivite kazandırır ve makromoleküller ile olumlu etkileşimi artırır [117]. Ayrıca piperazinlerin diamin ve siklik yapıları, elektron transfer ve metal iyonlarıyla kompleks oluşturma yeteneklerinden dolayı endüstriyel alanlarda uygulamaları da vardır [115].

Birçok kimyasal bileşiğin yapısında bulunan piperazinler ve türevleri birçok fonksiyonel grupla kolaylıkla reaksiyona girebilirler. Özellikle alkil halojenürlerle alkilasyon reaksiyonları oldukça ılımlı reaksiyon şartlarında iyi verimde gerçekleştirilmektedir [116–118].

Literatürde piperazin ve türevlerinin sentezi ve biyolojik aktivitelerinin [119–121] ve teknolojik uygulamalarının [122, 123] araştırıldığı birçok çalışma yer almaktadır.

3.2 Piperazin Sübstitüe Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin ilk sentezinden bu yana özellikle çeşitli çözücülerdeki çözünürlük probleminin giderilmesi ve farklı uygulama alanlarında kullanımlarının geliştirilmesi amacıyla sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Özellikle biyolojik aktivitelerinden dolayı, piperazin birimi içeren ftalosiyanin bileşikler sentezlenmiş ve biyolojik aktiviteleri araştırılmıştır. Biyolojik aktivitelerinin yanı sıra piperazin biriminin makrosiklik halkayı güçlendirdiği ve metal iyon bağlanma özelliklerini etkilediği rapor edilmiştir [124].

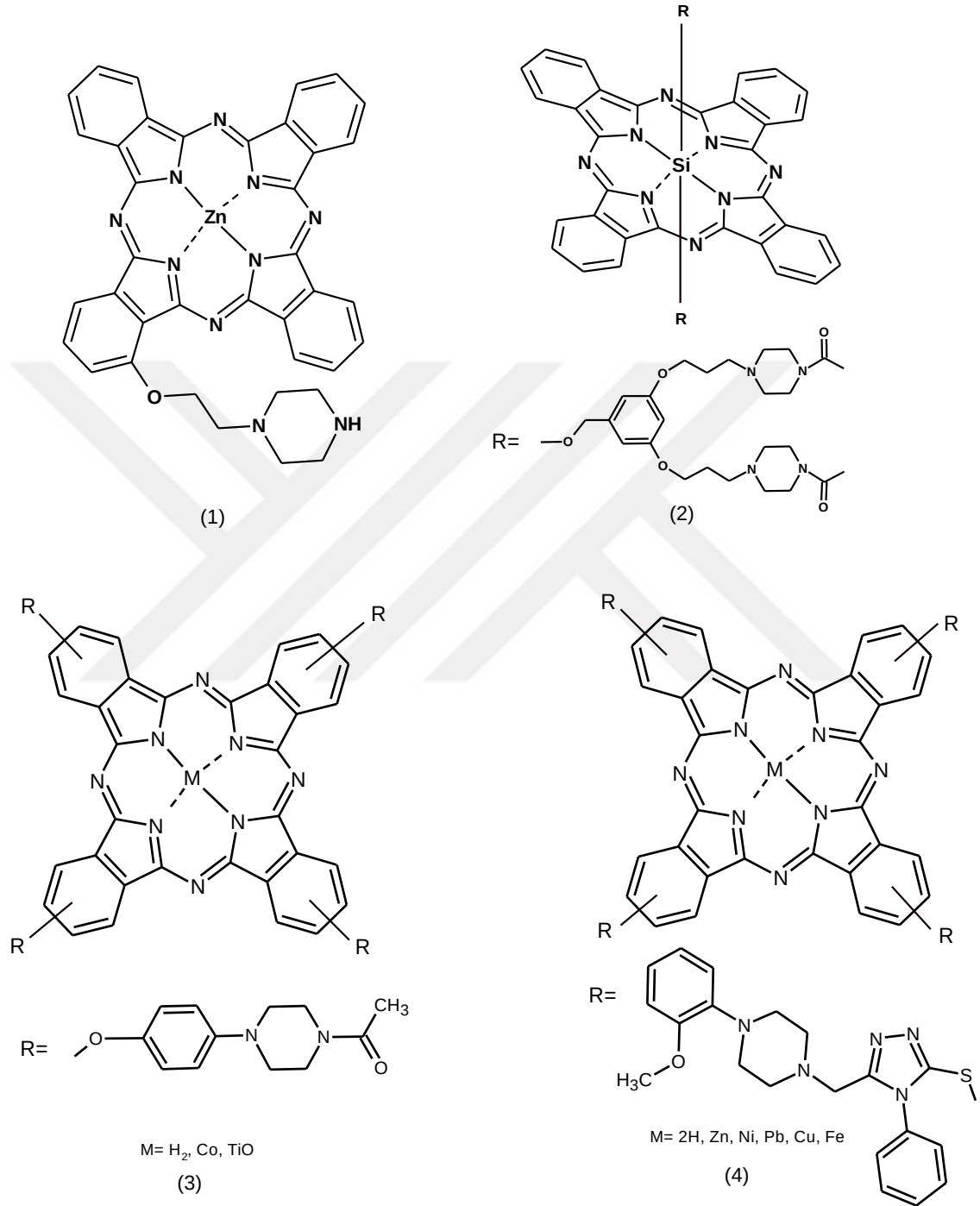
Jian-Dong Huang ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada, piperazin birimi bulunduran ftalosiyanin bileşikler sentezlemişler ve bu bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini inceleyerek in-vitro fotodinamik antifungal aktivitelerini araştırmışlardır (Şekil 3. 2(1)). Araştırmaları sonucunda antifungal fotodinamik tedavi için ümit verici ftalosiyanin bileşikler elde etmişlerdir [125].

Bir başka çalışmada ise Zekeriya Bıyıklıoğlu ve arkadaşları aksiyal konumlarda piperazin birimleri içeren ftalosiyanin bileşikler ve suda çözünebilen türevlerini sentezlemişler ve çeşitli biyolojik aktivitelerini araştırmışlardır (Şekil 3. 2(2)). Bu araştırmalar sonucu anti-kanser ajan olarak kullanılabilecek potansiyele sahip bileşikler elde etmişlerdir [126].

Piperazin birimi içeren ftalosiyanin bileşiklerinin elektrokimyasal özelliklerinin de araştırıldığı çalışmalar mevcuttur.

Rıza Bayrak ve arkadaşları yaptıkları çalışmada piperazin birimi içeren metalli ve metallsiz ftalosiyanin bileşiklerinin elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlar ve ayrıca bu bileşiklerin elektropolimerizasyon karakterlerini incelemişlerdir (Şekil 3. 2(3)). Ftalosiyanin komplekslerinde yer alan piperazin birimlerinin oksidatif elektropolimerizasyon işlemiyle çalışma elektrodu üzerinde kaplama oluşmasına izin verdiği gözlenmiştir [127].

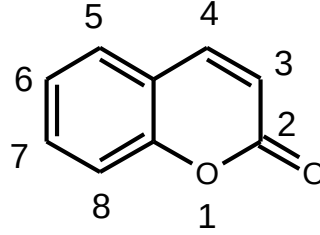
Bir diğer çalışmada ise Halit Kantekin ve arkadaşları farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere, piperazin birimi içeren metalli ftalosiyanın kompleksleri sentezlemişler ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır (Şekil 3. 2(4)) [128].



Şekil 3. 2 Literatürde çalışılmış piperazin birimi içeren bazı ftalosiyanın bileşikler

3.3 Kumarin

İlk olarak 1822 yılında tonka fasulyesinden izole edilen kumarin, 2H-1-benzopiran-2-on (Şekil 3. 3) yapısında oksijen atomu içeren heterosiklik bir bileşiktir.



Şekil 3. 3 Kumarin yapısı ve numaralandırması

Kumarinler, bulundurdıkları sübstitüentlere göre sınıflandırılır. Örneğin; benzen halkasında hidroksi, alkoksi yada alkil gibi sübstitüentler içeren kumarinler basit kumarinler, beş üyeli furan halkası içeren kumarinler furanokumarinler, altı üyeli piron halkası içeren kumarinler pironokumarinler ve piron halkası üzerinde substitüent bulunduran piron-substitüe kumarinler olarak sınıflandırılabilirler [129].

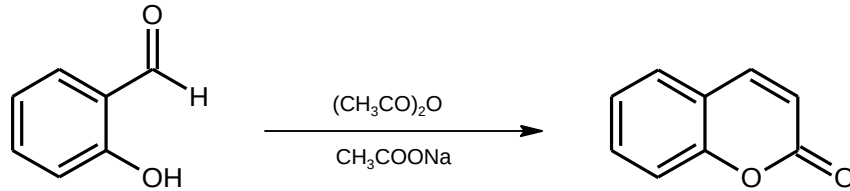
Kumarin ve türevleri, biyolojik olarak aktif moleküller olduklarından ve doğada bulunduklarından dolayı ilgi çekici bileşiklerdir. İkincil bitki metabolitleri olarak yaygın olarak bulunurlar ve ilginç biyolojik özellikler sergilerler. Antibakteriyel, antifungal, anti-inflamatuvar, antidepresan, antitümör ajanlar olarak biyolojik uygulamalarda kullanılmalarının yanı sıra kozmetik, floresan ve optik beyazlatıcılar, lazer boyalar gibi alanlarda da kullanılmaktadırlar. 1800'den fazla farklı kumarin keşfedilmiştir. En yaygın bilinen kumarin bileşiği umbelliferon olarak adlandırılan 7-hidroksikumarindir. Havuç, kişniş gibi bitkilerin yapısında bulunan 7-hidroksikumarin güneş kremi, boya ve floransans göstergesi olarak kullanılmıştır. Lavantadan elde edilen ve 4-hidroksikumarin içeren warfarin, akciğerlerde ve kanda kanın pıhtılaşmasını önlemek için kullanılan doğal bir bileşiktir [130].

3.3.1 Kumarinlerin Sentez ve Karakterizasyonu

Kumarin ve türevlerinin sentezinde çeşitli sentez metotları kullanılabilir. Bunlardan bazıları Perkin, Knoevenagel ve Pechmann kondenzasyon reaksiyonlarıdır [131]. Bu

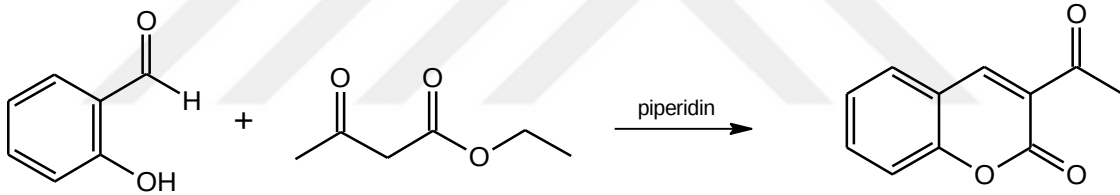
metotlar kumarin sentezinde kullanılan en yaygın metotlardır. Bunlar dışında Reformatsky, Wittig gibi kumarin sentez yöntemleri de vardır.

Perkin reaksiyonu, bir anhidrit ile bir aromatik aldehitin sodyum yada potasyum asetat veya trietilamin gibi zayıf bir baz varlığında gerçekleştirdiği kondenzasyon reaksiyonu sonucu kumarin sentezlenmesi için kullanılan bir metottur (Şekil 3. 4) [132].



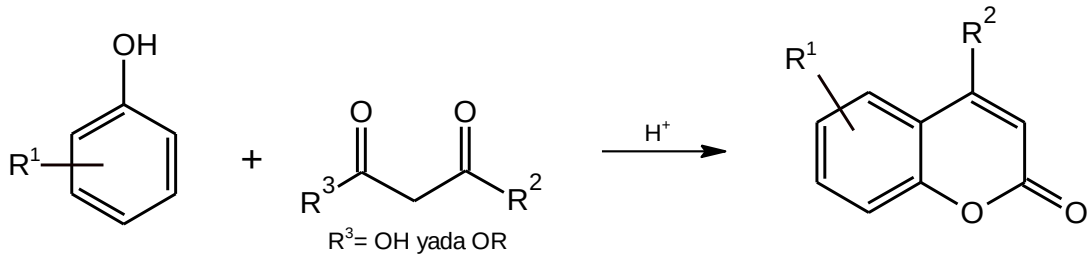
Şekil 3. 4 Perkin reaksiyonu ile kumarin sentezi

Knoevenagel reaksiyonu bir aldehit yada ketonun aktif metilen grubu içeren bir bileşikle piperidin gibi bir katalizör varlığında kondenzasyon reaksiyonudur (Şekil 3. 5). Reaksiyonu, bir molekül suyun elimine olduğu dehidratasyon reaksiyonu takip eder [133, 134].



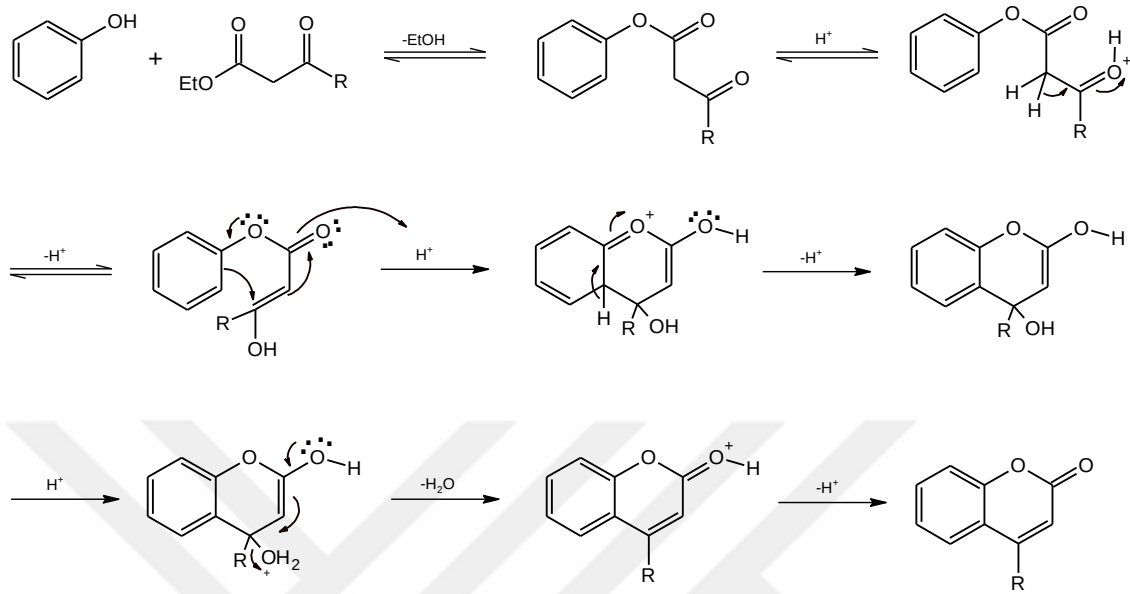
Şekil 3. 5 Knoevenagel reaksiyonu ile kumarin sentezi [135]

Pechmann reaksiyonu, fenollerin beta karbonil grubu içeren bir karboksilik asit yada ester ile reaksiyonu sonucu kumarin sentezlenmesi esasına dayanır (Şekil 3. 6).



Şekil 3. 6 Pechmann reaksiyonu ile kumarin sentezi [136]

Pechmann reaksiyonu genellikle asidik koşullar altında gerçekleştirilir. Reaksiyon mekanizması (Şekil 3. 7) transesterifikasyon, tautomerizasyon, karbonil grubunun katılması ve dehidratasyon reaksiyonlarını içerir [136].



Şekil 3. 7 Pechmann reaksiyon mekanizması

Kumarinlerin karakterizasyonunda UV-Vis, infrared, nükleer manyetik rezonans ve kütle spektroskopisi gibi spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır.

UV-Vis spektroskopisi kumarinlerin karakterizasyonunda kullanılan yararlı bir yöntemdir. Kumarinin UV-Vis spektrumunda 274 ve 311 nm’de iki absorbsiyon bandı görülür. Bu bantlar kumarin yapısındaki benzen ve piron halkalarından kaynaklanır. Kumarin halkasında bulunan sübstitüentler bu dalga boylarında kaymalar meydana getirebilir. Örneğin kumarin halkasına hidroksil gruplarının sübstitüe edilmesi, hidroksil grubunun kumarin halkası ile konjugasyonundan dolayı, maksimum absorbsiyon bandında batokromik kaymaya neden olur.

Kumarinlerin infrared spektrumunda görülen en karakteristik pik lakton halkasında bulunan karbonil grubundan kaynaklanan 1700 cm⁻¹ civarında görülen şiddetli karbonil piki.

Kumarinlerin ¹H-NMR spektrumunda görülen en belirgin özellikleri 3 ve 4 konumlarındaki protonların lakton halkası ester grubu nedeniyle 6-7 ppm civarında

gözlenmesidir. Bu durum kumarinler için karakteristiktir. ^{13}C -NMR spektrumunda ise karbonil karbonuna ait pik kumarinler için karakteristiktir.

Kumarinlerin kütle spektumunda görülen en karakteristik bölünme piki karbonil grubunun yapıdan ayrılması sonucu görülen piktir [137].

3.4 Kumarin Sübstitüe Ftalosiyaninler

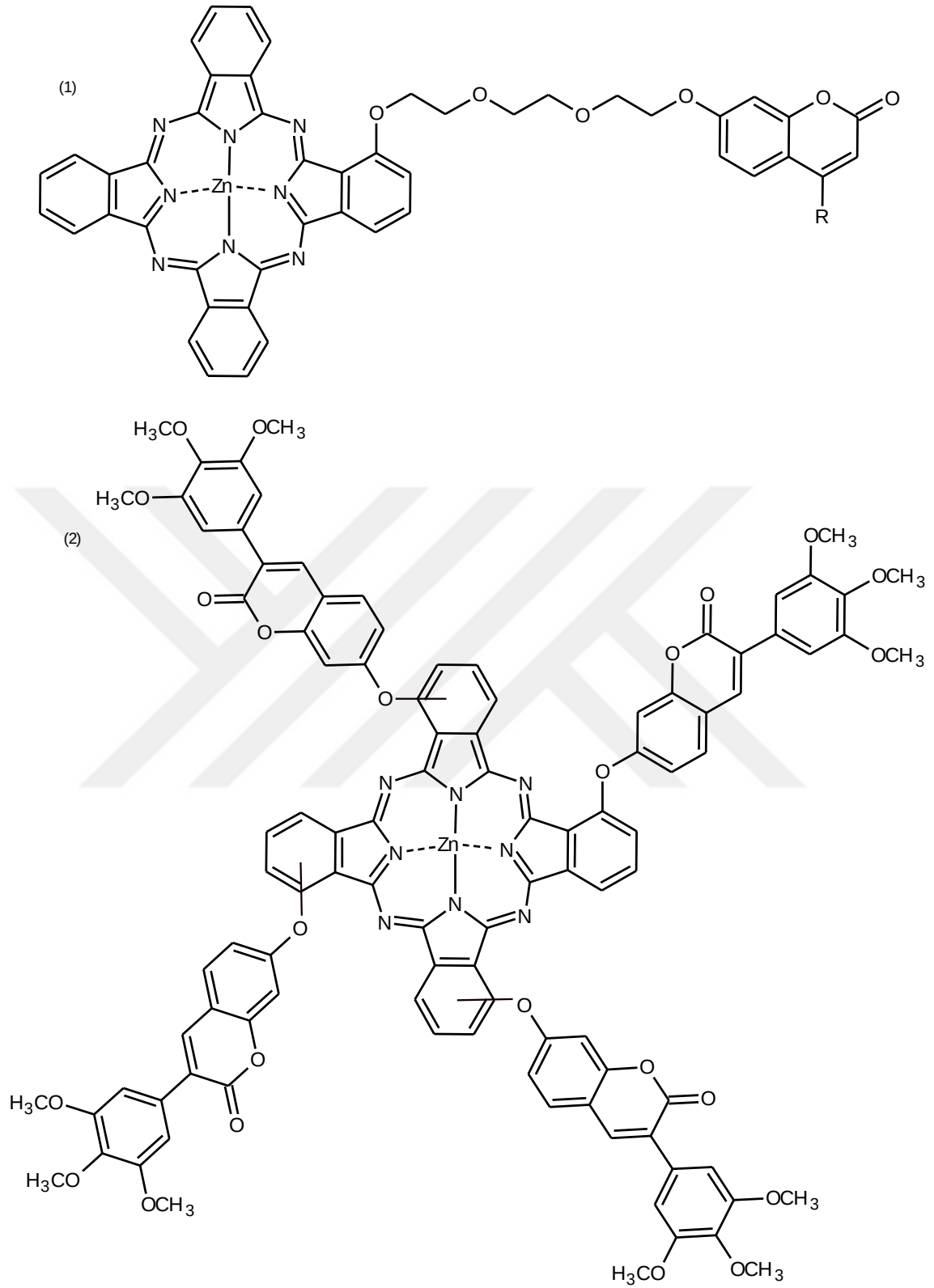
Hem ftalosiyaninler hem de kumarinler çeşitli biyolojik ve teknolojik alanlarda kullanım olanağı bulan bileşikleridir. Kumarin substitüe ftalosiyaninler ise hem kumarinlerin hem de ftalosiyaninlerin ilginç özelliklerini birarada gösterebileceği öngörüldüğünden, ilgi çekici çalışma alanlarından biri olmuştur.

Literatürde, kumarin sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve çeşitli özelliklerinin araştırılmasına ilişkin pek çok çalışma yer almaktadır.

Jin-Ping Xue ve arkadaşlarının 2015 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada (Şekil 3. 8(1)), kumarin sübstitüe çinko metalli ftalosiyanin türevi bazı bileşiklerin in vitro biyolojik aktiviteleri araştırılmış ve kemo- ve fotodinamik tedavi için antitümör ajan olarak umut verici oldukları rapor edilmiştir [138].

Xuejun Zhang ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada, farklı bağlayıcı gruplarla çekirdeğe sübstitüe olmuş kumarin birimi bulunduran ftalosiyanin bileşiklerinin bazı elektrokimyasal özelliklerini ve bağlayıcı grup farklılığının bu özelliklere etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda elde edilen bileşiklerden bazılarının boya duyarlı güneş pillerinde kullanılabilecek nitelikte oldukları rapor edilmiştir [139].

Mustafa Bulut, Mahmut Durmuş ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada (Şekil 3. 8(2)), kumarin birimi içeren bazı ftalosiyanin bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini incelemişler ve elde ettikleri sonuçlar ışığında sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin fotodinamik tedavi için iyi birer fotoduyarlaştırıcı ajan adayı olabileceklerini belirtmişlerdir [140].



Şekil 3. 8 Literatürde çalışılmış kumarin birimi içeren bazı ftalosiyanın bileşikleri

BÖLÜM 4

MATERYAL

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler, çeşitli firmalardan satın alınarak temin edilmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan DMF ve DMAE çözücüleri kurutularak kullanılmıştır.

4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları CDCl_3 içerisinde terametilsilan (TMS) standardı ile Bruker Avance III 500 spektrometresi kullanılarak Yıldız Teknik Üniversitesi'nde alınmıştır.

4.2.2 Maldi-Tof Kütle Spektroskopisi

Kütle spektrumları, DHB (dihidroksibenzoik asit) ve DIT (ditranol) matriksleri ile Bruker Microflex LT Maldi-Tof cihazı kullanılarak Gebze Teknik Üniversitesi'nde alınmıştır.

4.2.3 İnfrared Spektroskopisi

FT-IR spektrumları, ATR yöntemi ile Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer cihazında alınmıştır.

4.2.4 Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

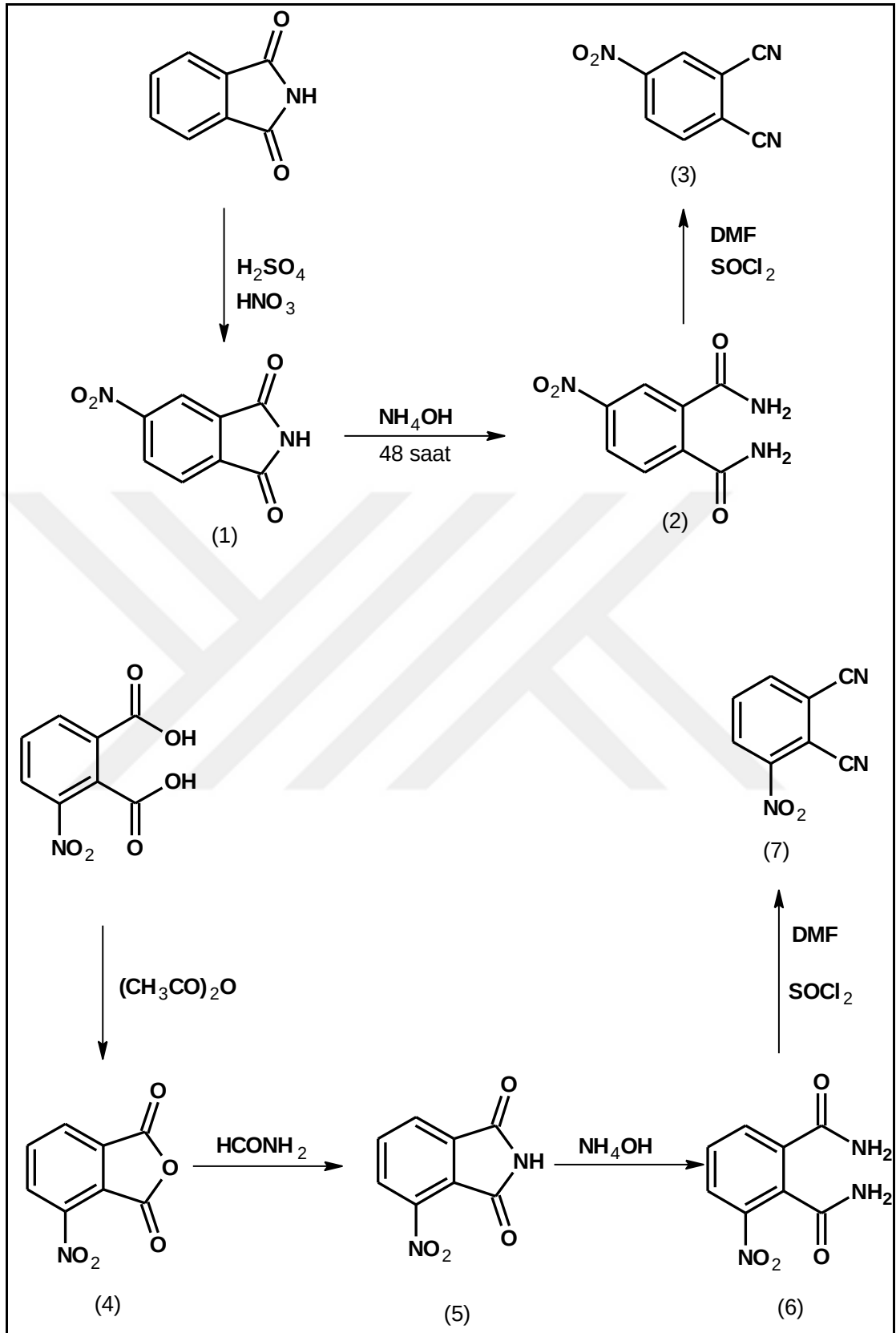
UV-Vis spektrumları, Shimadzu UV-2450 UV-Visible Spectrophometer cihazında alınmıştır.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

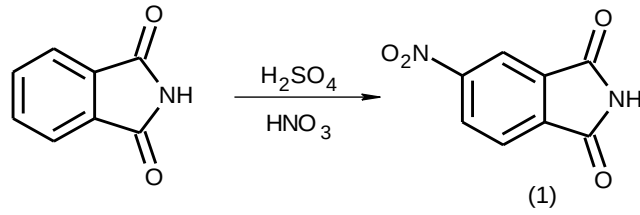
Bu çalışmada gerekli olan başlangıç bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlenmiştir [141, 142]. Başlangıç maddelerinin sentezi, Şekil 5. 1’de sunulan sentez yolu izlenerek gerçekleştirilmiştir. Alkil zincirleri içeren piperazin ve kumarin bileşiklerinin Başlangıç bileşikleri olan 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril ile nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonu sonucu ilgili ftalonitril bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilen ftalonitril türevlerinin metal tuzları ile yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen tetramerizasyon reaksiyonu sonucu ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm bileşikler uygun yöntemlerle saflaştırılıp spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir. Ftalosiyanın moleküllerinin spektral özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.



Şekil 5. 1 Bileşik **3** ve **7**'nin genel sentez şeması

5.1.1 4-Nitroftalimid Sentezi (1)

(C₈H₄N₂O₄; 192.13 g/mol)



Şekil 5. 2 Bileşik 1'in sentezi

Reaktifler:

136 mmol ftalimid

100 mL sülfürik asit (H₂SO₄)

25 mL dumanlı nitrik asit (HNO₃)

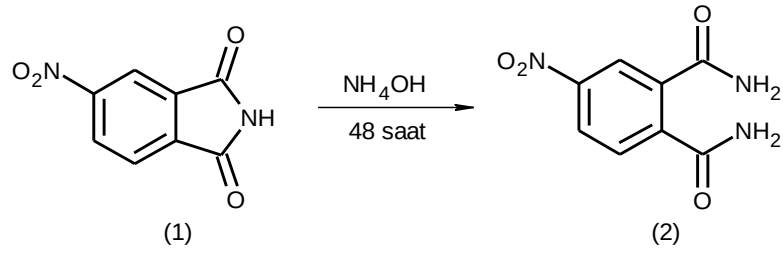
4-Nitroftalimid (1) bileşiğinin sentezi için, sülfürik asit karışımı tuz-buz banyosunda soğutulur. İç sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde 136 mmol ftalimid kısımlar halinde reaksiyon ortamına eklenir. Oda sıcaklığında bir gece karıştırılır. Karıştırma sonunda sıcaklık kontrollü bir şekilde 40 °C'ye çıkartılır ve 1 saat bu sıcaklıkta karıştırmaya devam edilir. Süre sonunda ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek reaksiyon sonlandırılır. Karışım buzlu suya dökülerek çöktürülür. Elde edilen ürün vakum altında süzülüp asitliği giderilene kadar su ile yıkanır, kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı erime noktasının tayini ile kontrol edilir.

Verim: 19.32 g (% 74)

Erime noktası: 195 °C

5.1.2 4-Nitroftalamid Sentezi (2)

(C₈H₇N₃O₄; 209.16 g/mol)



Şekil 5. 3 Bileşik 2'nin sentezi

Reaktifler:

99 mmol 4-nitroftalimid

150 mL %25'lik amonyum hidroksit

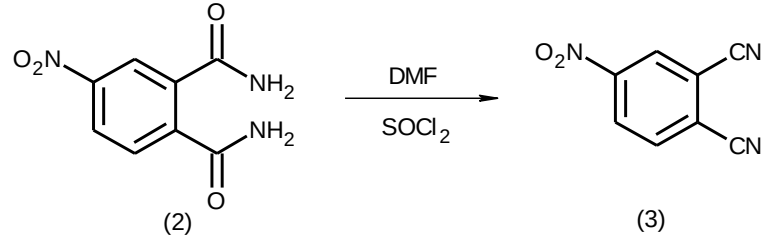
4-Nitroftalamid (2) bileşiğinin sentezi için, 99 mmol 4-nitroftalimid üzerine %25'lik amonyum hidroksit çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında iki gün karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek sonlandırılır. Oluşan çökelek vakum altında süzülür, nötral oluncaya kadar su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı erime noktası tayin edilerek kontrol edilir.

Verim: 8.89 g (% 43)

Erime noktası: 197 °C

5.1.3 4-Nitroftalonitril Sentezi (3)

(C₈H₃N₃O₂; 173.13 g/mol)



Şekil 5. 4 Bileşik 3'ün sentezi

Reaktifler:

41 mmol 4-nitroftalamid

60 mL kuru N,N-dimetilformamid (DMF)

7 mL tiyonil klorür (SOCl₂)

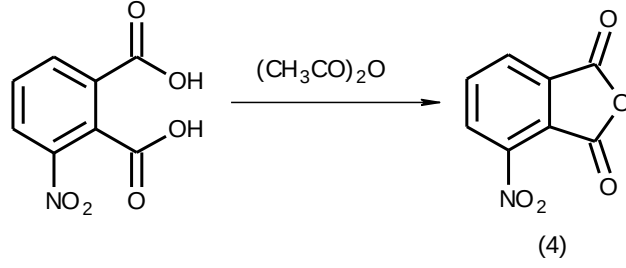
4-Nitroftalonitril (3) bileşiğinin sentezi için, kuru DMF tuz-buz banyosunda 0 °C'ye soğutulur. İç sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş SOCl₂ eklenir. Bu karışıma yavaş yavaş 4-nitroftalamid eklenir ve oda sıcaklığında 8 saat karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek sonlandırılır. Reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek çöktürülür. Vakum altında süzülen ürün önce su ile daha sonra 250 mL %5'lik NaHCO₃ çözeltisi ile yıkanıp kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı erime noktasının tayini ile kontrol edilir.

Verim: 5.77 g (% 82)

Erime noktası: 141 °C

5.1.4 3-Nitroftalik Anhidrit Sentezi (4)

(C₈H₃NO₅; 193.11 g/mol)



Şekil 5. 5 Bileşik 4'ün sentezi

Reaktifler:

95 mmol 3-nitroftalik asit

60 mL asetik anhidrit

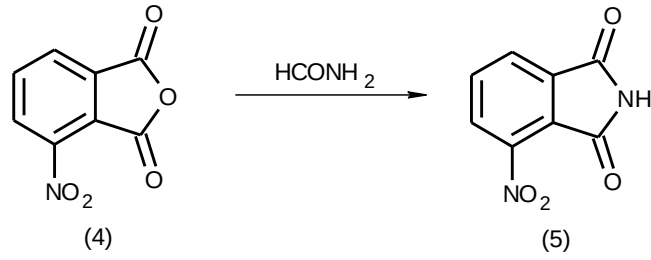
3-Nitroftalik anhidrit (4) bileşiğinin sentezi için, 95 mmol 3-nitroftalik asit üzerine asetik anhidrit eklenerek 150 °C'de 18 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek sonlandırılır ve oda sıcaklığına kadar soğutulur. Oda sıcaklığında oluşan kristaller süzülür, petrol eteri ve dietil eter ile yıkanarak kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı erime noktası tayin edilerek kontrol edilir.

Verim: 12.6 g (% 69)

Erime noktası: 165 °C

5.1.5 3-Nitroftalimid Sentezi (5)

(C₈H₄N₂O₄; 192.13 g/mol)



Şekil 5. 6 Bileşik 5'in sentezi

Reaktifler:

62 mmol 3-nitroftalik anhidrit

23 mL kuru formamid

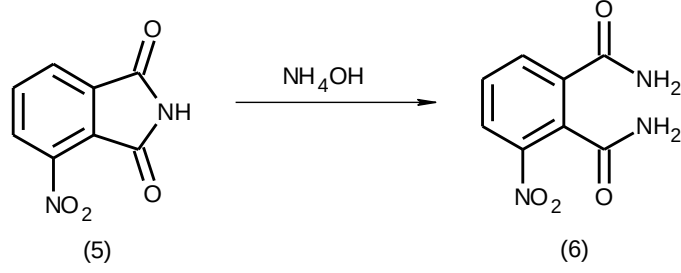
3-Nitroftalimid (5) bileşiğinin sentezi için, 62 mmol 3-nitroftalik anhidrit kuru formamid içerisinde geri soğutucu altında 150 °C'de 5 saat karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek sonlandırılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti içinde oluşan çökelti süzülerek su ile yıkanarak kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı erime noktasının tayini kontrol edilir.

Verim: 10.6 g (% 88)

Erime noktası: 213 °C

5.1.6 3-Nitroftalamid Sentezi (6)

(C₈H₇N₃O₄; 209.16 g/mol)



Şekil 5. 7 Bileşik 6'nın sentezi

Reaktifler:

52 mmol 3-nitroftalimid

34 mL %25'lik amonyum hidroksit

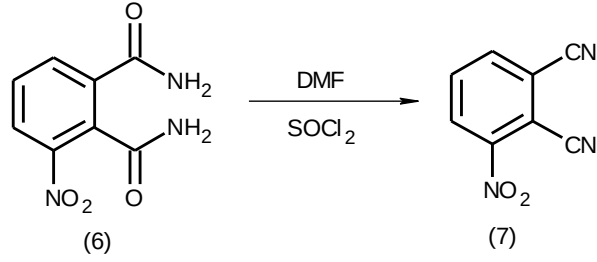
3-Nitroftalamid (6) bileşiğinin sentezi için, 52 mmol 3-nitroftalimid %25'lik amonyum hidroksit çözeltisi içinde 50 °C'de 5 saat karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek sonlandırılır ve oda sıcaklığına kadar soğutulur. Oluşan çökelek vakum altında süzülüp suyla yıkanır ve kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı erime noktasının tayini ile kontrol edilir.

Verim: 8.4 g (% 76)

Erime noktası: 223 °C

5.1.7 3-Nitroftalonitril Sentezi (7)

(C₈H₃N₃O₂; 173.13 g/mol)



Şekil 5. 8 Bileşik 7'nin sentezi

Reaktifler:

38 mmol 3-nitroftalamid

41 mL kuru N,N-dimetilformamid

15 mL tiyonil klorür

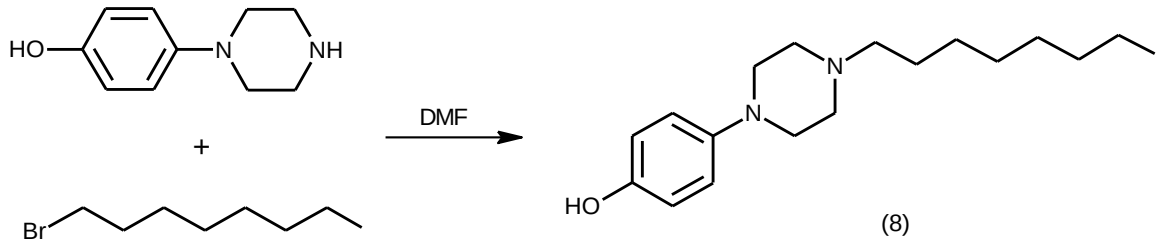
3-Nitroftalonitril (7) bileşiğinin sentezi için, kuru DMF tuz-buz banyosunda 0 °C'ye soğutulur. Üzerine iç sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş SOCl₂ eklenir. Sıcaklık 0-5 °C arasındayken 38 mmol 3-nitroftalamid kısımlar halinde reaksiyon ortamına eklenir. Oda sıcaklığında 4 saat karıştırılır. İnce tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek sonlandırılan reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek çöktürülür. Vakum altında süzülerek ayrılan ürün önce su, sonra 250 mL %5'lik NaHCO₃ çözeltisi ile yıkanıp kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı erime noktası tayin edilerek kontrol edilir.

Verim: 6.62 g (% 91)

Erime noktası: 165 °C

5.1.8 4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenol (8) Sentezi

(C₁₈H₃₀N₂O; 290.44 g/mol)



Şekil 5. 9 Bileşik 8'in sentezi

Reaktifler:

5.61 mmol 4-(piperazin-1-il)fenol

5.70 mmol bromooktan

20 mL kuru N,N-dimetilformamid

4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenol (8) bileşiğinin sentezi için, 5.61 mmol 4-(piperazin-1-il)fenol ve 5.70 mmol bromooktan bileşiği 20 mL kuru DMF içerisinde çözülerek oda sıcaklığında 5 saat karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek sonlandırılır. Buzlu suya dökülerek çöktürülen ürün süzülüp su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır. Ürün kolon kromatografisi ile 2:1 petrol eteri:etil asetat sisteminde saflaştırılır.

Verim: 1.32g (% 82)

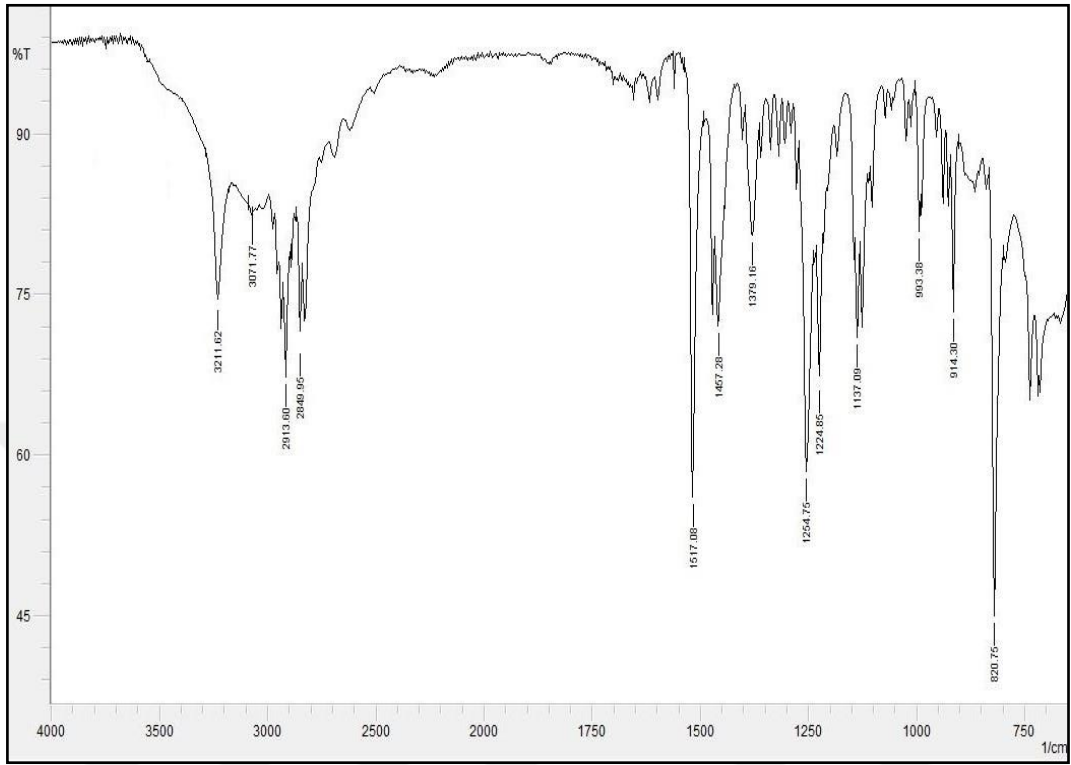
Erime noktası: 122-123 °C

Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF

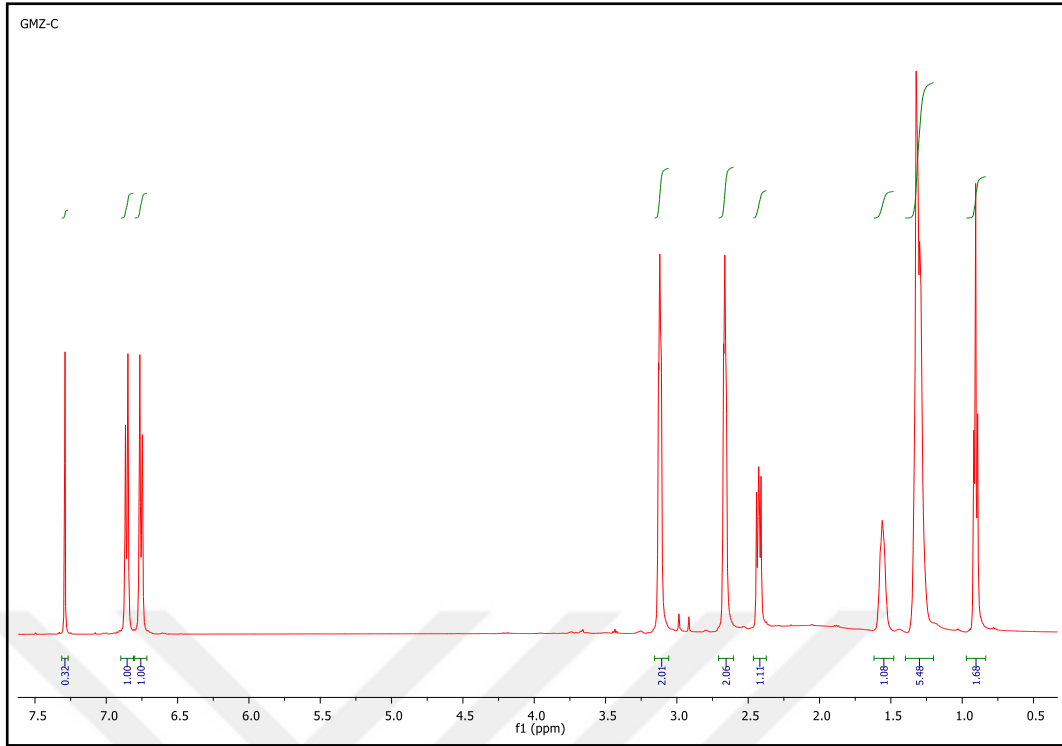
FT-IR v (cm⁻¹): 3211 (Aromatik-OH), 3071 (Aromatik-CH), 2913-2849 (Alifatik-CH), 1571-1470 (C=C), 1254 (Ar-O)

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 6.86 (d; J≈8.7 Hz, 2H, Ar-CH), 6.76 (d; J≈8.7 Hz, 2H, Ar-CH), 3.12 ve 2.66 (t; herbiri J≈4.5 Hz, 4H ve 4H, 4N-CH₂), 2.43 (t; J≈7.8 Hz, 2H, N-CH₂), 1.62-1.48 (m; 2H, CH₂), 1.38-1.21 (m; 10H, 5CH₂), 0.91 (t; J≈6.8 Hz, 3H, CH₃)

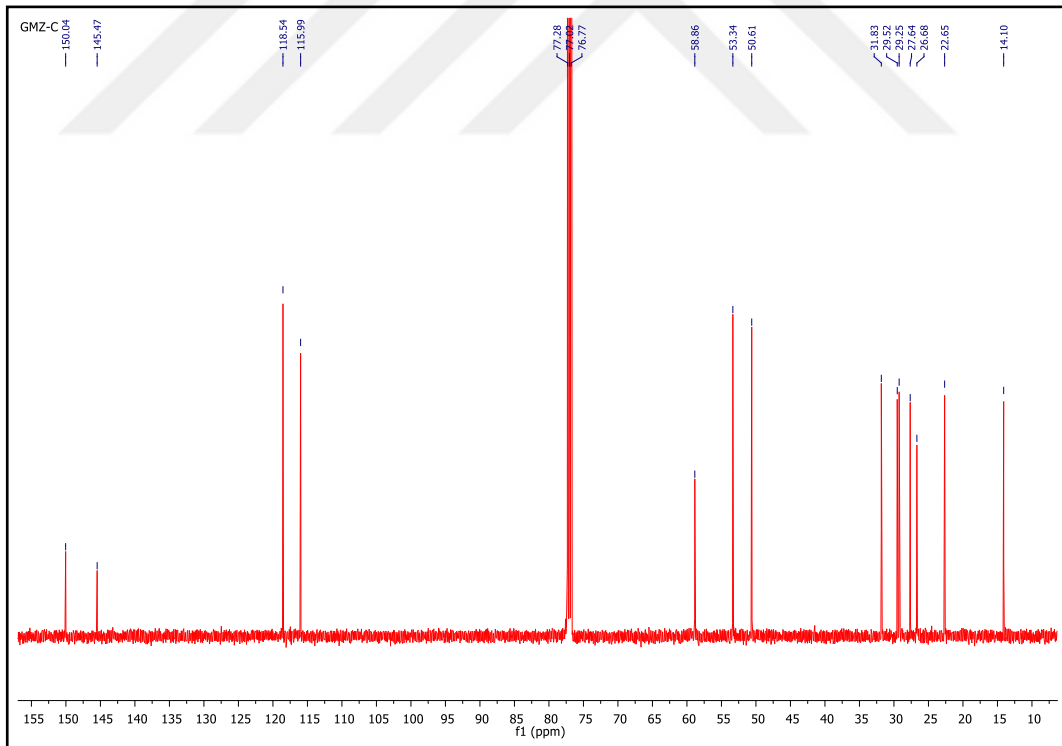
^{13}C -NMR (CDCl_3), δ (ppm): 150.04 (Ar-C), 145.47 (Ar-C), 118.54 (2Ar-CH), 115.99 (2Ar-CH), 58.86 (NCH_2), 53.34 (2NCH_2), 50.61 (2NCH_2), 31.83 (CH_2), 29.52 (CH_2), 29.25 (CH_2), 27.64 (CH_2), 26.68 (CH_2), 22.65 (CH_2), 14.10 (CH_3).



Şekil 5. 10 Bileşik 8'in FT-IR spektrumu

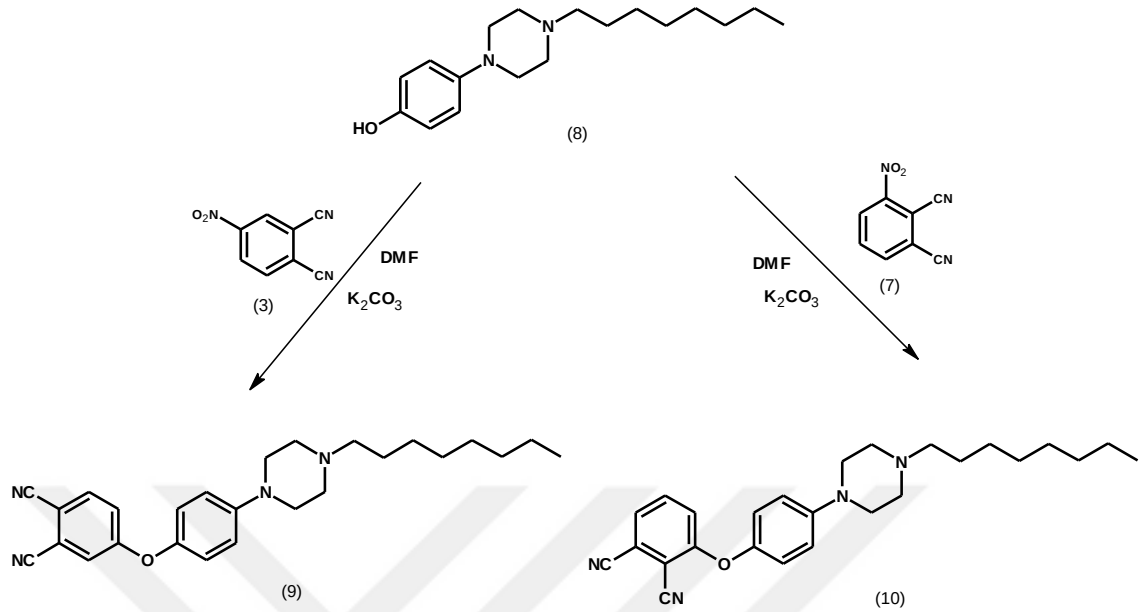


Şekil 5. 11 Bileşik 8'in ^1H NMR spektrumu



Şekil 5. 12 Bileşik 8'in ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.9 Piperazin Birimi İçeren Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi



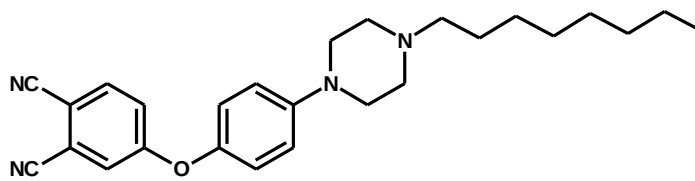
Şekil 5. 13 Piperazin birimi içeren ftalonitril bileşiklerinin sentezi

Ftalonitril bileşiklerinin (9 ve 10) sentezi (Şekil 5. 13) için, 3.44 mmol uygun ftalonitril türevi ile 3.44 mmol 4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenol bileşiği 30 mL kuru DMF içerisinde çözülür, 10 dakika karıştırılır. Karıştırma işlemi oda sıcaklığında iki saat devam ettirilir ve bu sırada 6.88 mmol K₂CO₃ reaksiyon ortamına kısımlar halinde eklenir. Ekleme işlemi bittikten sonra reaksiyon sıcaklığı 50 °C'ye çıkartılarak 5 gün boyunca karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek sonlandırılır ve oda sıcaklığına soğutulur. Buzlu suya dökülerek çöktürülen ürün su ile yıkanarak kurumaya bırakılır. Kolon kromatografisi ile 1:1 petrol eteri:etil asetat çözücü sisteminde saflaştırılır.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5. 14-5. 21).

5.1.9.1 4-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (9)

(C₂₆H₃₂N₄O; 416.56 g/mol)



(9)

Reaktifler:

3.44 mmol 4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenol

3.44 mmol 4-nitroftalonitril

30 mL kuru N,N-dimetilformamid

6.88 mmol susuz K₂CO₃

Verim: 1.12g (% 78)

Erime noktası: 97-98 °C

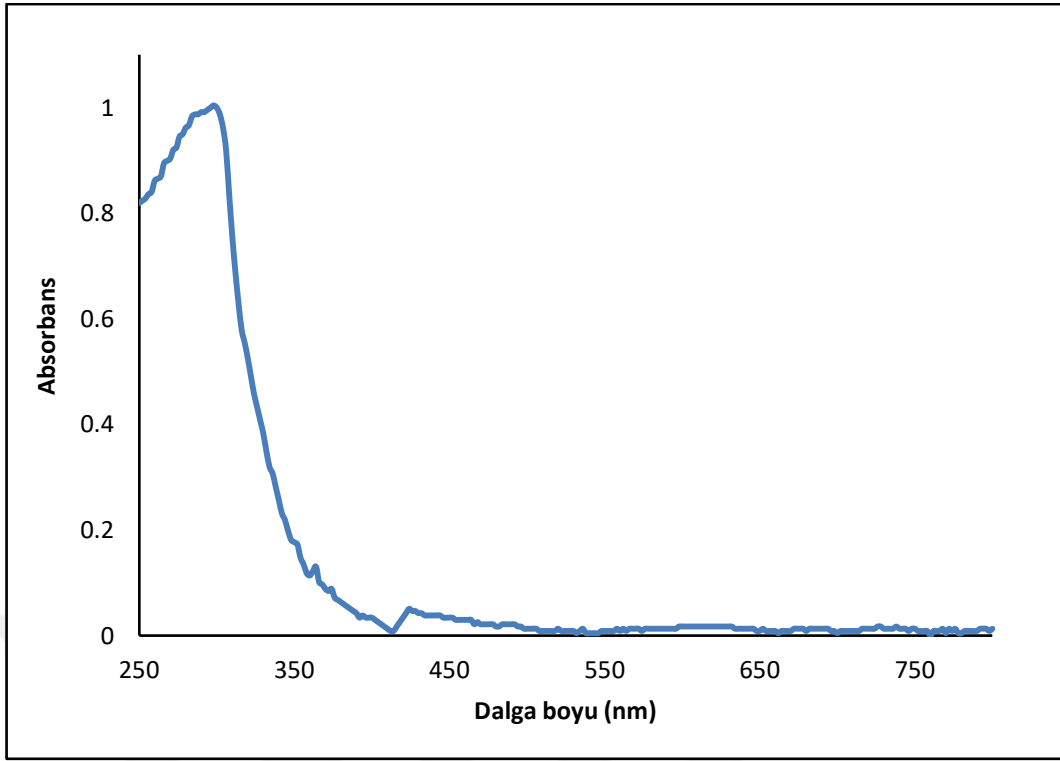
Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF

UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 298 (5.00)

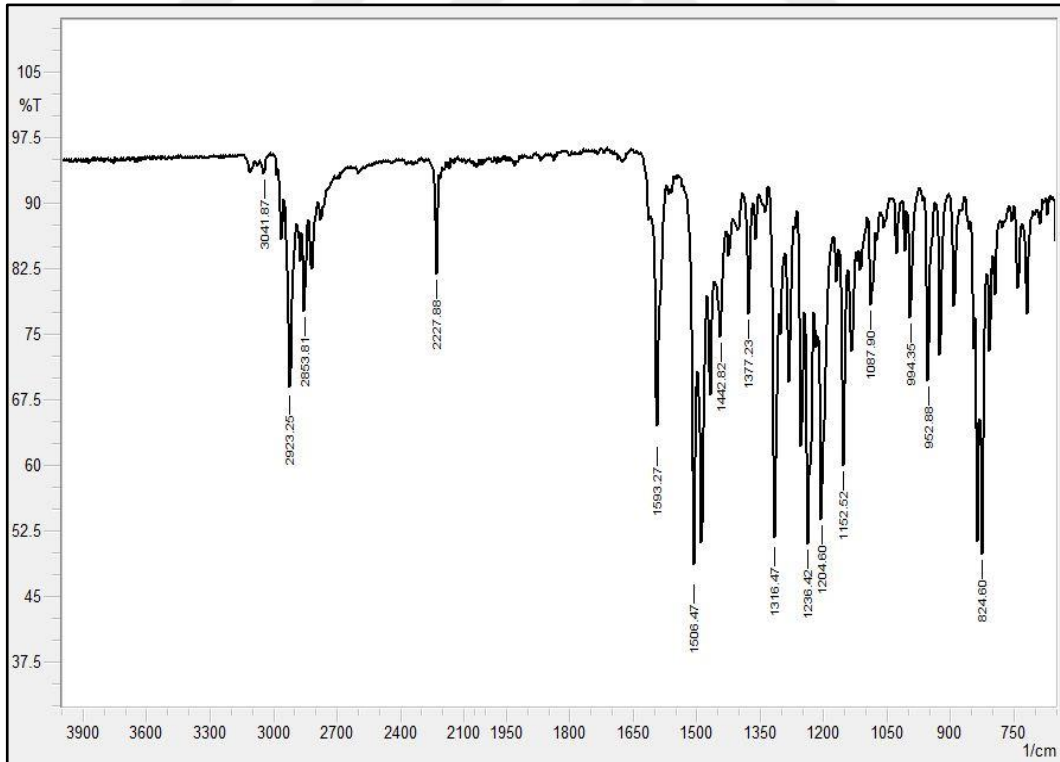
FT-IR ν (cm⁻¹): 3041 (Aromatik-CH), 2923-2853 (Alifatik-CH), 2227 (C≡N), 1593-1497 (C=C), 1236 (Ar-O-Ar)

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 7.71 (d; J≈8.6 Hz, 1H, Ar-CH), 7.25 (d; J≈2.5 Hz, 1H, Ar-CH), 7.22 (dd; J≈8.6 ve 2.5 Hz, 1H, Ar-CH), 6.99 (brd s; 4H, Ar-H), 3.26 (t; J≈4.7 Hz, 4H, 2N-CH₂), 2.66 (brd s; 4H, 2N-CH₂), 2.43 (t; J≈7.7 Hz, 2H, N-CH₂), 1.60-1.52 (m; 2H, CH₂), 1.35-1.28 (m; 10H, 5CH₂), 0.91 (t; J≈6.9 Hz, 3H, CH₃)

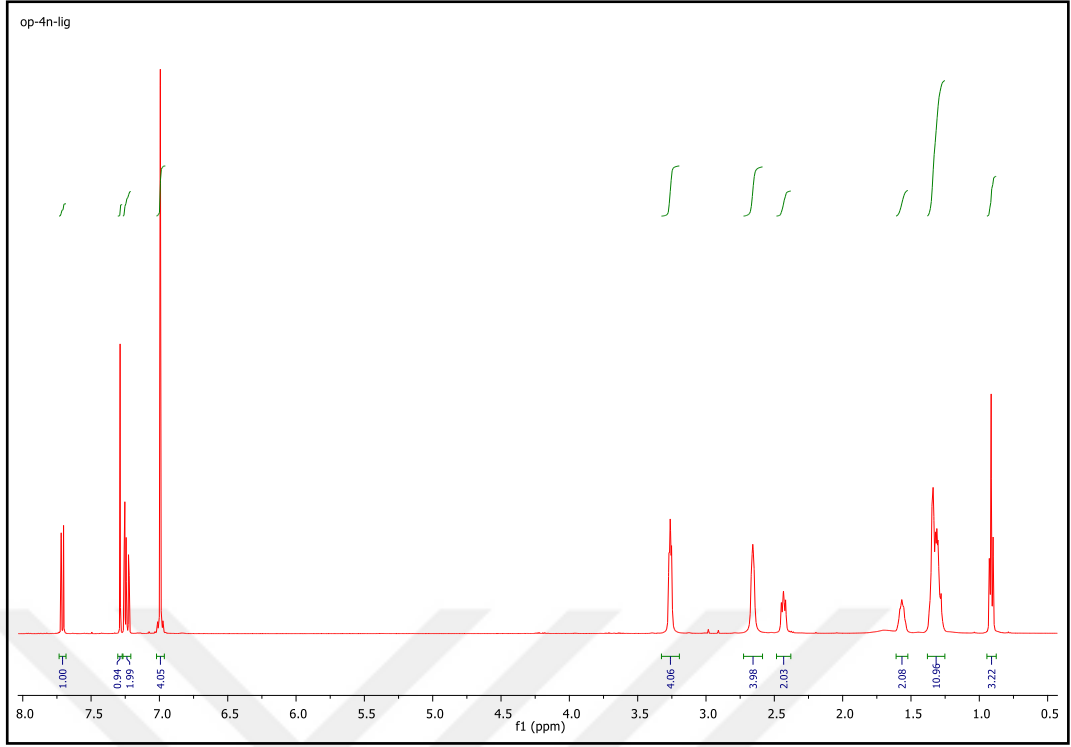
¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 162.68 (Ar-C), 149.74 (Ar-C), 145.86 (Ar-C), 135.28 (2Ar-CH), 121.40 (2Ar-CH), 120.96 (Ar-CH), 117.55 (Ar-CH), 117.52 (Ar-CH), 117.45 (Ar-C), 115.51 (CN), 115.04 (CN), 108.20 (Ar-C), 58.80 (NCH₂), 53.18 (2NCH₂), 49.23 (2NCH₂), 31.83 (CH₂), 29.54 (CH₂), 29.25 (CH₂), 27.60 (CH₂), 26.90 (CH₂), 22.66 (CH₂), 14.10 (CH₃).



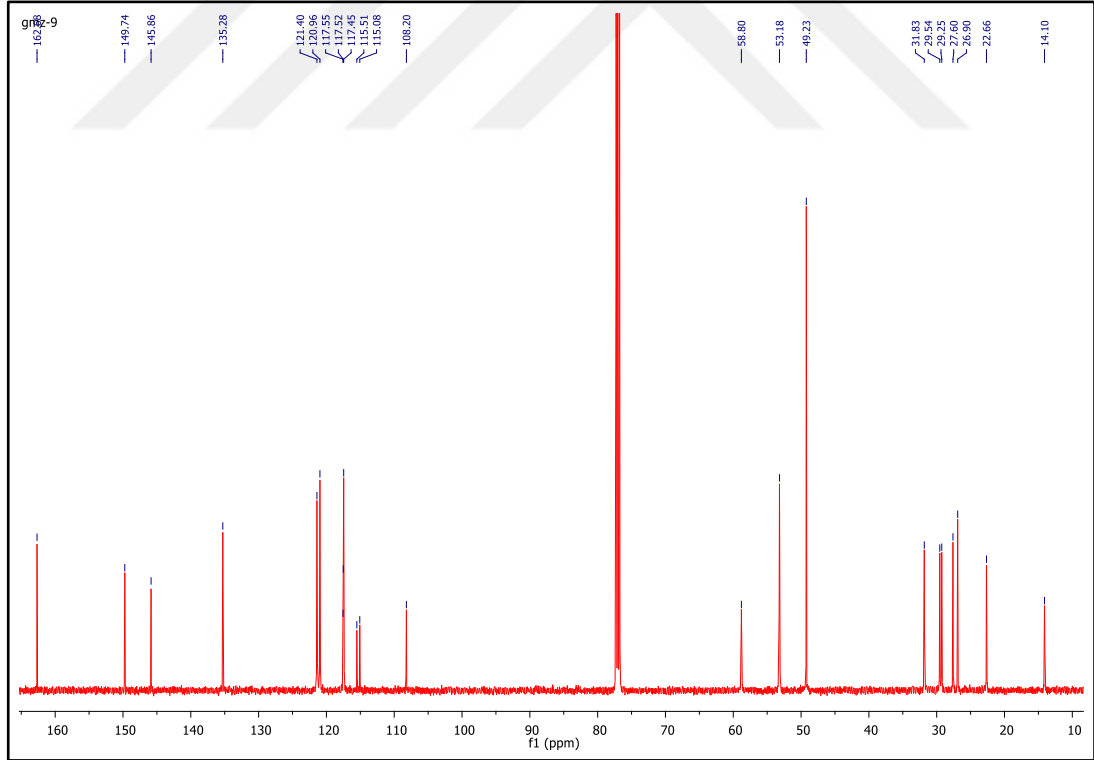
Şekil 5. 14 Bileşik 9'un CHCl₃ içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



Şekil 5. 15 Bileşik 9'un FT-IR spektrumu



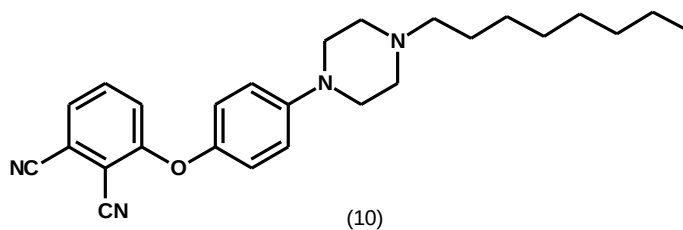
Şekil 5. 16 Bileşik 9'un ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5. 17 Bileşik 9'un ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.9.2 3-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (10)

(C₂₆H₃₂N₄O; 416.56 g/mol)



Reaktifler:

3.44 mmol 4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenol

3.44 mmol 3-nitroftalonitril

30 mL kuru N,N-dimetilformamid

6.88 mmol susuz K₂CO₃

Verim: 1.08 g (%75)

Erime noktası: 109-110 °C

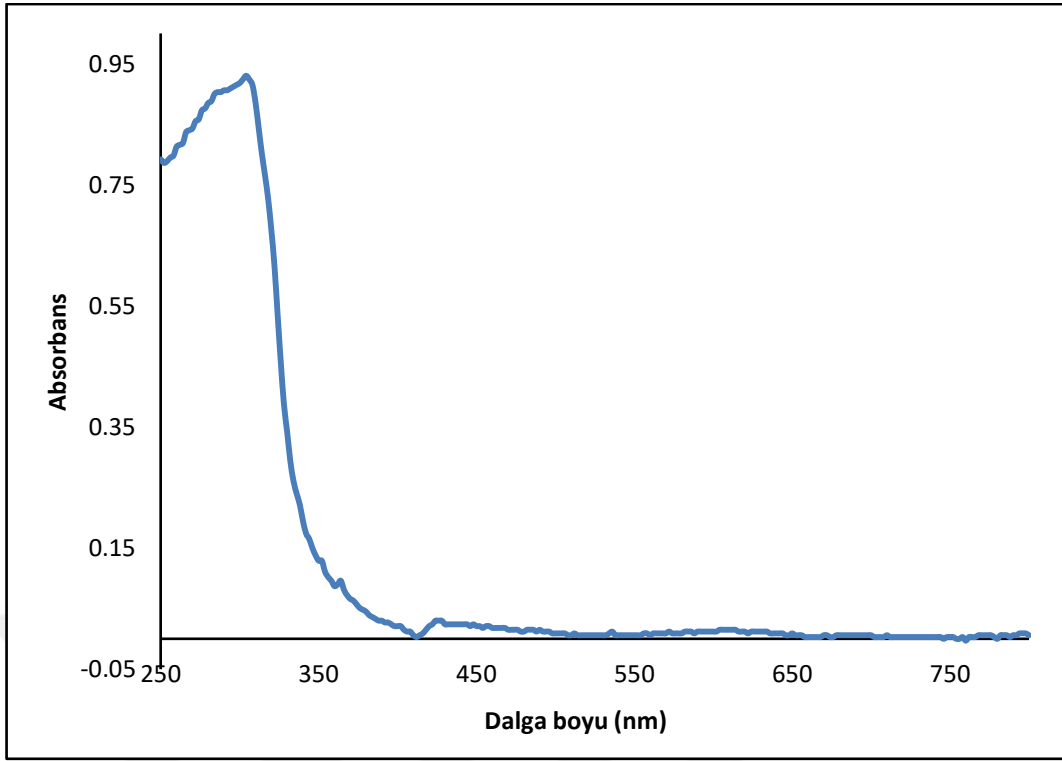
Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF

UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 304 (4.97)

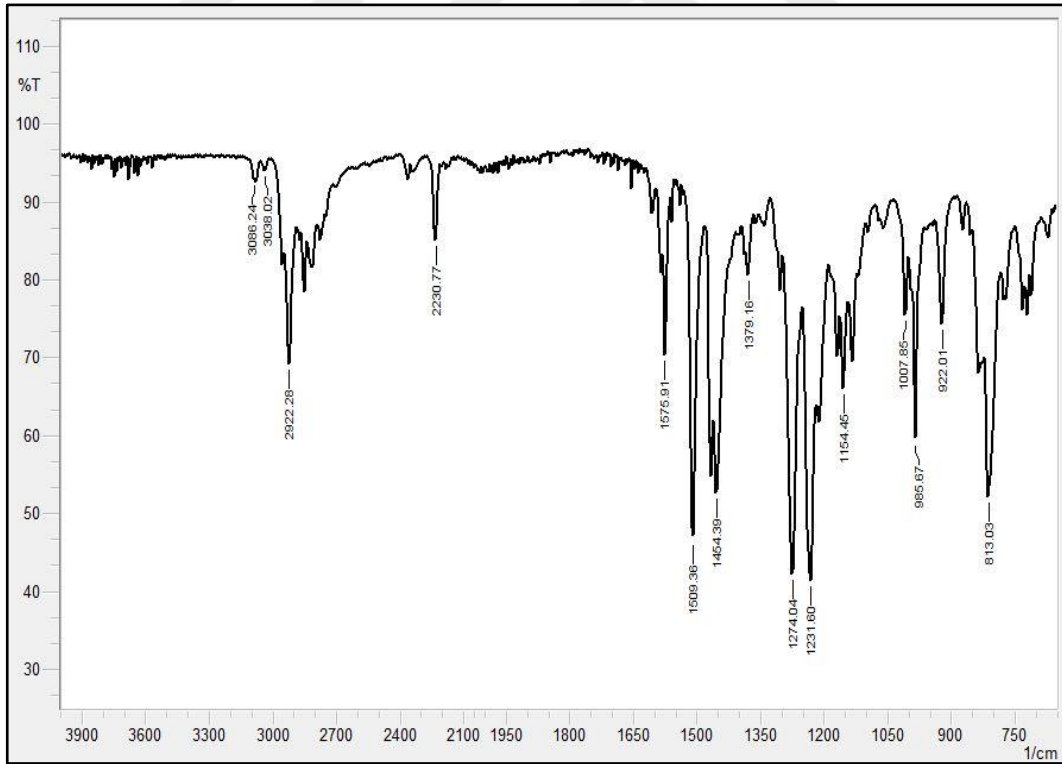
FT-IR ν (cm⁻¹): 3080 (Aromatik-CH), 2922 and 2850 (Alifatik-CH), 2230 (C≡N), 1509-1477 (C=C), 1274 (Ar-O-Ar)

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 7.54 (dd; *J*≈7.6 ve 8.5 Hz, 1H, Ar-CH), 7.43 (brd d; *J*≈7.6 Hz, 1H, Ar-CH), 7.07 (brd d; *J*≈8.5 Hz, 1H, Ar-CH), 7.01 (d; *J*≈9.2, 2H, Ar-CH), 6.98 (d; *J*≈9.2 Hz, 2H, Ar-CH), 3.24 ve 2.64 (t; herbiri *J*≈5.1 Hz, 4H ve 4H, 4N-CH₂), 2.42 (t; *J*≈7.7 Hz, 2H, N-CH₂), 1.57-1.54 (m; 2H, CH₂), 1.34-1.31 (m; 10H, 5CH₂), 0.91 (t; *J*≈6.9 Hz, 3H, CH₃)

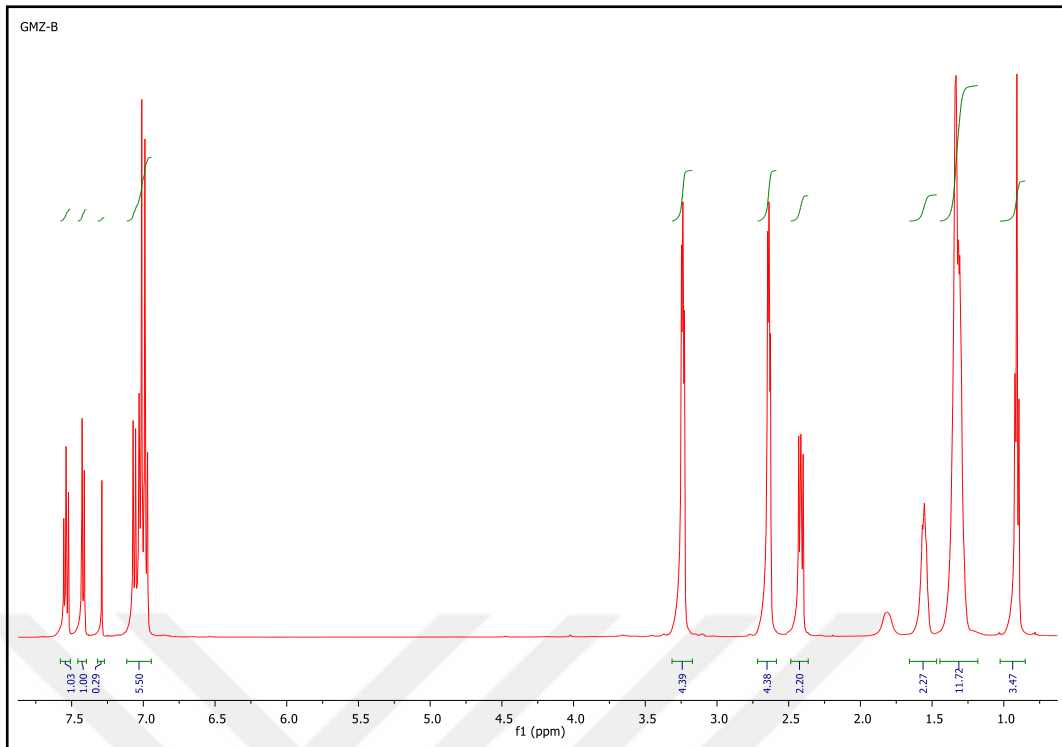
¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 161.92 (Ar-C), 149.72 (Ar-C), 146.12 (Ar-C), 134.25 (2Ar-CH), 126.34 (Ar-CH), 121.37 (2Ar-CH), 119.76 (Ar-CH), 117.34 (Ar-CH), 117.12 (Ar-C), 115.25 (CN), 112.86 (CN), 105.37 (Ar-C), 58.81 (NCH₂), 53.20 (2NCH₂), 49.27 (2NCH₂), 31.84 (CH₂), 29.56 (CH₂), 29.26 (CH₂), 27.61 (CH₂), 26.93 (CH₂), 22.67 (CH₂), 14.11 (CH₃).



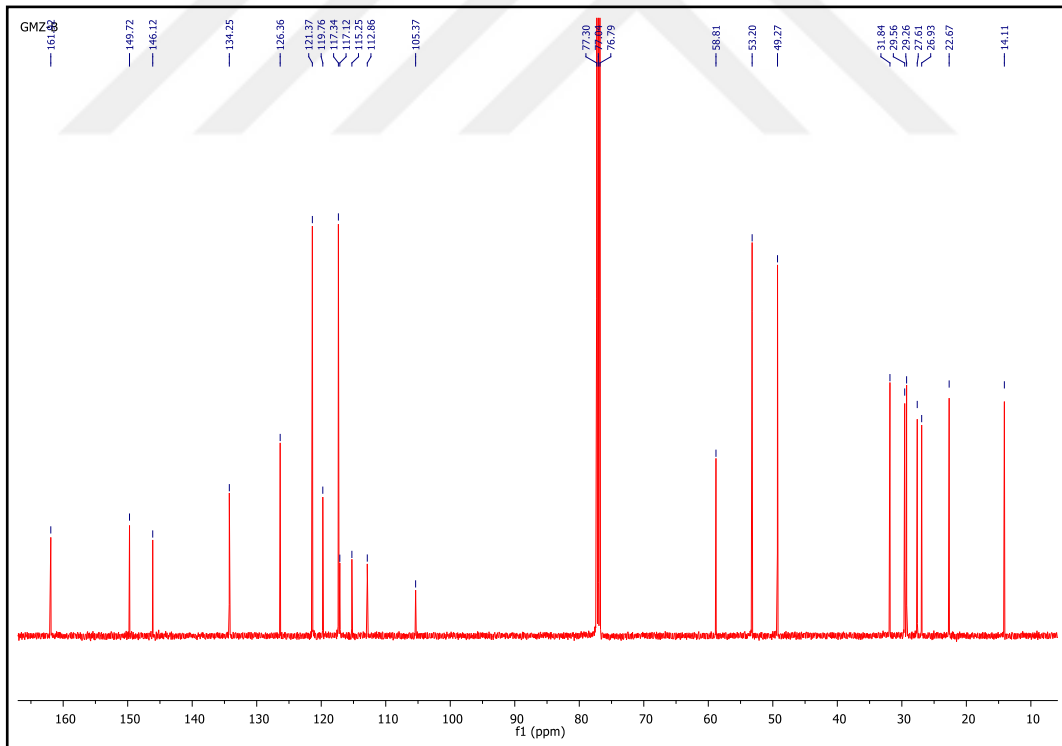
Şekil 5. 18 Bileşik 10'un CHCl_3 içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



Şekil 5. 19 Bileşik 10'un FT-IR spektrumu

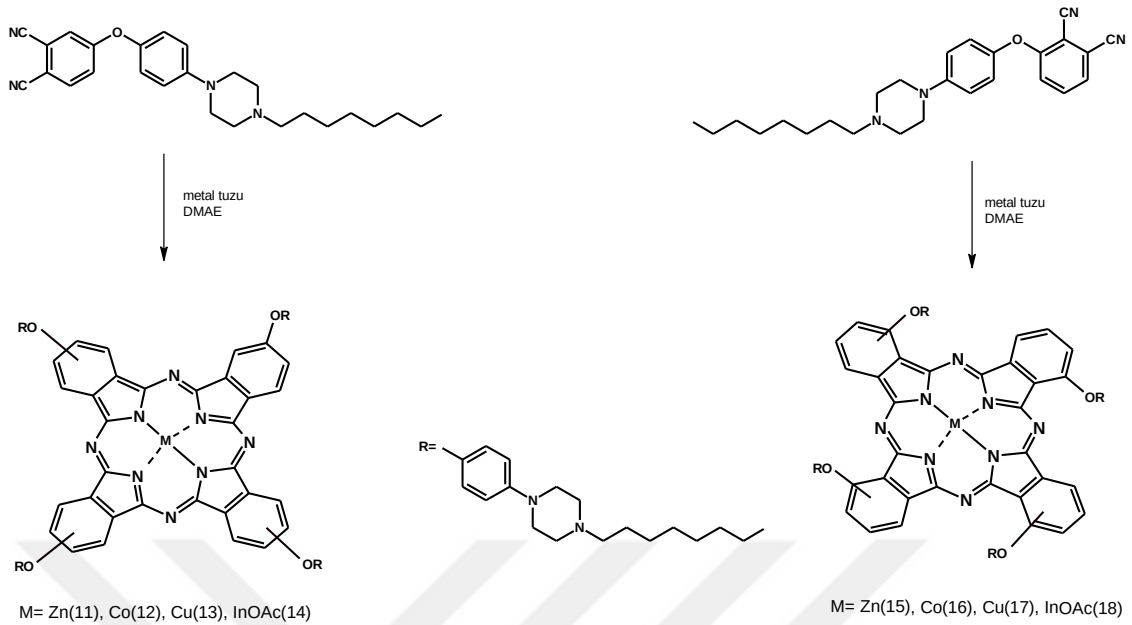


Şekil 5. 20 Bileşik **10**'un ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5. 21 Bileşik **10**'un ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.10 Piperazin Birimi İçeren Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi



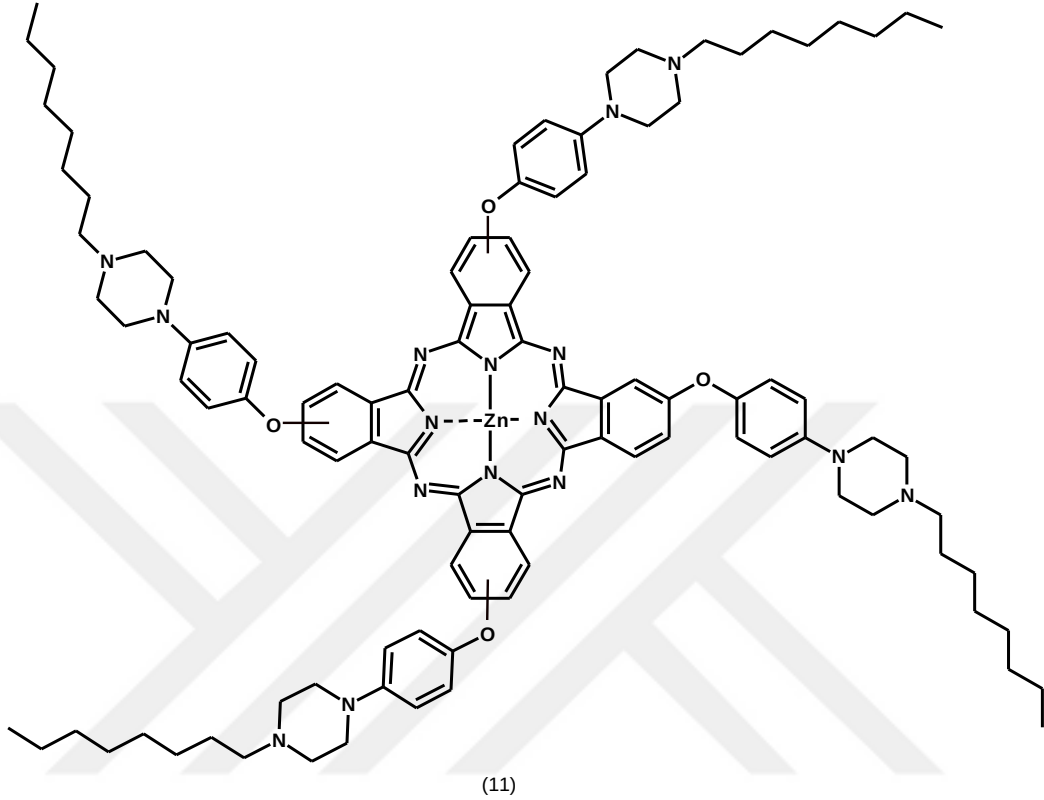
Şekil 5. 22 Piperazin birimi içeren ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi

Ftalosiyanin bileşiklerinin (**11-18**) sentezi için, 0.24 mmol ftalonitril türevi ile 0.07 mmol uygun metal tuzu 3 mL N,N-dimetilaminoetanol içerisinde çözülerek 160 °C'de 24 saat karıştırılır (Şekil 5. 22). 24 saatin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan mavi-yeşil renkli ürün suya dökülerek çöktürülür, santrifüjlenerek ayrılır. Elde edilen ürün sıcak metanol, etanol, aseton, asetonitril ve dietil eter ile yıkanarak saflaştırılır.

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu UV-Vis, FT-IR ve Maldi-Tof kütle spektroskopik yöntemleri ile yapılmıştır (Şekil 5. 23-5. 46).

5.1.10.1 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (11)

(C₁₀₄H₁₂₈N₁₆O₄Zn; 1731.61 g/mol)



Reaktifler:

0.24 mmol 4-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril

0.07 mmol Zn(OAc)₂.2H₂O

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.041 g (%39)

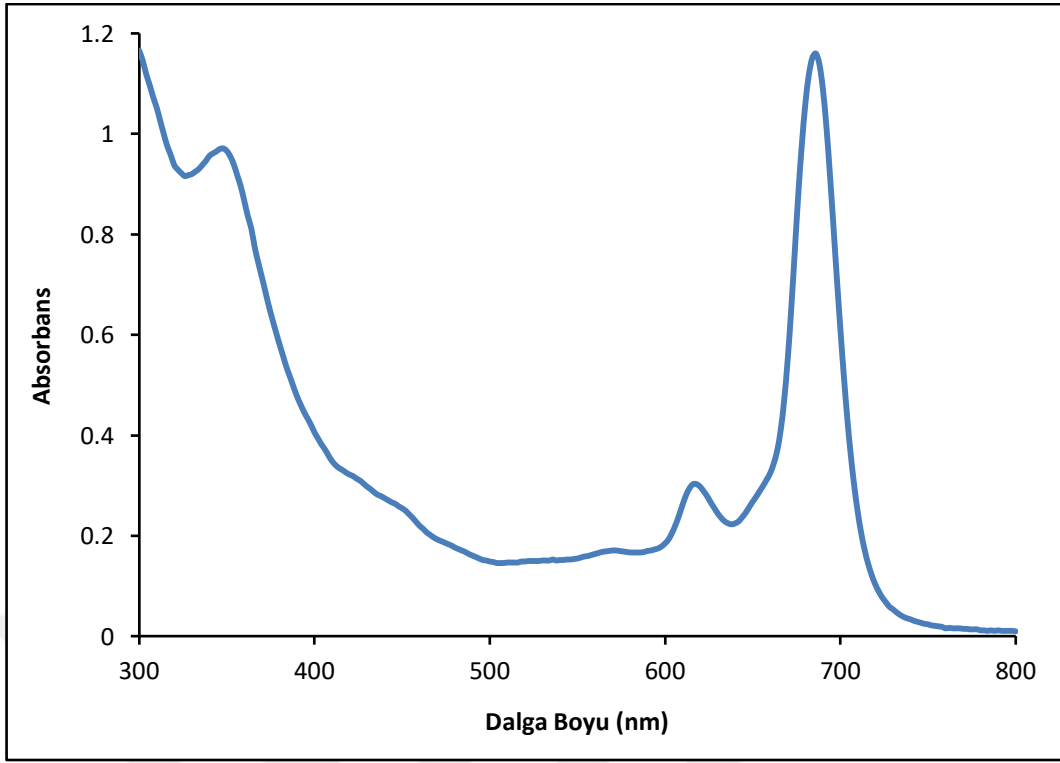
Erime noktası: >300 °C

Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

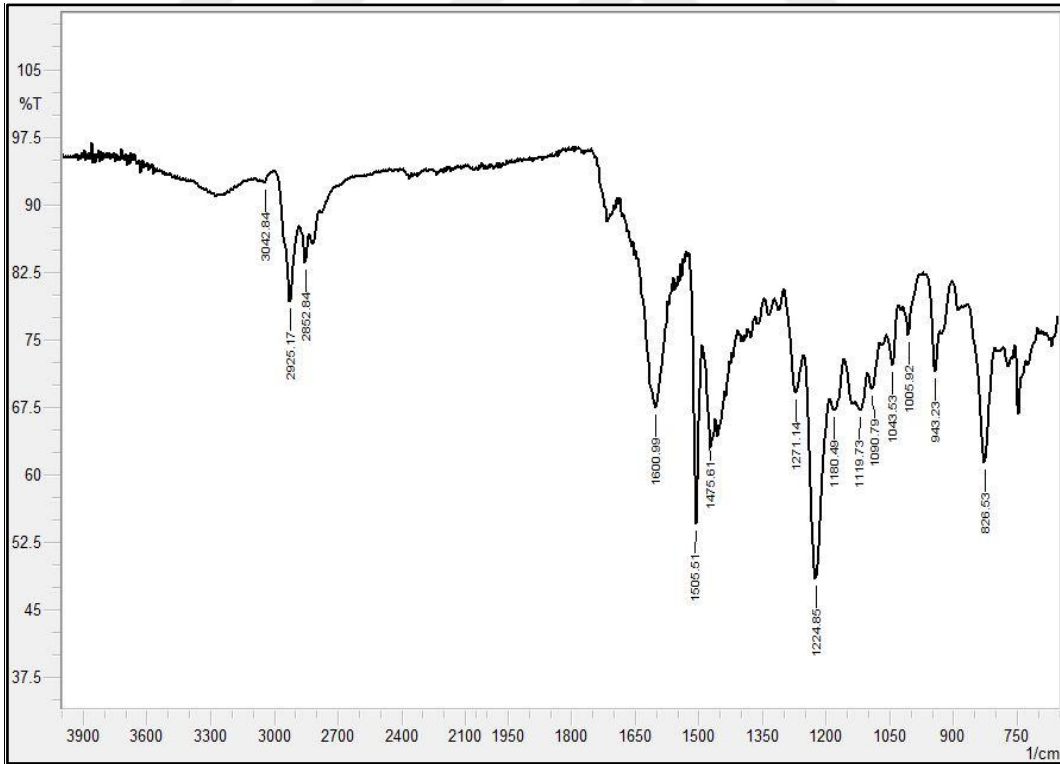
UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 348 (4.99), 616 (4.48), 686 (5.06)

FT-IR ν (cm⁻¹): 3050 (Aromatik-CH), 2924 and 2852 (Alifatik-CH), 1506-1475 (C=C), 1224 (Ar-O-Ar)

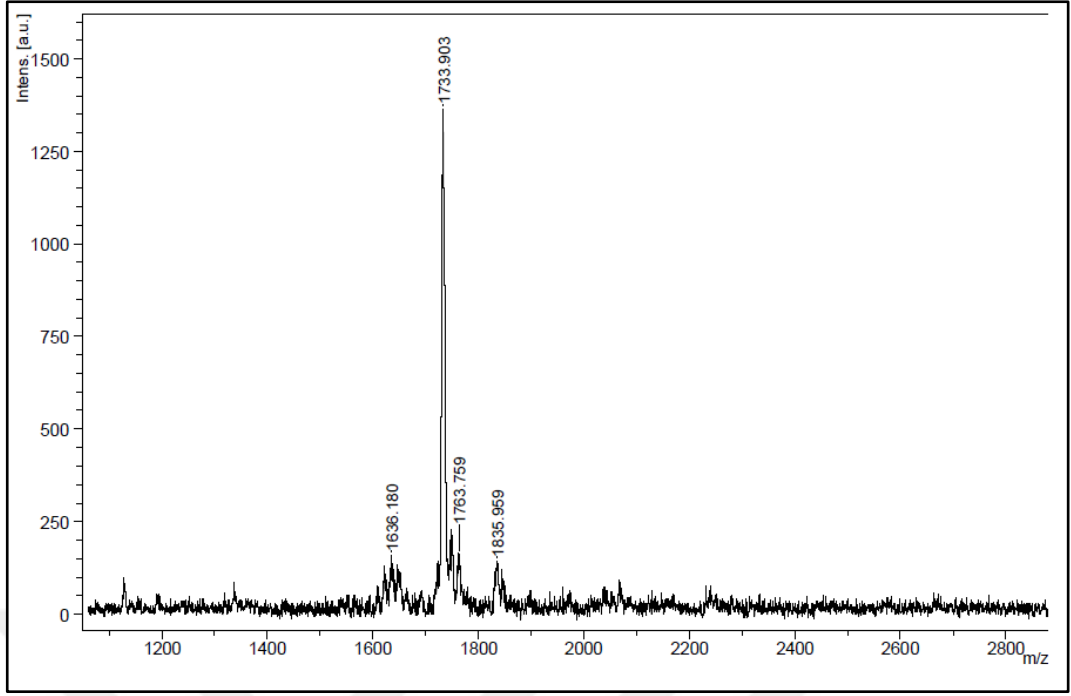
Maldi-Tof MS (m/z): 1733.903 [M+2H]⁺



Şekil 5. 23 Bileşik 11'in CHCl_3 içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



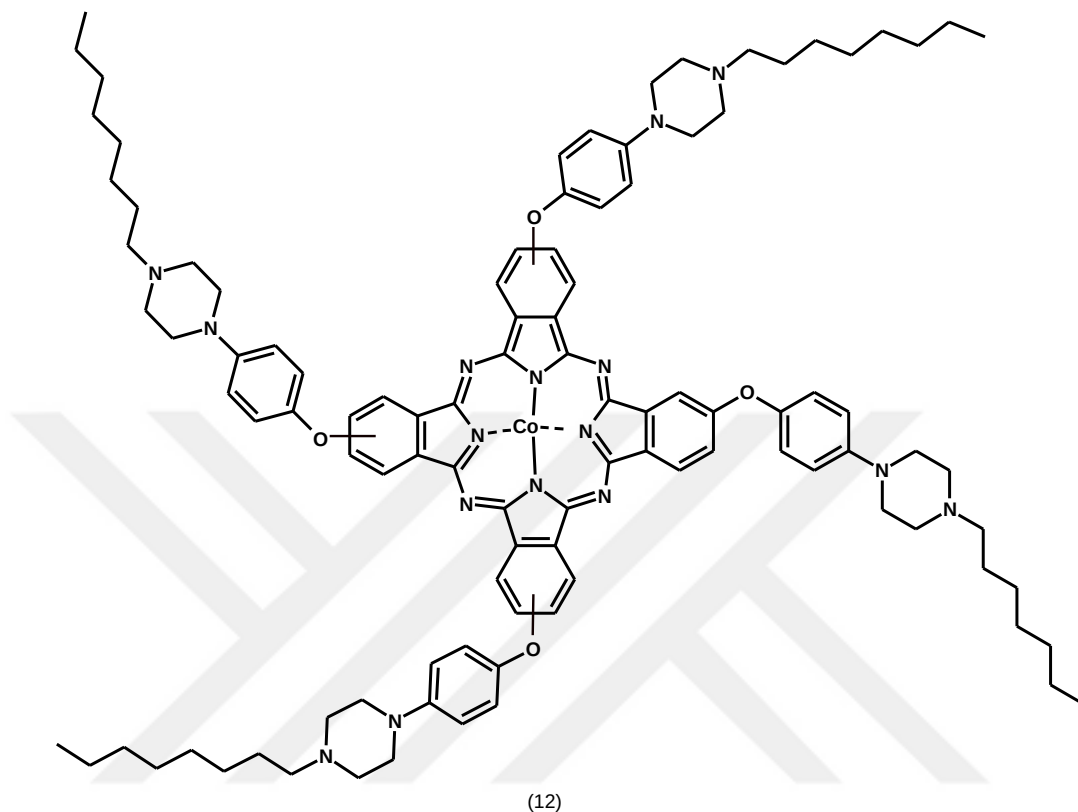
Şekil 5. 24 Bileşik 11'in FT-IR spektrumu



Şekil 5. 25 Bileşik **11**'in kütle spektrumu

5.1.10.2 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) (12)

(C₁₀₄H₁₂₈N₁₆O₄Co; 1725.17 g/mol)



Reaktifler:

0.24 mmol 4-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril

0.07 mmol Co(OAc)₂·4H₂O

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.037 g (%36)

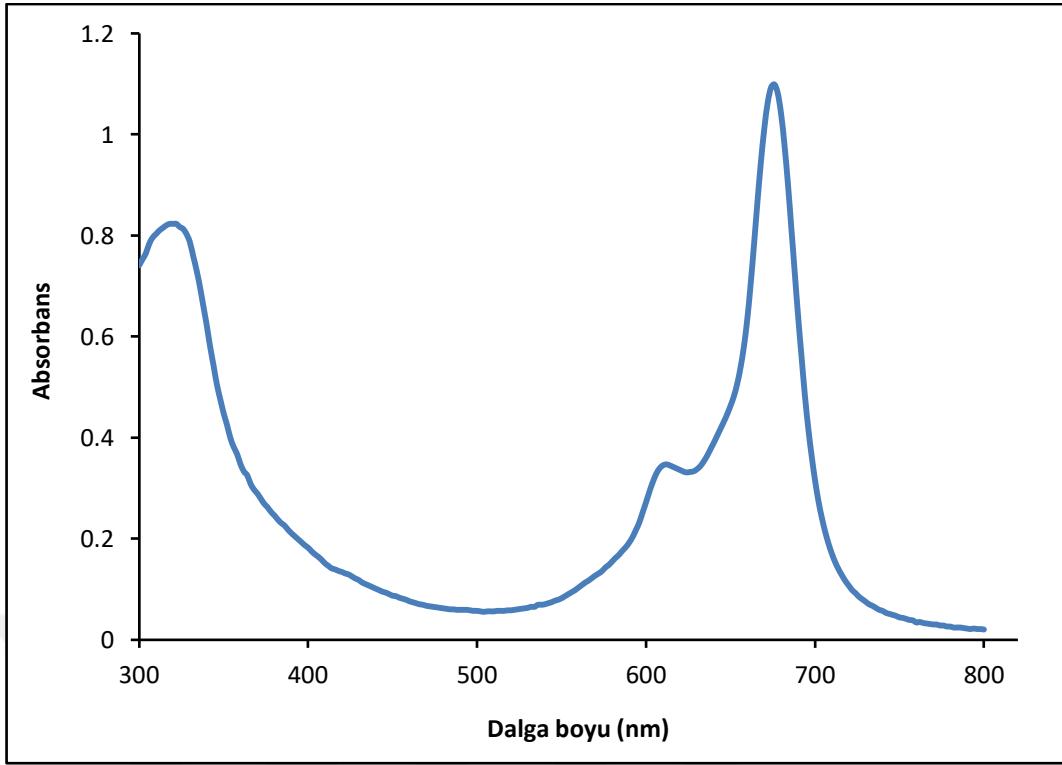
Erime noktası: >300 °C

Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

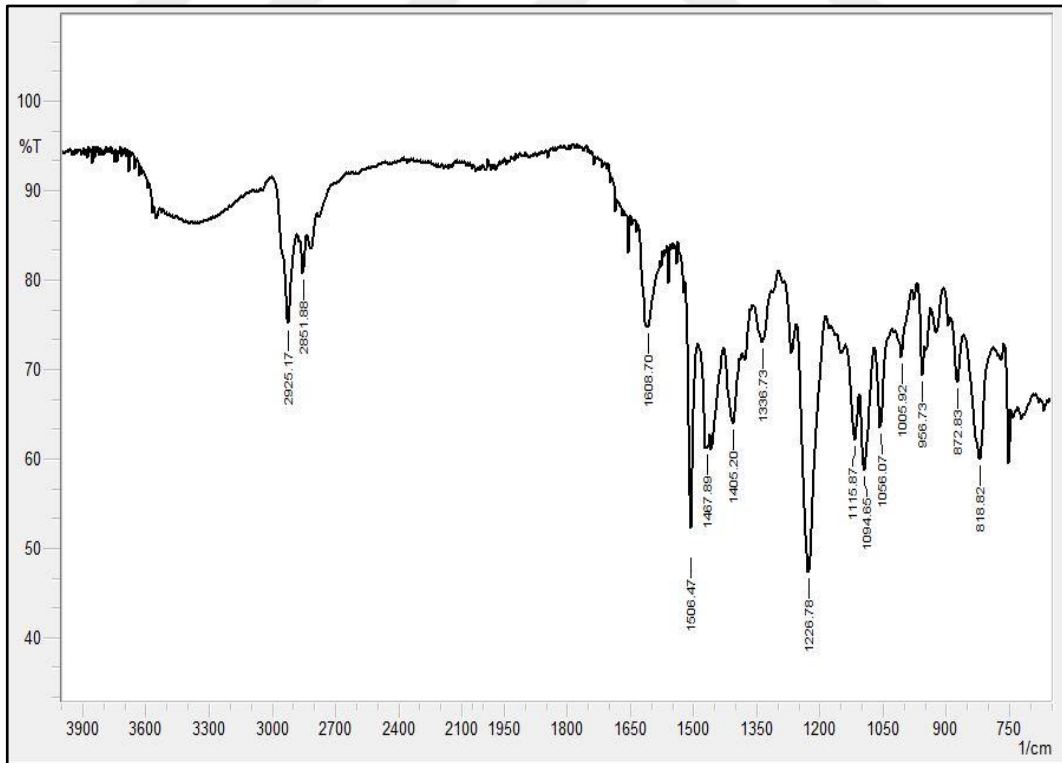
UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 320 (4.92), 612 (4.54), 676 (5.04)

FT-IR ν (cm⁻¹): 3041 (Aromatik-CH), 2925 and 2851 (Alifatik-CH), 1506-1467 (C=C), 1226 (Ar-O-Ar)

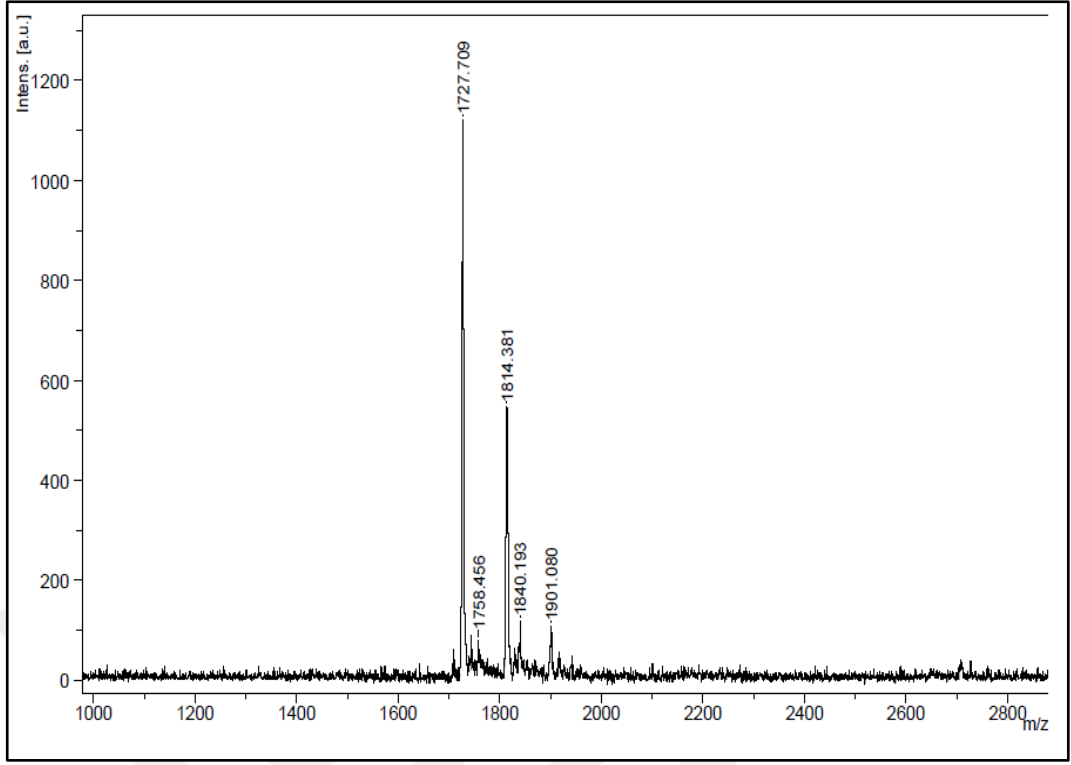
Maldi-Tof MS (m/z): 1727.709 [M+2H]⁺



Şekil 5. 26 Bileşik **12**'nin CHCl_3 içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



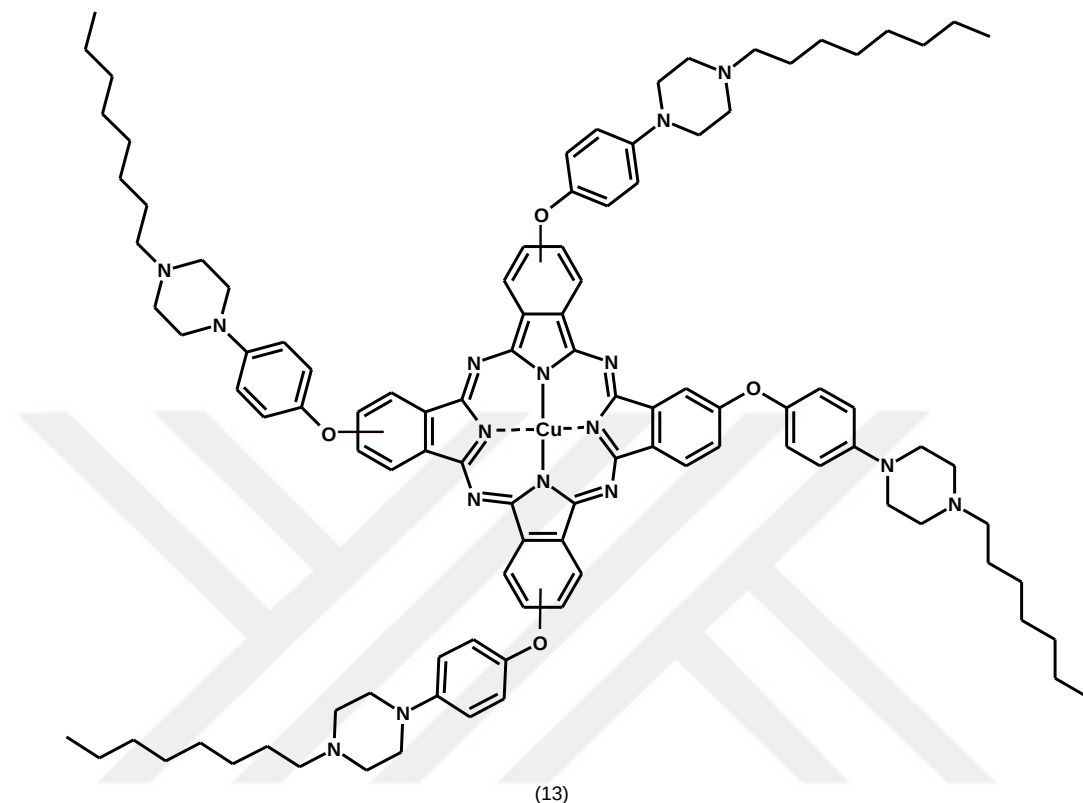
Şekil 5. 27 Bileşik **12**'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5. 28 Bileşik **12**'nin kütle spektrumu

5.1.10.3 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato bakır(II) (13)

(C₁₀₄H₁₂₈N₁₆O₄Cu; 1729.78 g/mol)



Reaktifler:

0.24 mmol 4-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril

0.07 mmol Cu(OAc)₂

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.033 g (%32)

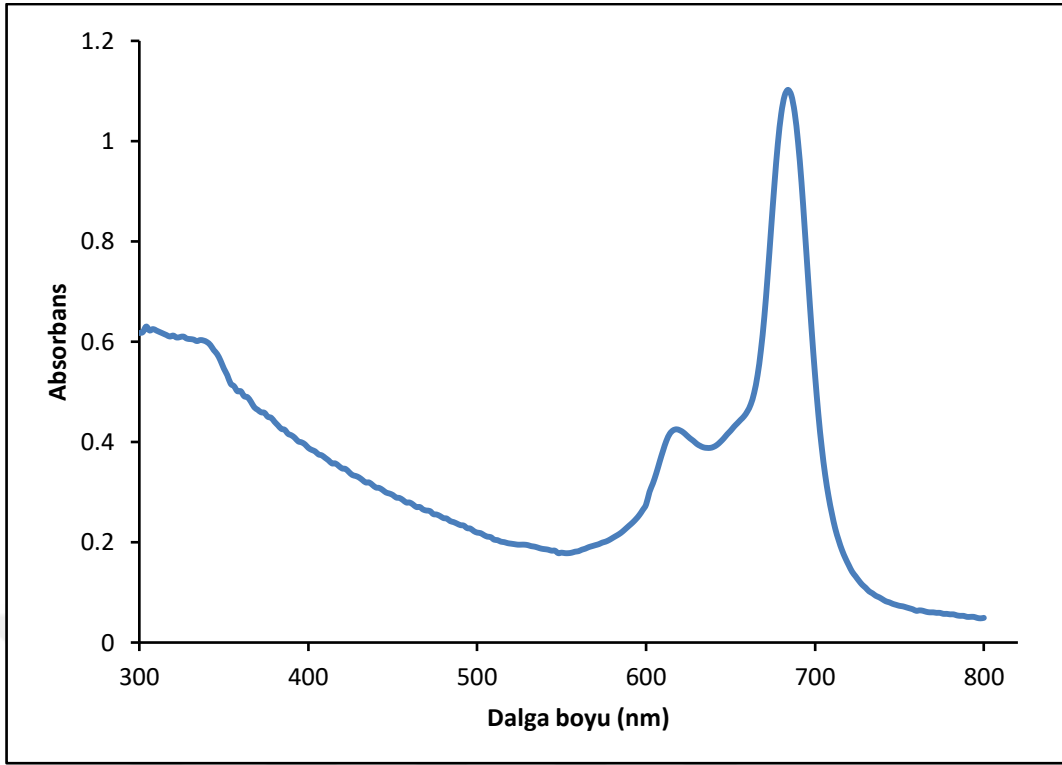
Erime noktası: >300 °C

Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

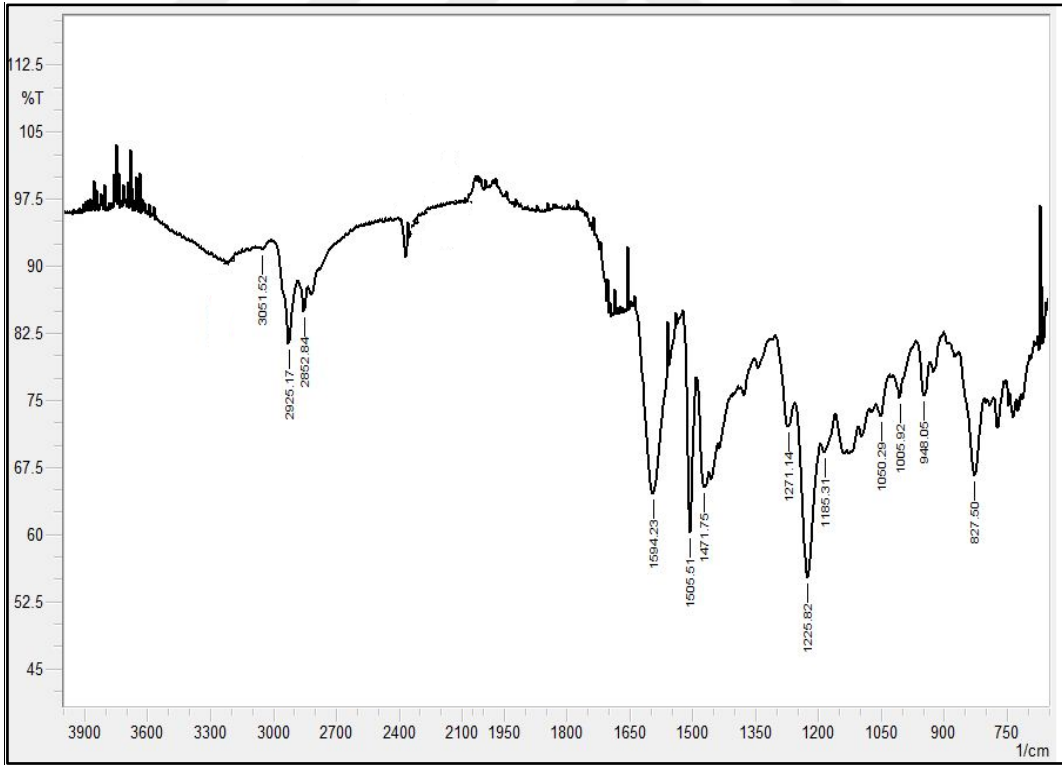
UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 320 (4.77), 618 (4.63), 684 (5.04)

FT-IR ν (cm⁻¹): 3051 (Aromatik-CH), 2924-2852 (Alifatik-CH), 1506-1475 (C=C), 1225 (Ar-O-Ar)

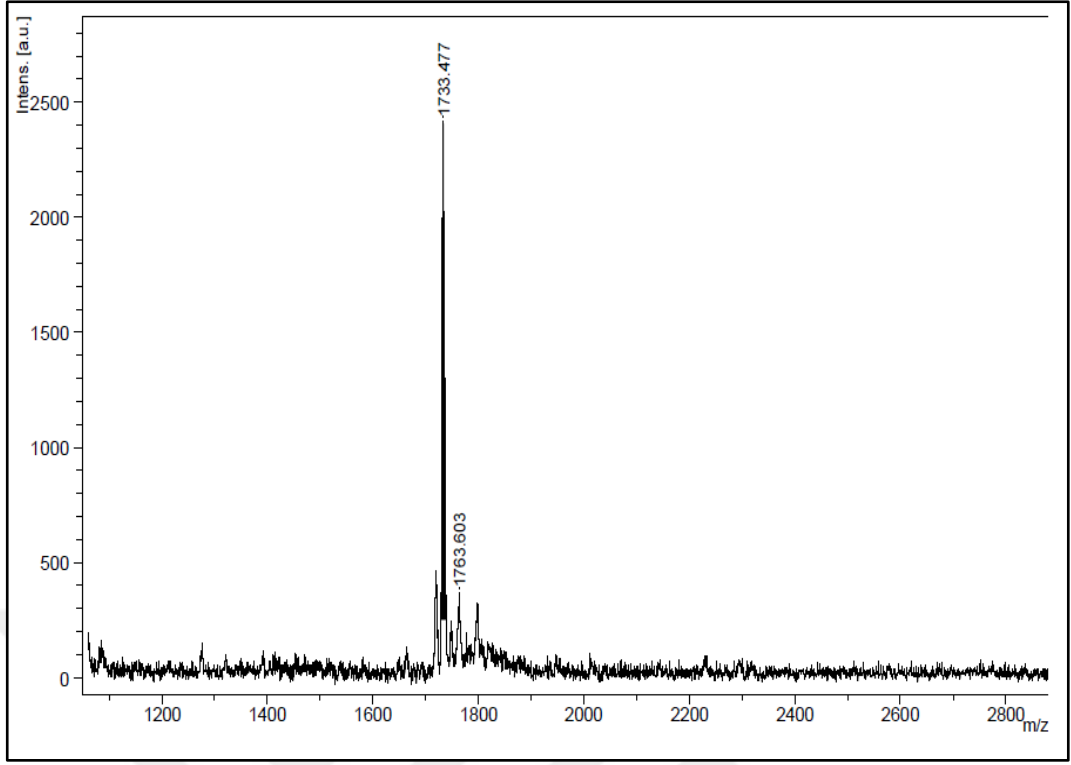
Maldi-Tof MS (m/z): 1733.477 [M+4H]⁺



Şekil 5. 29 Bileşik **13**'ün CHCl₃ içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



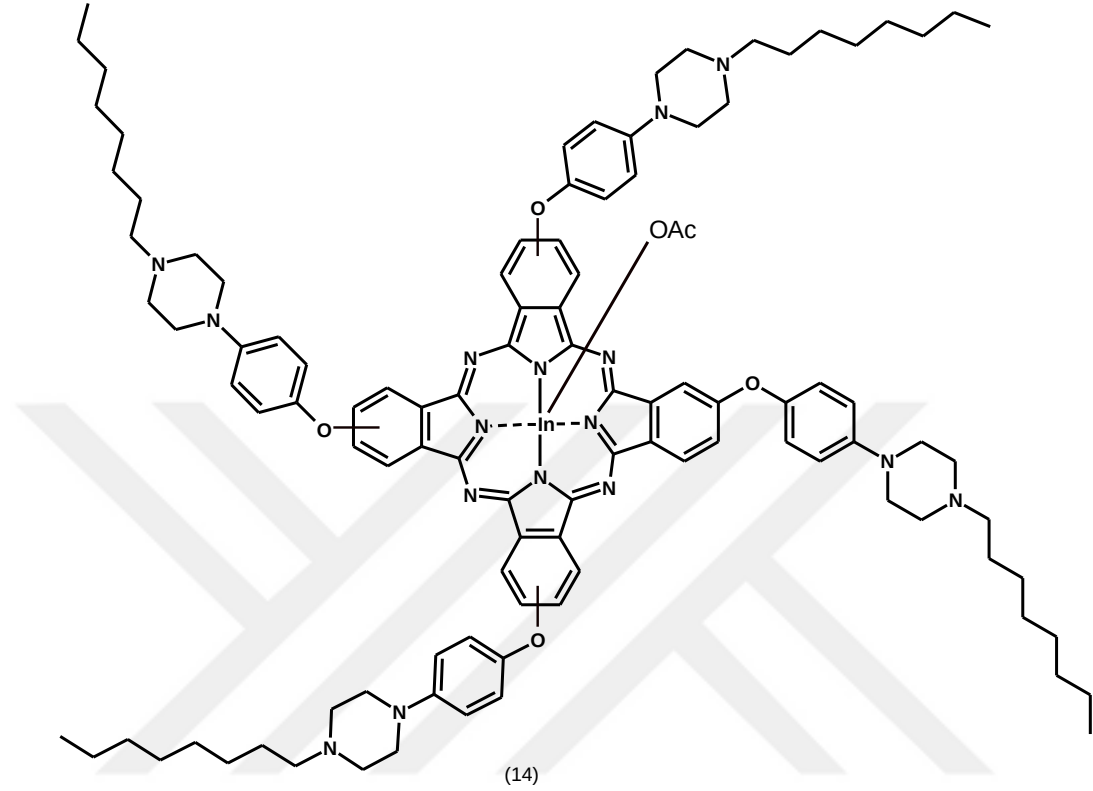
Şekil 5. 30 Bileşik **13**'ün FT-IR spektrumu



Şekil 5. 31 Bileşik **13**'ün kütle spektrumu

5.1.10.4 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)asetat (14)

(C₁₀₆H₁₃₁N₁₆O₆In; 1840.10 g/mol)



Reaktifler:

0.24 mmol 4-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril

0.07 mmol In(OAc)₃

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.038 g (%34)

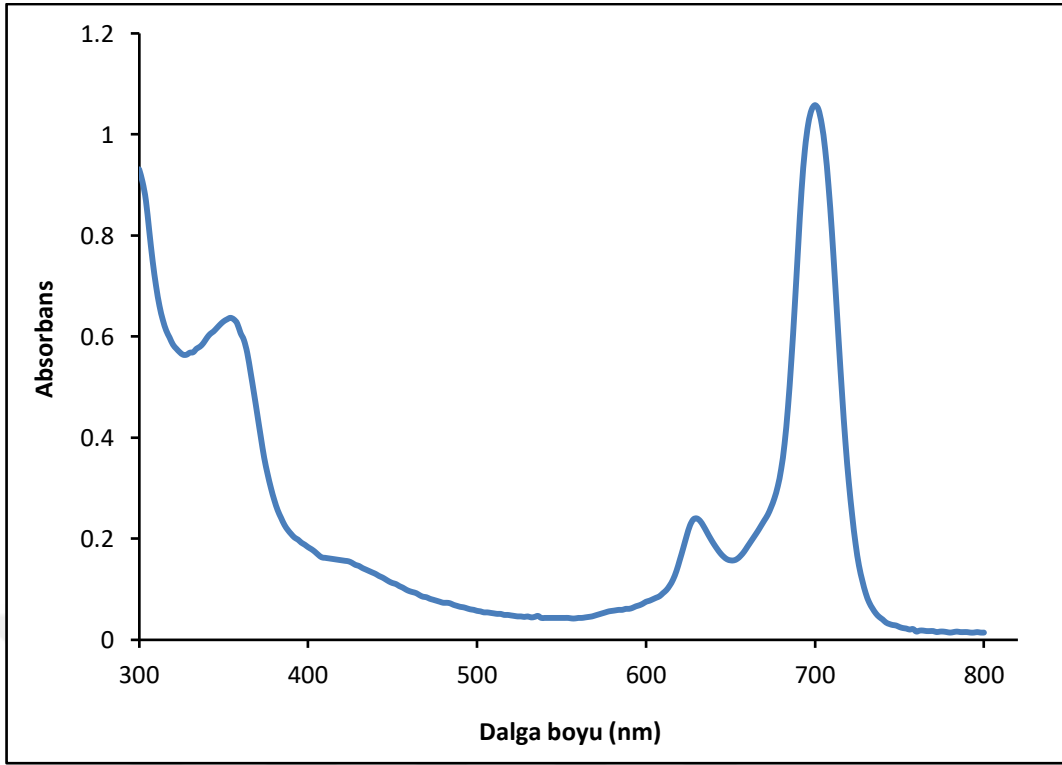
Erime noktası: >300 °C

Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

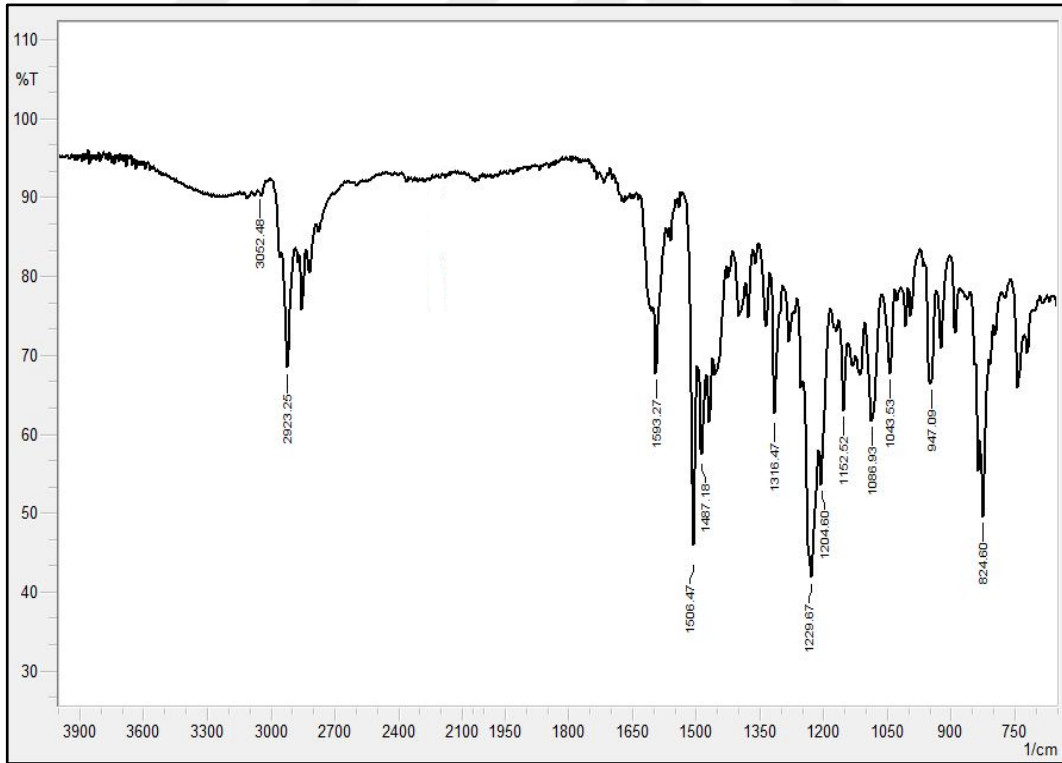
UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 352 (4.80), 630 (4.38), 700 (5.02)

FT-IR ν (cm⁻¹): 3052 (Aromatik-CH), 2923-2852 (Alifatik-CH), 1506-1487 (C=C), 1229 (Ar-O-Ar)

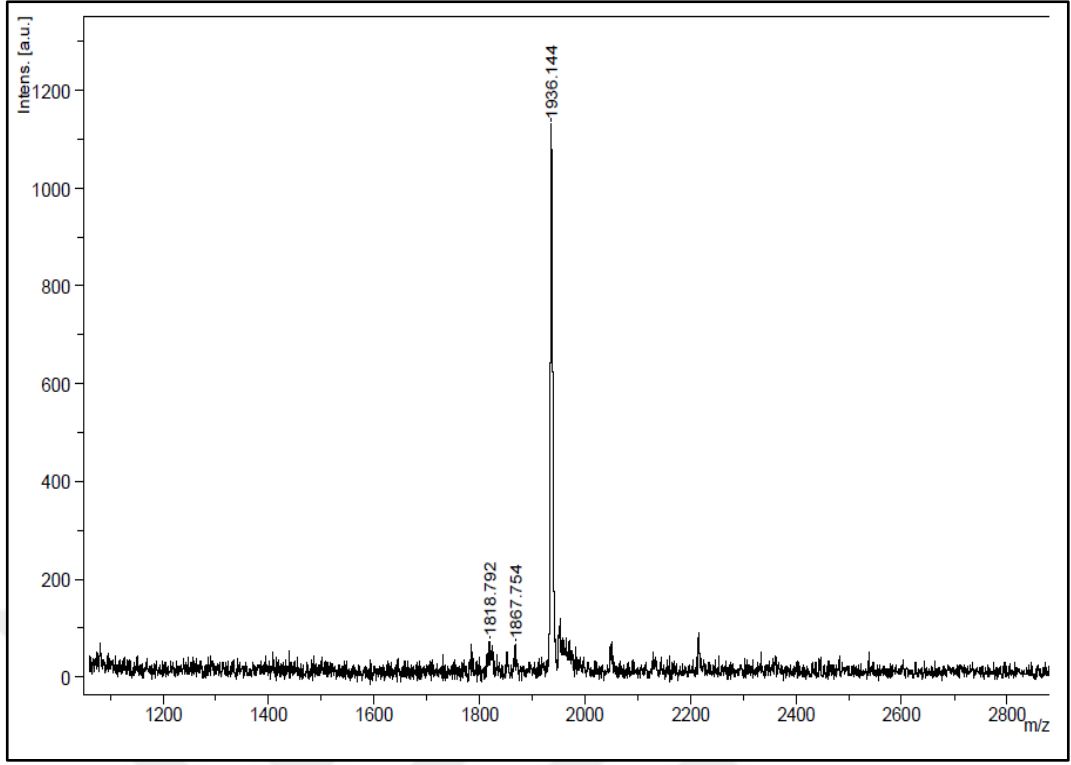
Maldi-Tof MS (m/z): 1936.144 [M-OAc+H+DHB]⁺



Şekil 5. 32 Bileşik **14'**ün CHCl_3 içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



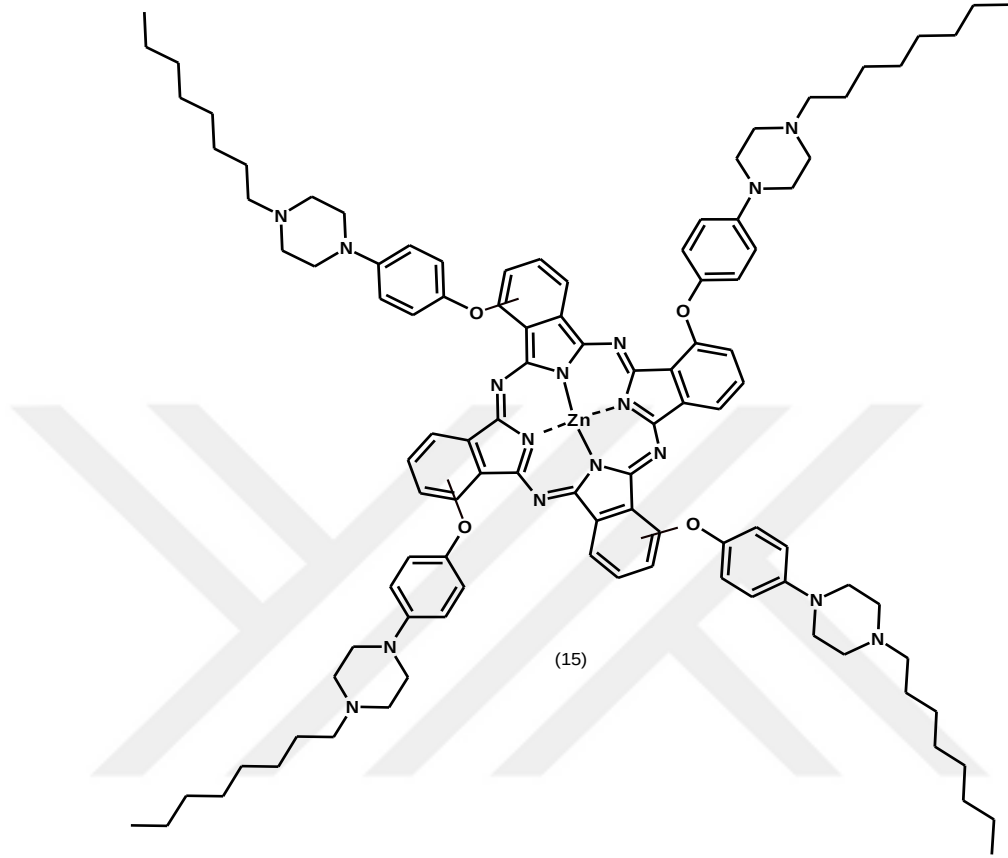
Şekil 5. 33 Bileşik **14'**ün FT-IR spektrumu



Şekil 5. 34 Bileşik **14**'ün kütle spektrumu

5.1.10.5 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (15)

(C₁₀₄H₁₂₈N₁₆O₄Zn; 1731.61 g/mol)



Reaktifler:

0.24 mmol 3-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril

0.07 mmol Zn(OAc)₂·2H₂O

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.038 g (%37)

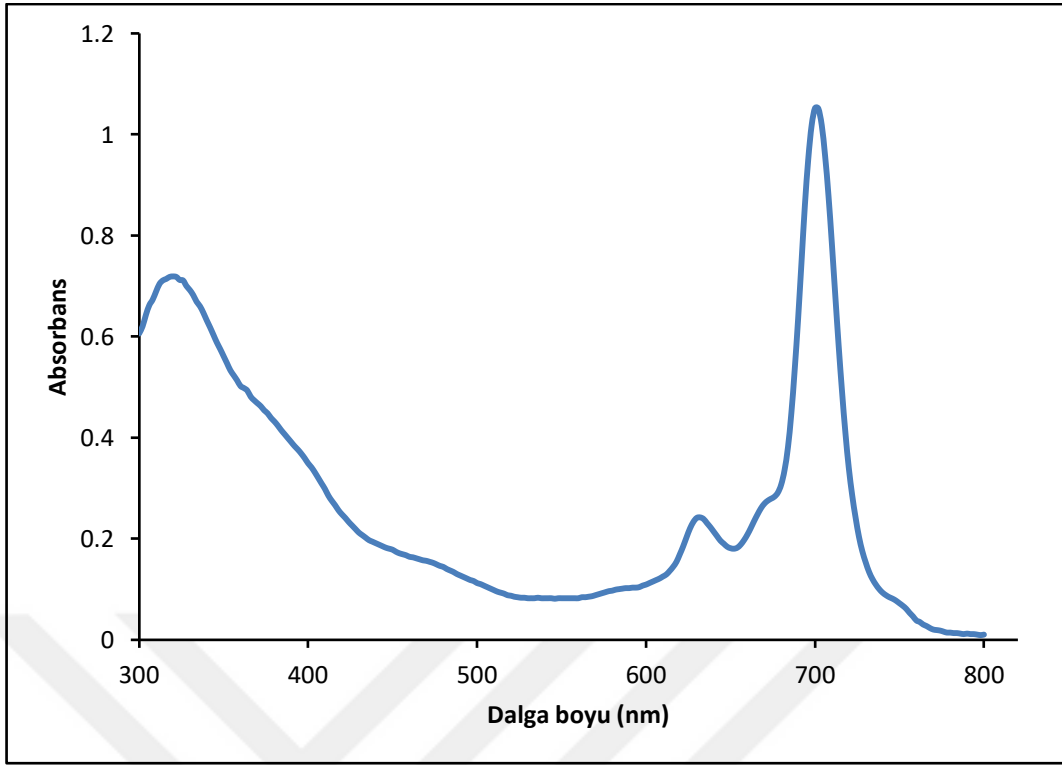
Erime noktası: >300 °C

Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

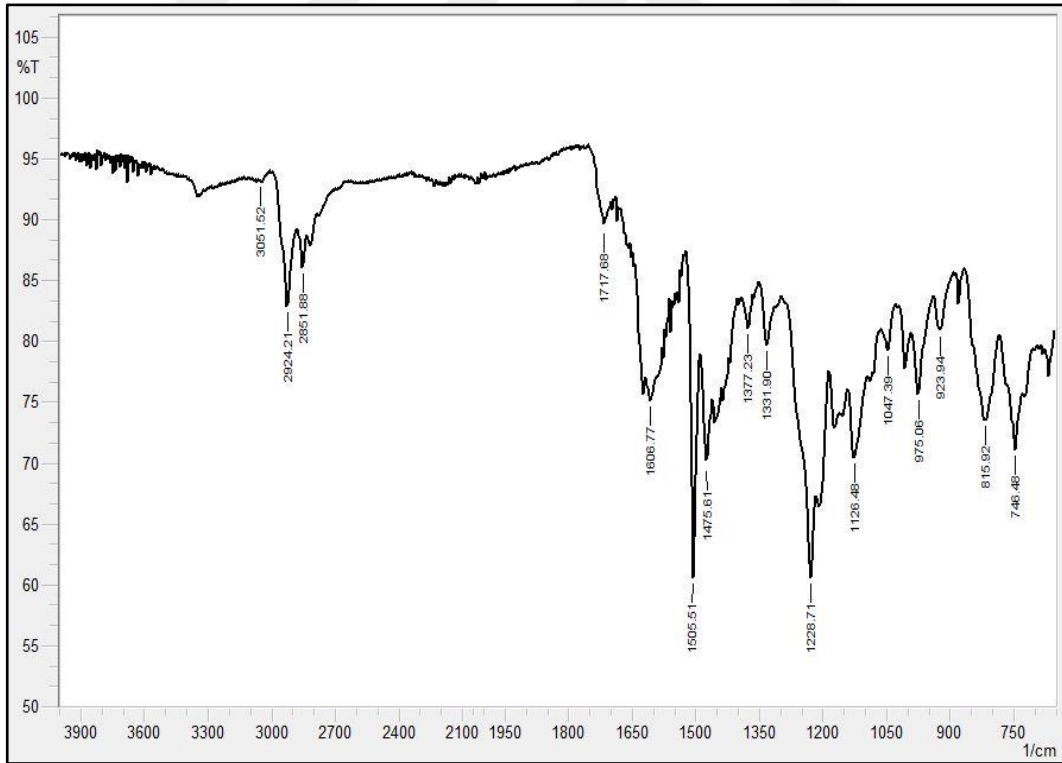
UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 320 (4.86), 632 (4.38), 700 (5.02)

FT-IR ν (cm⁻¹): 3051 (Aromatik-CH), 2924-2851 (Alifatik-CH), 1505-1472 (C=C), 1228 (Ar-O-Ar)

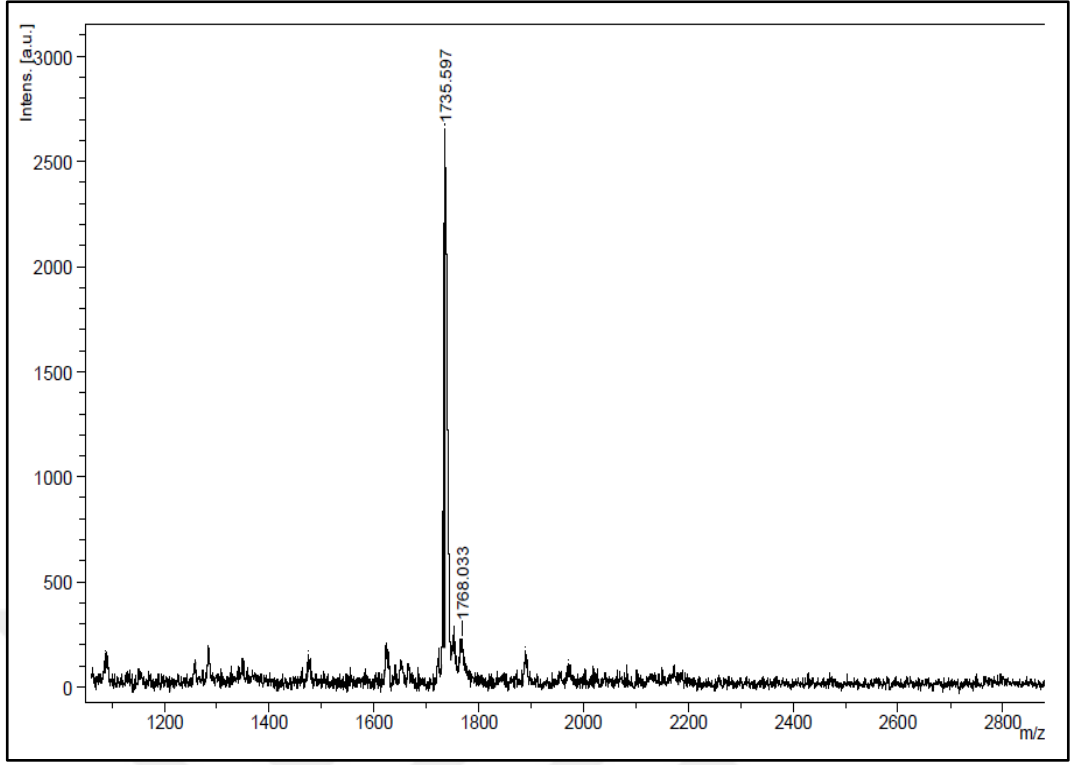
Maldi-Tof MS (m/z): 17335.597 [M+4H]⁺



Şekil 5. 35 Bileşik **15**'in CHCl_3 içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



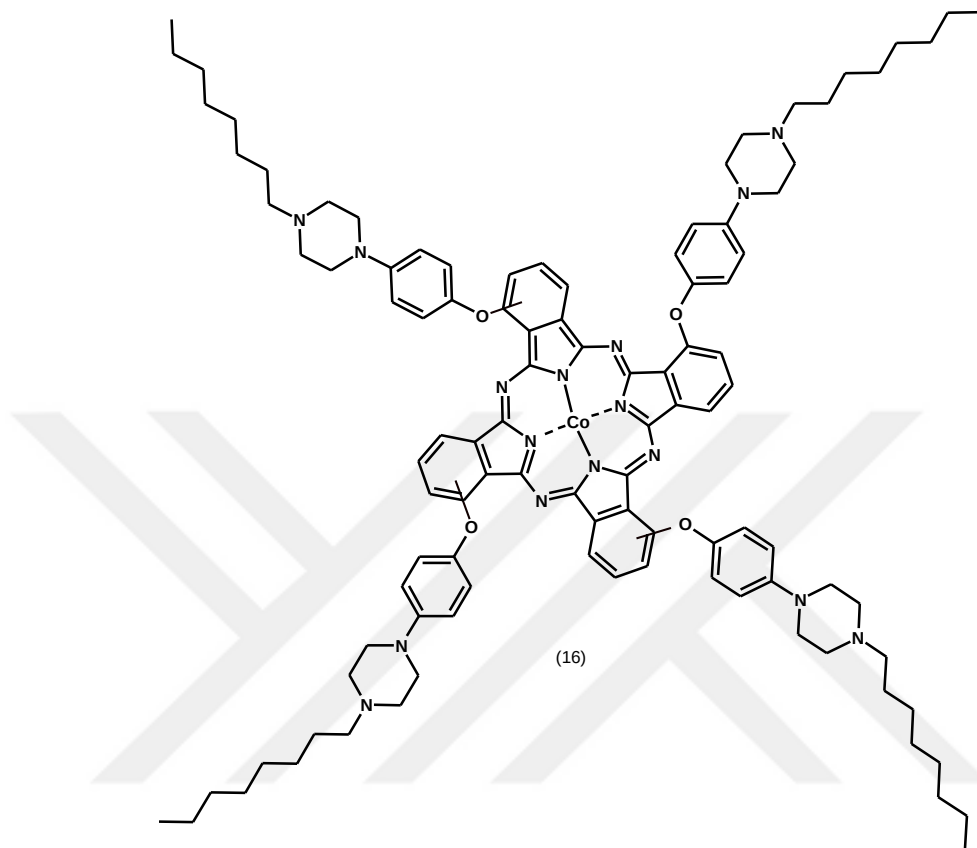
Şekil 5. 36 Bileşik **15**'in FT-IR spektrumu



Şekil 5. 37 Bileşik **15**'in kütle spektrumu

5.1.10.6 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) (16)

(C₁₀₄H₁₂₈N₁₆O₄Co; 1725.17 g/mol)



Reaktifler:

0.24 mmol 3-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril

0.07 mmol Co(OAc)₂·4H₂O

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.035 g (%34)

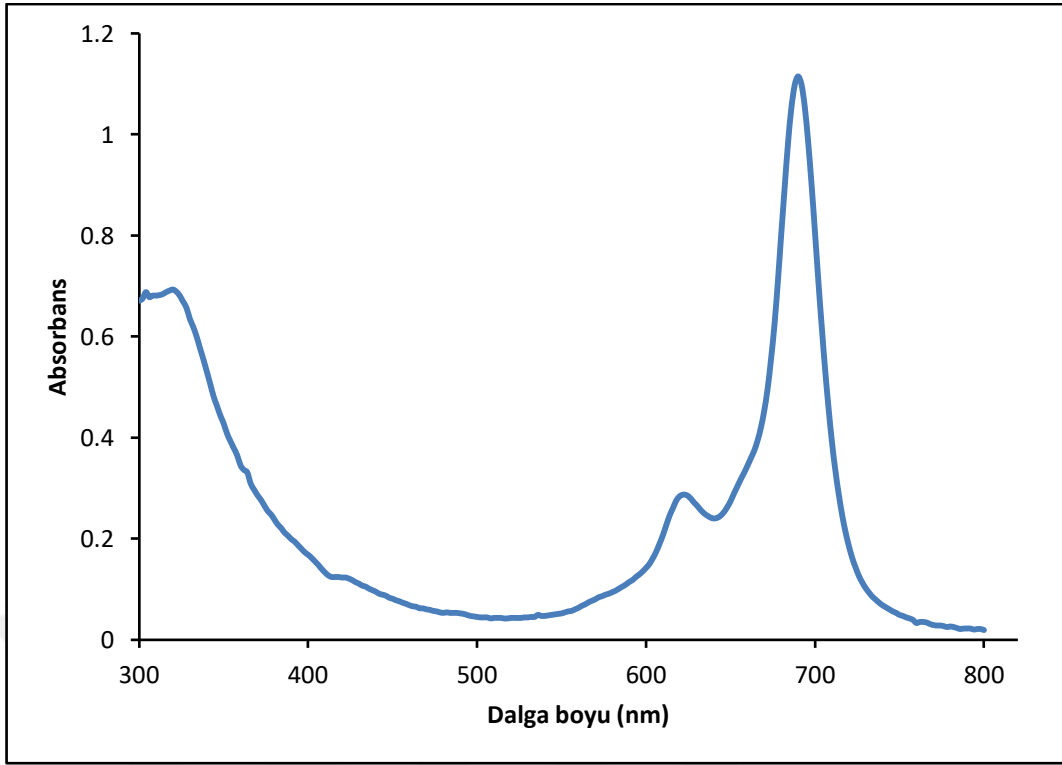
Erimme noktası: >300 °C

Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

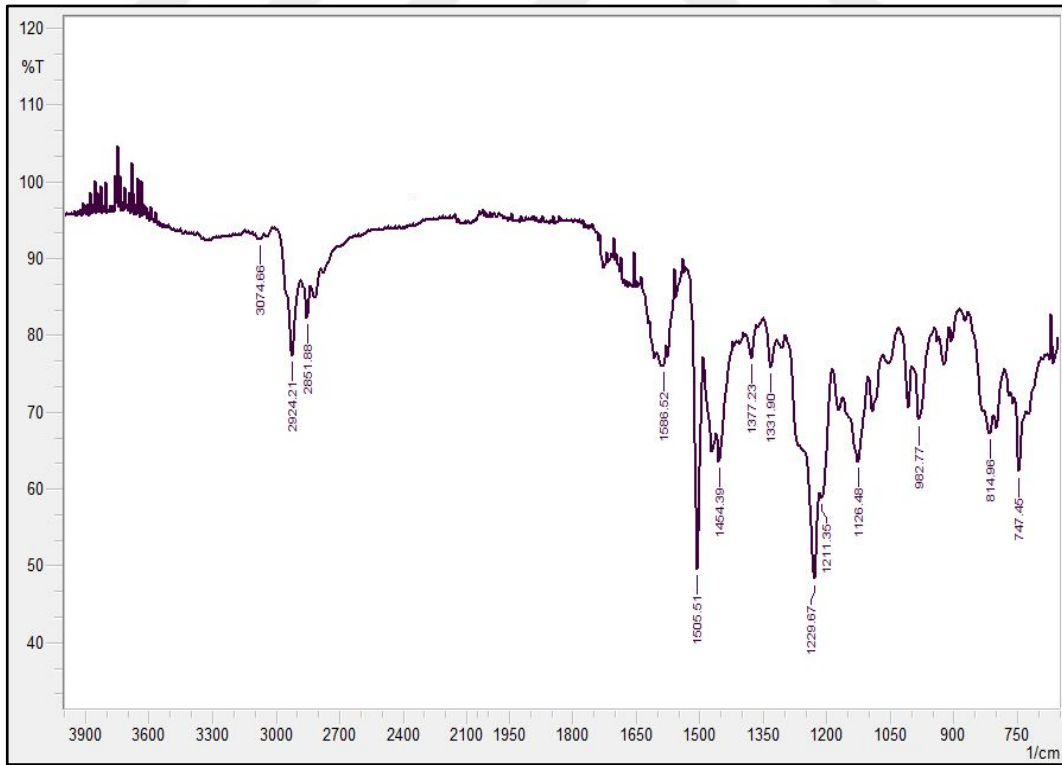
UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 330 (4.80), 622 (4.46), 690 (5.05)

FT-IR ν (cm⁻¹): 3078 (Aromatik-CH), 2924-2851 (Alifatik-CH), 1505-1454 (C=C), 1229 (Ar-O-Ar)

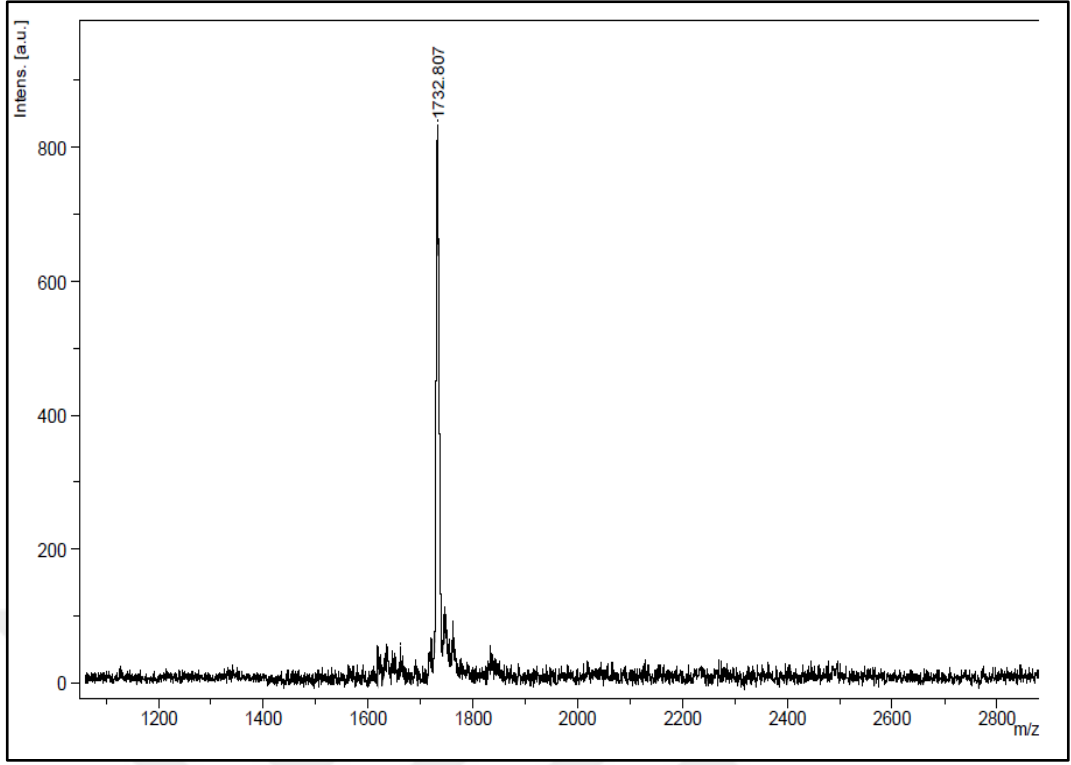
Maldi-Tof MS (m/z): 1732.807 [M+7H]⁺



Şekil 5. 38 Bileşik **16**'nın CHCl_3 içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



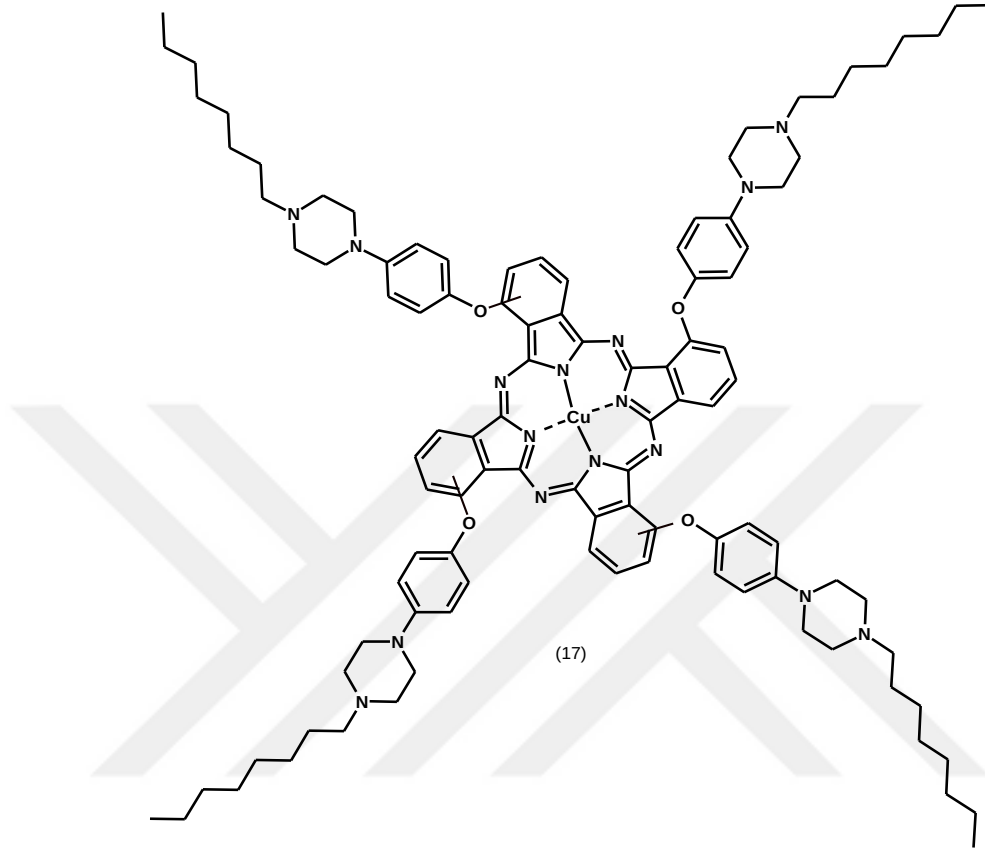
Şekil 5. 39 Bileşik **16**'nın FT-IR spektrumu



Şekil 5. 40 Bileşik **16**'nın kütle spektrumu

5.1.10.7 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato bakır(II) (17)

(C₁₀₄H₁₂₈N₁₆O₄Cu; 1729.78 g/mol)



Reaktifler:

0.24 mmol 3-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril

0.07 mmol Cu(OAc)₂

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.030 g (%29)

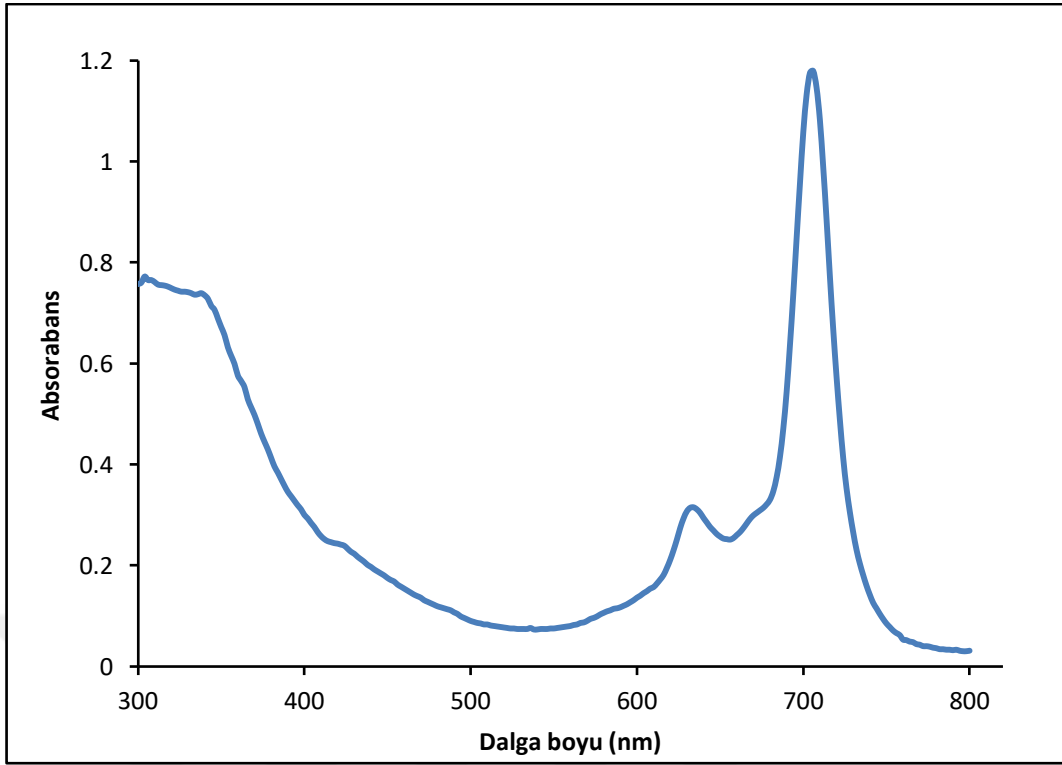
Erime noktası: >300 °C

Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

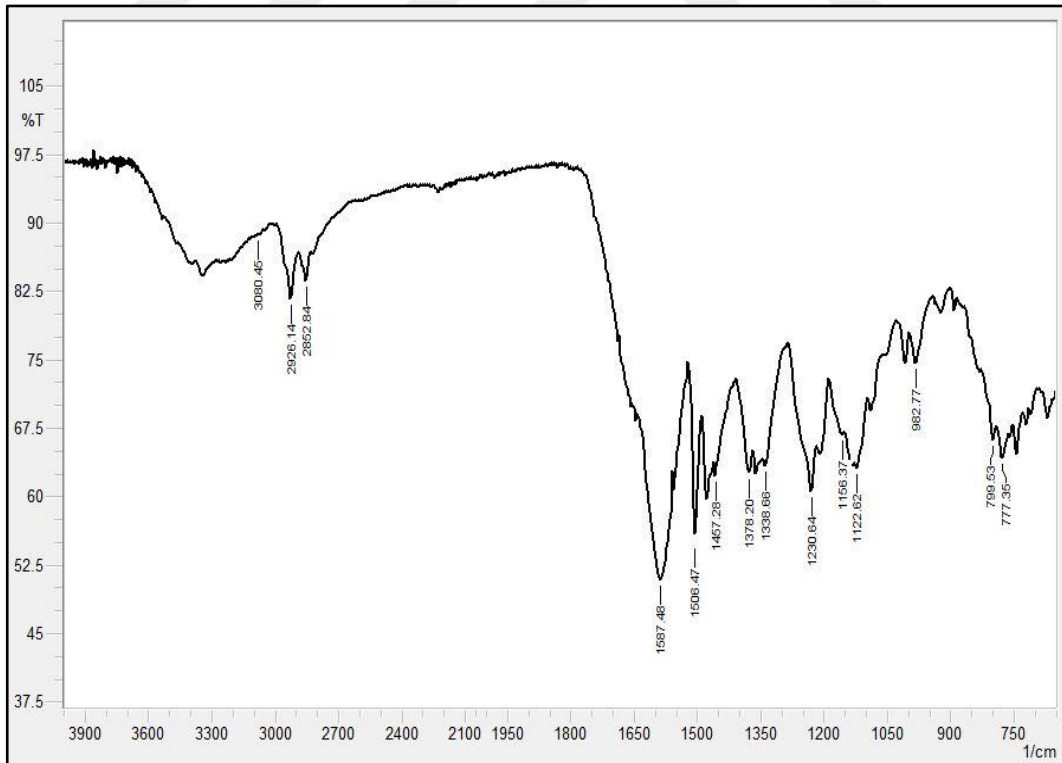
UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 342 (4.86), 634 (4.50), 706 (5.07)

FT-IR ν (cm⁻¹): 3080 (Aromatik-CH), 2926-2852 (Alifatik-CH), 1506-1476 (C=C), 1230 (Ar-O-Ar)

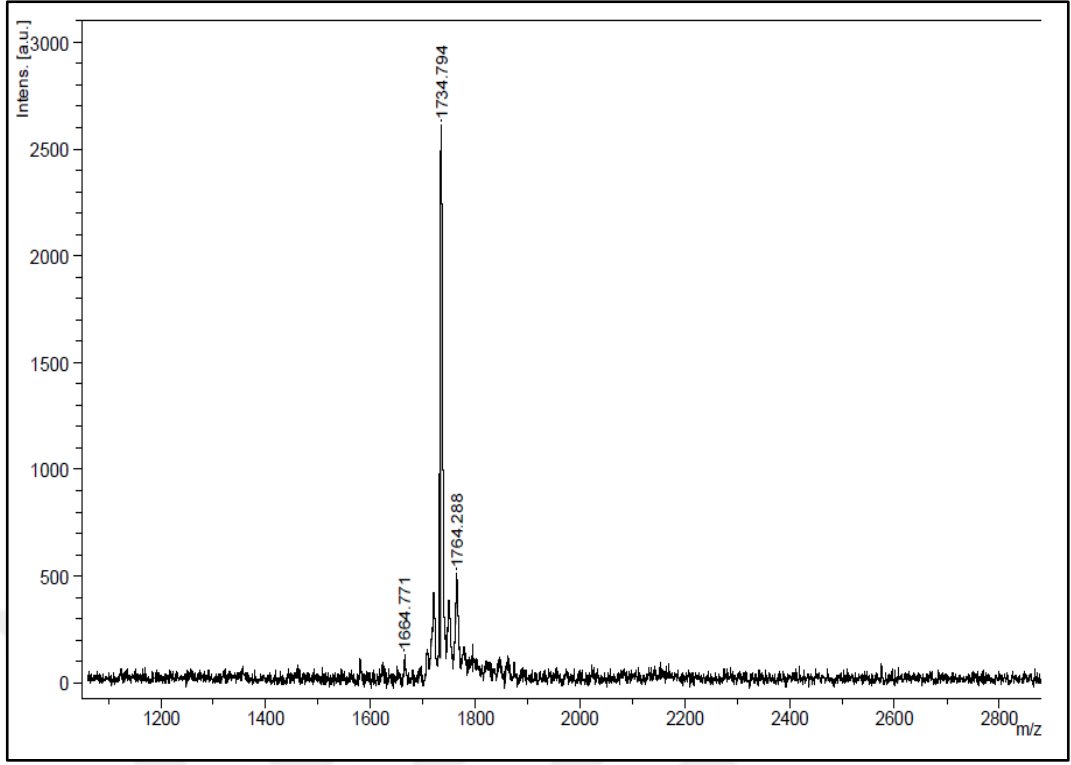
Maldi-Tof MS (m/z): 1734.794 [M+5H]⁺



Şekil 5. 41 Bileşik **17**'nin CHCl_3 içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



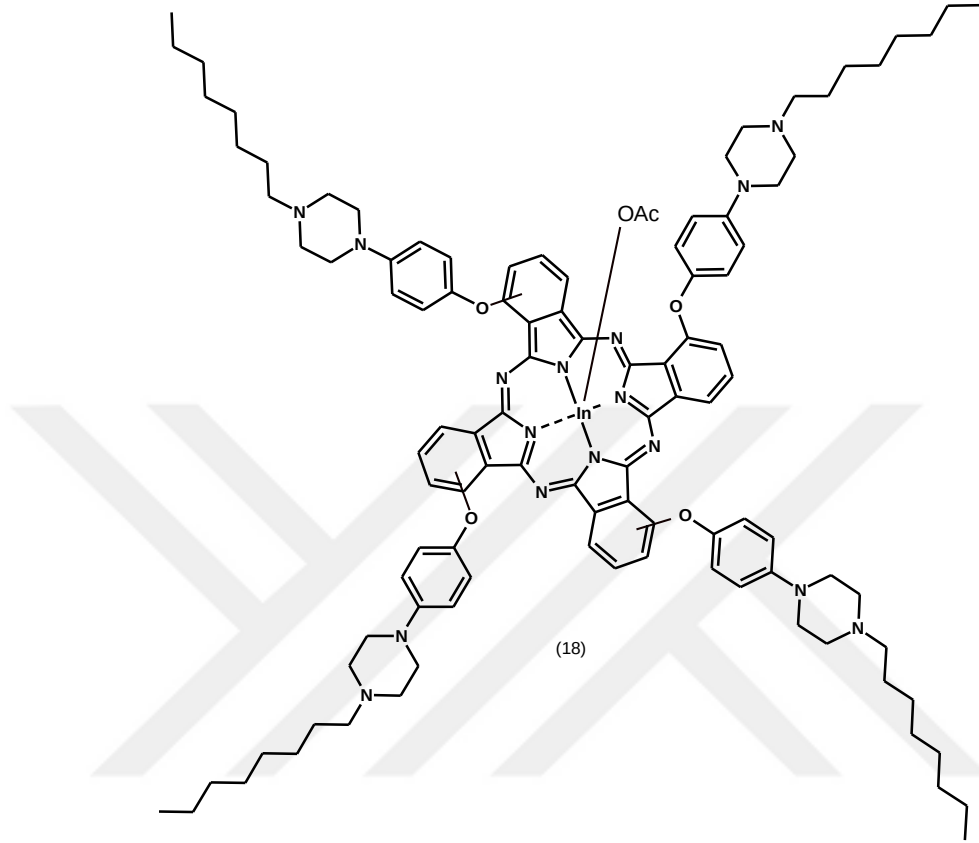
Şekil 5. 42 Bileşik **17**'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5. 43 Bileşik **17**'nin kütle spektrumu

5.1.10.8 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)asetat (18)

(C₁₀₆H₁₃₁N₁₆O₆In; 1840.10 g/mol)



Reaktifler:

0.24 mmol 3-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril

0.07 mmol In(OAc)₃

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.034 g (%31)

Erim noktası: >300 °C

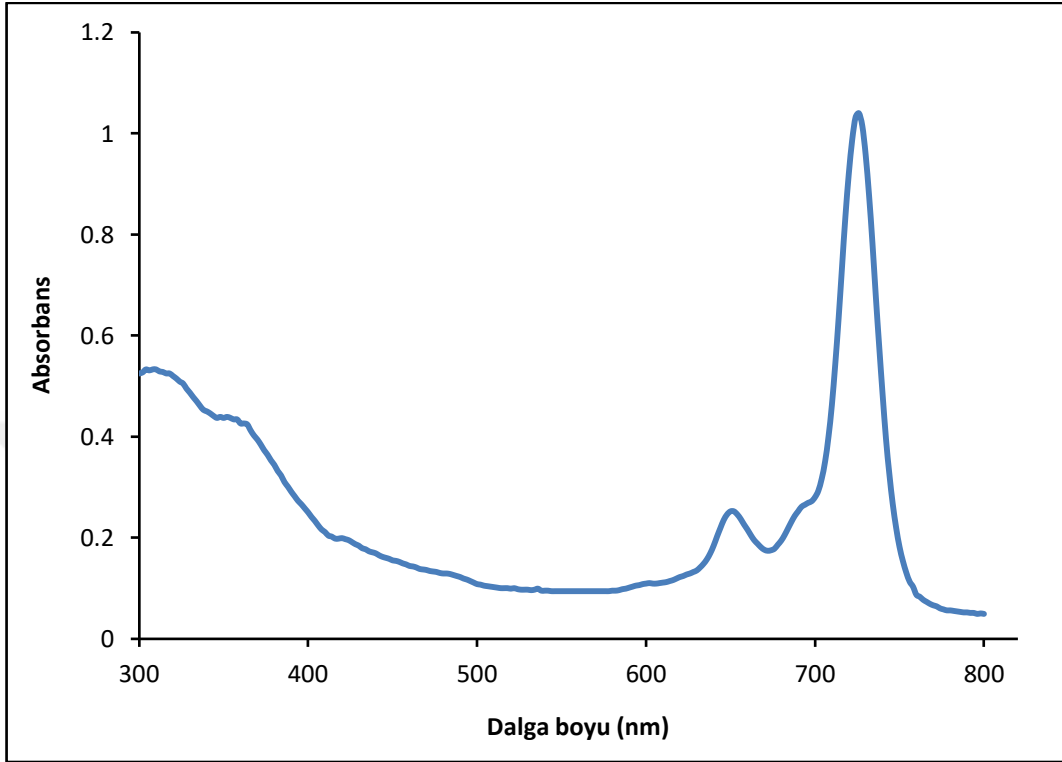
Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 304 (4.73), 650 (4.40), 726 (5.02)

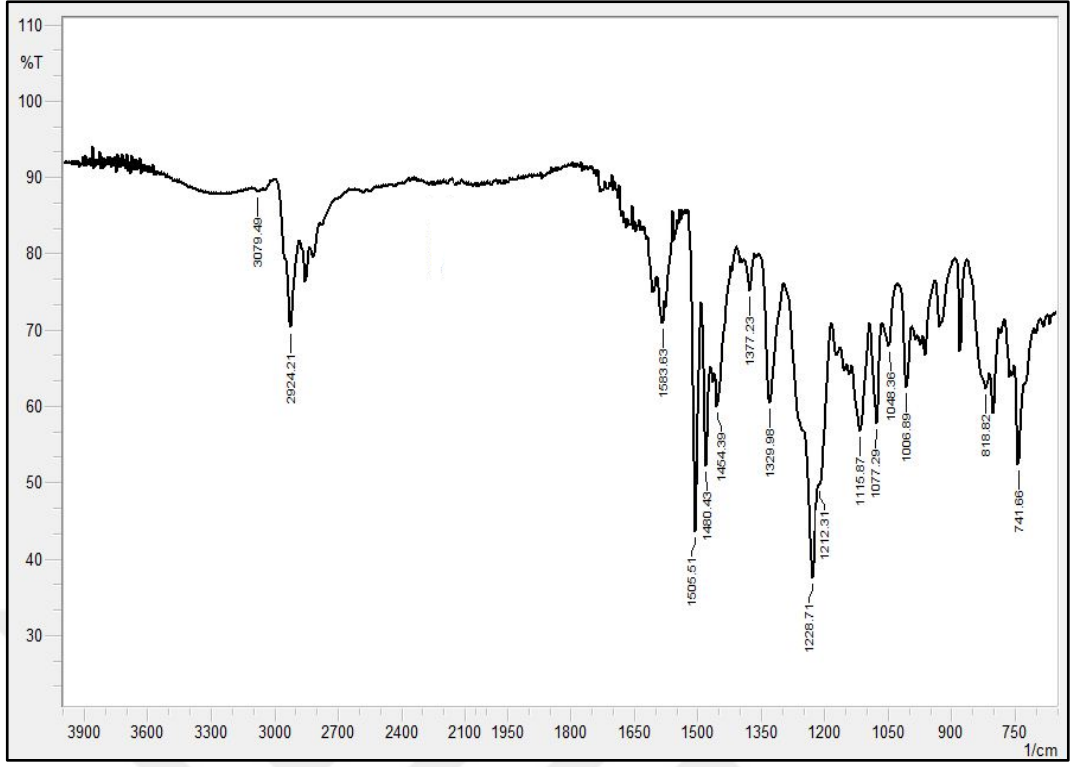
FT-IR ν (cm⁻¹): 3079 (Aromatik-CH), 2924-2851 (Alifatik-CH), 1505-1480 (C=C), 1228 (Ar-O-Ar)

Maldi-Tof MS (m/z): 1937.427 [M-OAc+2H+DHB]⁺

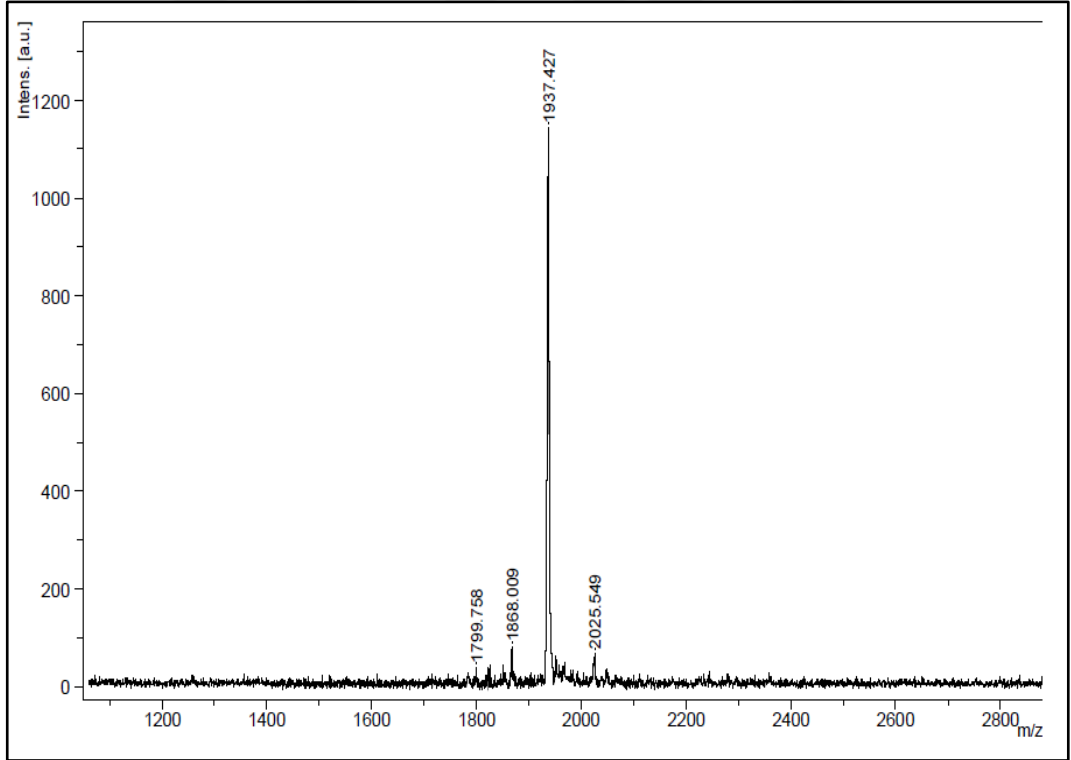
¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 7.64-6.87 (m; 28H, Ar-CH), 3.34-3.17 (m; 16H, 8NCH₂), 2.75-2.64 (m; 16H, 8NCH₂), 2.49-2.35 (m; 8H, 4NCH₂), 2.19 (s; 3H, COCH₃), 1.83-1.55 (m; 8H, 4CH₂), 1.36-1.26 (m; 40H, 20CH₂), 0.93-0.85 (m; 12H, 4CH₃)



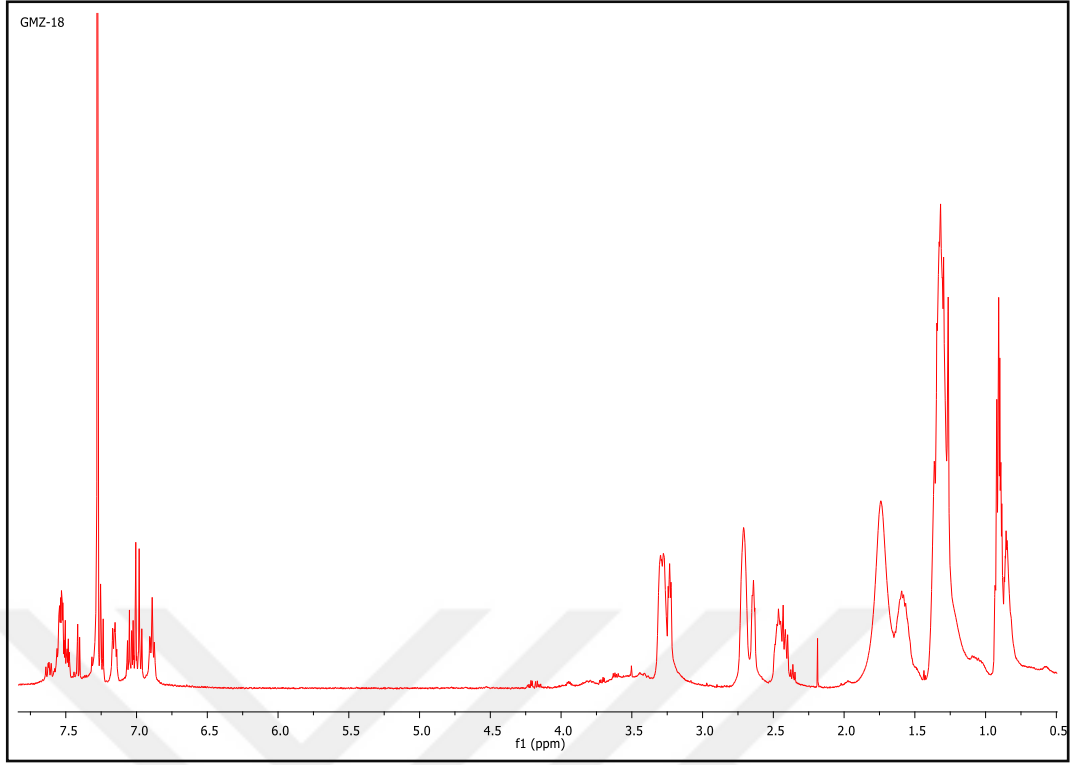
Şekil 5. 44 Bileşik **18**'in CHCl₃ içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



Şekil 5. 45 Bileşik **18**'in FT-IR spektrumu



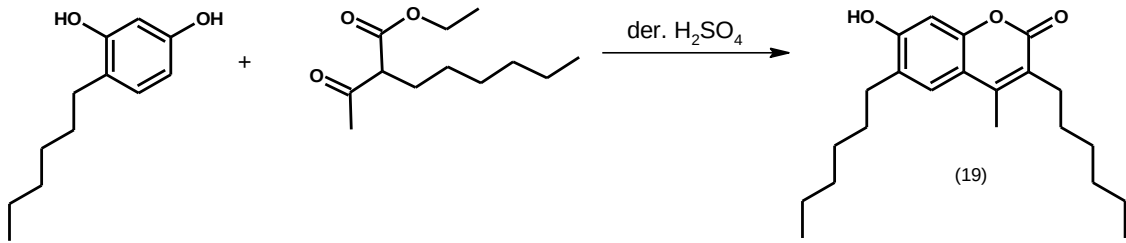
Şekil 5. 46 Bileşik **18**'in kütle spektrumu



Şekil 5. 47 Bileşik **18**'in ^1H -NMR spektrumu

5.1.11 3,6-Dihekzil-7-hidroksi-4-metilkumarin (19) Sentezi

(C₂₂H₃₂O₃, 344.49 g/mol)



Şekil 5. 48 Bileşik **19**'un sentezi

Reaktifler:

7.72 mmol 4-hekzilrezorsinol

7.75 mmol etil 2-hekzilasetoasetat

10 mL derişik sülfürik asit

3,6-Dihekzil-7-hidroksi-4-metilkumarin (**19**) bileşğinin sentezi için, 7.72 mmol 4-hekzilrezorsinol ve 7.75 mmol etil 2-hekzilasetoasetat bileşğı 10 mL derişik H₂SO₄ içerinde 0-5 °C'de 4 saat karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek sonlandırılır. Buzlu suya dökülerek çöktürölen ürün nötral oluncaya kadar su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır. Ürün, etil asetattan kristallendirilerek saflaştırılır.

Verim: 2.30 g (% 86)

Erime noktası: 105-107 °C

Çözünürlük: CHCl₃, THF

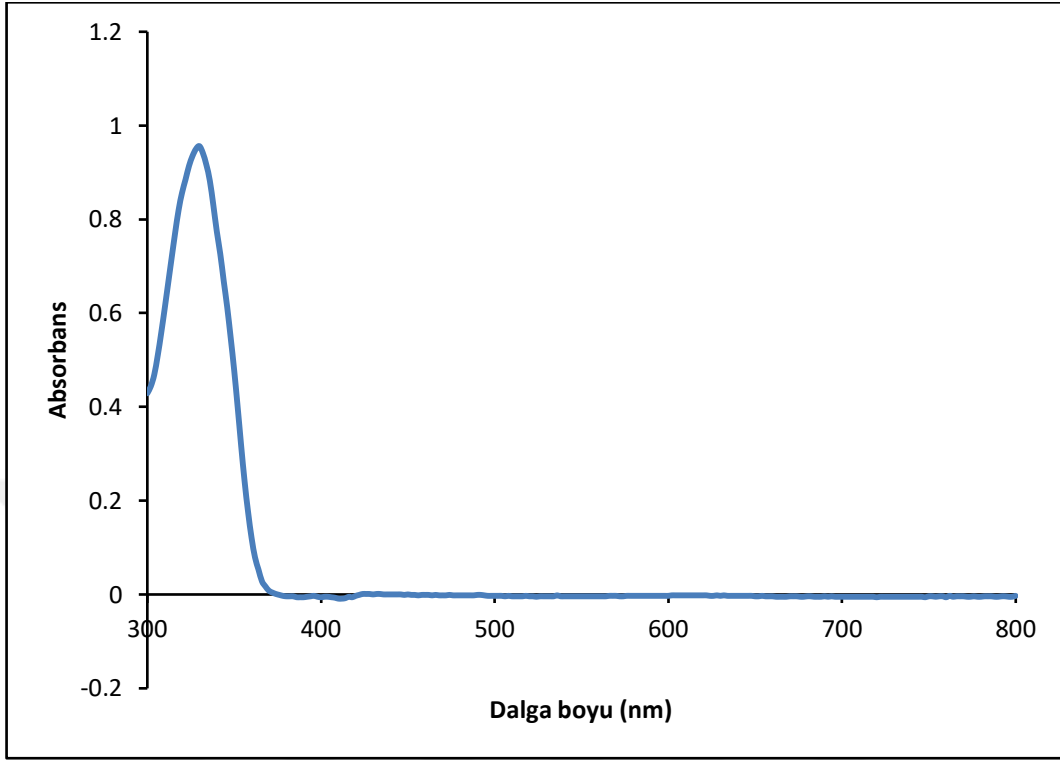
UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 330 (4.98)

FT-IR ν (cm⁻¹): 3254 (Aromatik-OH), 3062 (Aromatik-CH), 2925-2854 (Alifatik-CH), 1667 (C=O), 1600 (–O–C=O), 1570-1429 (C=C).

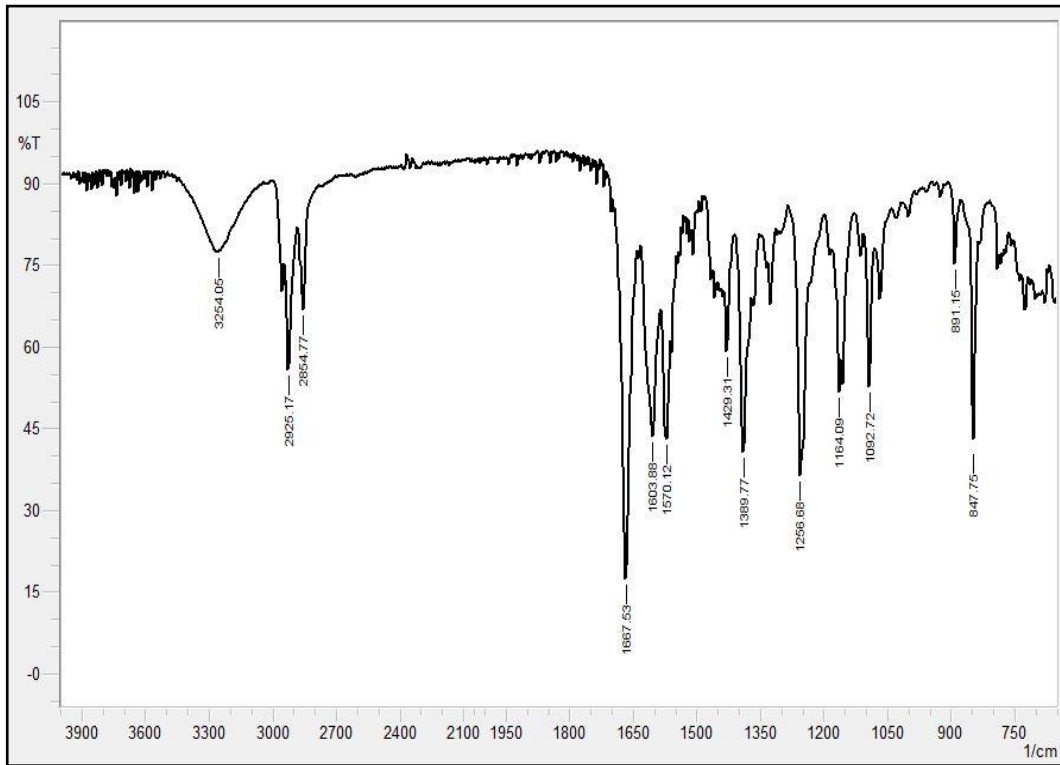
¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 7.38 (brd s; 1H, Ar–OH), 7.33 (s; 1H, Ar–CH), 7.18 (s; 1H, Ar–CH), 2.71-2.64 (m; 4H, C=C–CH₂), 2.42 (s; 3H, C=C–CH₃), 1.69-1.63 (m; 2H, CH₂), 1.57-1.51 (m; 2H, CH₂), 1.41-1.33 (m; 12H, 6CH₂), 0.93-0.90 (m; 6H, 2CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 163.33 (C=O), 156.98 (Ar-C), 151.55 (Ar-C), 147.33 (Ar-C), 126.89 (Ar-C), 125.25 (Ar-CH), 122.93 (Ar-C), 113.79 (Ar-C), 102.75 (Ar-CH), 31.74

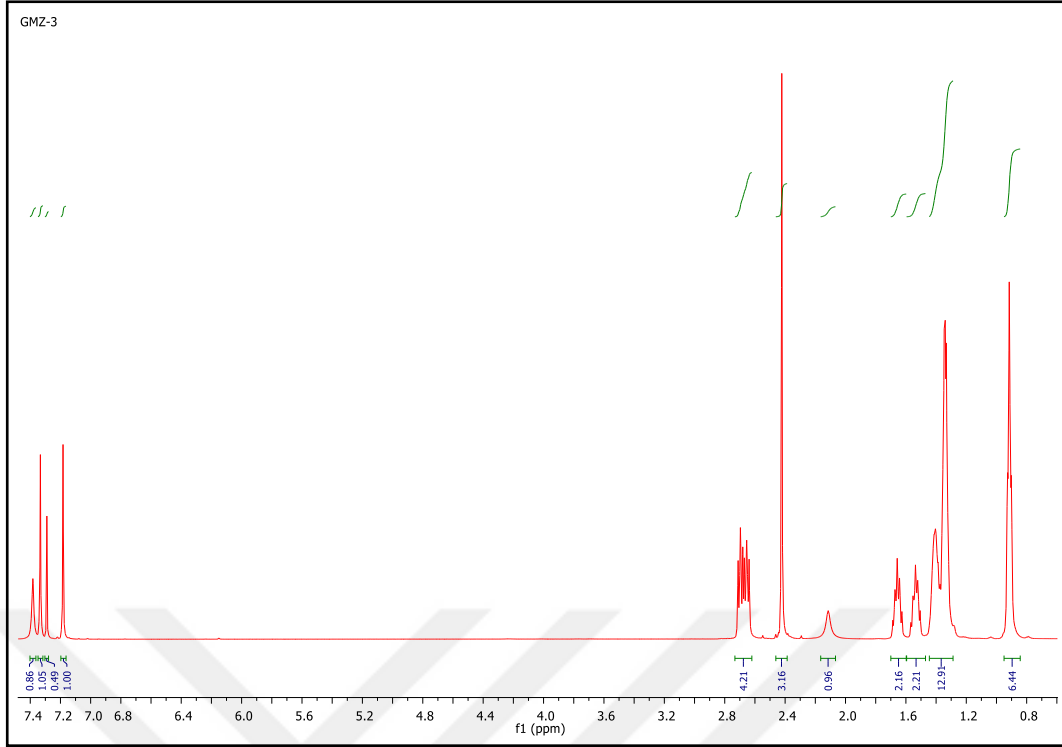
(2CH₂), 30.04 (CH₂), 29.90 (CH₂), 29.39 (CH₂), 29.21 (CH₂), 28.87 (CH₂), 27.44 (CH₂), 22.65 (2CH₂), 14.94 (CH₃), 14.10 (CH₃), 14.09 (CH₃).



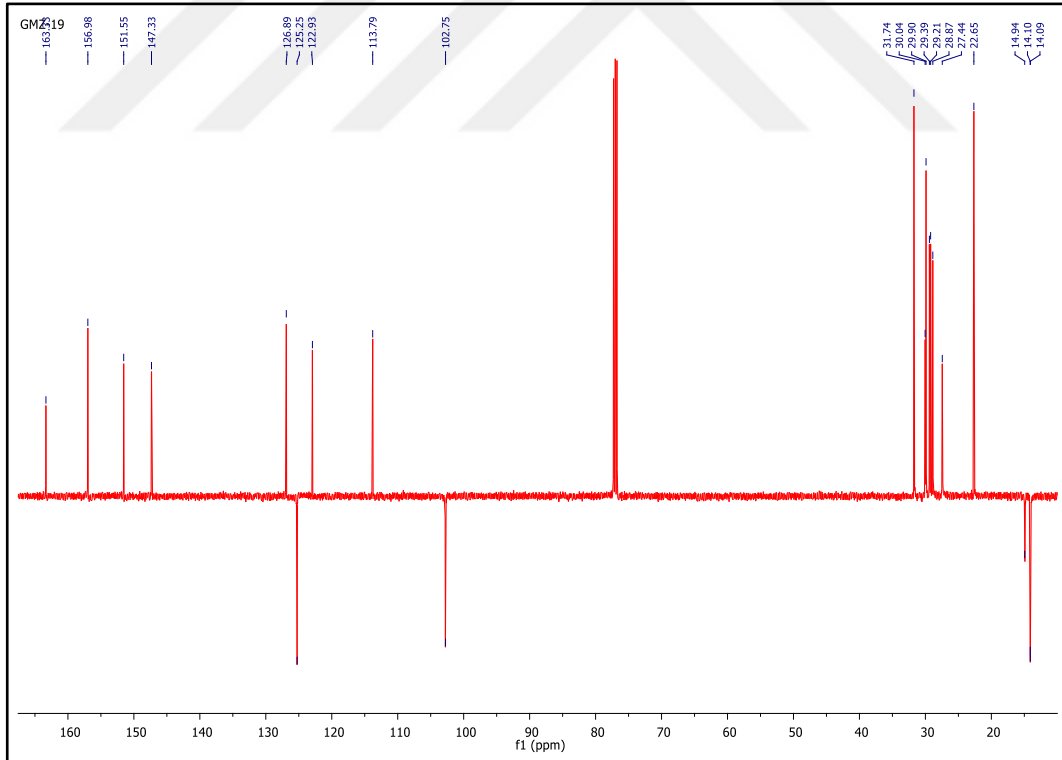
Şekil 5. 49 Bileşik **19**'un CHCl₃ içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



Şekil 5. 50 Bileşik **19**'un FT-IR spektrumu

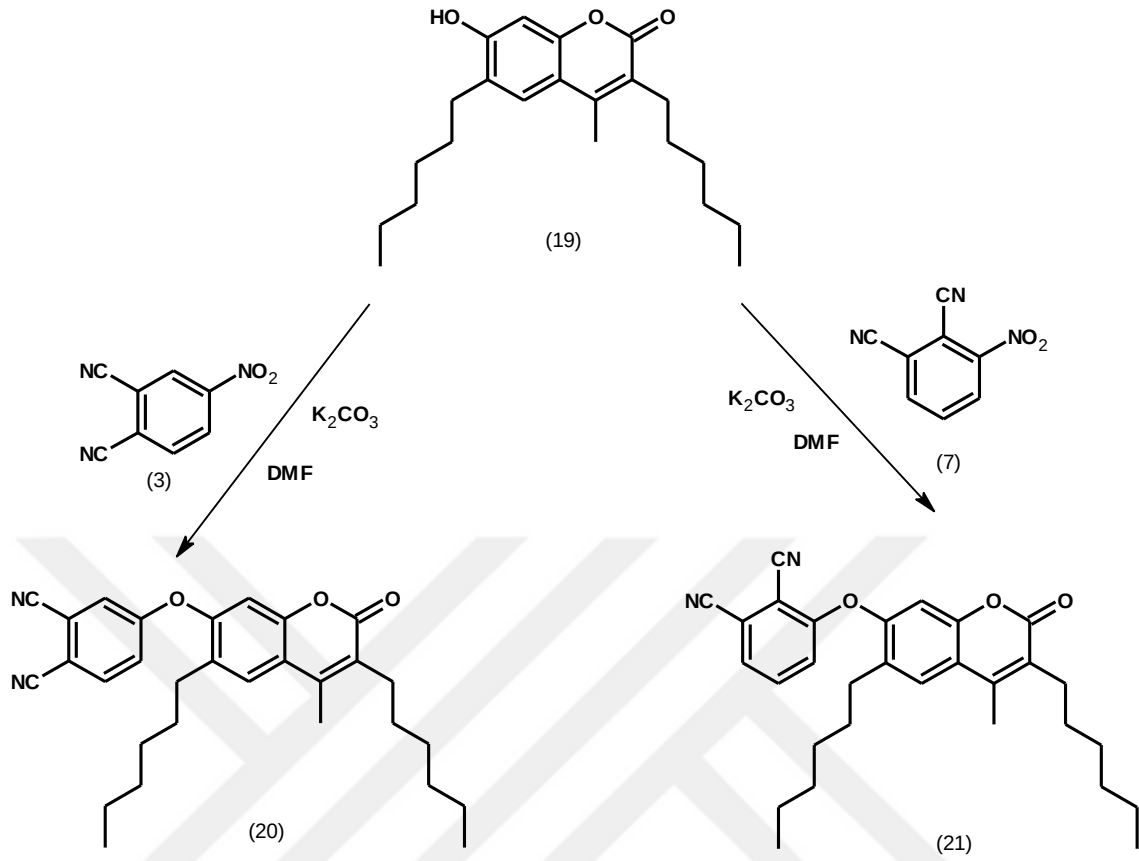


Şekil 5. 51 Bileşik 19'un ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5. 52 Bileşik 19'un ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.12 Kumarin Birimi İçeren Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi

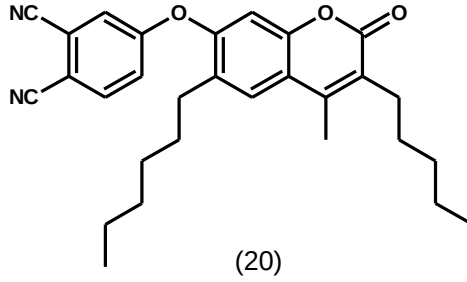


Şekil 5. 53 Kumarin birimi içeren ftalonitril bileşiklerinin sentezi

Ftalonitril bileşiklerinin (**20** ve **21**) sentezi için, 2.90 mmol uygun ftalonitril türevi ile 2.90 mmol 3,6-diheksil-7-hidroksi-4-metilkumarin bileşiği 25 mL kuru DMF içerisinde çözülür, 10 dakika karıştırılır (Şekil 5. 52). Karıştırma işlemi oda sıcaklığında iki saat devam ettirilir ve bu sırada 5.80 mmol K₂CO₃ reaksiyon ortamına kısımlar halinde eklenir. Ekleme işlemi bittikten sonra reaksiyon sıcaklığı 50-60 °C'de 5 gün boyunca karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek sonlandırılır ve oda sıcaklığına soğutulur. Buzlu suya dökülerek çöktürülen ürün su ile yıkanarak kurumaya bırakılır. Kolon kromatografisi ile 1:2 petrol eteri:etil asetat çözücü sisteminde saflaştırılır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5. 53-5. 60).

5.1.12.1 4-(3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (20)

(C₃₀H₃₄N₂O₃, 470.60 g/mol)



Reaktifler:

2.90 mmol 3,6-dihekzil-7-hidroksi-4-metilkumarin

2.90 mmol 4-nitroftalonitril

25 mL kuru N,N-dimetilformamid

5.80 mmol susuz K₂CO₃

Verim: 0.98 g (% 72)

Erime noktası: 108-109 °C

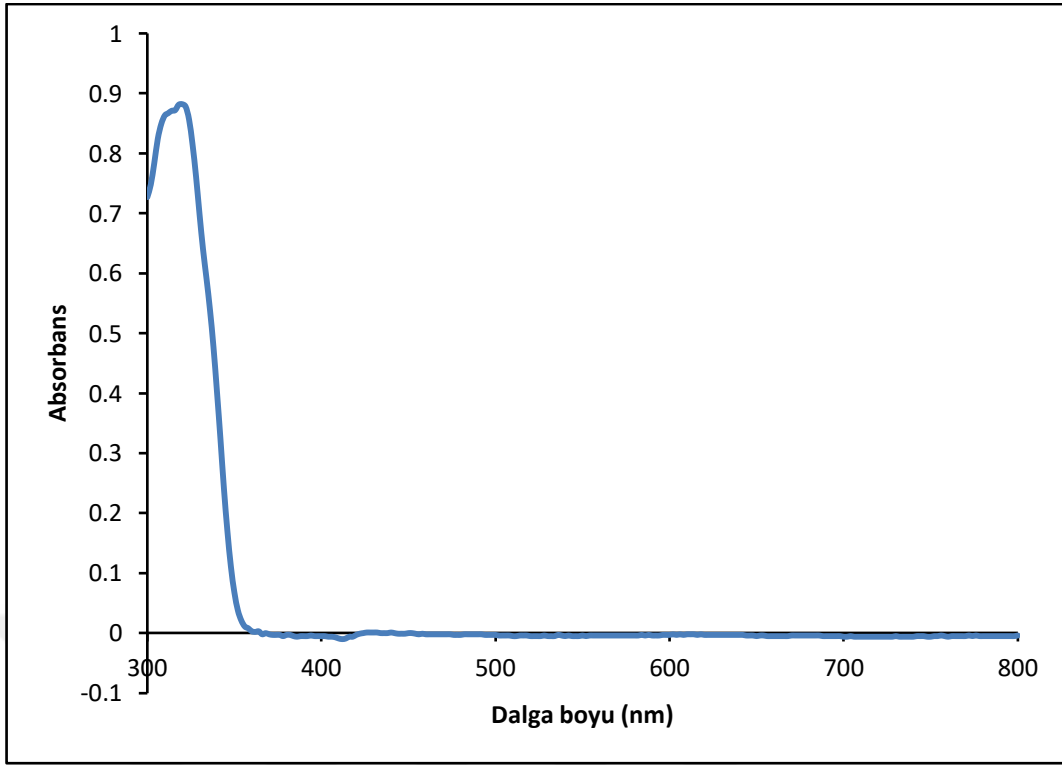
Çözünürlük: CHCl₃, THF

UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 320 (4.94)

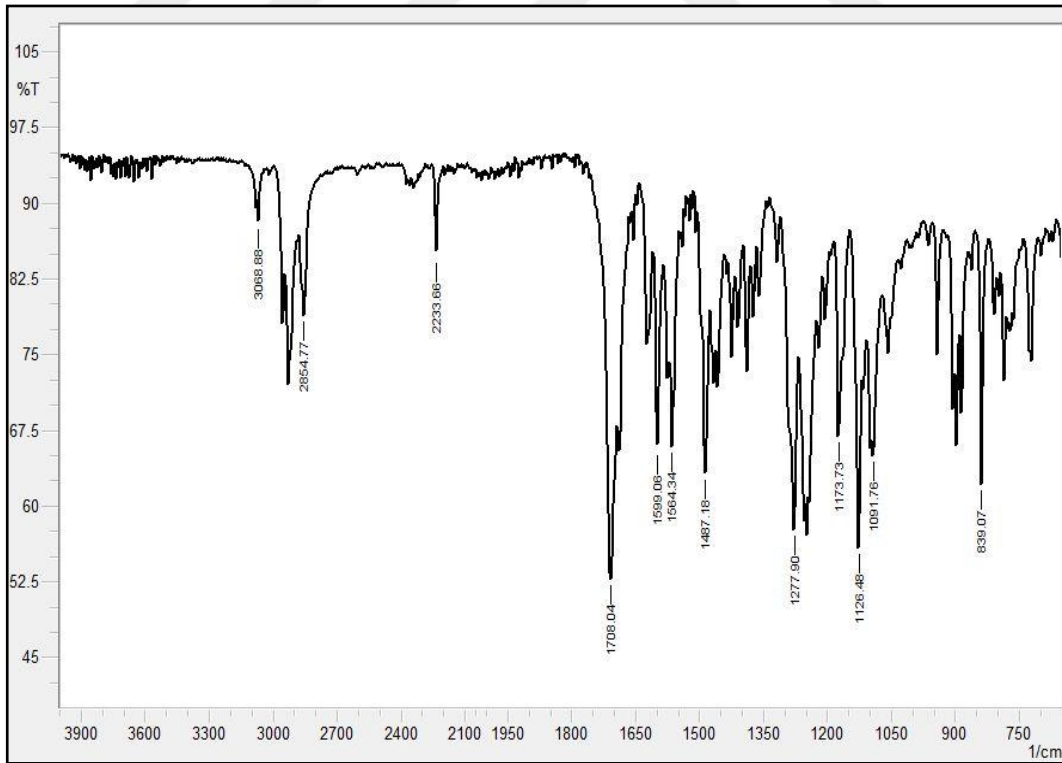
FT-IR ν (cm⁻¹): 3068 (Aromatik-CH), 2927-2854 (Alifatik-CH), 2233 (CN), 1708 (lakton C=O), 1599 (–O–C=O), 1564-1487 (C=C), 1277 (Ar–O–Ar).

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 7.78 (d; 1H, *J*≈8.7 Hz, Ar–CH), 7.55 (brd s; 1H, Ar–CH), 7.29 (s; 1H, Ar–CH), 7.27 (dd; 1H, *J*≈8.7 ve 2.5 Hz, Ar–CH), 6.92 (s; 1H, Ar–CH), 2.69 (t; 2H, *J*≈7.8 Hz, C=C–CH₂), 2.58 (t; 2H, *J*≈7.7 Hz, C=C–CH₂), 2.47 (s; 3H, C=C–CH₃), 1.61-1.53 (m; 4H, 2CH₂), 1.45-1.28 (m; 12H, 6CH₂), 0.93-0.87 (m; 6H, 2CH₃).

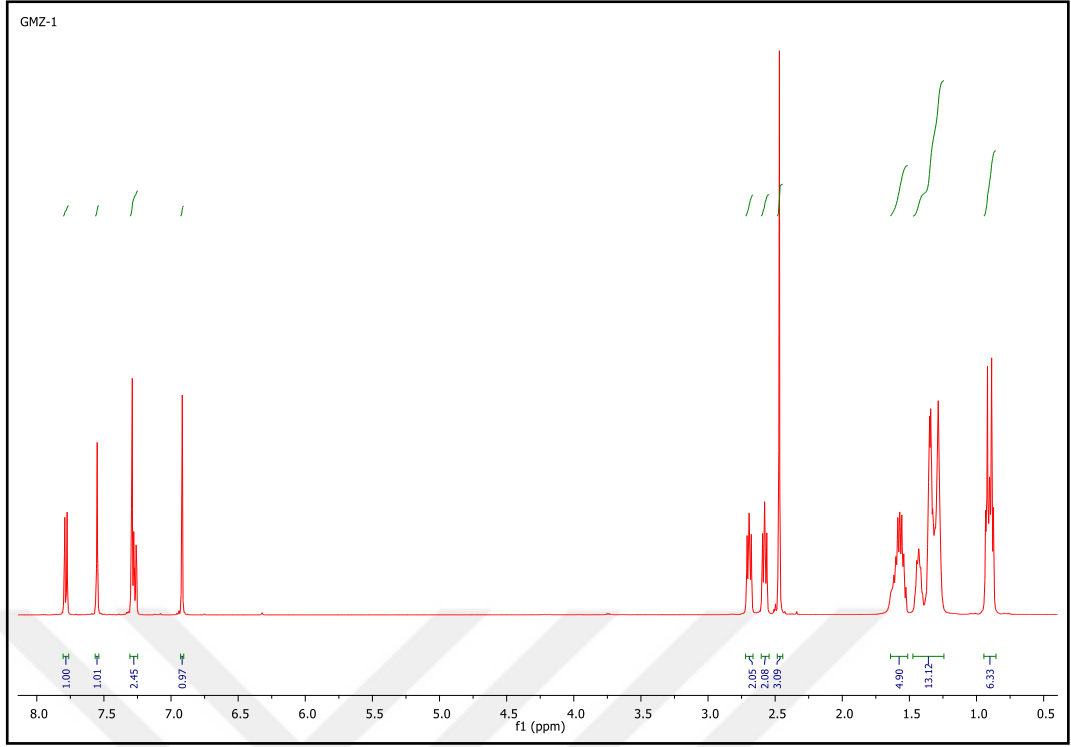
¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 161.14 (C=O), 160.97 (Ar-C), 152.70 (Ar-C), 151.37 (Ar-C), 144.90 (Ar-C), 135.60 (Ar-CH), 130.95 (Ar-C), 127.10 (Ar-C), 126.79 (Ar-CH), 121.33 (Ar-CH), 121.12 (Ar-CH), 119.15 (Ar-C), 118.00 (Ar-C), 115.14 (CN), 114.71 (CN), 109.61 (Ar-C), 108.60 (Ar-CH), 31.69 (CH₂), 31.49 (CH₂), 30.31 (CH₂), 29.91 (CH₂), 29.38 (CH₂), 28.95 (CH₂), 28.72 (CH₂), 27.80 (CH₂), 22.62 (CH₂), 22.51 (CH₂), 15.02 (CH₃), 14.09 (CH₃), 14.03 (CH₃).



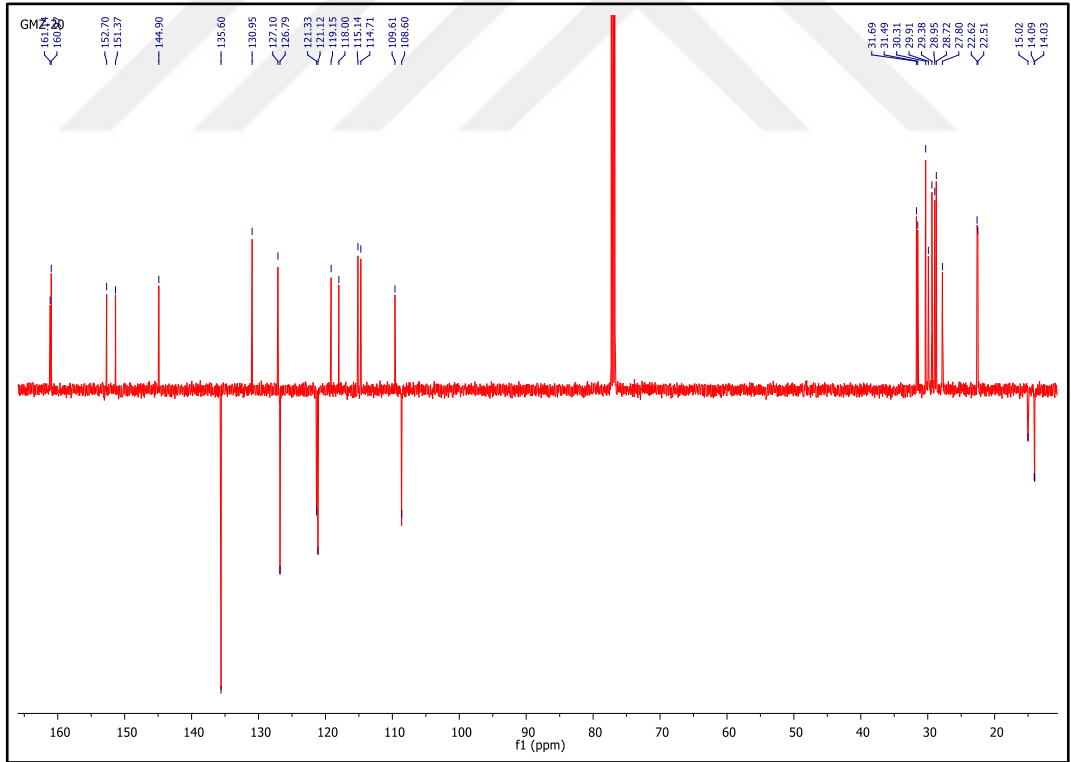
Şekil 5. 54 Bileşik **20**'nin CHCl_3 içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



Şekil 5. 55 Bileşik **20**'nin FT-IR spektrumu



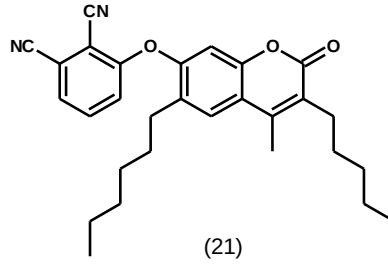
Şekil 5. 56 Bileşik **20**'nin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5. 57 Bileşik **20**'nin ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.12.2 3-(3,6-diheksil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (21)

(C₃₀H₃₄N₂O₃, 470.60 g/mol)



Reaktifler:

2.90 mmol 3,6-diheksil-7-hidroksi-4-metilkumarin

2.90 mmol 4-nitroftalonitril

25 mL kuru N,N-dimetilformamid

5.80 mmol susuz K₂CO₃

Verim: 0.90 g (% 66)

Erime noktası: 98-100 °C

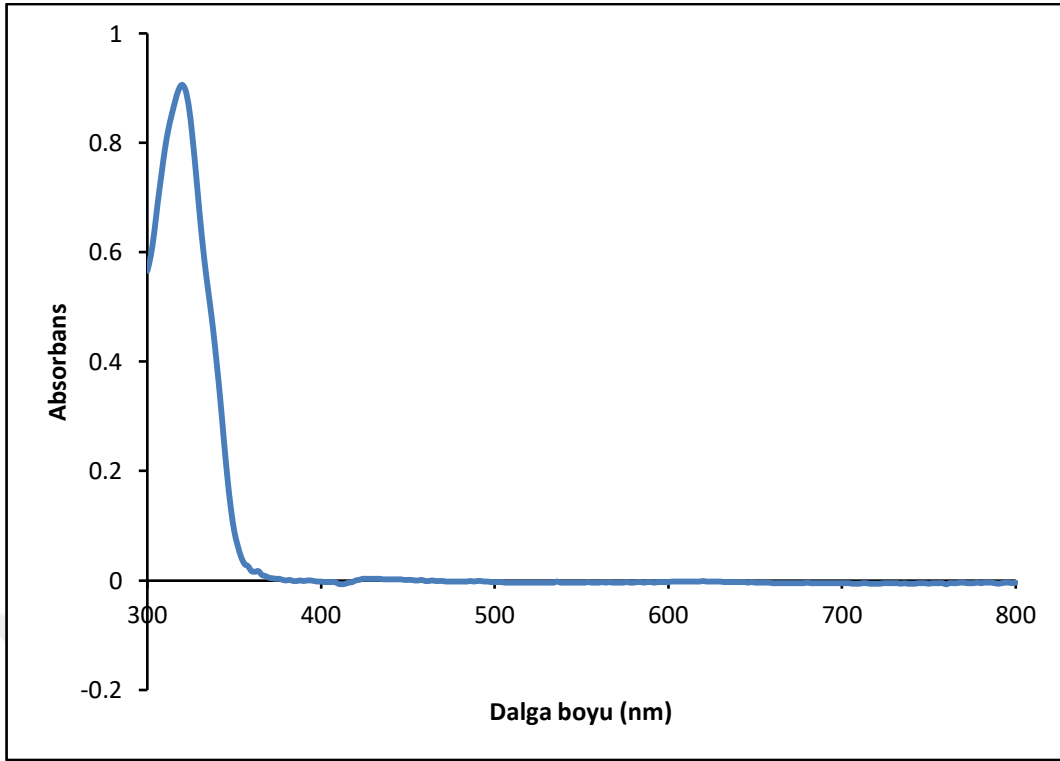
Çözünürlük: CHCl₃, THF

UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 320 (4.96)

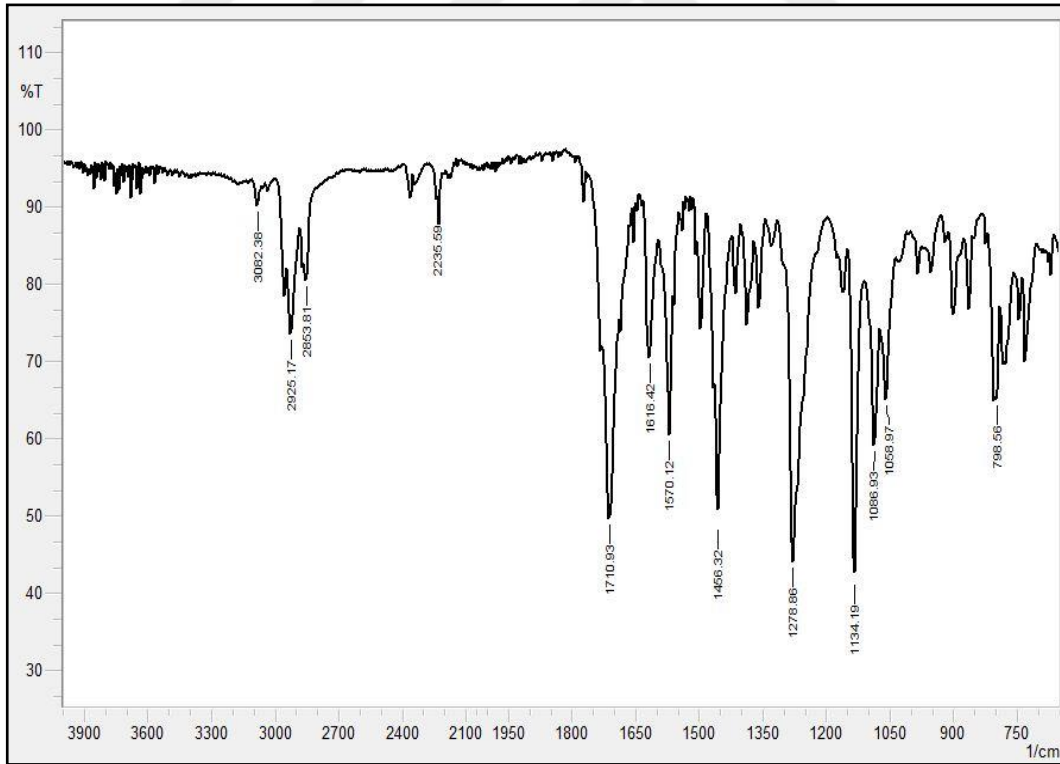
FT-IR ν (cm⁻¹): 3082 (Aromatik-CH), 2925-2853 (Alifatik-CH), 2235 (CN), 1710 (lakton C=O), 1616 (O-C=O), 1570-1456 (C=C), 1278 (Ar-O-Ar).

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 7.70 (dd; 1H, J≈7.8 ve 7.4 Hz, Ar-CH), 7.67 (brd d; 1H, J≈7.4 Hz, Ar-CH), 7.51 (s, 1H, Ar-CH), 7.15 (brd d; 1H, J≈7.4 Hz, Ar-CH), 6.81 (s; 1H, Ar-CH), 2.73 (t; 2H, J≈7.6 Hz, C=C-CH₂), 2.67 (t; 2H, J≈7.7 Hz, C=C-CH₂), 2.45 (s; 3H, C=C-CH₃), 1.71-1.63 (m; 2H, CH₂), 1.60-1.51 (m; 2H, CH₂), 1.42-1.30 (m; 12H, 6CH₂), 0.91-0.87 (m; 6H, 2CH₃).

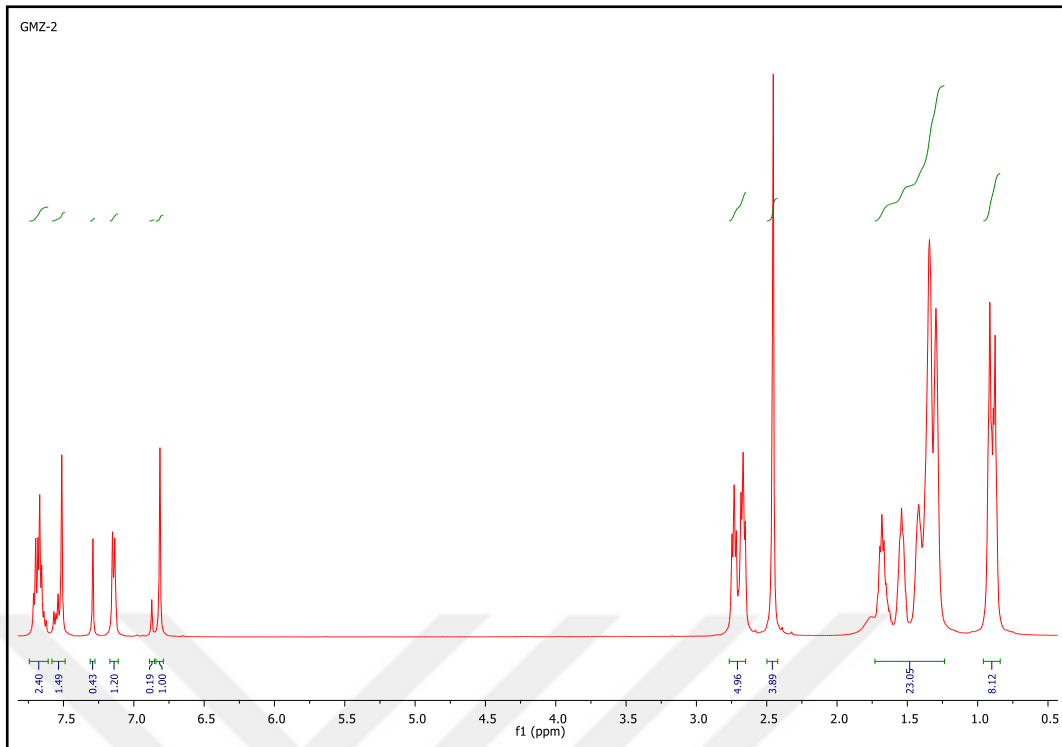
¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 161.24 (C=O), 159.72 (Ar-C), 153.22 (Ar-C), 151.19 (Ar-C), 145.07 (Ar-C), 134.60 (Ar-CH), 130.69 (Ar-C), 127.81 (Ar-CH), 126.82 (Ar-C), 126.72 (Ar-CH), 120.72 (Ar-C), 118.73 (Ar-CH), 117.69 (Ar-C), 114.88 (CN), 112.25 (CN), 107.49 (Ar-CH), 106.56 (Ar-C), 31.68 (CH₂), 31.53 (CH₂), 30.29 (CH₂), 30.06 (CH₂), 29.37 (CH₂), 29.02 (CH₂), 28.71 (CH₂), 27.77 (CH₂), 22.62 (CH₂), 22.52 (CH₂), 15.03 (CH₃), 14.08 (CH₃), 14.04 (CH₃).



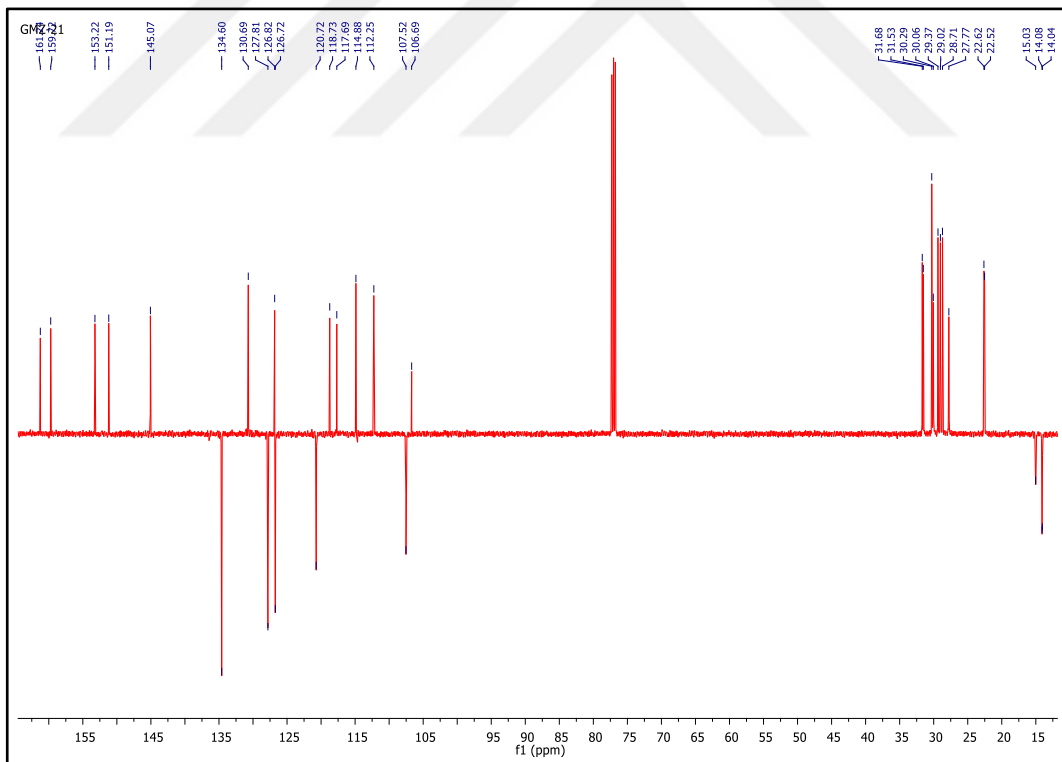
Şekil 5. 58 Bileşik **21**'in CHCl_3 içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



Şekil 5. 59 Bileşik **21**'in FT-IR spektrumu

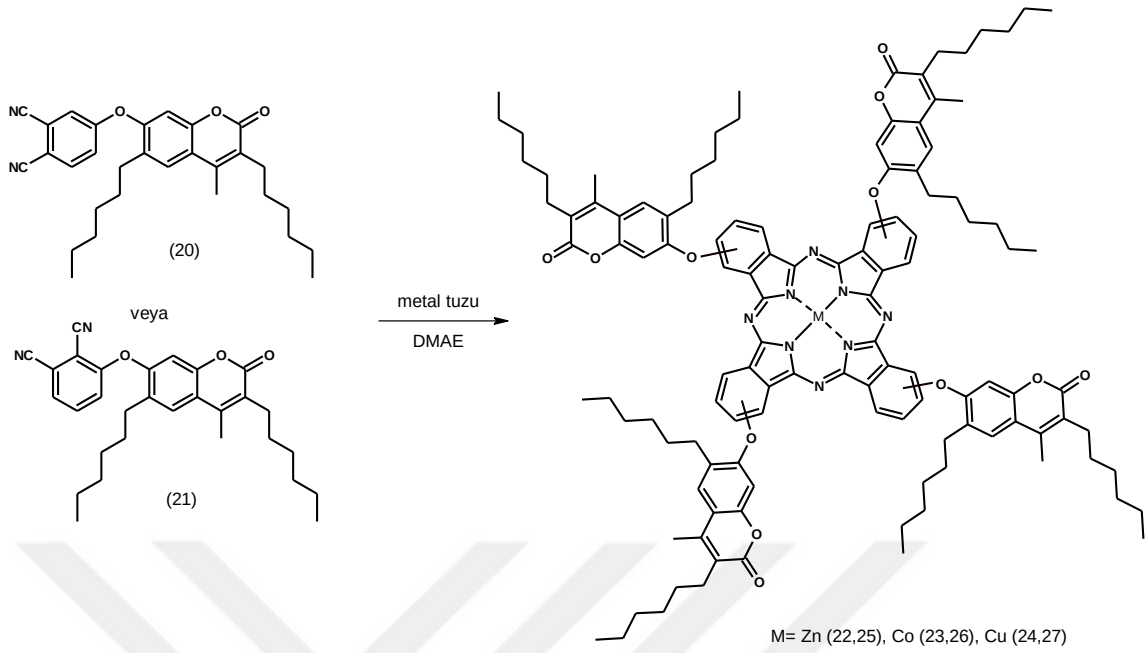


Şekil 5. 60 Bileşik **21**'in ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5. 61 Bileşik **21**'in ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.13 Kumarin Birimi İçeren Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi



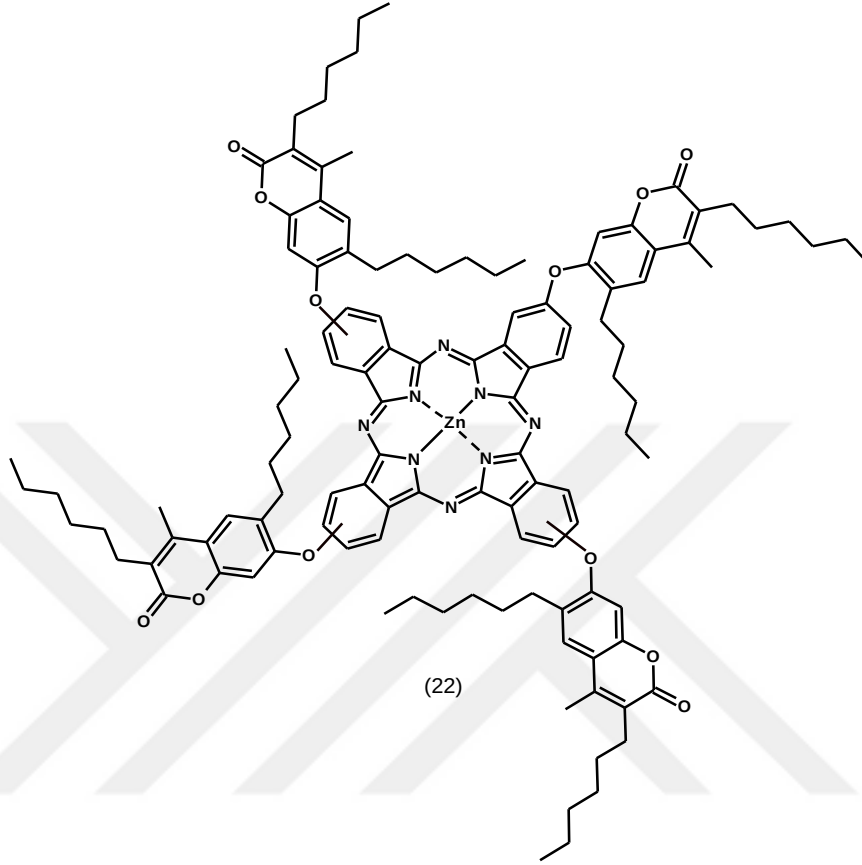
Şekil 5. 62 Kumarin birimi içeren ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi

Ftalosiyanin bileşiklerinin (**22-27**) sentezi için, 0.21 mmol ftalonitril türevi ile 0.06 mmol uygun metal tuzu 3 mL N,N-dimetilaminoetanol içerisinde çözülerek 160 °C'de 24 saat karıştırılır (Şekil 5. 61). 24 saatin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan mavi-yeşil renkli ürün suya dökülerek çöktürülür, santrifüjlenerek ayrılır. Elde edilen ürün sıcak metanol, etanol, aseton, asetonitril ve dietil eter ile yıkanarak saflaştırılır.

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu UV-Vis, FT-IR ve Maldi-Tof kütle spektroskopik yöntemleri ile yapılmıştır (Şekil 5.62-5. 79).

5.1.13.1 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyeninato çinko(II) (22)

(C₁₂₀H₁₃₆N₈O₁₂Zn, 1947.82 g/mol)



Reaktifler:

0.21 mmol 4-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalonitril

0.06 mmol Zn(OAc)₂·2H₂O

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.047 g (% 46)

Erime noktası: >200 °C

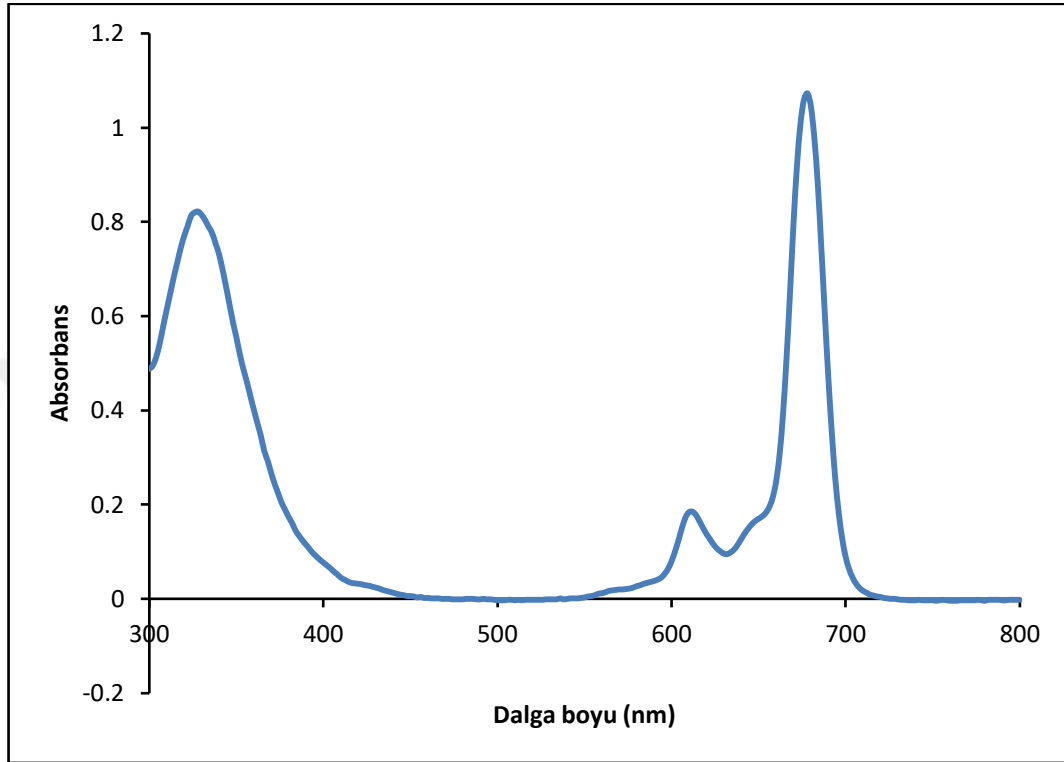
Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 328 (4.91), 612 (4.27), 678 (5.03)

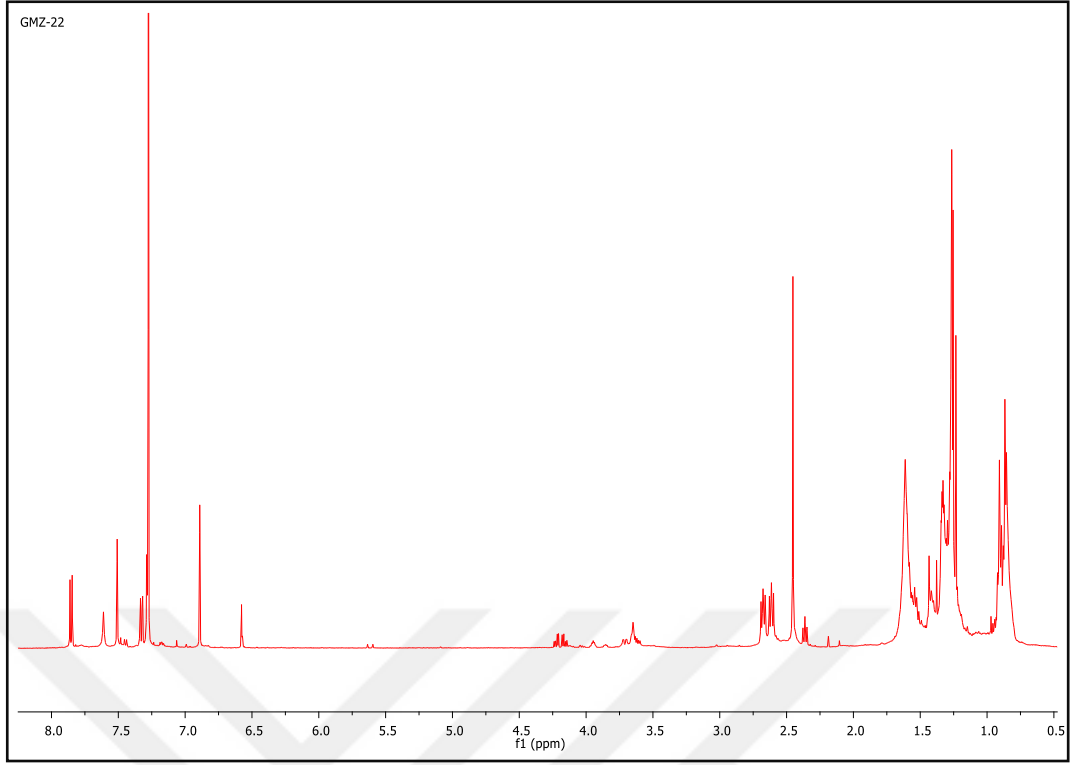
FT-IR ν (cm⁻¹): 3065 (Aromatik-CH), 2925-2855 (Alifatik-CH), 1709 (lakton C=O), 1606 (O-C=O), 1590-1466 (C=C), 1258 (Ar-O-Ar).

Maldi-Tof MS (m/z): 1948.719 [M+H]⁺

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 7.85 (d; 4H, $J \approx 8.2$ Hz, Ar-CH), 7.51 (s; 4H, Ar-CH), 7.34 (dd, 4H, $J \approx 8.2$ ve 2.2 Hz, Ar-CH), 7.26 (d; 4H, $J \approx 2.2$ Hz, Ar-CH), 6.89 (s; 4H, Ar-CH), 2.68 (t; 8H, $J \approx 7.7$ Hz, 4C=C-CH₂), 2.61 (t; 8H, $J \approx 7.7$ Hz, 4C=C-CH₂), 2.45 (s; 12H, 4C=C-CH₃), 1.61-1.22 (m; 64H, 32CH₂), 0.92-0.78 (m; 24H, 8CH₃).



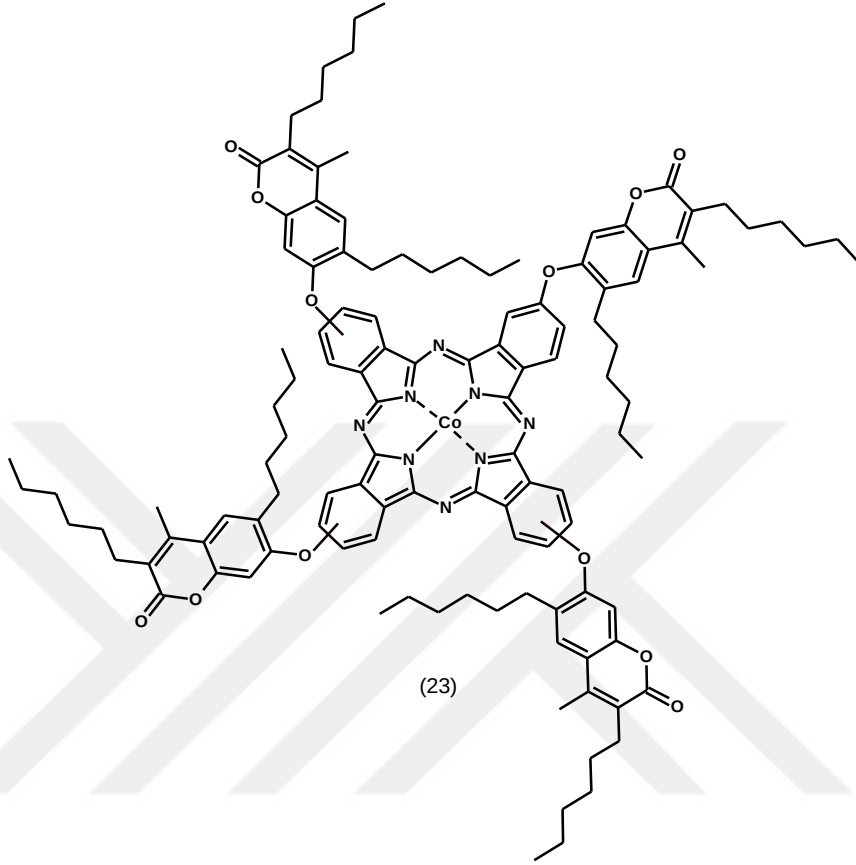
Şekil 5. 63 Bileşik **22**'nin CHCl₃ içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



Şekil 5. 66 Bileşik **22**'nin ^1H -NMR spektrumu

5.1.13.2 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyeninato kobalt(II) (23)

(C₁₂₀H₁₃₆N₈O₁₂Co, 1941.34 g/mol)



Reaktifler:

0.21 mmol 4-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalonitril

0.06 mmol Co(OAc)₂·4H₂O

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.049 g (% 49)

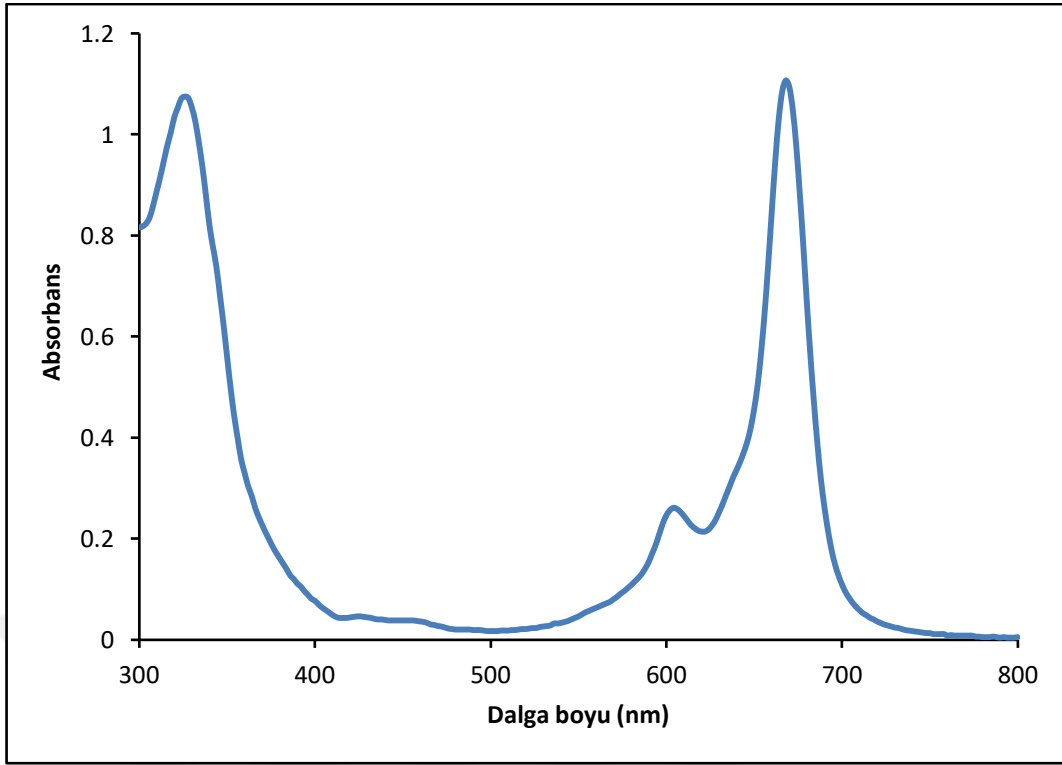
Erime noktası: >200 °C

Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

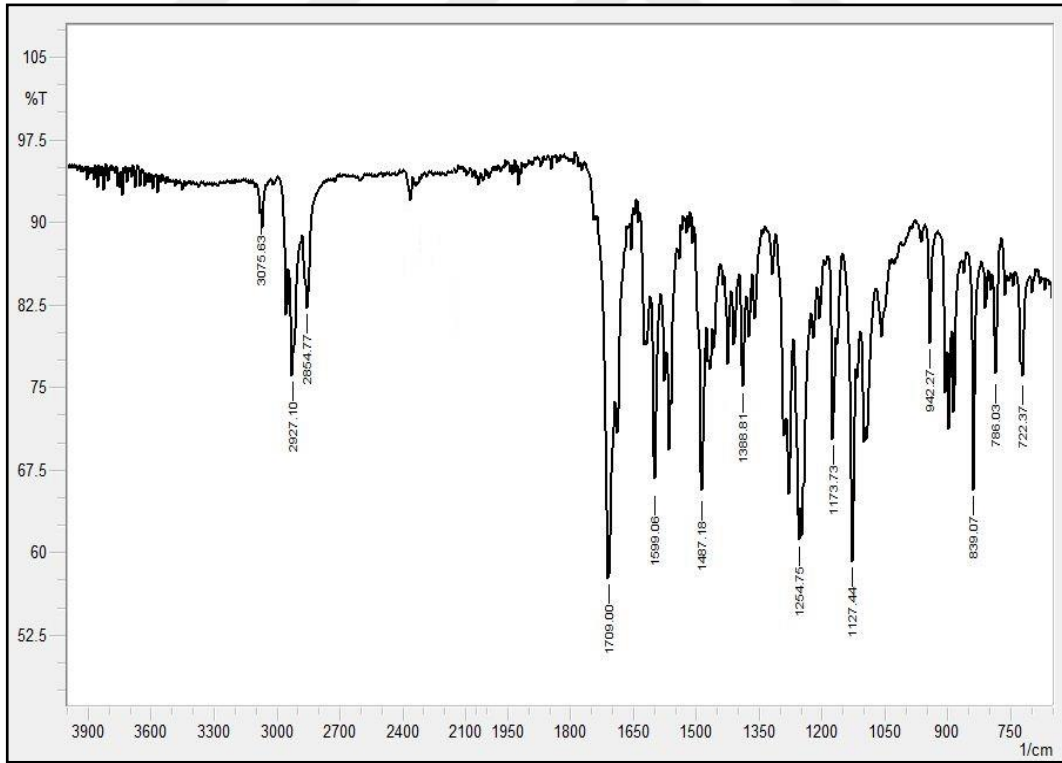
UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 326 (5.03), 604 (4.42), 668 (5.04)

FT-IR ν (cm⁻¹): 3075 (Aromatik-CH), 2927-2854 (Alifatik-CH), 1709 (lakton C=O), 1599 (O-C=O), 1564-1487 (C=C), 1254 (Ar-O-Ar).

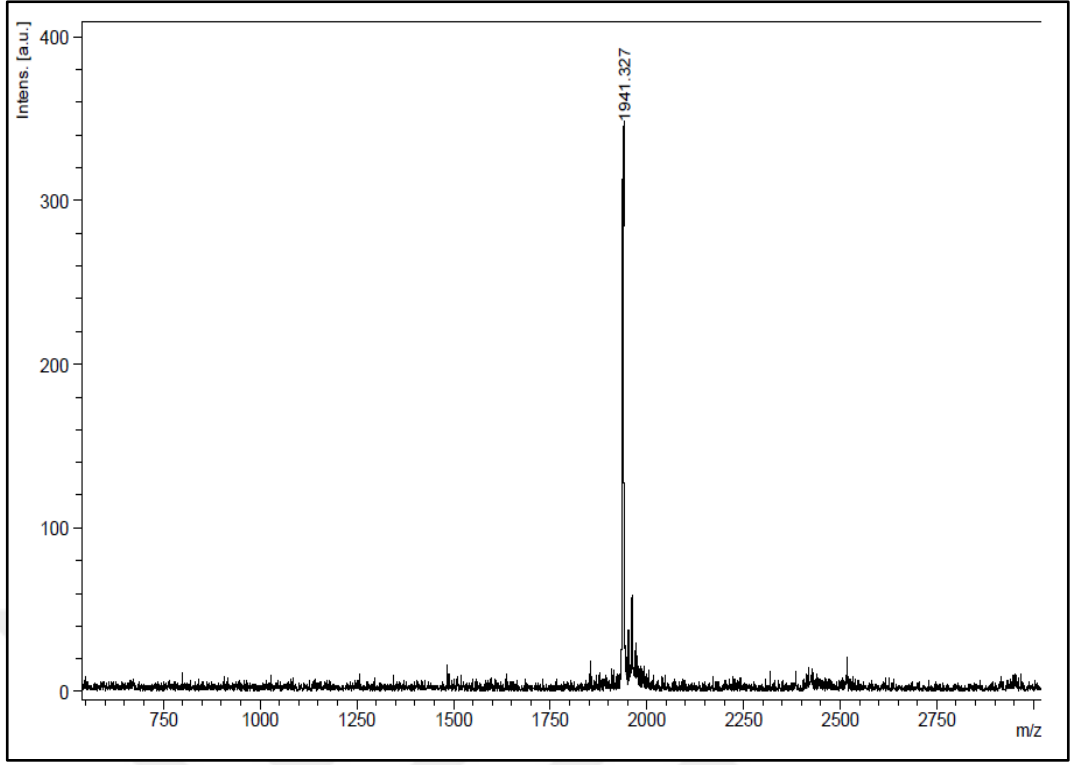
Maldi-Tof MS (m/z): 1941.327 [M]⁺



Şekil 5. 67 Bileşik **23**'ün CHCl_3 içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



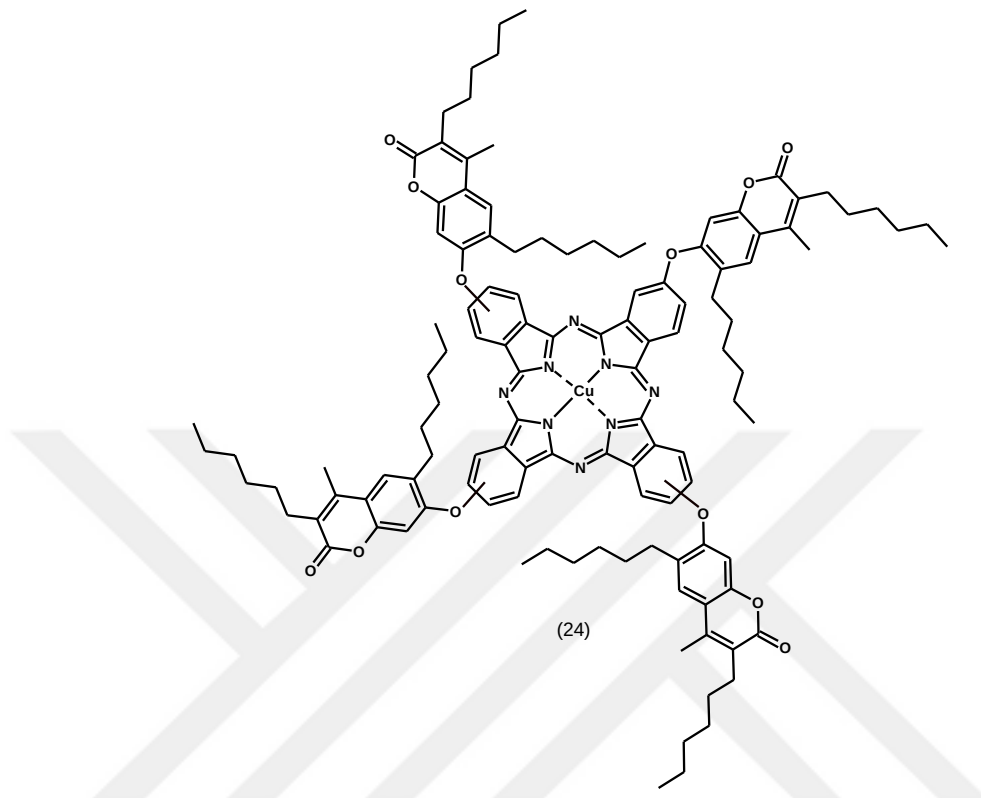
Şekil 5. 68 Bileşik **23**'ün FT-IR spektrumu



Şekil 5. 69 Bileşik **23**'ün kütle spektrumu

5.1.13.3 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyeninato bakır(II) (24)

(C₁₂₀H₁₃₆N₈O₁₂Cu, 1945.96 g/mol)



Reaktifler:

0.21 mmol 4-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalonitril

0.06 mmol Cu(OAc)₂

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.053 g (% 51)

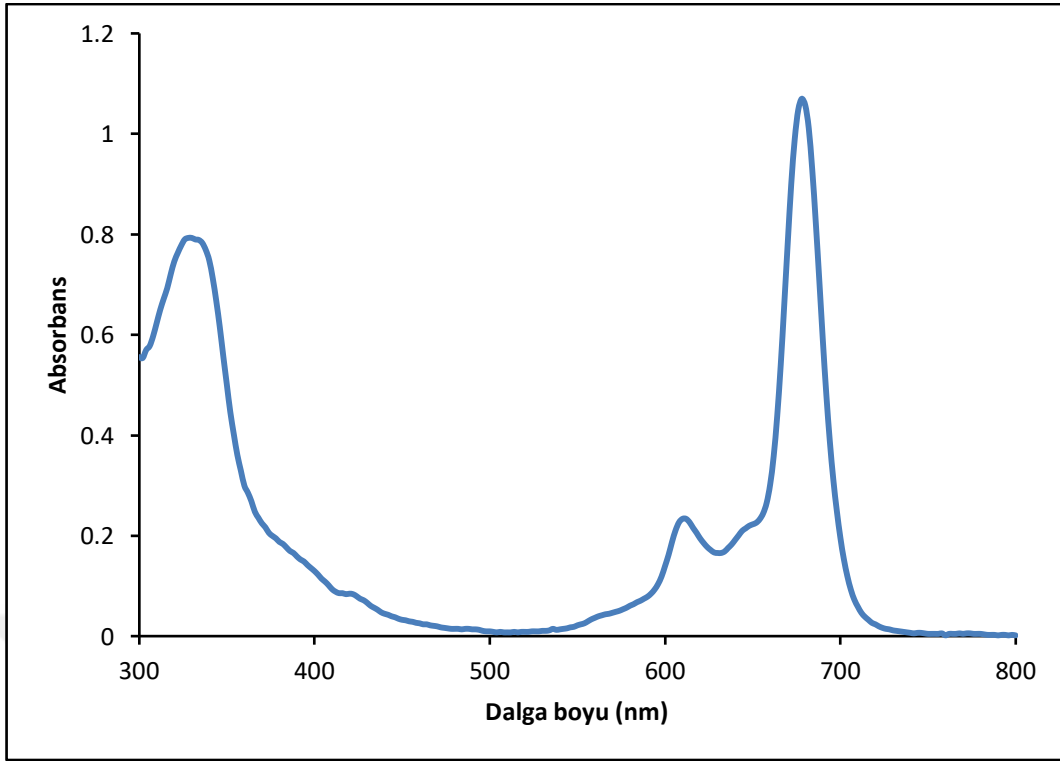
Erime noktası: >200 °C

Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

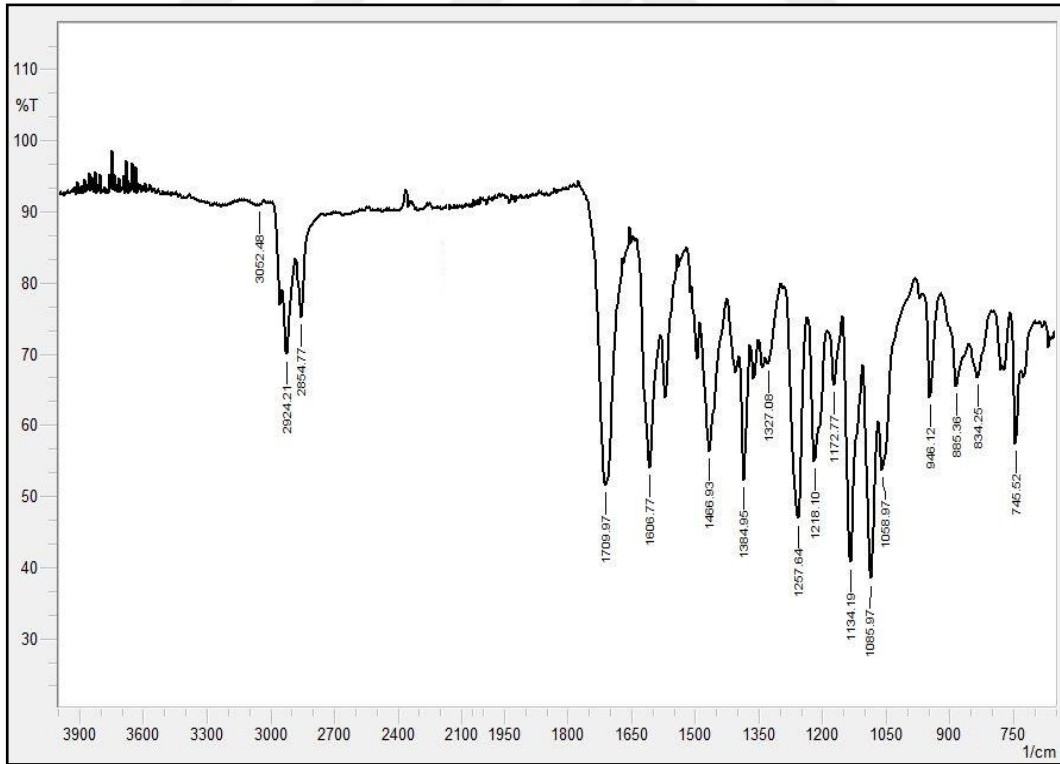
UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 330 (4.90), 612 (4.37), 678 (5.02)

FT-IR ν (cm⁻¹): 3052 (Aromatik-CH), 2924-2854 (Alifatik-CH), 1709 (lakton C=O), 1606 (O-C=O), 1589-1466 (C=C), 1257 (Ar-O-Ar).

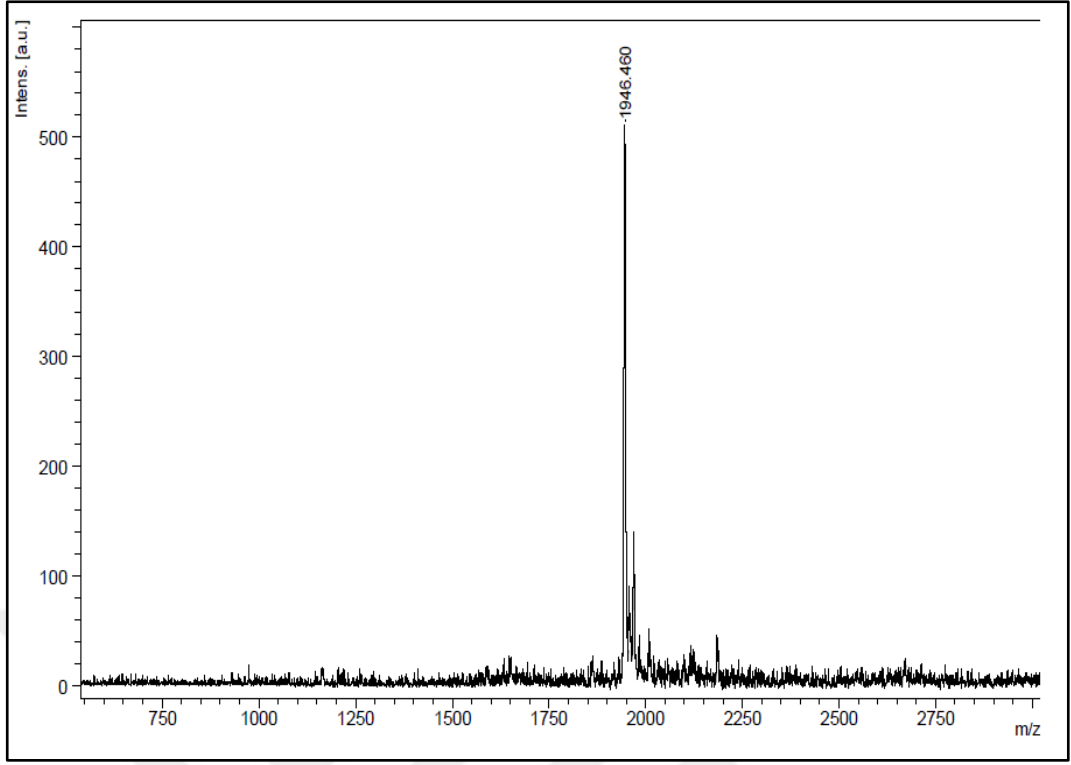
Maldi-Tof MS (m/z): 1946.460 [M]⁺



Şekil 5. 70 Bileşik **24'**ün CHCl₃ içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



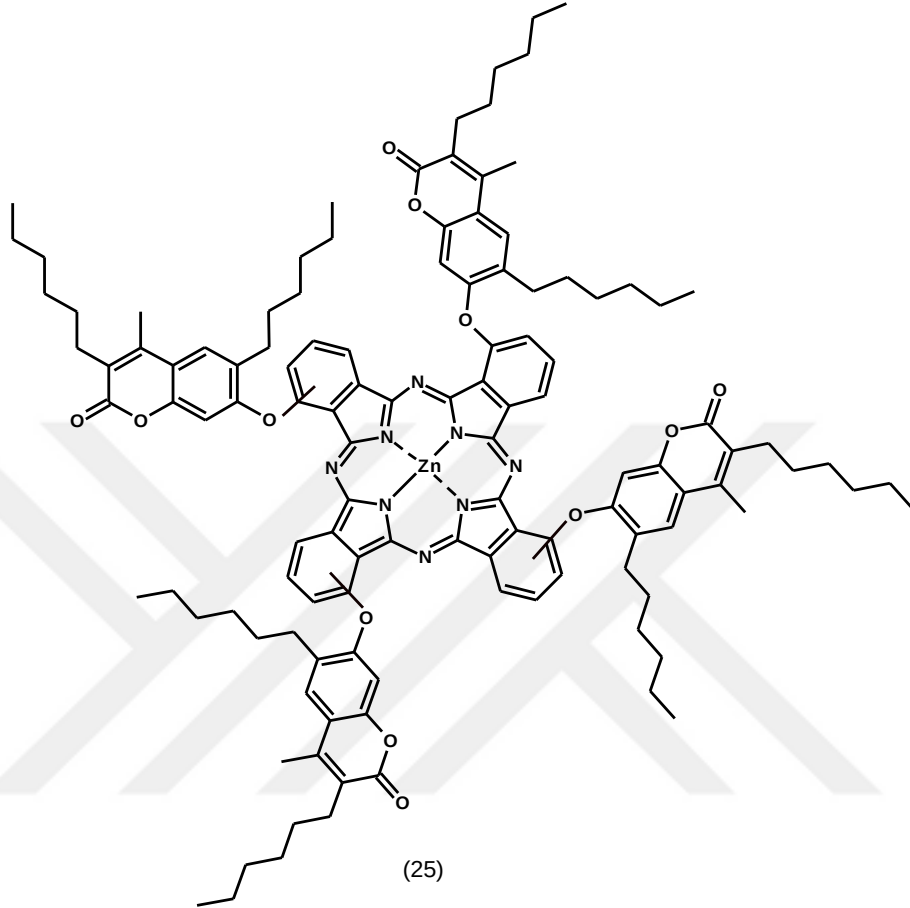
Şekil 5. 71 Bileşik **24'**ün FT-IR spektrumu



Şekil 5. 72 Bileşik **24**'ün kütle spektrumu

5.1.13.4 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyeninato çinko(II) (25)

(C₁₂₀H₁₃₆N₈O₁₂Zn, 1947.82 g/mol)



0.21 mmol 3-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalonitril

0.06 mmol Zn(OAc)₂.2H₂O

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.041 g (% 40)

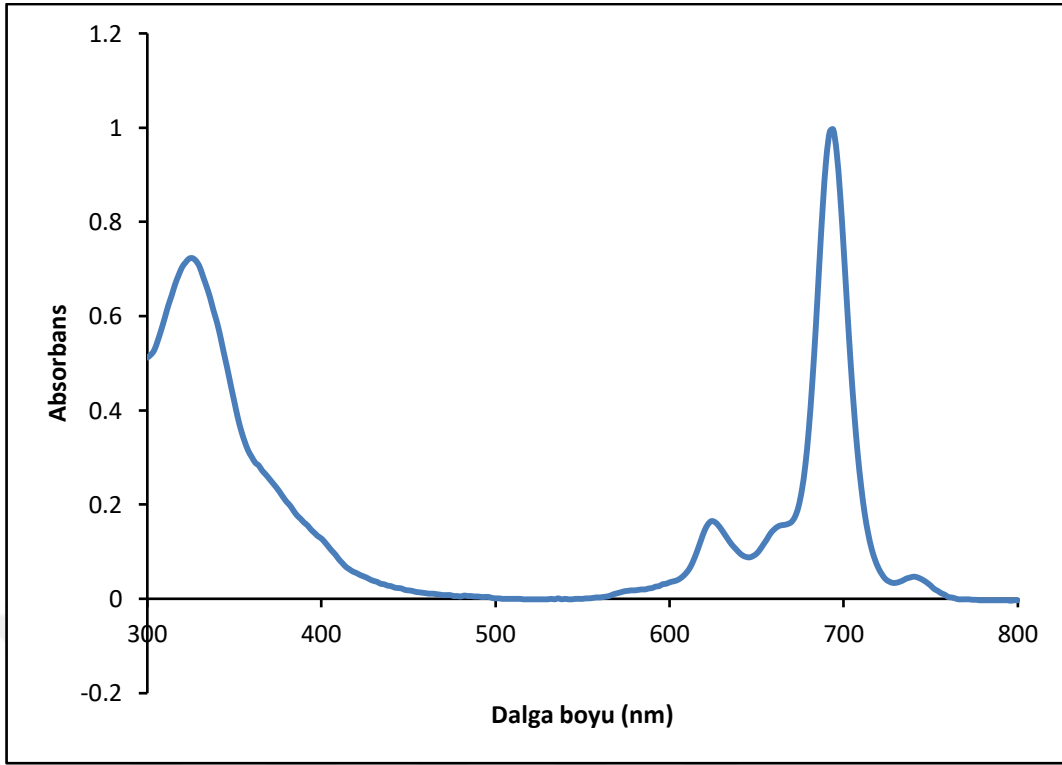
Erime noktası: >200 °C

Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

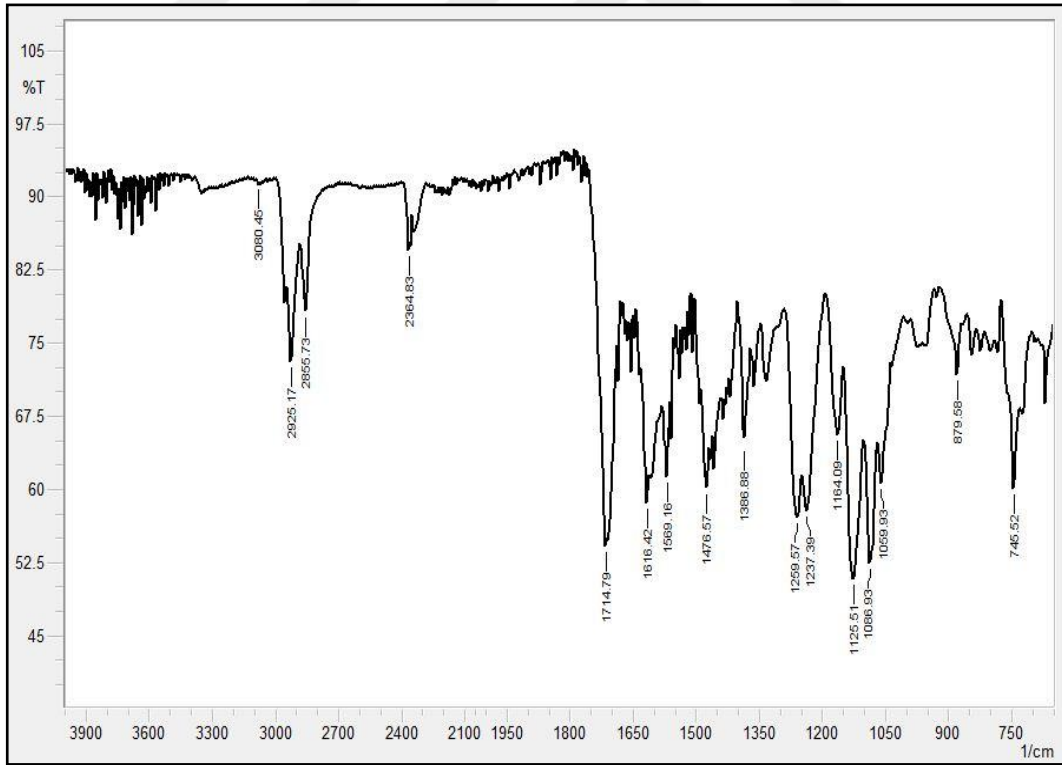
UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 326 (4.86), 624 (4.22), 694 (5.00)

FT-IR ν (cm⁻¹): 3080 (Aromatik-CH), 2925-2855 (Alifatik-CH), 1714 (lakton C=O), 1616 (O-C=O), 1569-1476 (C=C), 1259 (Ar-O-Ar).

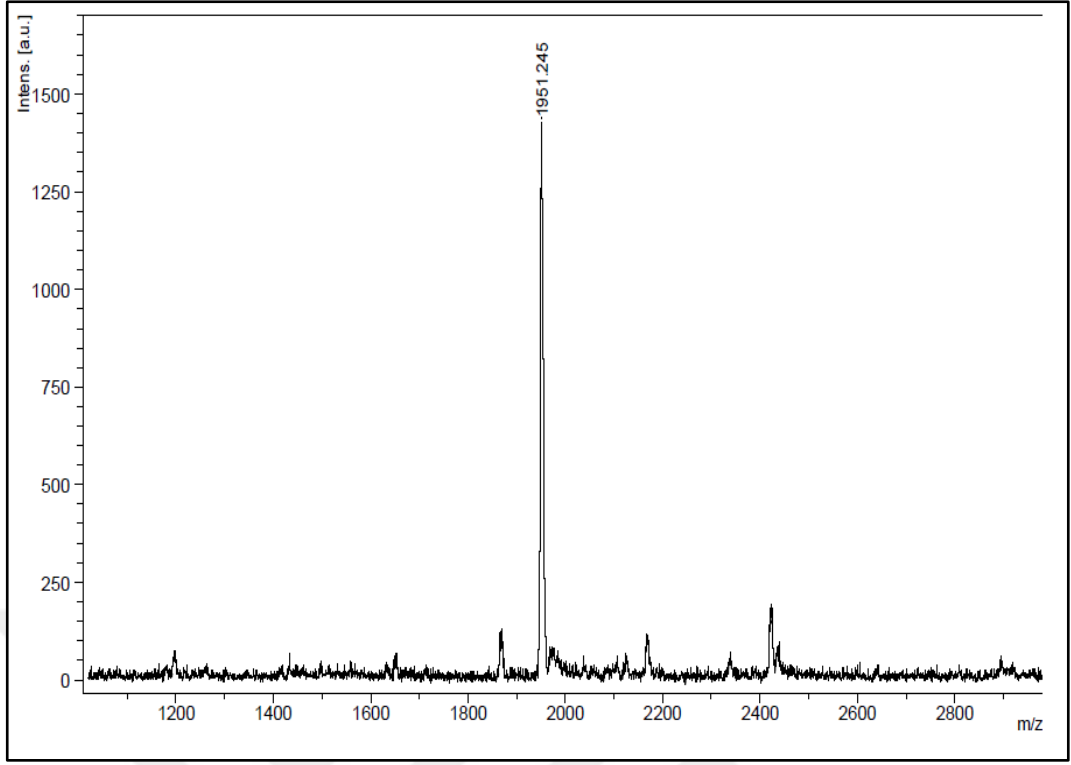
Maldi-Tof MS (m/z): 1951.245 [M+4H]⁺



Şekil 5. 73 Bileşik **25**'in CHCl_3 içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



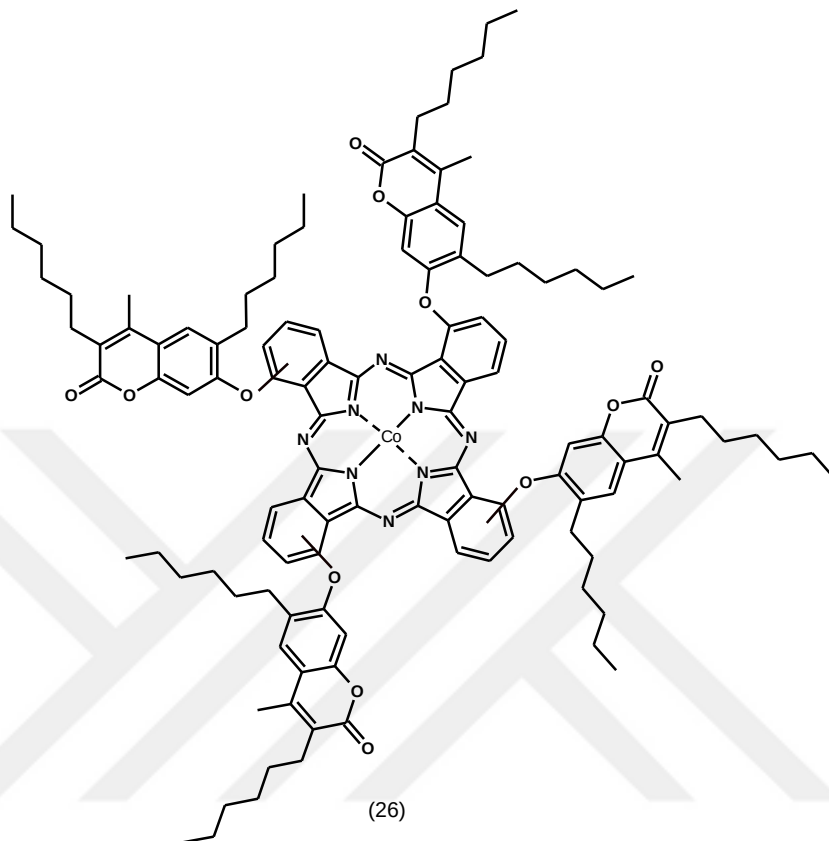
Şekil 5. 74 Bileşik **25**'in FT-IR spektrumu



Şekil 5. 75 Bileşik **25**'in kütle spektrumu

5.1.13.5 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyeninato kobalt(II) (26)

(C₁₂₀H₁₃₆N₈O₁₂Co, 1941.34 g/mol)



Reaktifler:

0.21 mmol 4-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalonitril

0.06 mmol Co(OAc)₂.4H₂O

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.043 g (% 42)

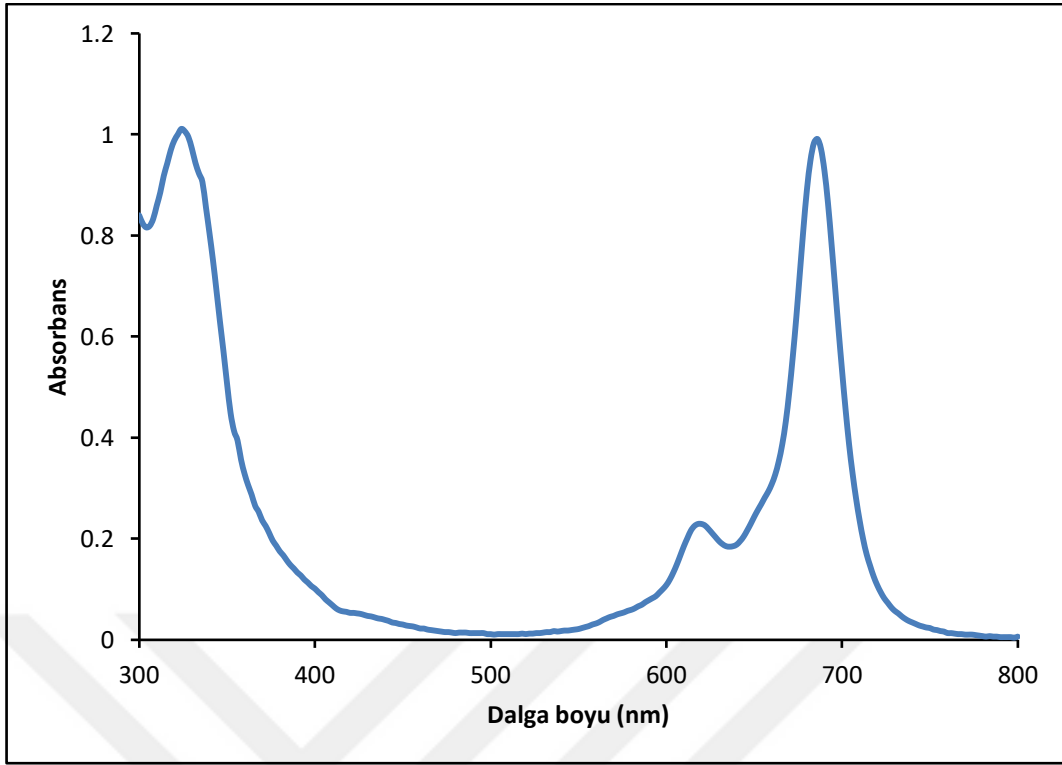
Erime noktası: >200 °C

Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

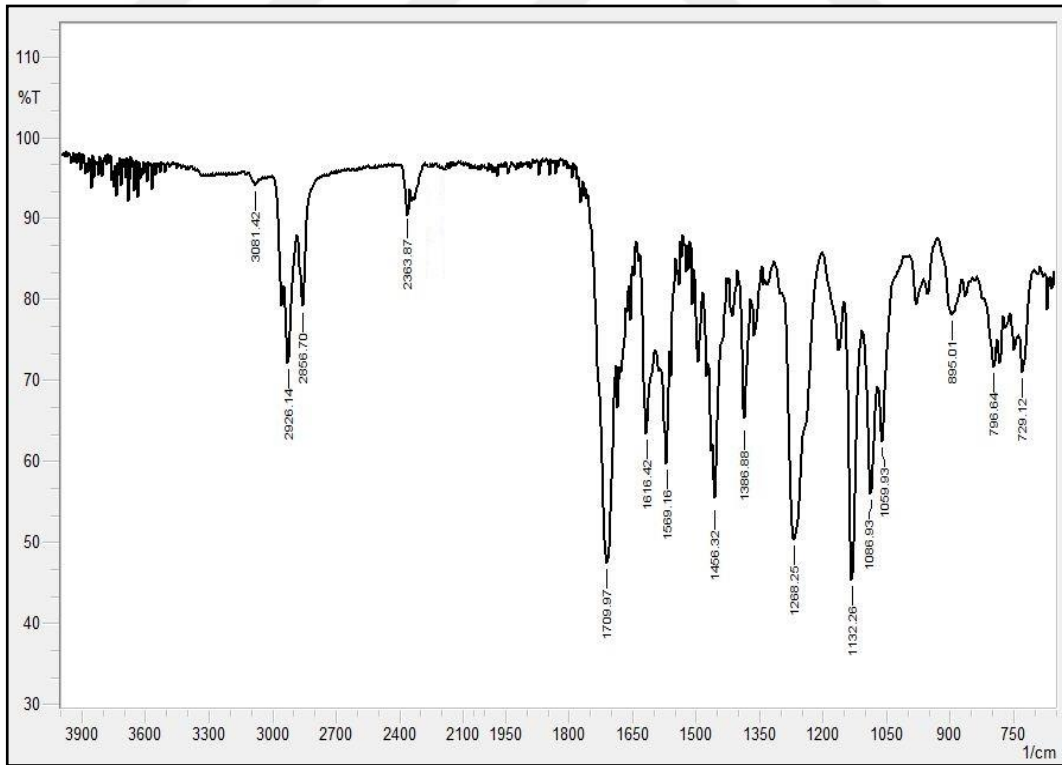
UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 324 (5.00), 620 (4.36), 686 (4.99)

FT-IR ν (cm⁻¹): 3081 (Aromatik-CH), 2926-2856 (Alifatik-CH), 1709 (lakton C=O), 1616 (O-C=O), 1569-1456 (C=C), 1288 (Ar-O-Ar).

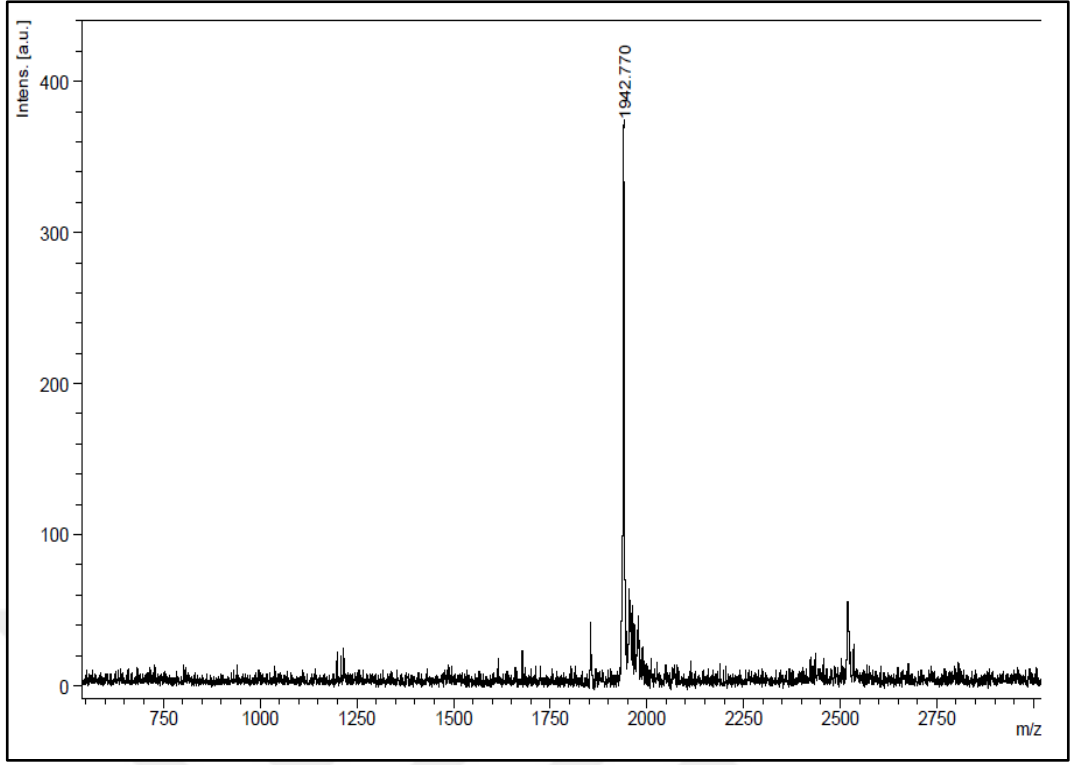
Maldi-Tof MS (m/z): 1942.770 [M+H]⁺



Şekil 5. 76 Bileşik **26**'nın CHCl₃ içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



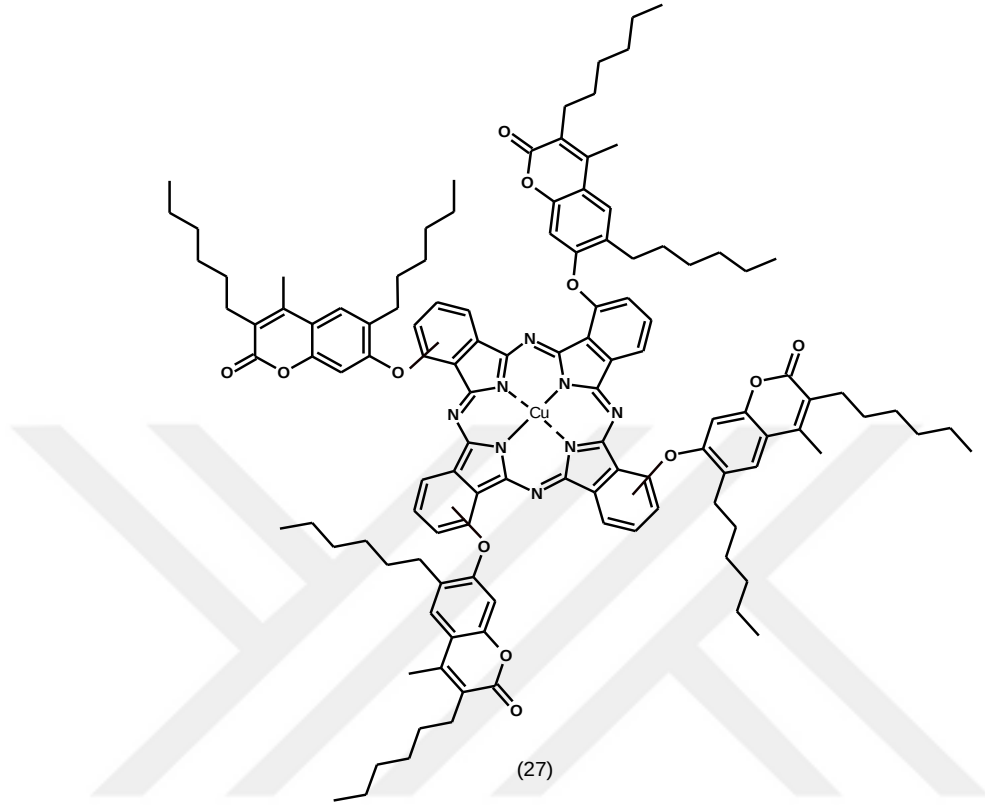
Şekil 5. 77 Bileşik **26**'nın FT-IR spektrumu



Şekil 5. 78 Bileşik **26**'nın kütle spektrumu

5.1.13.6 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyeninato bakır(II) (27)

(C₁₂₀H₁₃₆N₈O₁₂Cu, 1945.96 g/mol)



Reaktifler:

0.21 mmol 4-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalonitril

0.06 mmol Cu(OAc)₂

3 mL kuru N,N-dimetilaminoetanol

Verim: 0.044 g (% 43)

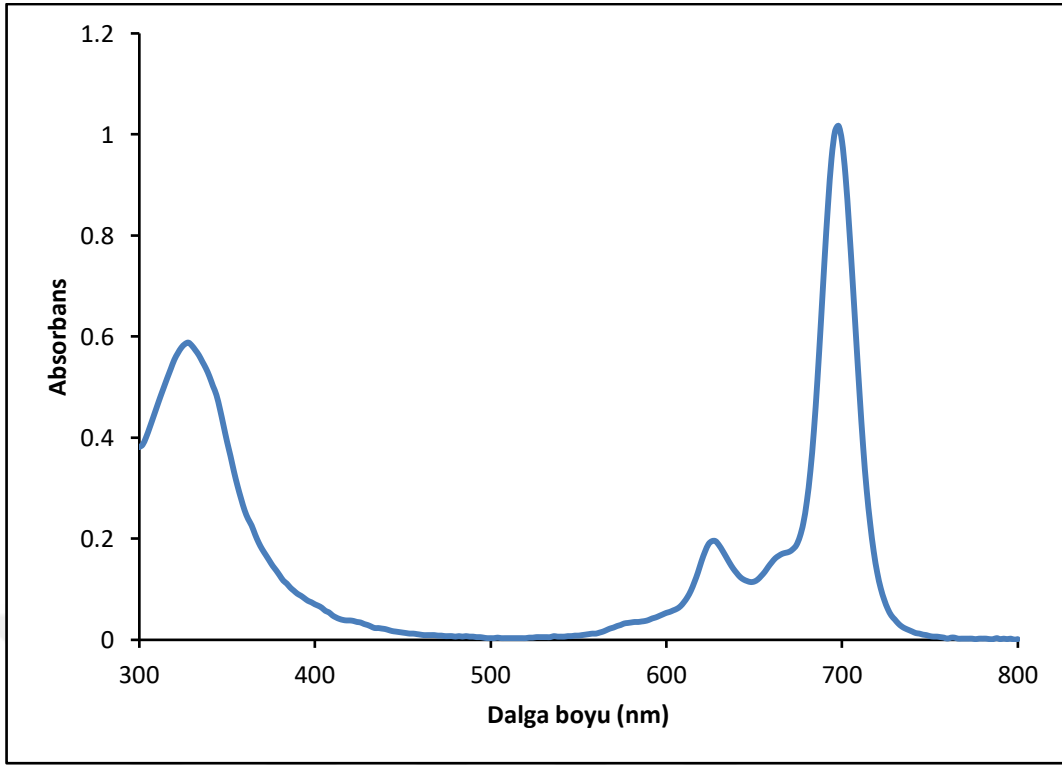
Erime noktası: >200 °C

Çözünürlük: CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, sıcak DMF ve DMSO

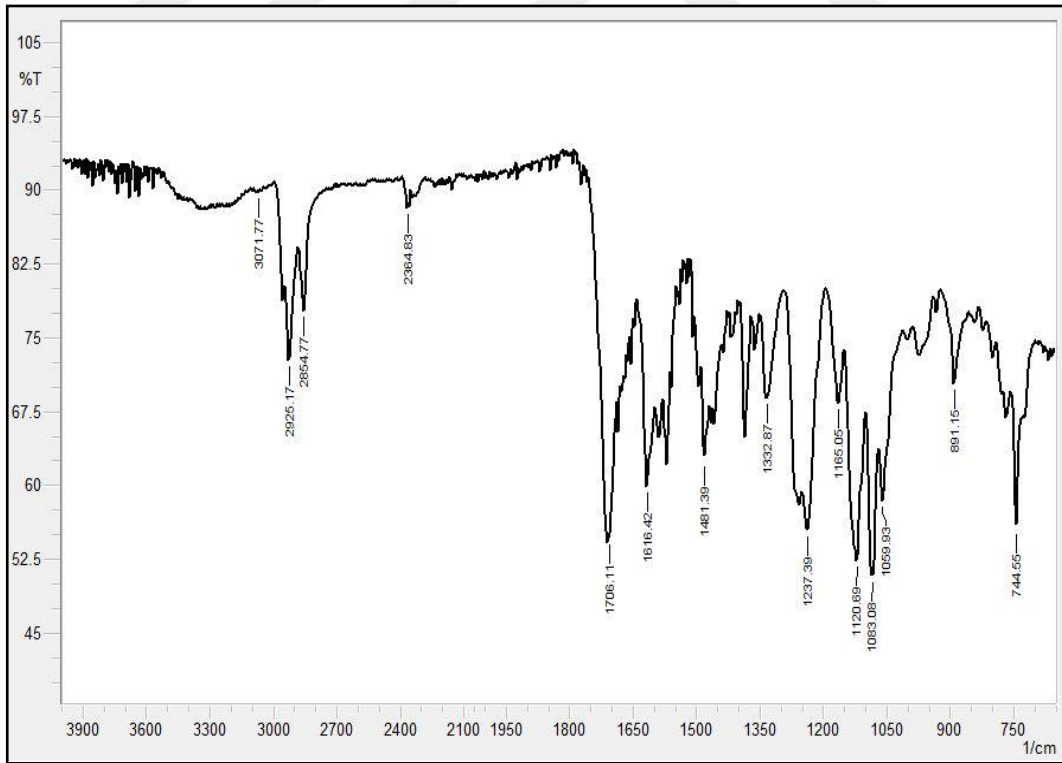
UV-Vis (CHCl₃, 1x10⁻⁵M) λ (nm),(log ε): 328 (4.77), 626 (4.29), 698 (5.01)

FT-IR ν (cm⁻¹): 3071 (Aromatik-CH), 2925-2854 (Alifatik-CH), 1706 (lakton C=O), 1616 (O-C=O), 1554-1481 (C=C), 1237 (Ar-O-Ar).

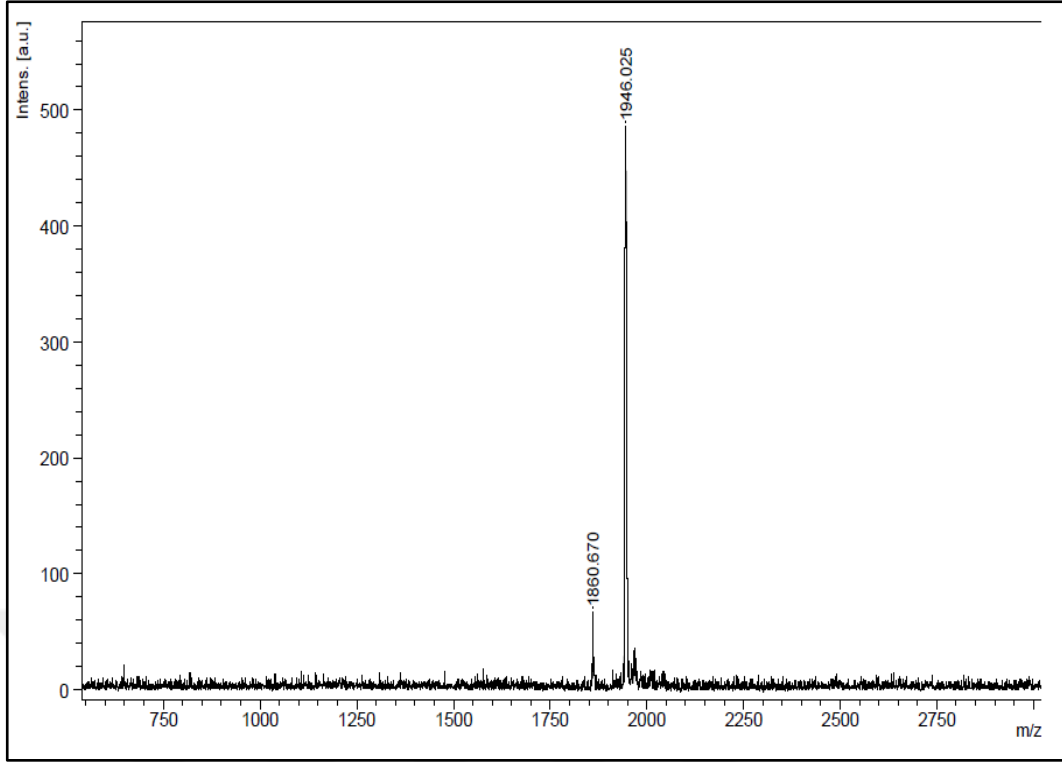
Maldi-Tof MS (m/z): 1946.025 [M]⁺



Şekil 5. 79 Bileşik **27**'nin CHCl₃ içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumu



Şekil 5. 80 Bileşik **27**'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5. 81 Bileşik **27**'nin kütle spektrumu

5.2 Fotovoltaik Çalışmalar

Tez kapsamında sentezlenen piperazin içeren ftalosiyanın bileşiklerinin fotovoltaik aygıtlardaki donör performanslarının belirlenmesi amacıyla, ITO/PEDOT:PSS/Pc:PC₆₁BM karışımı/LiF/Ag tabakalarından oluşan bulk hetero eklem (BHJ) güneş hücreleri üretilmiştir. Söz konusu güneş hücrelerinin üretiminde taşıyıcı olarak öz direnci 20 Ω cm⁻² olan indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam taşıyıcılar kullanılmıştır. ITO kaplı cam taşıyıcılar poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(sitirensülfonat) (PEDOT:PSS) kaplamadan önce ITO substratlar temizlenmiş ve daha sonra 30 dakika boyunca ozon ile muamele edilmiştir. Işığa duyarlı tabakalar (Pc: PC₆₁BM blend) PEDOT:PSS tabakaları üzerine spin kaplama ile elde edilmiştir. Karışım oranının BHJ güneş pili verimliliğine etkisini inceleyebilmek amacıyla 0:1 ve 3:1 arasında değişen oranlarda ftalosiyanın ve PC₆₁BM karışımları hazırlanmıştır. Aktif katmanlar, içerisinde bulunan çözücünün uzaklaştırılması amacıyla vakum altında 75 °C'de 1 saat boyunca ısıtılma tabi tutulmuştur. Daha sonra, ışığa duyarlı tabaka üzerine termal buharlaştırma ile ince bir LiF (~10 nm) tabakası kaplanmıştır. Katot malzemesi olarak % 99 saflıkta alüminyum tel

kullanılmış ve katot tabakasının oluşturulması 10^{-5} mbar basınçta ısı buharlaştırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen BHJ güneş pili hücrelerinin performansları AM 1.5 G aydınlatma koşullarında akım-gerilim (I-V) karakteristikleri ölçülmek suretiyle belirlenmiştir. Tez kapsamında üretilen BHJ güneş hücrelerinin performanslarının karşılaştırılması amacıyla verici olarak farklı oranlarda poli(3-hekziltiyofen-2,5-diil) (P3HT)'in kullanıldığı ve karışım oranının 0.3 ile 3 arasında değiştiği kontrol hücreleri üretilmiştir.

5.3 Etanol Sensör Çalışmaları

Etanol sensör deneyleri sırasında cam taşıyıcılar üzerine fotolitografi tekniği ile oluşturulmuş Au interdiijital elektrotlar kullanılmıştır. Etanol algılama çalışmalarında kullanılan interdiijital eletrotlar 100 μm genişliğe ve elektrotlar arasında 100 μm boşluk içeren, parmaklı yapıya sahip 10 çift elektrottan oluşmaktadır. Bileşiklerin ince filmleri, söz konusu bileşiklerin THF'deki çözeltilerinin döndürerek kaplama yöntemiyle transduserler yüzeyine kaplanması suretiyle oluşturulmuştur. Bileşiklerin etanol buharı algılama özelliklerinin belirlenmesinde hacmi 5×10^{-4} litre olan paslanmaz çelikten yapılmış bir test odacığı kullanılmıştır. Algılama çalışmaları esnasında taşıyıcı gaz olarak kuru azot kullanılmış ve istenen etanol buharı konsantrasyonu ultra saf sıvı etanol üzerinden kuru azot gazı akışıyla elde edilmiştir. Analitin test edilmek istenen konsantrasyonu bilgisayar destekli kütle akış kontrolörleri (Alicat Scientific, Inc.) kullanılarak ayarlanmış ve test odacığına girmeden önce etanol buharı ve taşıyıcı gaz karışımı elde edilmiştir. Bileşiklerin etanol buharını algılama özelliklerinin belirlenmesi esnasında sensörlere sabit 1 V gerilim uygulanmış ve sensör akımındaki değişimler ölçülerek kaydedilmiştir. Sensör deneylerinde, sensör yüzeyi 10 dakika boyunca konsantrasyonu bilinen etanol buharına maruz bırakılmış ve daha sonra 10 dakika boyunca azot gazı ile temizlenmiştir. Akış ve basınç etkisini ortadan kaldırabilmek için toplam akış hızı maruz bırakma ve temizlenme işlemleri sırasında 100 standard cubic centimeter (sccm) olarak ayarlanmıştır.

BÖLÜM 6

TARTIŞMA

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Bu tez çalışması iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada, piperazin birimi içeren ftalonitril ve ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. İkinci aşamada ise kumarin birimi içeren bileşikler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

Tez çalışmasında, ilk olarak başlangıç maddesi olarak kullanılacak 4-nitroftalonitril (**3**) ve 3-nitroftalonitril (**7**) bileşikler sentezlenmiştir.

Tez çalışmasının ilk bölümünde 4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenol (**8**) bileşiği, bir sekonder amin ve alkil halojenür arasında gerçekleşen yer değiştirme reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir [143]. 4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenol (**8**) bileşiğinin 4-nitroftalonitril (**3**) ve 3-nitroftalonitril (**7**) bileşikler ile nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonundan 4-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (**9**) ve 3-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (**10**) bileşikler elde edilmiştir. Elde edilen ftalonitril türevleri kolon kromatografisi yöntemi ile 1:1 petrol eteri:etil asetat çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Ftalonitril türevlerinin uygun metal tuzları $[Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O]$, $[Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O]$, $[Cu(OAc)_2]$, $[In(OAc)_3]$ ile siklotetramerizasyonu sonucu 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (**11**), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyeninato kobalt(II) (**12**), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyeninato bakır(II) (**13**), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyeninato indiyum(III)asetat (**14**),

1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (15), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) (16), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato bakır(II) (17) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)asetat (18) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırılmıştır.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde ise 4-hekzilrezorsinol ve etil 2-asetiloktanoat başlangıç maddelerinden Pechmann yöntemi ile 3,6-dihekzil-7-hidroksi-4-metilkumarin (19) bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen kumarin bileşiği etil asetat çözücüsünde kristallendirme yöntemi ile saflaştırılmıştır. 3,6-Dihekzil-7-hidroksi-4-metilkumarin (19) bileşiğinin 4-nitroftalonitril (3) ve 3-nitroftalonitril (7) bileşikleriyle nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonundan 4-(3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (20) ve 3-(3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (21) bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen ftalonitril türevleri kolon kromatografisi yöntemi ile 1:2 petrol eteri:etil asetat çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Ftalonitril türevlerinin uygun metal tuzları [$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(OAc)_2$] ile siklotetramerizasyonu sonucu 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato çinko(II) (22), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato kobalt(II) (23), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato bakır(II) (24), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato çinko(II) (25), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato kobalt(II) (26) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanimato bakır(II) (27) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırılmıştır. Çözücülerle yıkama sonrası 70:30 kloroform:hekzan çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırma gerçekleştirilmiştir.

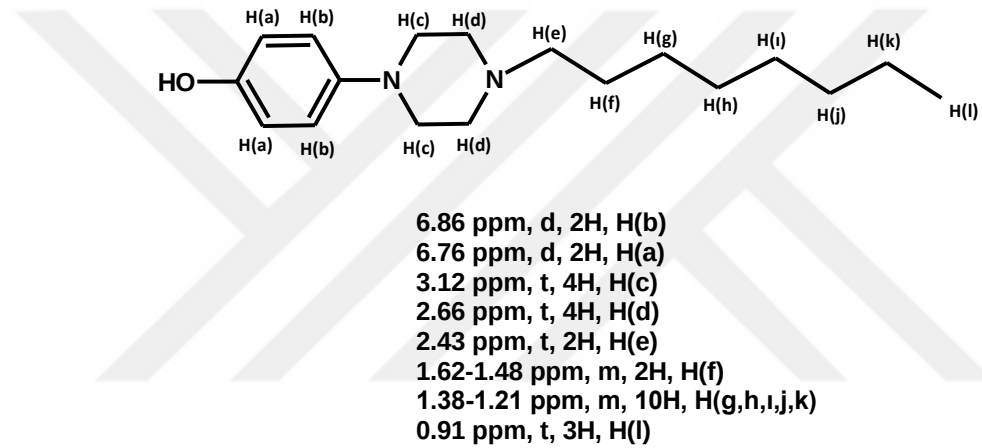
Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (UV-Vis, infrared spektroskopisi, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, MALDI-TOF MS) aydınlatılmıştır.

6.1.1 4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenol (8)

4-(piperazin-1-il)fenol ve bromooktan bileşiklerinin kuru DMF içerisinde oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu % 82 verimle sentezlenmiştir (Şekil 5. 9). Bileşik 2:1 petrol eteri:etil asetat çözücü sisteminde kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Elde edilen bileşik CH_2Cl_2 , CHCl_3 ve THF çözücülerinde çözünmektedir.

8 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 10) 3211 cm^{-1} 'de fenol grubuna ait $-\text{OH}$ piki, 3071 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ piki, $2913\text{--}2849\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}$ pikleri, $1571\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ pikleri ve 1254 cm^{-1} 'de $=\text{C}-\text{O}-$ piki gözlenmiştir.

Bileşik 8'e ait ^1H -NMR verileri Şekil 6. 1'de verilmiştir.



Şekil 6. 1 Bileşik 8'e ait ^1H -NMR verileri

Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5. 11) aromatik protonlar 6.90-6.75 ppm aralığında, alifatik protonlar ise 3.15-0.90 ppm aralığında gözlenmiştir. H(a) protonları H(b) protonları ile orto eşleşme sonucu $\delta=6.86$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 8.7$ Hz'lik eşleşme sabiti ile dublet olarak gözlenmiştir. Aynı şekilde H(b) protonları H(a) protonları ile orto eşleşme sonucu $\delta=6.76$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 8.7$ Hz'lik eşleşme sabiti ile dublet olarak gözlenmiştir. Aromatik halkayı aktive eden $-\text{OH}$ grubunun H(a) protonları çevresindeki elektron yoğunluğunu arttırması sonucu, bu protonların H(b) protonlarına göre daha yukarı alanda rezonans oldukları gözlenmiştir. Heterosiklik piperazin halkasına ait dört adet H(c) protonu $\delta=3.12$ ppm ve yine dört adet H(d) protonu $\delta=2.66$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 4.5$ Hz eşleşme sabiti ile triplet pikler şeklinde gözlenmişlerdir. Sekiz karbonlu alkil

zincirine ait 2 adet H(e) protonu $\delta=2.43$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 7.8$ Hz triplet, 2 adet H(f) protonu $\delta=1.62-1.48$ ppm aralığında multiplet, 10 adet H(g,h,i,j,k) protonları $\delta=1.38-1.21$ ppm aralığında multiplet ve 3 adet H(l) protonu $\delta=0.91$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 6.8$ Hz triplet olarak gözlenmiştir. Bileşik **8** için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri (δ), eşleşme sabitleri (J) ve integrasyon değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.

Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5. 12) aromatik halkaya ait karbon pikleri 150.04-115.99 ppm aralığında gözlenmiştir. Alifatik karbon atomlarına ait pikler ise 58.86-14.10 ppm aralığında gözlenmiştir. Bileşik **8** için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.

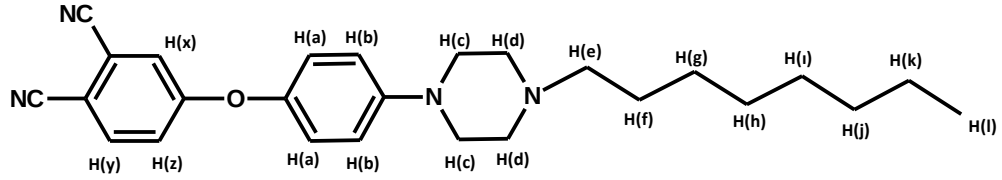
6.1.2 Piperazin Birimi İçeren Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi

4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenol (**8**) bileşiği ile 4-nitroftalonitril (**3**) ve 3-nitroftalonitril (**7**) bileşiklerinin K_2CO_3 varlığında kuru DMF içerisinde 50°C 'de gerçekleştirilen reaksiyonu ile %78 ve %75 verimle sırasıyla 4-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (**9**) ve 3-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (**10**) bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 5. 13). Bileşikler kolon kromatografisi ile 1:1 petrol eteri:etil asetat çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen bileşikler CH_2Cl_2 , CHCl_3 ve THF çözücülerinde çözünmektedir.

6.1.2.1 4-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (**9**)

9 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 15) 3041 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ piki, $2923-2853\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}$ pikleri, 2227 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{N}$ piki, $1593-1497\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ pikleri, 1236 cm^{-1} 'de eter ($\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$) piki gözlenmiştir. 2227 cm^{-1} 'de görülen keskin nitril piki bileşiğin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca başlangıç maddesi olarak kullanılan **8** bileşiğinin FT-IR spektrumu ile **9** bileşiğine ait FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında, **8** bileşiğine ait spektrumda görülen fenolik $-\text{OH}$ pikin **9** bileşiğinin spektrumunda yer almadığı gözlenmiştir. Bu pikin görülmemesi de bileşiğin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Bileşik **9**'a ait ^1H -NMR verileri Şekil 6.2'de verilmiştir.



7.71 ppm, d, 1H, H(y)
 7.25 ppm, d, 1H, H(x)
 7.22 ppm, dd, 1H, H(z)
 6.99 ppm, brd s, 4H, H(a,b)
 3.26 ppm, t, 4H, H(c)
 2.66 ppm, brd s, 4H, H(d)
 2.43 ppm, t, 2H, H(e)
 1.60-1.52 ppm, m, 2H, H(f)
 1.35-1.28 ppm, m, 10H, H(g,h,i,j,k)
 0.91 ppm, t, 3H, H(l)

Şekil 6. 2 Bileşik 9'a ait ^1H -NMR verileri

Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5. 16) aromatik protonlar 7.75-6.95 ppm aralığında, alifatik protonlar ise 3.30-0.90 ppm aralığında gözlenmiştir. Elektron çekici nitril gruplarının bulunduğu aromatik halkada yer alan protonların diğer aromatik protonlara göre daha aşağı alanda rezonans oldukları gözlenmiştir. H(y) protonu, H(z) protonu ile orto eşleşme sonucu $\delta=7.71$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 8.6$ Hz'lik eşleşme sabiti ile dublet olarak gözlenmiştir. H(x) protonu, H(z) protonu ile meta eşleşme sonucu $\delta=7.25$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 2.5$ Hz'lik eşleşme sabiti ile dublet olarak gözlenmiştir. H(z) protonu, H(y) ile orto ve H(x) ile meta eşleşme sonucu $\delta=7.22$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 8.6$ ve 2.5 Hz'lik eşleşme sabiti ile dubletin dubleti olarak gözlenmiştir. H(a) ve H(b) protonları ise $\delta=6.99$ ppm kimyasal kayma değerinde yayvan bir singlet şeklinde gözlenmiştir. Heterosiklik piperazin halkasına ait dört adet H(c) protonu $\delta=3.26$ ppm ve yine dört adet H(d) protonu $\delta=2.66$ ppm kimyasal kayma değerinde sırasıyla $J\approx 4.7$ Hz triplet ve yayvan singlet pikler şeklinde gözlenmişlerdir. Sekiz karbonlu alkil zincirine ait 2 adet H(e) protonu $\delta=2.43$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 7.7$ Hz triplet, 2 adet H(f) protonu $\delta=1.60$ -1.52 ppm aralığında multipler, 10 adet H(g,h,i,j,k) protonları $\delta=1.35$ -1.28 ppm aralığında multipler ve 3 adet H(l) protonu $\delta=0.91$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 6.9$ Hz triplet olarak gözlenmiştir. Bileşik 9 için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri (δ), eşleşme sabitleri (J) ve integrasyon değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.

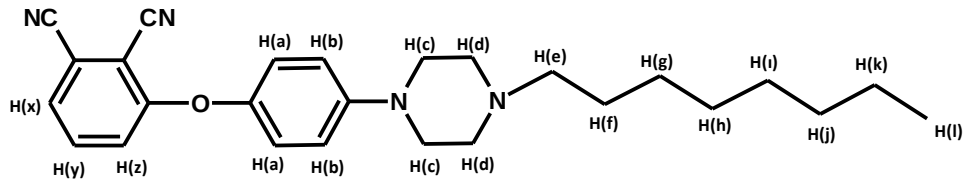
Bileşiğin CDCl₃ içerisinde alınan ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 5. 17) aromatik karbon pikleri 162.68-108.20 ppm aralığında gözlenmiştir. Bu bölgede ayrıca iki adet nitril karbonuna ait pikler 115.51 ve 115.04 ppm'de gözlenmiştir. Alifatik karbon atomlarına ait pikler ise 58.80-14.10 ppm aralığında gözlenmiştir. Bileşik **9** için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.

Bileşik **9**'un CHCl₃ çözücüsü kullanılarak 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 14) B bandı bölgesinde 298 nm'de (log ε=5.00) maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

6.1.2.2 3-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (**10**)

10 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 19) 3080 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 2922-2850 cm⁻¹'de alifatik –CH pikleri, 2230 cm⁻¹'de –C≡N piki, 1509-1477 cm⁻¹'de aromatik C=C pikleri, 1274 cm⁻¹'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlenmiştir. 2274 cm⁻¹'de görülen keskin nitril piki bileşiğin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca başlangıç maddesi olarak kullanılan **8** bileşiğinin FT-IR spektrumu ile **10** bileşiğine ait FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında, **8** bileşiğine ait spektrumda görülen fenolik –OH pikin **10** bileşiğinin spektrumunda yer almadığı gözlenmiştir. Bu pikin görülmemesi de bileşiğin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Bileşik **10**'a ait ¹H-NMR verileri Şekil 6. 3'de verilmiştir.



7.54 ppm, dd, 1H, H(y)
 7.43 ppm, brd d, 1H, H(x)
 7.07 ppm, brd d, 1H, H(z)
 7.01 ppm, d, 2H, H(b)
 6.98 ppm, d, 2H, H(a)
 3.24 ppm, t, 4H, H(c)
 2.64 ppm, t, 4H, H(d)
 2.42 ppm, t, 2H, H(e)
 1.57-1.54 ppm, m, 2H, H(f)
 1.34-1.31 ppm, m, 10H, H(g,h,i,j,k)
 0.91 ppm, t, 3H, H(l)

Şekil 6. 3 Bileşik **10**'a ait ¹H-NMR verileri

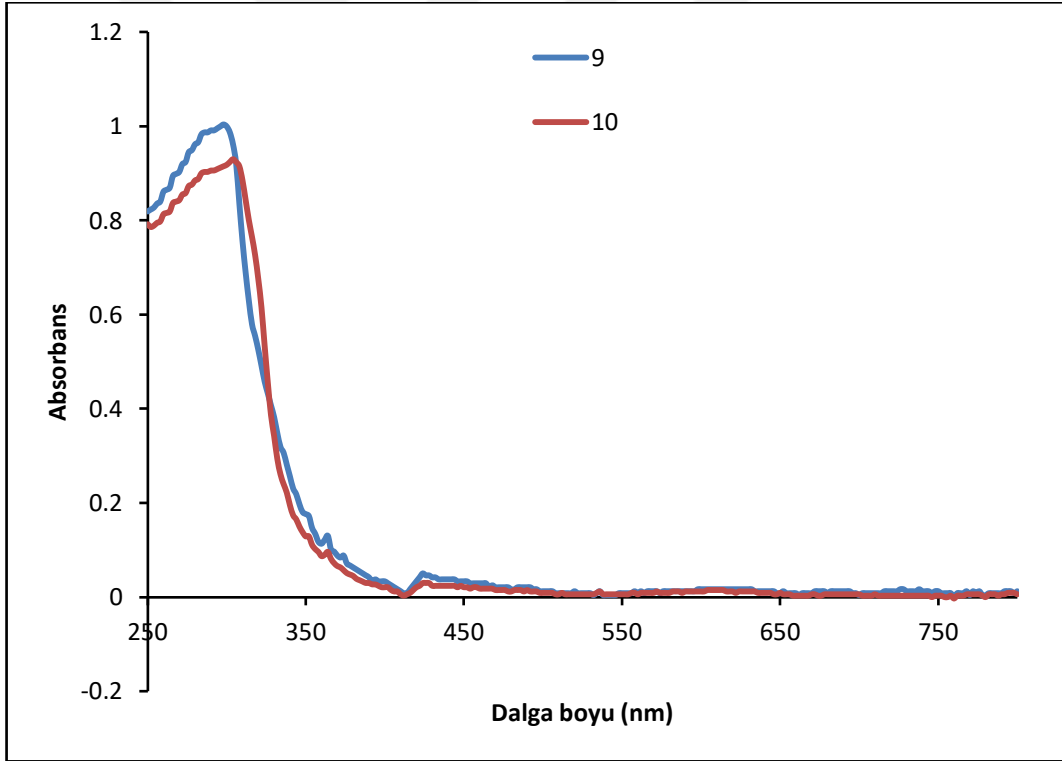
Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5. 20) aromatik protonlar 7.55-6.95 ppm aralığında, alifatik protonlar ise 3.25-0.90 ppm aralığında gözlenmiştir. Elektron çekici nitril gruplarının bulunduğu aromatik halkada yer alan protonların diğer aromatik protonlara göre daha aşağı alanda rezonans oldukları gözlenmiştir. H(y) protonu, H(z) ve H(x) protonları ile orto eşleşme sonucu $\delta=7.54$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 7.6$ ve 8.5 Hz'lik eşleşme sabiti ile dubletin dubleti olarak gözlenmiştir. H(x) protonu, H(y) protonu ile orto eşleşme sonucu $\delta=7.43$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 7.6$ Hz'lik eşleşme sabiti ile ve ayrıca H(z) protonu ile meta eşleşme sonucu yayvan dublet olarak gözlenmiştir. Aynı şekilde H(z) protonu, H(y) protonu ile orto eşleşme sonucu $\delta=7.07$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 8.5$ Hz'lik eşleşme sabiti ile ve ayrıca H(x) protonu ile meta eşleşme sonucu yayvan bir dublet olarak gözlenmiştir. H(b) protonları H(a) ile orto eşleşme sonucu $\delta= 7.01$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 9.2$ Hz'lik eşleşme sabiti değeri ile dublet olarak gözlenmiştir. Aynı şekilde H(a) protonları, H(b) ile orto eşleşme sonucu $\delta= 6.98$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 9.2$ Hz'lik eşleşme sabiti değeri ile dublet olarak gözlenmiştir. Heterosiklik piperazin halkasına ait dört adet H(c) protonu $\delta=3.24$ ppm ve yine dört adet H(d) protonu $\delta=2.64$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 5.1$ Hz eşleşme sabiti ile triplet pikler şeklinde gözlenmişlerdir. Sekiz karbonlu alkil zincirine ait 2 adet H(e) protonu $\delta=2.42$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 7.7$ Hz triplet, 2 adet H(f) protonu $\delta=1.57$ - 1.54 ppm aralığında multipler, 10 adet H(g,h,i,j,k) protonları $\delta=1.34$ - 1.31 ppm aralığında multipler ve 3 adet H(l) protonu $\delta=0.91$ ppm kimyasal kayma değerinde $J\approx 6.9$ Hz triplet olarak gözlenmiştir. Bileşik **10** için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri (δ), eşleşme sabitleri (J) ve integrasyon değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.

Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5. 21) aromatik C atomlarına ait pikler 161.92-105.37 ppm aralığında gözlenmiştir. Bu bölgede ayrıca iki adet nitril karbonuna ait pikler 115.25 ve 112.86 ppm'de gözlenmiştir. Alifatik karbon atomlarına ait pikler ise 58.81-14.11 ppm aralığında gözlenmiştir. Bileşik **10** için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.

Bileşik **10**'un CHCl_3 çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 18) B bandı bölgesinde 304 nm'de ($\log \epsilon=4.97$) maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

6.1.3 Piperazin Birimi İçeren Ftalonitril Bileşiklerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması

Bileşik **9** ve **10**'un CHCl_3 çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnekleri üzerinden alınan UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında, **10** bileşiğinde sübstitüentin elektron çekici nitril grubu ile orto konumda yer alması sonucu konjugasyonun artması sebebi ile 6 nm'lik batokromik kayma gözlenmiştir. UV-Vis spektrumunda gözlemlenen bu değişimin molekül yapıları ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. **9** ve **10** bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 6. 4'de verilmiştir.



Şekil 6. 4 **9** ve **10** bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

6.1.4 Piperazin Birimi İçeren Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi

4-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (**9**) ve 3-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalonitril (**10**) bileşiklerinin uygun metal tuzları varlığında kuru DMAE

varlığında 160 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir. Bileşikler çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırılmıştır. Elde edilen mavi-yeşil renkli ftalosiyanin bileşikleri CH₂Cl₂, CHCl₃, THF ve sıcak DMF, DMSO çözücülerinde çözünmektedir.

Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle doğrulanmıştır. Ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi için başlangıç maddesi olan ftalonitril bileşiklerinin FT-IR spektrumunda yer alan keskin nitril pikinin kaybolması ftalosiyanin bileşiklerinin yapı tayininde oldukça önemli bilgiler verir. Ayrıca ftalosiyaninlerde, makrosiklik halkadaki 18- π elektronundan dolayı oluşan π sistemi UV-Vis spektrumunda 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara neden olur; özellikle metalli ftalosiyaninlerde gözlenen karakteristik Q bandı çözelti içinde ftalosiyaninlerin özelliklerinin tartışılmasında tanımlayıcı bir rol üstlenmektedir. Bu D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyaninler 660–700 nm civarında tek bir absorpsiyon piki göstermektedirler. NMR spektroskopisi ftalosiyanin bileşiklerinin karakterizasyonunda önemli bilgiler sağlar. Metalli ftalosiyanin bileşiklerinin NMR spektrumları merkez metal atomunun türünden önemli derecede etkilenmektedir. Kimyasal kayma değerlerini etkilemeleri ve piklerde yayvanlaşma gibi sorunlara neden olduklarından dolayı paramanyetik özellikte merkez metal atomu içeren ftalosiyanin bileşiklerinin NMR spektrumları genellikle alınmamaktadır. Diamanyetik özellikte merkez metal atomu içeren ftalosiyanin bileşiklerinin NMR spektrumları başlangıç bileşiği olan ftalonitril bileşiğinin NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında, ftalosiyanin moleküllerinin izomer karışımı halinde bulunmaları ve agregasyon eğilimlerinden dolayı piklerde yayvanlaşmalar ve kimyasal kayma değerlerinde değişimler görülmektedir.

6.1.4.1 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyaninato çinko(II) (11)

Bileşik **11**'in CHCl₃ çözücüsü kullanılarak 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 23) B bandı bölgesinde 348 nm'de (log ϵ =4.99) ve Q bandı bölgesinde 686 nm'de (log ϵ =5.06) maksimum absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 618 nm'de (log ϵ =4.48) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler

sonucu **11** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyeninlerin karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

11 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 24) 3050 cm^{-1} 'de aromatik-CH piki, 2924-2852 cm^{-1} 'de alifatik-CH pikleri, 1506-1475 cm^{-1} 'de aromatik C=C pikleri, 1224 cm^{-1} 'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **9** numaralı bileşik ile Bileşik **11**'e ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **9** bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen keskin nitril pikinin **11** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik **11**'in DHB matrisi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spekturumunda (Şekil 5. 25) $m/z=1733.903$ değerinde görülen $[M+2H]^+$ piki ürünün yapısı ile uyum içerisinde dir.

6.1.4.2 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyaninato kobalt(II) (12)

Bileşik **12**'nin CHCl_3 çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 26) B bandı bölgesinde 320 nm'de ($\log \epsilon=4.92$) ve Q bandı bölgesinde 676 nm'de ($\log \epsilon=5.04$) maksimum absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 612 nm'de ($\log \epsilon=4.54$) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler sonucu **12** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyeninlerin karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

12 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 27) 3041 cm^{-1} 'de aromatik-CH piki, 2925-2851 cm^{-1} 'de alifatik-CH pikleri, 1506-1467 cm^{-1} 'de aromatik C=C pikleri, 1226 cm^{-1} 'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **9** numaralı bileşik ile Bileşik **12**'ye ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **9** bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen keskin nitril pikinin **12** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik **12**'nin DHB matrisi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spekturumunda (Şekil 5. 28) $m/z=1727.709$ değerinde görülen $[M+2H]^{2+}$ piki ürünün yapısı ile uyum içerisinde dir.

6.1.4.3 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato bakır(II) (13)

Bileşik **13**'ün CHCl₃ çözücüsü kullanılarak 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 29) B bandı bölgesinde 320 nm'de (log ε=4.77) ve Q bandı bölgesinde 684 nm'de (log ε=5.04) maksimum absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 618 nm'de (log ε=4.56) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler sonucu **13** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyaniminlerin karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

13 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 30) 3051 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 2924-2852 cm⁻¹'de alifatik–CH pikleri, 1506-1475 cm⁻¹'de aromatik C=C pikleri, 1225 cm⁻¹'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **9** numaralı bileşik ile Bileşik **13**'e ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **9** bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen keskin nitril pikinin **13** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik **13**'ün DHB matrisi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spektrumunda (Şekil 5. 31) *m/z*=1733.477 değerinde görülen [M+4H]⁴⁺ piki ürünün yapısı ile uyum içerisinde dir.

6.1.4.4 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)asetat (14)

Bileşik **14**'ün CHCl₃ çözücüsü kullanılarak 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 32) B bandı bölgesinde 352 nm'de (log ε=4.80) ve Q bandı bölgesinde 700 nm'de (log ε=5.02) maksimum absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 630 nm'de (log ε=4.38) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler sonucu **14** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyaniminlerin karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

14 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 33) 3052 cm⁻¹'de aromatik–CH piki, 2923-2852 cm⁻¹'de alifatik–CH pikleri, 1506-1487 cm⁻¹'de aromatik C=C pikleri, 1229 cm⁻¹'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **9** numaralı bileşik ile Bileşik **14**'e ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **9** bileşiğinin FT-IR spektrumunda

görülen keskin nitril pikinin **14** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik **14**'ün DHB matrisi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spekturumunda (Şekil 5. 34) $m/z=1936.144$ değerinde görülen $[M-OAc+DHB+H]^+$ piki ürünün yapısı ile uyum içerisindedir.

6.1.4.5 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyaninato çinko(II) (15)

Bileşik **15**'in $CHCl_3$ çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 35) B bandı bölgesinde 320 nm'de ($\log \epsilon=4.86$) ve Q bandı bölgesinde 700 nm'de ($\log \epsilon=5.02$) maksimum absorbsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 632 nm'de ($\log \epsilon=4.38$) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler sonucu **15** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyaninlerin karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

15 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 36) 3051 cm^{-1} 'de aromatik $-CH$ piki, $2924-2851 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-CH$ pikleri, $1505-1472 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik $C=C$ pikleri, 1228 cm^{-1} 'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **10** numaralı bileşik ile Bileşik **15**'e ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **10** bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen keskin nitril pikinin **15** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik **15**'in DHB matrisi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spekturumunda (Şekil 5. 37) $m/z=1735.597$ değerinde görülen $[M+4H]^+$ piki ürünün yapısı ile uyum içerisindedir.

6.1.4.6 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyaninato kobalt(II) (16)

Bileşik **16**'nın $CHCl_3$ çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 38) B bandı bölgesinde 330 nm'de ($\log \epsilon=4.80$) ve Q bandı bölgesinde 690 nm'de ($\log \epsilon=5.05$) maksimum absorbsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 622 nm'de ($\log \epsilon=4.46$) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler

sonucu **16** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyeninlerin karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

16 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 39) 3078 cm^{-1} 'de aromatik-CH piki, 2924-2851 cm^{-1} 'de alifatik-CH pikleri, 1505-1454 cm^{-1} 'de aromatik C=C pikleri, 1229 cm^{-1} 'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **10** numaralı bileşik ile Bileşik **16**'ya ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **10** bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen keskin nitril pikinin **16** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik **16**'nın DHB matriksi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spekturumunda (Şekil 5. 40) $m/z=1732.807$ değerinde görülen $[M+7H]^+$ piki ürünün yapısı ile uyum içerisinde dir.

6.1.4.7 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyaninato bakır(II) (17)

Bileşik **17**'nin CHCl_3 çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 41) B bandı bölgesinde 342 nm'de ($\log \epsilon=4.86$) ve Q bandı bölgesinde 706 nm'de ($\log \epsilon=5.07$) maksimum absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 634 nm'de ($\log \epsilon=4.50$) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler sonucu **17** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyeninlerin karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

17 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 42) 3080 cm^{-1} 'de aromatik-CH piki, 2926-2852 cm^{-1} 'de alifatik-CH pikleri, 1506-1476 cm^{-1} 'de aromatik C=C pikleri, 1230 cm^{-1} 'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **10** numaralı bileşik ile Bileşik **17**'ye ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **10** bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen keskin nitril pikinin **17** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik **17**'nin DHB matriksi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spekturumunda (Şekil 5. 43) $m/z=1734.794$ değerinde görülen $[M+5H]^+$ piki ürünün yapısı ile uyum içerisinde dir.

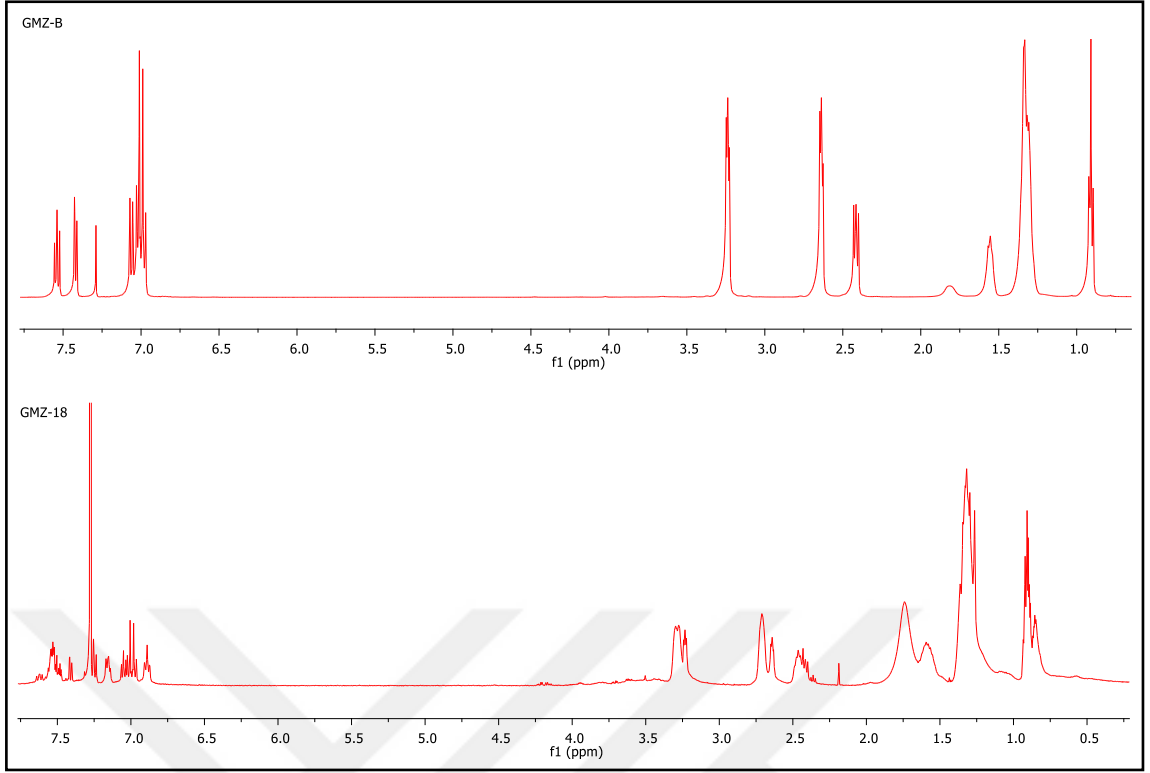
6.1.4.8 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi]ftalosiyeninato indiyum(III)asetat (18)

Bileşik **18**'in CHCl_3 çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 44) B bandı bölgesinde 304 nm'de ($\log \epsilon=4.73$) ve Q bandı bölgesinde 726 nm'de ($\log \epsilon=5.02$) maksimum absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 650 nm'de ($\log \epsilon=4.40$) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler sonucu **18** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyaninlerin karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

18 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 45) 3079 cm^{-1} 'de aromatik-CH piki, $2924-2851 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik-CH pikleri, $1505-1480 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C pikleri, 1228 cm^{-1} 'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **10** numaralı bileşik ile Bileşik **18**'e ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **10** bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen keskin nitril pikinin **18** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik **18**'in DHB matriksi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spekturumunda (Şekil 5. 46) $m/z=1937.427$ değerinde görülen $[\text{M-OAc}+\text{DHB}+2\text{H}]^+$ piki ürünün yapısı ile uyum içerisinde dir.

Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5. 47) aromatik protonlar 7.64-6.87 ppm aralığında, alifatik protonlar ise 3.34-0.85 ppm aralığında gözlenmiştir. Piperazin halkasında bulunan protonlar 3.34-3.17 ve 2.75-2.64 ppm aralıklarında multiplet olarak gözlenmişlerdir. Piperazin halkasına süstitüe alkil zincirine ait protonlar multiplet pikler halinde gözlenirken merkez metal atomuna aksiyal olarak bağlanmış asetil grubuna ait protonlar 2.19 ppm kimyasal kayma değerinde singlet olarak gözlenmiştir. 28 adet aromatik proton ise 7.64-6.87 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmiştir. **18** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, başlangıç maddesi olan **10** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile karıştırıldığında (Şekil 6. 5) piklerin yayvanlaştığı gözlenmiştir. Bu durum ftalosiyaninlerin izomer karışımı halinde bulunmaları ve agregasyon eğiliminde olmalarından kaynaklanmaktadır. Bileşik **18** için gözlenen tüm kimyasal kayma ve integrasyon değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.



Şekil 6. 5 Bileşik **10** ve **18**'in ^1H -NMR spektrumlarının karşılaştırılması

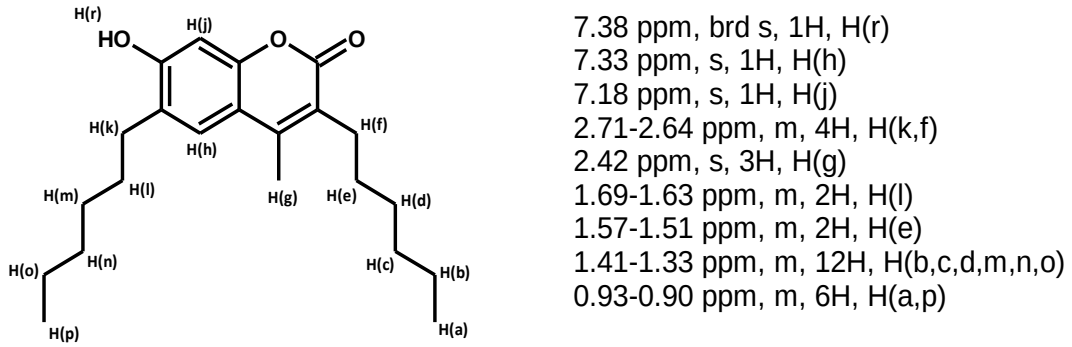
6.1.5 3,6-Dihekzil-7-hidroksi-4-metilkumarin (**19**)

3,6-Dihekzil-7-hidroksi-4-metilkumarin (**19**) bileşiği, 4-hekzilrezorsinol ve etil 2-hekzilasetoasetat bileşiklerinin derişik H_2SO_4 içerisinde 0-5 °C arasında gerçekleştirilen Pechmann kondenzasyon reaksiyonu sonucu % 86 verimle sentezlenmiştir (Şekil 5. 48). Bileşik etilasetat çözücüsünde kristallendirilerek saflaştırılmıştır. CHCl_3 ve THF çözücülerinde çözünmektedir.

Bileşik **19**'un CHCl_3 çözücüsünde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 49) B bandı bölgesinde 330 nm'de ($\log \epsilon=4.98$) maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

19 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 50) 3254 cm^{-1} 'de fenolik –OH piki, 3062 cm^{-1} 'de aromatik–CH gerilme bantları, $2915\text{-}2854 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik–CH gerilme bantları, 1667 cm^{-1} 'de lakton halkasına ait karbonil piki, 1600 cm^{-1} 'de ester grubuna ait O–C=O piki ve $1570\text{-}1429 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C pikleri gözlenmiştir.

Bileşik **19**'a ait ^1H -NMR verileri Şekil 6. 6'da verilmiştir.



Şekil 6. 6 Bileşik **19**'a ait ^1H -NMR verileri

Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5. 51) aromatik protonlar 7.38-7.18 ppm aralığında, alifatik protonlar ise 2.69-0.92 ppm aralığında gözlenmiştir. Kumarin bileşiğinin 7-pozisyonunda yer alan fenolik –OH grubuna ait pik 7.38 ppm'de yayvan singlet şeklinde gözlenmiştir. H(h) protonu ve H(j) protonu sırasıyla 7.33 ve 7.18 ppm kimyasal kayma değerlerinde singlet olarak gözlenmiştir. Alifatik zincirlerde yer alan H(k) ve H(f) protonları 2.71-2.64 ppm aralığında multipler, H(g) protonları 2.42 ppm'de singlet, H(l) protonları 1.69-1.63 ppm aralığında multipler, H(e) protonları 1.57-1.51 ppm aralığında multipler, H(b,c,d,m,n,o) protonları 1.41-1.33 ppm aralığında multipler ve H(a) ve H(p) protonları 0.93-0.90 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiştir. Bileşik **19** için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri (δ), eşleşme sabitleri (J) ve integrasyon değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.

19 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5. 52) lakton halkasında yer alan karbonil karbonuna ait pik 163.33 ppm'de gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında yer alan aromatik karbon atomlarına ait pikler 156.98-102.75 ppm aralığında, alifatik karbon atomlarına ait pikler ise 31.74-14.09 ppm aralığında gözlenmiştir. Bileşik **19** için gözlenen tüm kimyasal değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.

6.1.6 Kumarin Birimi İçeren Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi

3,6-Dihekzil-7-hidroksi-4-metilkumarin (**19**) bileşiği ile 4-nitroftalonitril (**3**) ve 3-nitroftalonitril (**7**) bileşiklerinin K_2CO_3 varlığında kuru DMF içerisinde 50 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonu ile % 72 ve % 66 verimle sırasıyla 4-(3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (**20**) ve 3-(3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (**21**) bileşikler sentezlenmiştir (Şekil 5. 53). Bileşikler kolon kromatografisi ile 1:1 petrol

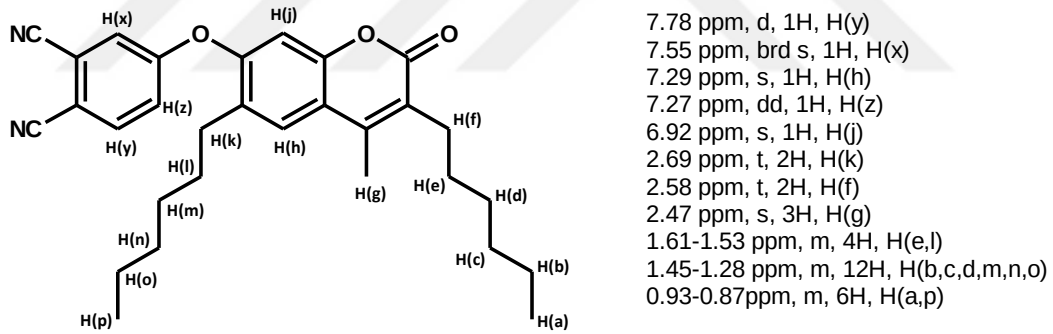
eteri:etil asetat çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen bileşikler CHCl_3 ve THF çözücülerinde çözünmektedir.

6.1.6.1 4-(3,6-Dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (20)

Bileşik **20**'nin CHCl_3 çözücüsünde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 54) B bandı bölgesinde 320 nm'de ($\log \epsilon=4.94$) maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

Bileşik **20**'nin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 55) 3068 cm^{-1} 'de aromatik-CH piki, $2927-2854 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik-CH pikleri, 2233 cm^{-1} 'de keskin $-\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1708 cm^{-1} 'de lakton halkasına ait $\text{C}=\text{O}$ piki, 1599 cm^{-1} 'de ester $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ piki, $1564-1487 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ pikleri ve 1277 cm^{-1} 'de Ar-O-Ar piki görülmüştür. 2233 cm^{-1} 'de görülen keskin, karakteristik nitril piki **20** bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca başlangıç bileşiği olan **19** numaralı bileşiğe ait fenolik -OH bandının spektrumda görülmemesi de bileşiğin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Bileşik **20**'ye ait ^1H -NMR spektrumu verileri şekilde verilmiştir (Şekil 6. 7).



Şekil 6. 7 Bileşik **20**'ye ait ^1H -NMR verileri

Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5. 56) aromatik protonlar 7.78-6.92 ppm aralığında, alifatik protonlar ise 2.69-0.90 ppm aralığında gözlenmiştir. H(y) protonu, H(z) protonu ile orto eşleşme sonucu 7.78 ppm kimyasal kayma değerinde $J \approx 8.7$ Hz'lik eşleşme sabiti ile dublet olarak gözlenmiştir. H(x) ve H(h) protonları sırasıyla 7.55 ve 7.29 ppm kimyasal kayma değerlerinde yayvan singlet ve singlet olarak gözlenmişlerdir. H(z) protonu, H(y) protonu ile orto ve H(x) protonu ile meta eşleşme sonucu $J \approx 8.7$ ve 2.5 Hz eşleşme sabiti ile dubletin dubleti olarak gözlenmiştir. H(j) protonu ise 6.92 ppm kimyasal kayma değerinde singlet olarak

gözlenmiştir. H(k), H(f) ve H(g) protonları sırasıyla 2.69, 2.58 ve 2.47 ppm kimyasal kayma değerlerinde $J \approx 7.8$ Hz triplet, $J \approx 7.7$ Hz triplet ve singlet pikler olarak gözlenmişlerdir. H(e) ve H(l) protonları yakın kimyasal kayma değerlerinden dolayı 1.61-1.53 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiştir. Aynı şekilde 12 adet H(c,b,d,m,n,o) protonları 1.45-1.28 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiştir. Alkil zincirlerinin ucunda yer alan metil gruplarına ait protonlar ise [H(a) ve H(p)] 0.93-0.87 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiştir. Bileşik **20** için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri (δ), eşleşme sabitleri (J) ve integrasyon değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.

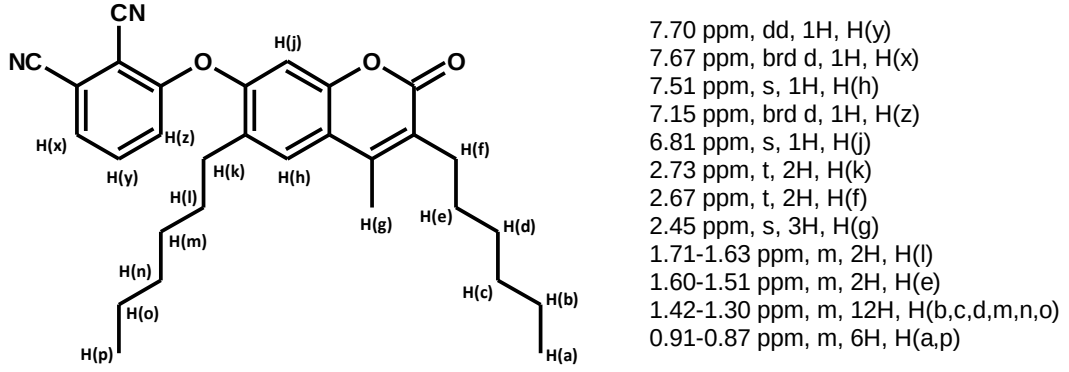
Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5. 57) lakton halkasında yer alan karbonil karbonuna ait pik 161.14 ppm'de gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan aromatik karbon atomlarına ait pikler 160.97-108.60 ppm aralığında gözlenmiştir. Bu bölgede ayrıca iki adet nitril karbonuna ait pikler 115.14 ve 114.71 ppm'de gözlenmiştir. Alifatik karbon atomlarına ait pikler ise 31.69-14.03 ppm aralığında gözlenmiştir. Bileşik **20** için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.

6.1.6.2 3-(3,6-Dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (21)

Bileşik **21**'in CHCl_3 çözücüsünde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 58) B bandı bölgesinde 320 nm'de ($\log \epsilon = 4.96$) maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

Bileşik **21**'in FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 59) 3082 cm^{-1} 'de aromatik-CH piki, $2925-2853 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik-CH pikleri, 2235 cm^{-1} 'de keskin $-\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1710 cm^{-1} 'de lakton halkasına ait $\text{C}=\text{O}$ piki, 1616 cm^{-1} 'de ester $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ piki, $1570-1456 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ pikleri ve 1278 cm^{-1} 'de Ar-O-Ar piki görülmüştür. 2235 cm^{-1} 'de görülen keskin, karakteristik nitril piki **21** bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca başlangıç bileşiği olan **19** numaralı bileşiğe ait fenolik -OH bandının spektrumda görülememesi de bileşiğin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Bileşik **21**'e ait ^1H -NMR spektrumu verileri şekilde verilmiştir (Şekil 6. 8).



Şekil 6. 8 Bileşik **21**'e ait ¹H-NMR verileri

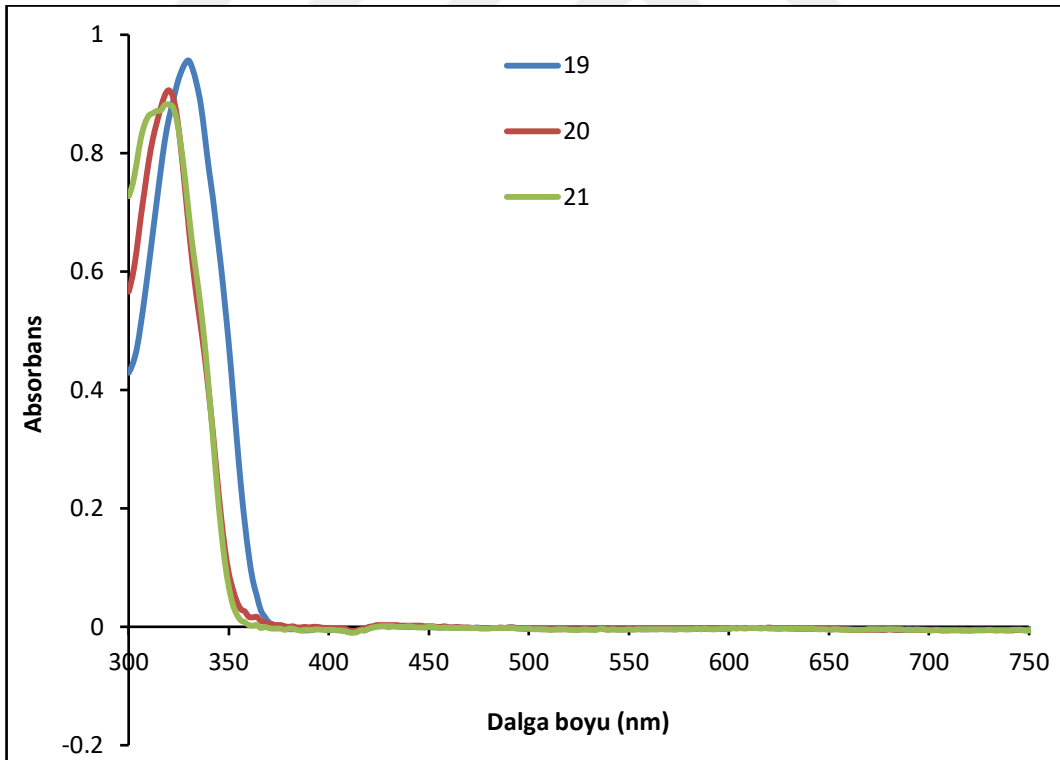
Bileşiğin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5. 60) aromatik protonlar 7.70-6.81 ppm aralığında, alifatik protonlar ise 2.73-0.89 ppm aralığında gözlenmiştir. H(y) protonu, H(z) ve H(x) protonları ile orto eşleşme sonucu 7.70 ppm kimyasal kayma değerinde $J \approx 7.8$ ve 7.4 Hz'lik eşleşme sabiti ile dubletin dubleti olarak gözlenmiştir. H(x) protonu H(y) protonu ile orto eşleşme sonucu 7.67 ppm'de $J \approx 7.4$ Hz'lik eşleşme sabiti ile ve ayrıca H(z) protonu ile meta etkileşme sonucu yayvan bir dublet olarak gözlenmiştir. H(h) protonu 7.51 ppm kimyasal kayma değerinde singlet olarak gözlenmiştir. H(z) protonu, H(y) protonu ile orto eşleşme sonucu 7.15 ppm'de $J \approx 7.8$ Hz eşleşme sabiti ile ve ayrıca H(x) protonu ile meta eşleşme sonucu yayvan bir dublet olarak gözlenmiştir. H(j) protonu ise 6.81 ppm kimyasal kayma değerinde singlet olarak gözlenmiştir. H(k), H(f) ve H(g) protonları sırasıyla 2.73, 2.67 ve 2.45 ppm kimyasal kayma değerlerinde $J \approx 7.6$ Hz triplet, $J \approx 7.7$ Hz triplet ve singlet pikler olarak gözlenmişlerdir. H(l) ve H(e) protonları sırasıyla 1.71-1.63 ve 1.60-1.51 ppm aralığında multipler pikler olarak gözlenmiştir. Kimyasal kayma değeri birbirine oldukça yakın olan 12 adet H(b,c,d,m,n,o) protonları 1.42-1.30 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiştir. Alkil zincirlerinin ucunda yer alan metil gruplarına ait protonlar ise [H(a) ve H(p)] 0.91-0.87 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiştir. Bileşik **21** için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri (δ), eşleşme sabitleri (J) ve integrasyon değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.

Bileşiğin CDCl₃ içerisinde alınan ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 5. 61) lakton halkasında yer alan karbonil karbonuna ait pik 161.24 ppm'de gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan aromatik karbon atomlarına ait pikler 159.72-106.69 ppm aralığında gözlenmiştir. Bu bölgede ayrıca iki adet nitril karbonuna ait pikler 114.88 ve 112.25

ppm'de gözlenmiştir. Alifatik karbon atomlarına ait pikler ise 31.68-14.04 ppm aralığında gözlenmiştir. Bileşik **21** için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.

6.1.7 Kumarin Birimi İçeren Ftalonitril Bileşiklerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması

Bileşik **19** ile ftalonitril türevlerinin (**20** ve **21**) CHCl_3 çözücüsünde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında, **19** bileşiğinde 7-pozisyonunda yer alan elektron verici $-\text{OH}$ süstitüentinin halkadaki elektron konjugasyonunu arttırmasına bağlı olarak ftalonitril türevlerine göre daha yüksek dalga boyunda maksimum absorbsiyon bandı verdiği gözlenmiştir. Bileşik **19**, **20** ve **21**'e ait UV-Vis spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 6. 9'de verilmiştir. Ftalonitril türevlerine ait UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında maksimum absorbsiyon bantlarının aynı dalga boyu değerinde ve **21** bileşiğine ait maksimum absorbsiyon pikinin daha yayvan olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6. 9 **19**, **20** ve **21** bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

6.1.8 Kumarin Birimi İçeren Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi

4-(3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (**20**) ve 3-(3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin)ftalonitril (**21**) bileşiklerinin uygun metal tuzları varlığında kuru DMAE varlığında 160 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir. Bileşikler çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırılmıştır. Elde edilen mavi-yeşil renkli ftalosiyanin bileşikleri CHCl₃, THF ve sıcak DMF, DMSO çözücülerinde çözünmektedir.

Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle doğrulanmıştır. Ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi için başlangıç maddesi olan ftalonitril bileşiklerinin FT-IR spektrumunda yer alan keskin nitril pikinin kaybolması ftalosiyanin bileşiklerinin yapı tayininde oldukça önemli bilgiler verir. Ayrıca ftalosiyaninlerde, makrosiklik halkadaki 18- π elektronundan dolayı oluşan π sistemi UV-Vis spektrumunda 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara neden olur; özellikle metalli ftalosiyaninlerde gözlenen karakteristik Q bandı çözelti içinde ftalosiyaninlerin özelliklerinin tartışılmasında tanımlayıcı bir rol üstlenmektedir. D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyaninler 660–700 nm civarında tek bir absorpsiyon piki göstermektedirler. NMR spektroskopisi ftalosiyanin bileşiklerinin karakterizasyonunda önemli bilgiler sağlar. Metalli ftalosiyanin bileşiklerinin NMR spektrumları merkez metal atomunun türünden önemli derecede etkilenmektedir. Kimyasal kayma değerlerini etkilemeleri ve piklerde yayvanlaşma gibi sorunlara neden olduklarından dolayı paramanyetik özellikte merkez metal atomu içeren ftalosiyanin bileşiklerinin NMR spektrumları genellikle alınmamaktadır. Diamanyetik özellikte merkez metal atomu içeren ftalosiyanin bileşiklerinin NMR spektrumları başlangıç bileşiği olan ftalonitril bileşiğinin NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında, ftalosiyanin moleküllerinin izomer karışımı halinde bulunmaları ve agregasyon eğilimlerinden dolayı piklerde yayvanlaşmalar ve kimyasal kayma değerlerinde değişimler görülmektedir.

6.1.8.1 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) (**22**)

Bileşik **22**'nin CHCl₃ çözücüsü kullanılarak 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 63) B bandı bölgesinde 328 nm'de (log

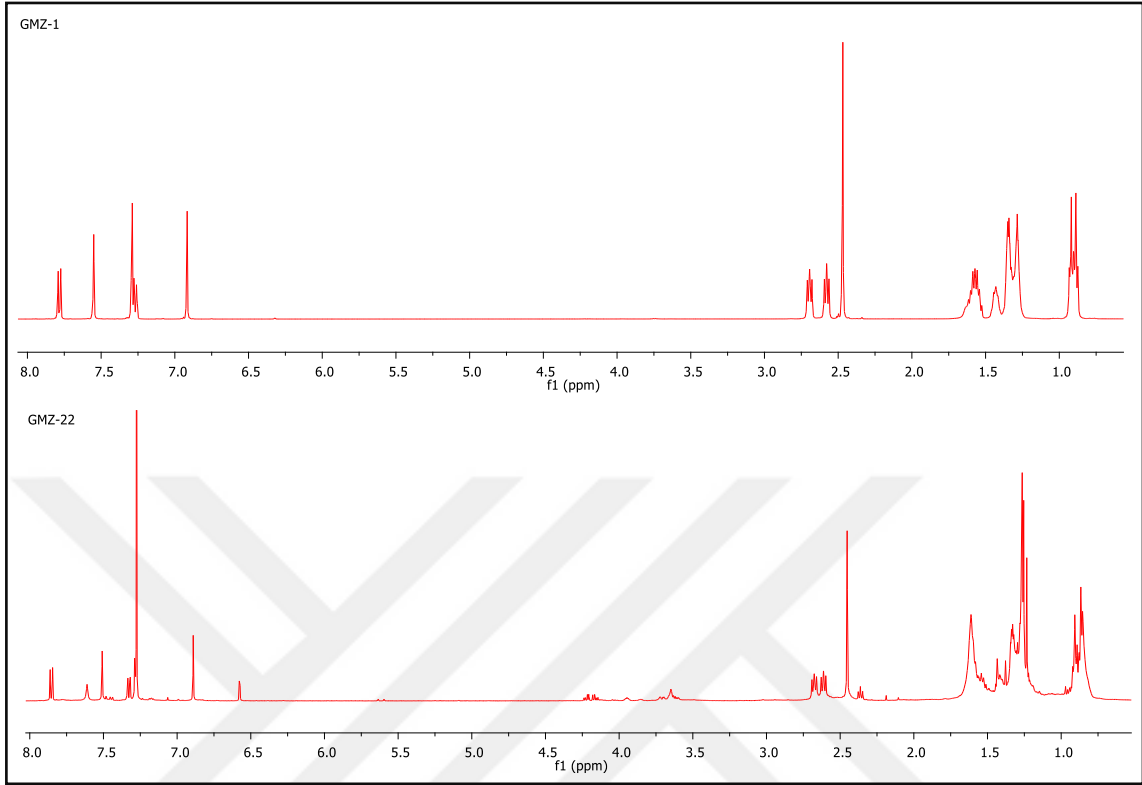
$\epsilon=4.91$) ve Q bandı bölgesinde 678 nm'de ($\log \epsilon=5.03$) maksimum absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 612 nm'de ($\log \epsilon=4.27$) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler sonucu **22** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyanınların karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

22 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 64) 3065cm^{-1} 'de aromatik-CH piki, $2925-2855\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik-CH pikleri, 1709cm^{-1} 'de lakton halkasına ait karbonil piki, 1606cm^{-1} 'de ester $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ piki, $1590-1466\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C pikleri ve 1258cm^{-1} 'de Ar-O-Ar piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **20** numaralı bileşik ile bileşik **22**'ye ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **20** bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen keskin nitril pikinin **22** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik **22**'nin DHB matrisi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spekturumunda (Şekil 5. 65) $m/z=1948.719$ değerinde görülen $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki ürünün yapısı ile uyum içerisinde dir.

Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5. 66) aromatik protonlar 7.85-6.89ppm aralığında, alifatik protonlar ise 2.68-0.78 ppm aralığında gözlenmiştir. Kumarin halkasına 3 ve 6 konumlarından bağlı olan heksil zincirlerine ait CH_2 protonları 2.68 ve 2.61 ppm kimyasal kayma değerlerinde $J\approx 7.7\text{Hz}$ eşleşme sabiti değeri ile triplet pikler olarak gözlenmişlerdir. Heksil zincirine ait diğer alifatik protonlar ise 1.61-1.22 ve 0.92-0.78 ppm değerlerinde multipler olarak gözlenmiştir. Ayrıca kumarin halkasına 4 pozisyonundan substitüe metil grubuna ait protonlar 2.45 ppm kimyasal kayma değerinde singlet olarak gözlenmiştir. Ftalosiyanın halkasına süstitüekumarin birimine ait aromatik protonlar 7.51 ve 6.89 ppm kimyasal kayma değerlerinde singlet olarak gözlenirken, ftalosiyanın halkasına ait aromatik protonlar 7.85 ppm'de $J\approx 8.2\text{Hz}$ 'lik eşleşme sabiti değeri ile dublet, 7.34 ppm'de $J\approx 8.2$ ve 2.2 Hz'lik eşleşme sabiti değeri ile dubletindubleti ve 7.26 ppm'de $J\approx 2.2\text{Hz}$ 'lik eşleşme sabiti değeri ile dublet olarak gözlenmiştir. **22** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu, başlangıç maddesi olan **20** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu ile karıştırıldığında (Şekil 6. 10) piklerin yayvanlaştığı gözlenmiştir. Bu durum ftalosiyanınların izomer karışımı halinde bulunmaları ve agregasyon

eğiliminde olmalarından kaynaklanmaktadır. Bileşik **22** için gözlenen tüm kimyasal kayma ve integrasyon değerleri yapı ile uyum sağlamaktadır.



Şekil 6. 10 Bileşik **20** ve **22**'nin ^1H -NMR spektrumlarının karşılaştırılması

6.1.8.2 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanınato kobalt(II) (**23**)

Bileşik **23**'ün CHCl_3 çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 67) B bandı bölgesinde 326 nm'de ($\log \epsilon=5.03$) ve Q bandı bölgesinde 668 nm'de ($\log \epsilon=5.04$) maksimum absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 604 nm'de ($\log \epsilon=4.42$) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler sonucu **23** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyanınlerin karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

23 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 68) 3075 cm^{-1} 'de aromatik-CH piki, $2927\text{-}2854 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik-CH pikleri, 1709 cm^{-1} 'de lakton halkasına ait karbonil piki, 1599 cm^{-1} 'de ester -O-C=O piki, $1564\text{-}1487 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C pikleri ve 1254 cm^{-1} 'de Ar-O-Ar piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **20** numaralı bileşik ile bileşik **23**'e ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **20** bileşiğinin FT-IR spektrumunda

görülen keskin nitril pikinin **23** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik **23**'nin DHB matrisi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spekturumunda (Şekil 5. 69) $m/z=1941.327$ değerinde görülen $[M]^+$ piki ürünün yapısı ile uyum içerisindedir.

6.1.8.3 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanınato bakır(II) (24)

Bileşik **24**'ün $CHCl_3$ çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 70) B bandı bölgesinde 330 nm'de ($\log \epsilon=4.90$) ve Q bandı bölgesinde 678 nm'de ($\log \epsilon=5.02$) maksimum absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 612 nm'de ($\log \epsilon=4.37$) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler sonucu **24** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyanınlerin karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

24 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 71) 3052 cm^{-1} 'de aromatik -CH piki, $2924-2854\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik-CH pikleri, 1709 cm^{-1} 'de lakton halkasına ait karbonil piki, 1606 cm^{-1} 'de ester -O-C=O piki, $1589-1466\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C pikleri ve 1257 cm^{-1} 'de Ar-O-Ar piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **20** numaralı bileşik ile bileşik **24**'e ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **20** bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen keskin nitril pikinin **24** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik **24**'ün DHB matrisi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spekturumunda (Şekil 5. 72) $m/z=1946.460$ değerinde görülen $[M]^+$ piki ürünün yapısı ile uyum içerisindedir.

6.1.8.4 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyanınato çinko(II) (25)

Bileşik **25**'in $CHCl_3$ çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 73) B bandı bölgesinde 326 nm'de ($\log \epsilon=4.86$) ve Q bandı bölgesinde 694 nm'de ($\log \epsilon=5.00$) maksimum absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 624 nm'de ($\log \epsilon=4.22$) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler

sonucu **25** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyeninlerin karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

25 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 74) 3080 cm^{-1} 'de aromatik –CH piki, 2925-2855 cm^{-1} 'de alifatik–CH pikleri, 1714 cm^{-1} 'de lakton halkasına ait karbonil piki, 1616 cm^{-1} 'de ester –O-C=O piki, 1569-1476 cm^{-1} 'de aromatik C=C pikleri ve 1259 cm^{-1} 'de Ar-O-Ar piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **21** numaralı bileşik ile bileşik **25**'e ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **21** bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen keskin nitril pikinin **25** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik 25'in DHB matrisi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spekturumunda (Şeki 5. 75) $m/z=1951.245$ değerinde görülen $[M+4H]^+$ piki ürünün yapısı ile uyum içerisinde dir.

6.1.8.5 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyaninato kobalt(II) (26)

Bileşik **26**'nın CHCl_3 çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 76) B bandı bölgesinde 324 nm'de ($\log \epsilon=5.00$) ve Q bandı bölgesinde 686 nm'de ($\log \epsilon=4.99$) maksimum absorbsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 620 nm'de ($\log \epsilon=4.36$) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler sonucu **26** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyeninlerin karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

26 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 77) 3081 cm^{-1} 'de aromatik –CH piki, 2926-2856 cm^{-1} 'de alifatik–CH pikleri, 1709 cm^{-1} 'de lakton halkasına ait karbonil piki, 1616 cm^{-1} 'de ester –O-C=O piki, 1569-1456 cm^{-1} 'de aromatik C=C pikleri ve 1288 cm^{-1} 'de Ar-O-Ar piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **21** numaralı bileşik ile bileşik **26**'ya ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **21** bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen keskin nitril pikinin **26** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik **26**'nın DIT matrisi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spekturumunda (Şekil 5. 78) $m/z=1942.770$ değerinde görülen $[M+H]^+$ piki ürünün yapısı ile uyum içerisinde dir.

6.1.8.6 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-[3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin]ftalosiyeninato bakır(II) (27)

Bileşik **27**'nin CHCl_3 çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5. 79) B bandı bölgesinde 328 nm'de ($\log \epsilon=4.77$) ve Q bandı bölgesinde 698 nm'de ($\log \epsilon=5.01$) maksimum absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca 626 nm'de ($\log \epsilon=4.29$) omuz gözlenmiştir. Elde edilen veriler sonucu **27** bileşiğinin UV-Vis spektrumunun ftalosiyeninlerin karakteristik özellikleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

27 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5. 80) 3071 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ piki, $2925-2854 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}$ pikleri, 1706 cm^{-1} 'de lakton halkasına ait karbonil piki, 1616 cm^{-1} 'de ester $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ piki, $1554-1481 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ pikleri ve 1237 cm^{-1} 'de Ar-O-Ar piki gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan **21** numaralı bileşik ile bileşik **27**'ye ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, **21** bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen keskin nitril pikinin **27** bileşiğinin spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Nitril pikinin görülmemesi başlangıç bileşiğinin tamamının reaksiyona girerek ürüne dönüştüğünü göstermektedir.

Bileşik **27**'nin DHB matriksi varlığında alınan MALDI-TOF-MS spekturumunda (Şekil 5. 81) $m/z=1946.025$ değerinde görülen $[\text{M}]^+$ piki ürünün yapısı ile uyum içerisinde dir.

6.2 Spektral Özellikler

Ftalosiyeninlerin uygulama alanlarında kullanımını büyük oranda etkileyen ve en karakteristik özelliklerinden biri yüksek dalga boyu değerlerinde ışığı iyi absorblamalarından dolayı UV-Vis spektrumlarında görülen karakteristik B ve Q bantlarıdır. Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarını ve dolayısıyla çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmalarını etkileyen pek çok etmen vardır. Bu etmenlerden başlıcaları substitüsyonun pozisyonu ve türü, merkez metal atomunun türü, çözücü, konsantrasyon ve sıcaklıktır. UV-Vis spektrumunu etkileyen bir diğer önemli etmen de molekülün çözücü içerisindeki çözünürlüğüdür.

Ftalosiyeninlerin uygulama alanlarını etkileyen önemli bir başka etmen de çözücü içerisinde moleküllerin biraraya gelmesi olarak ifade edilebilecek agregasyon eğilimleridir. Düzlemsel yapıya sahip olmalarından dolayı agregat olma eğiliminde

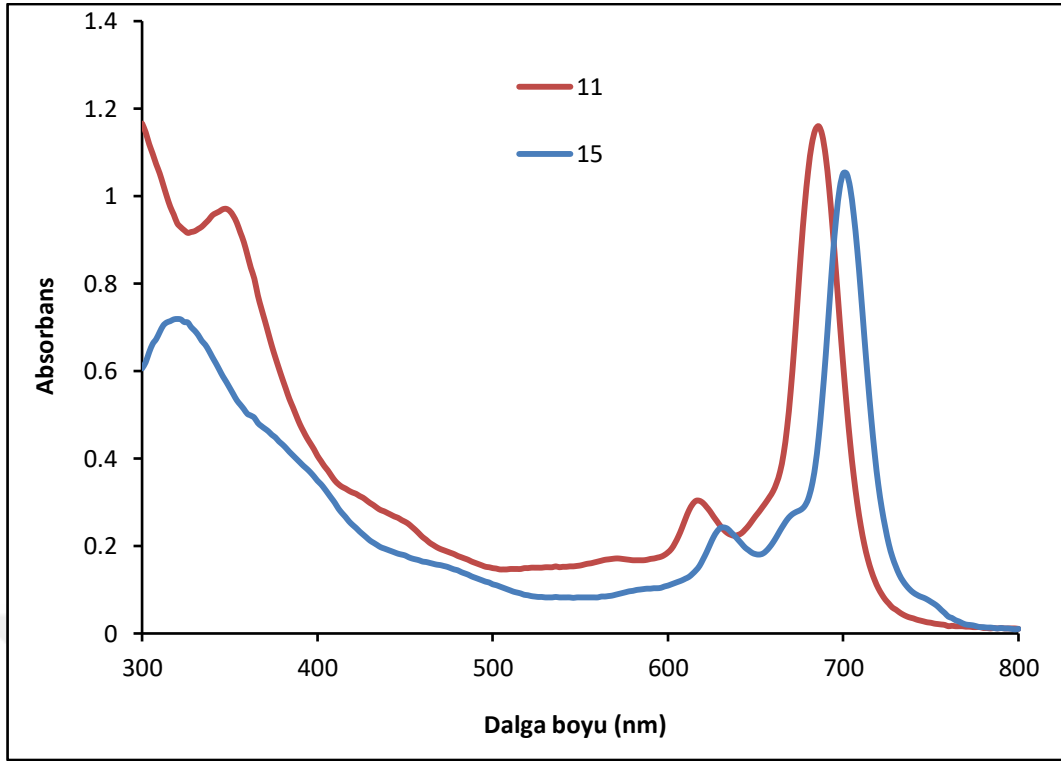
ftalosiyenin bileşiklerinin UV-Vis spektrumları, bu bileşiklerin agregasyon özellikleri ile ilgili önemli bilgiler sağlamaktadır.

Sentezlenen piperazin ve kumarin birimi içeren metalli ftalosiyenin bileşiklerinin spektral özelliklerini inceleyebilmek amacıyla UV-Vis spektrumları substitüsyon pozisyonu, çözücü türü ve merkez metal atomunun türü yönünden karşılaştırılmıştır. Ayrıca ftalosiyenin bileşiklerinin agregasyon eğilimleri ile ilgili bilgi edinebilmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları incelenmiştir.

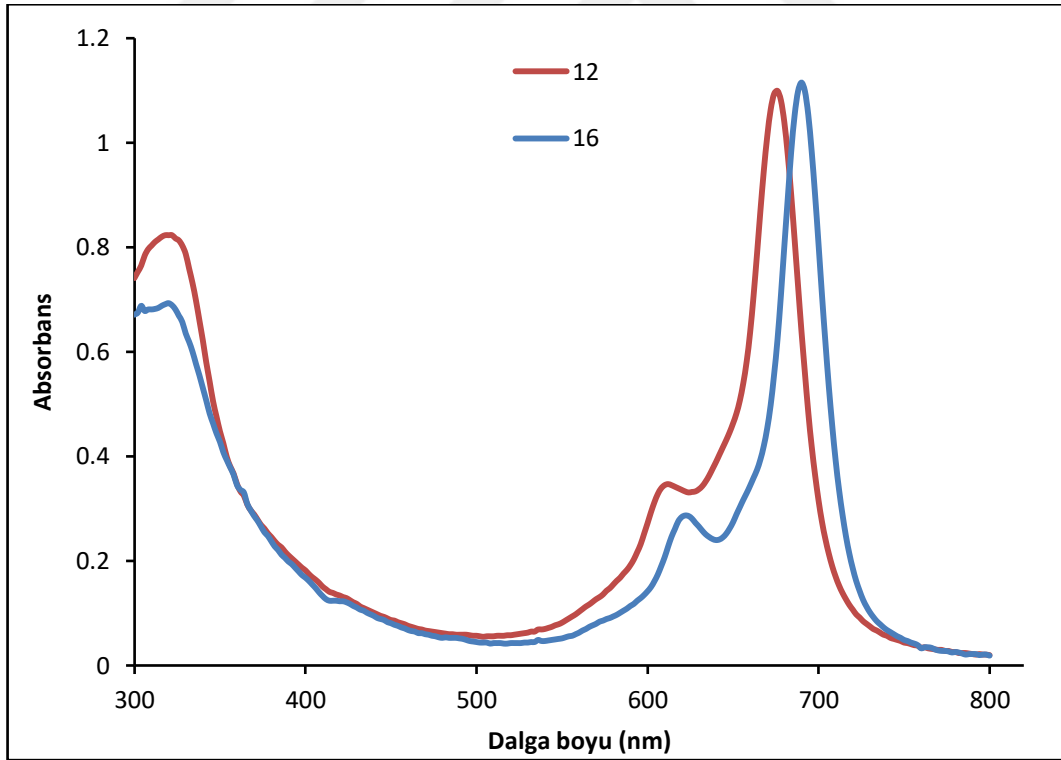
6.2.1 Piperazin Birimi İçeren Ftalosiyenin Bileşiklerinin (11-18) Spektral Özellikleri

Substitüsyon pozisyonunun UV-Vis spektrumuna etkisini inceleyebilmek amacıyla farklı pozisyonda sübstitüe olmuş ftalosiyenin bileşiklerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında, non-periferale sübstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin periferale sübstitüe ftalosiyenin bileşiklerine göre daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon yaptıkları gözlenmiştir. Bu batokromik etkinin nedeni non-periferale sübstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki elektronik geçişlerin enerji farkının (ΔE), periferale sübstitüe ftalosiyenin bileşiklerine göre daha düşük olmasıdır.

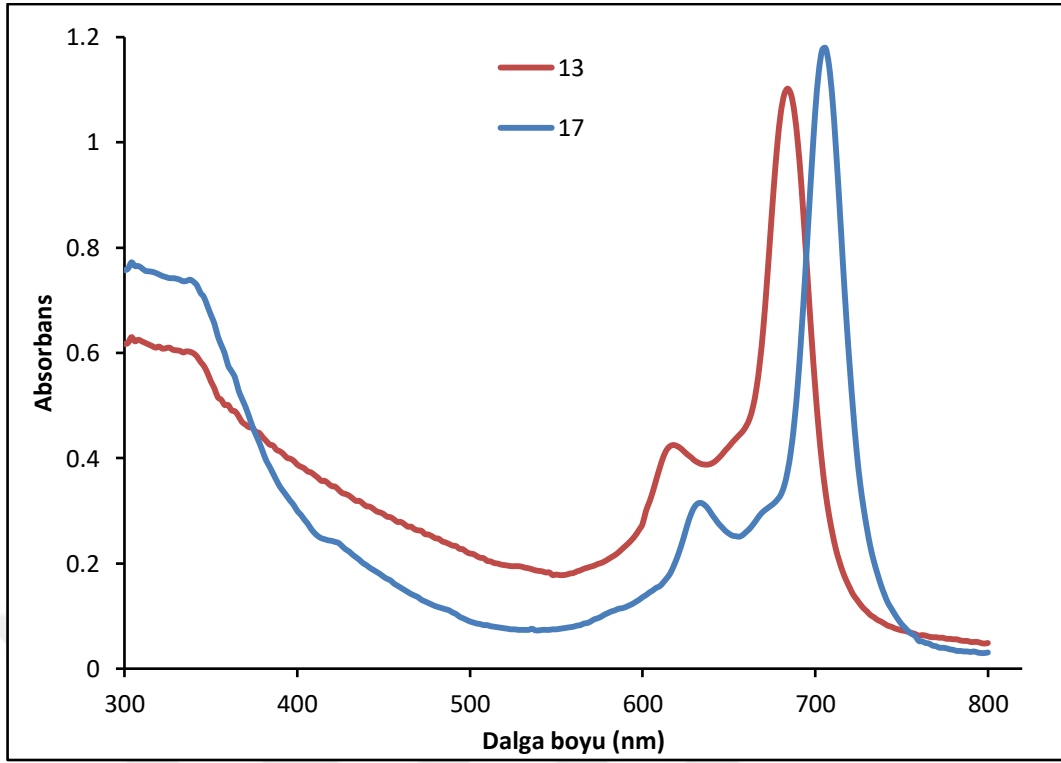
Periferale (11-14) ve non-periferale (15-18) sübstitüe ftalosiyenin bileşikleri karşılaştırıldığında (Şekil 6. 11-6. 114) non-periferale sübstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin 14-26 nm daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon yaptıkları gözlenmiştir.



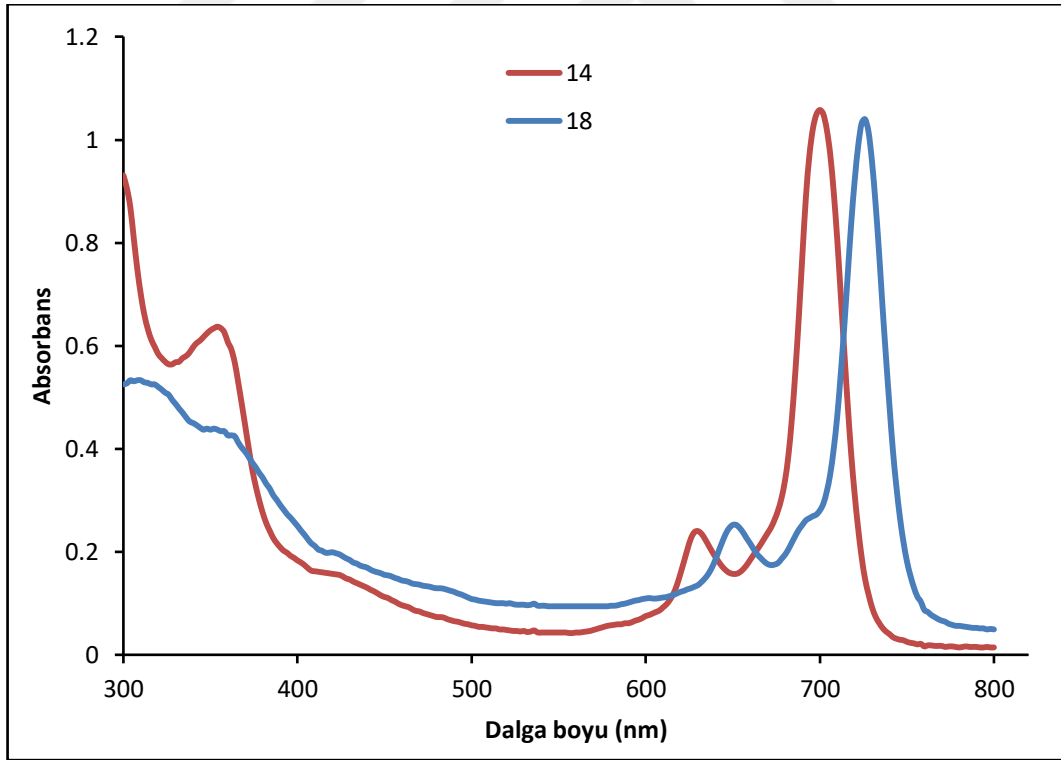
Şekil 6. 11 **11** ve **15** bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları



Şekil 6. 12 **12** ve **16** bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde UV-Vis spektrumları



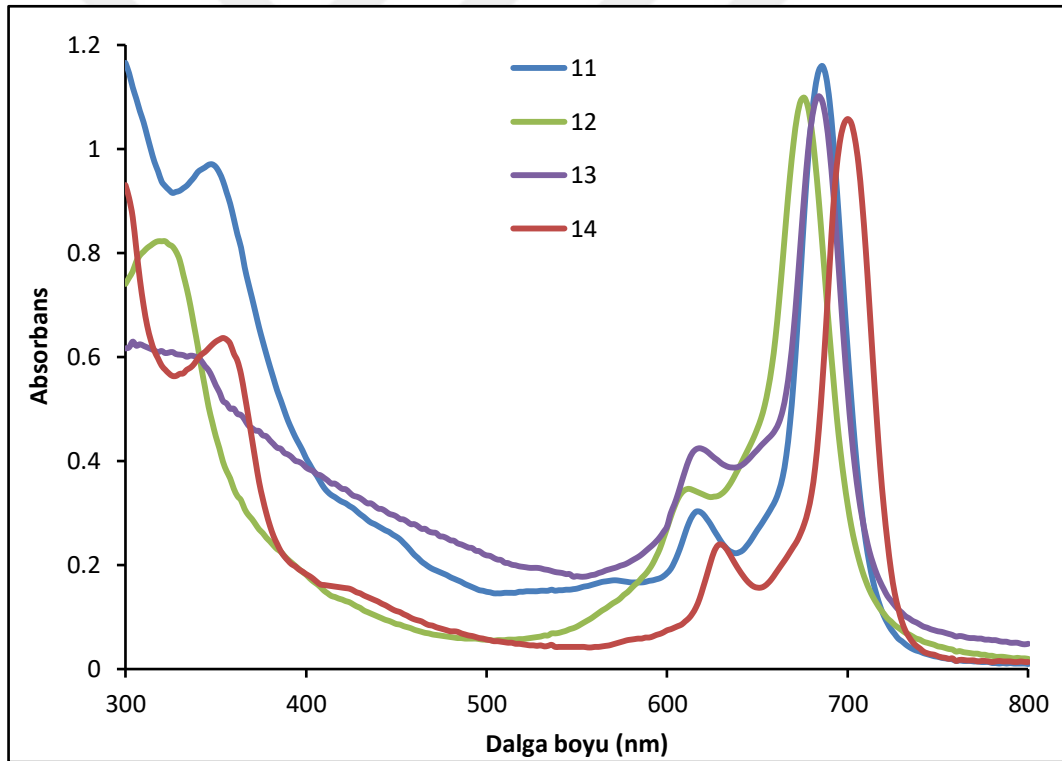
Şekil 6. 13 **13** ve **17** bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde UV-Vis spektrumları



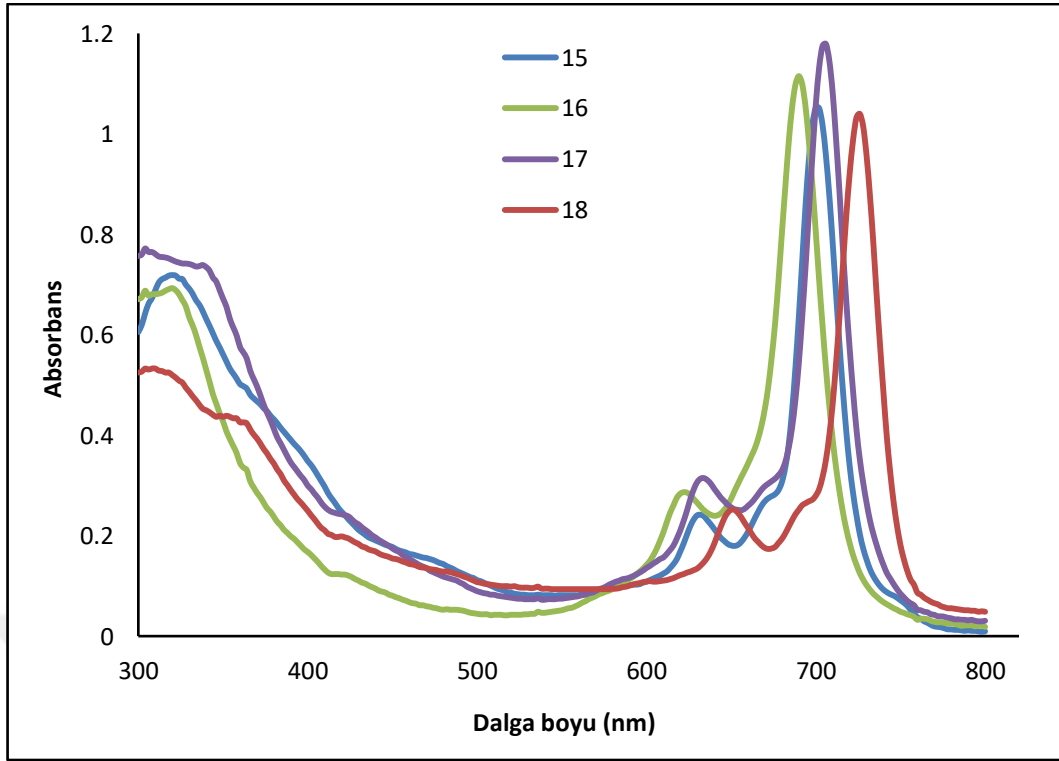
Şekil 6. 14 **14** ve **18** bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde UV-Vis spektrumları

Aynı pozisyonda süstitüe olmuş, merkezinde bulunan metal atomu farklı olan ftalosiyanın bileşiklerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında +2 değerlikli metal atomu içeren bileşiklerin (**11**, **12**, **13** ve **15**, **16**, **17**), +3 değerlikli metal atomu içeren bileşiklere göre (**14** ve **18**) daha düşük dalga boyunda absorpsiyon yaptıkları gözlenmiştir. Bu batokromik etkinin nedeni, +3 değerlikli merkez metal atomunun ftalosiyanın merkez boşluğuna +2 değerlikli metal atomları kadar iyi yerleşememesi ve dolayısıyla HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki elektronik geçişlerin enerji farkının (ΔE) daha düşük olmasıdır.

CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 6. 15 ve Şekil 6. 16), merkez boşluğunda +3 değerlikli indiyum metali içeren **14** ve **18** bileşiklerinin diğer metalli ftalosiyaninlere göre 15-20 nm daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon yaptıkları gözlenmiştir.



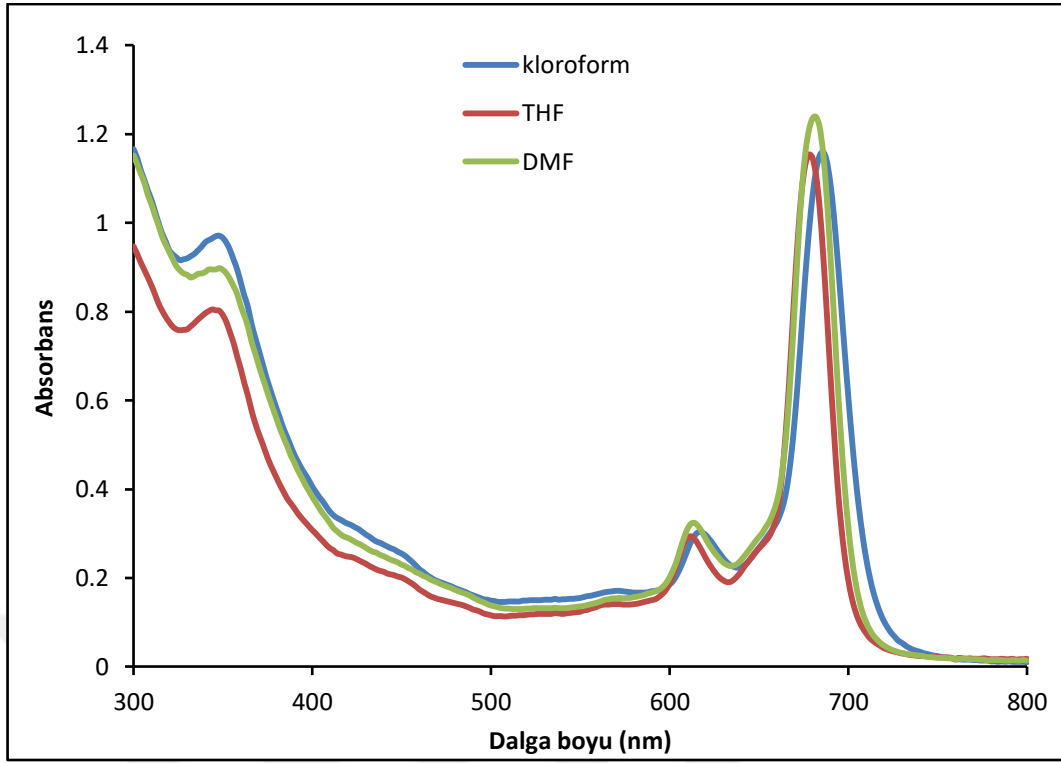
Şekil 6. 15 **11**, **12**, **13** ve **14** bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları



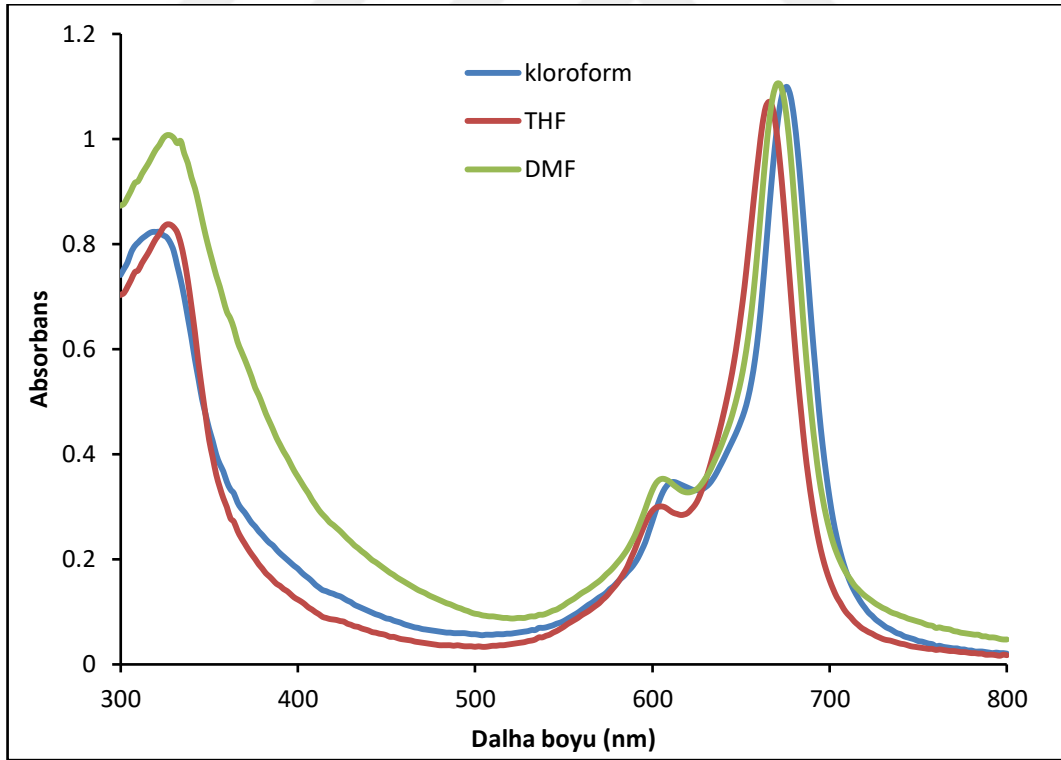
Şekil 6. 15, 16, 17 ve 18 bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

Ftalosiyanın UV-Vis spektrumlarına çözücünün etkisini incelemek amacıyla substitüsyon pozisyonu, merkez metal atomu ve konsantrasyonu aynı olan ftalosiyanın bileşiklerinin farklı polaritede üç çözücü içerisinde alınan UV-Vis spektrumları karşılaştırılmıştır. CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarında Q bandının THF ve DMF çözücülerine göre birkaç nm yüksek dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Genel olarak polar çözücülerin Q bandını yüksek dalga boyuna kaydıracağı bilinmektedir. Ancak CH_2Cl_2 ve CHCl_3 gibi çözücüler düşük polaritelerine karşın yüksek refraktif indeksleri nedeniyle Q bandında batokromik kaymaya neden olurlar. Kloroform çözücüsünün bu etkisinden dolayı piperazin birimi içeren ftalosiyanın komplekslerinin Q bandında görülen batokromik kayma yapı ile uyumludur.

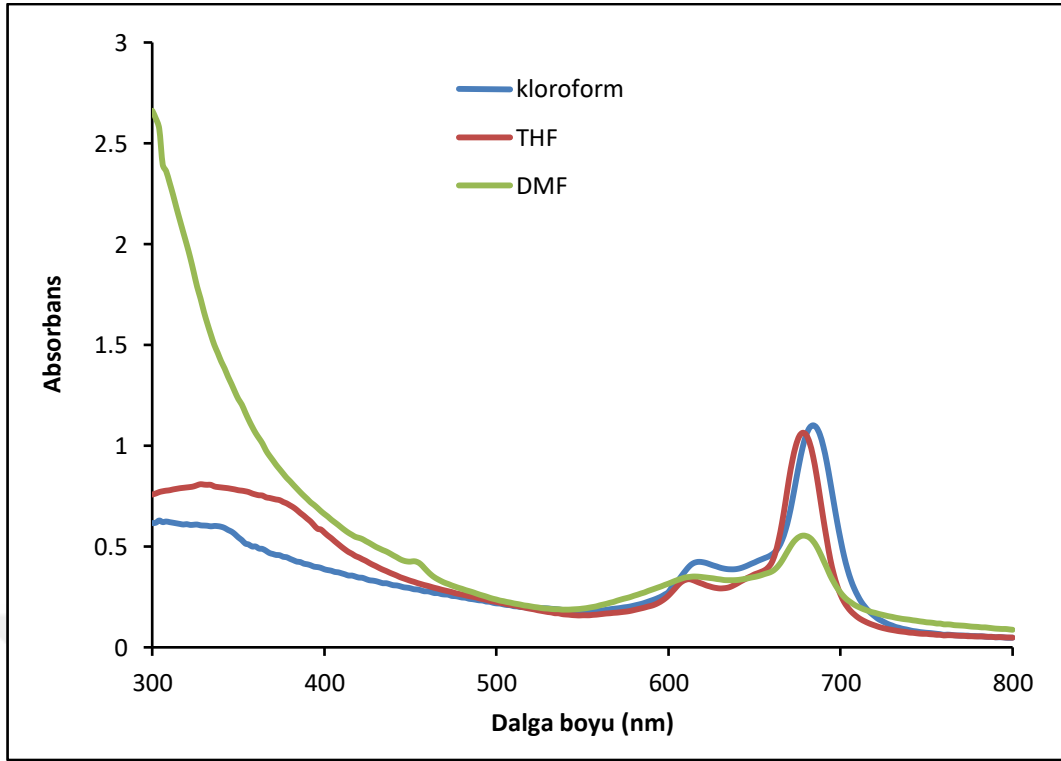
Piperazin birimi içeren ftalosiyanın bileşiklerinin farklı polariteye sahip çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 6. 17-6. 24) Q bandının CHCl_3 içerisinde 2-10 nm arasında yüksek dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. **13** bileşiğinin DMF çözücüsündeki çözünürlüğünün oldukça düşük olmasından dolayı Q bandının absorpsiyon şiddetinin önemli ölçüde düştüğü ve yayvanlaştığı gözlenmiştir.



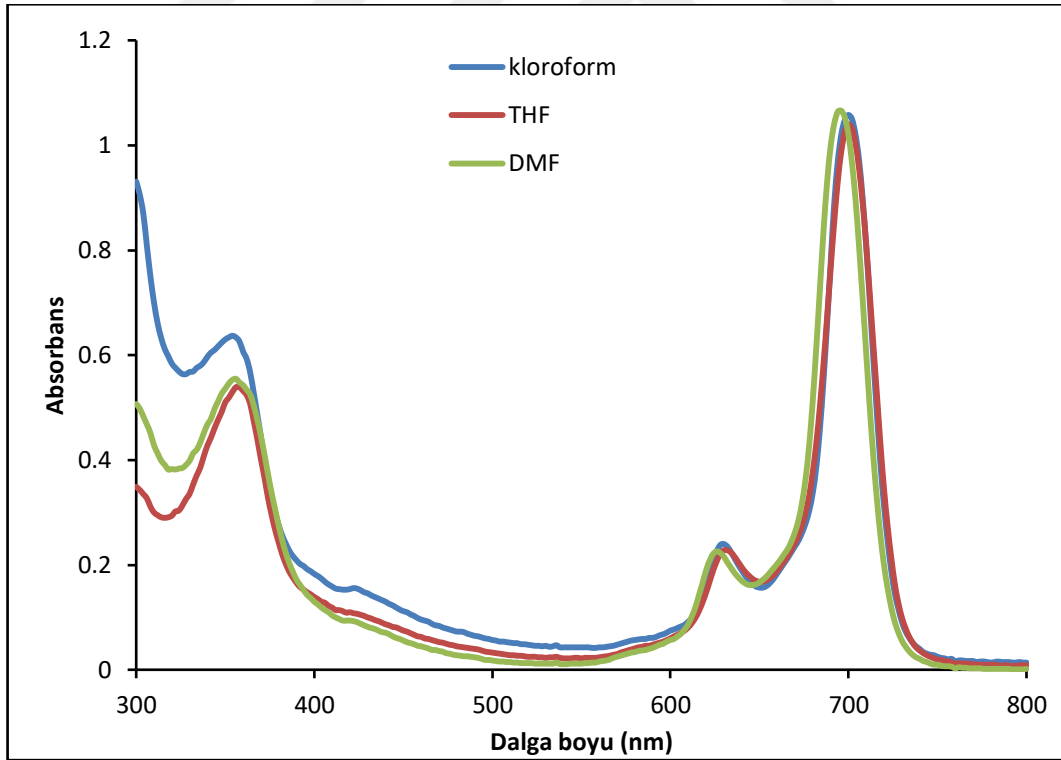
Şekil 6. 17 Bileşik 11'in farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları



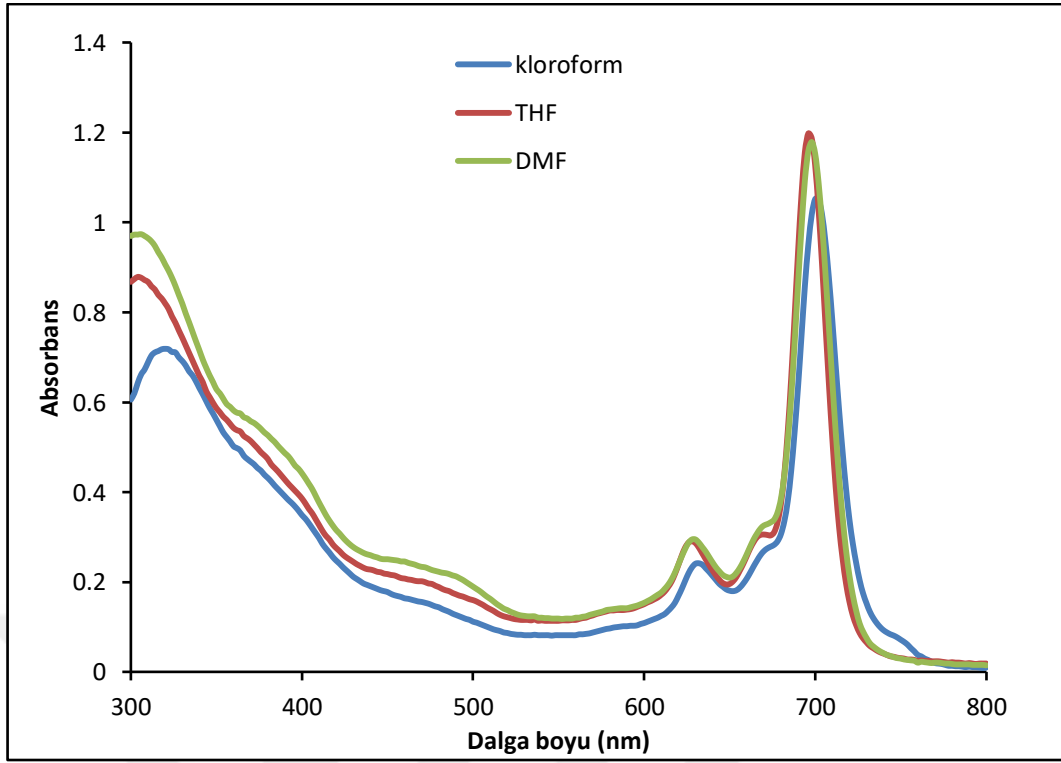
Şekil 6. 18 Bileşik 12'nin farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları



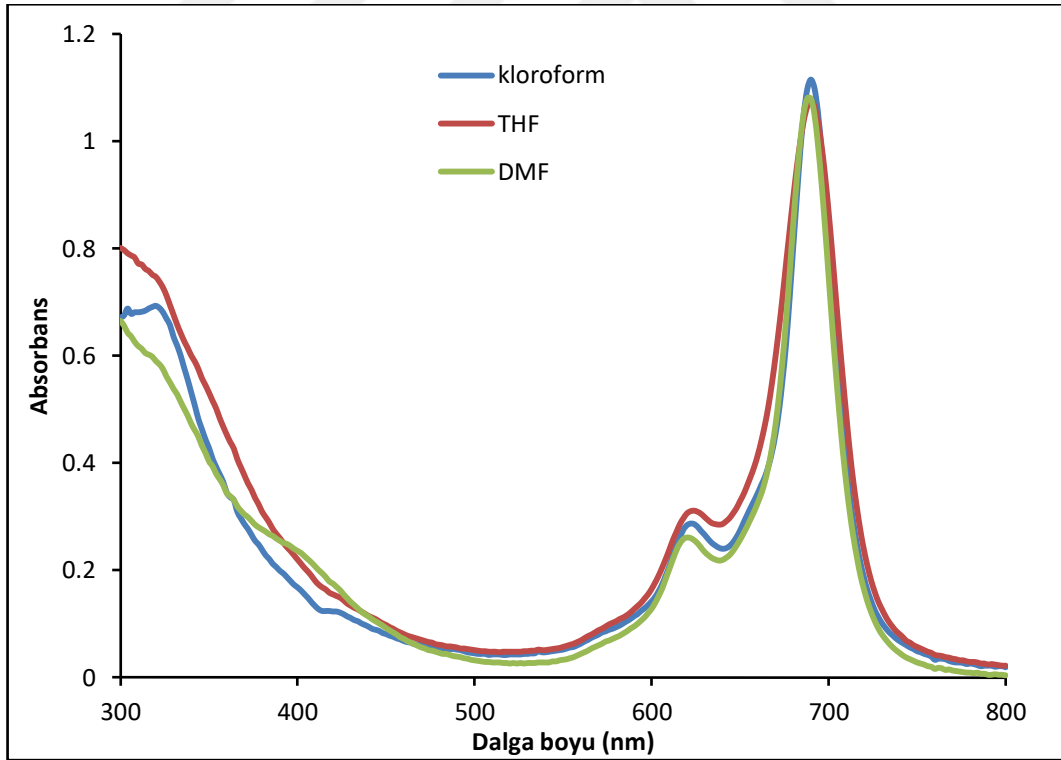
Şekil 6. 19 Bileşik **13**'ün farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları



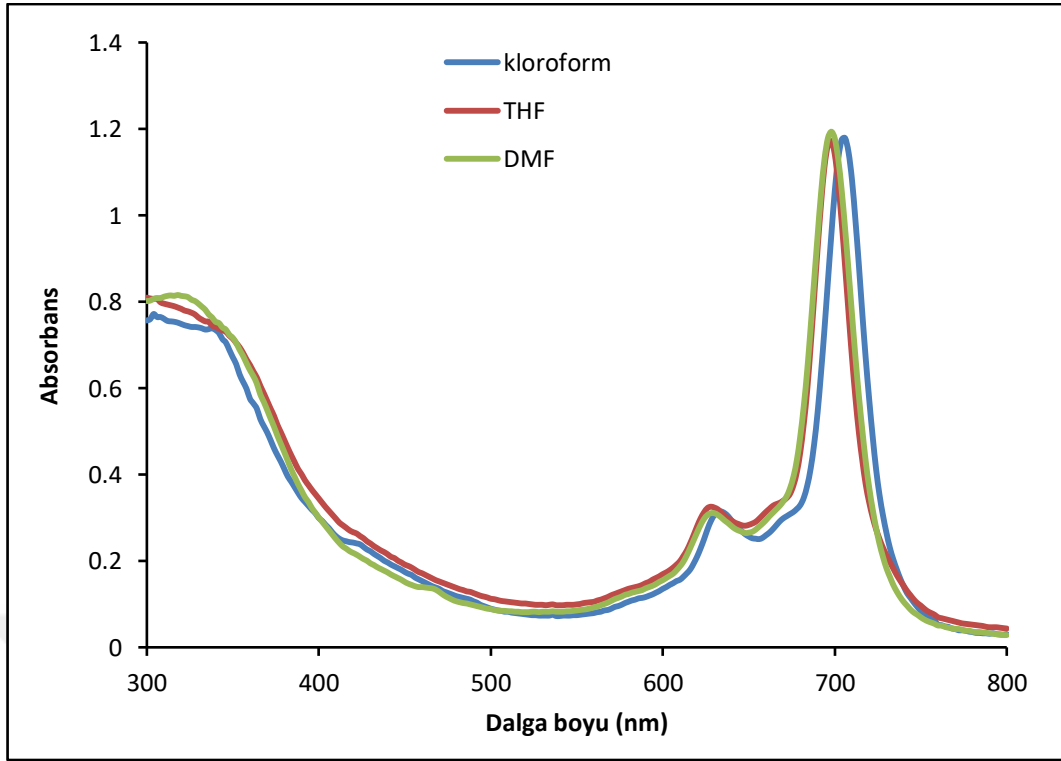
Şekil 6. 20 Bileşik **14**'ün farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları



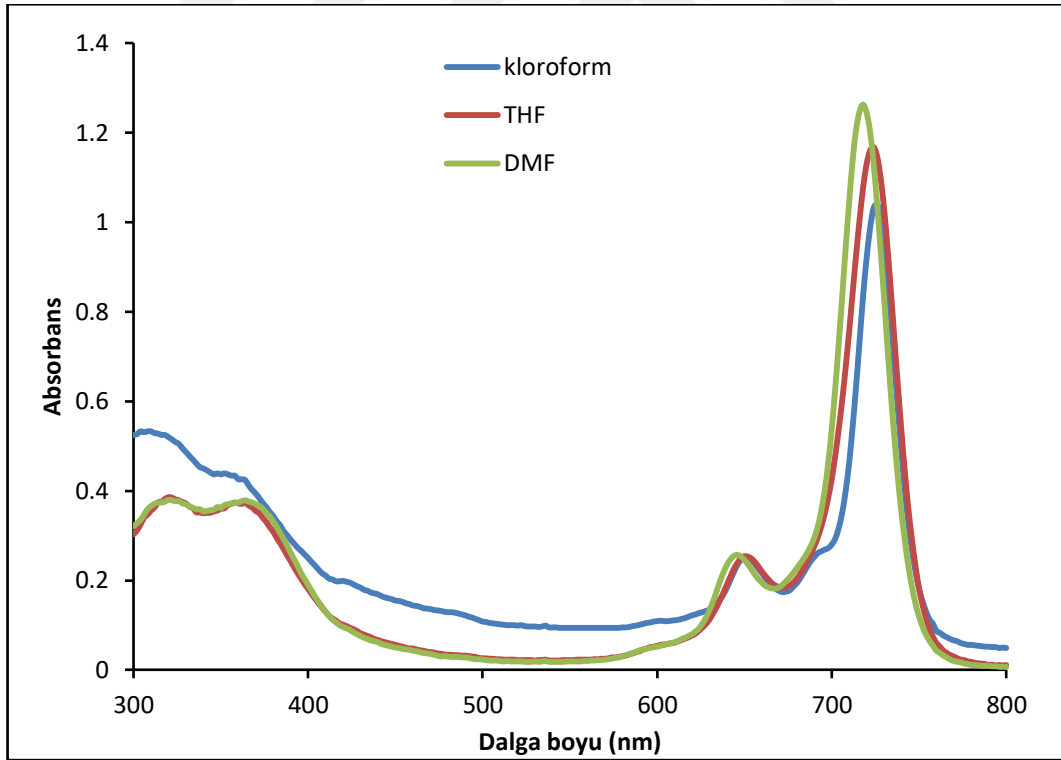
Şekil 6. 21 Bileşik 15'in farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları



Şekil 6. 22 Bileşik 16'nın farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları

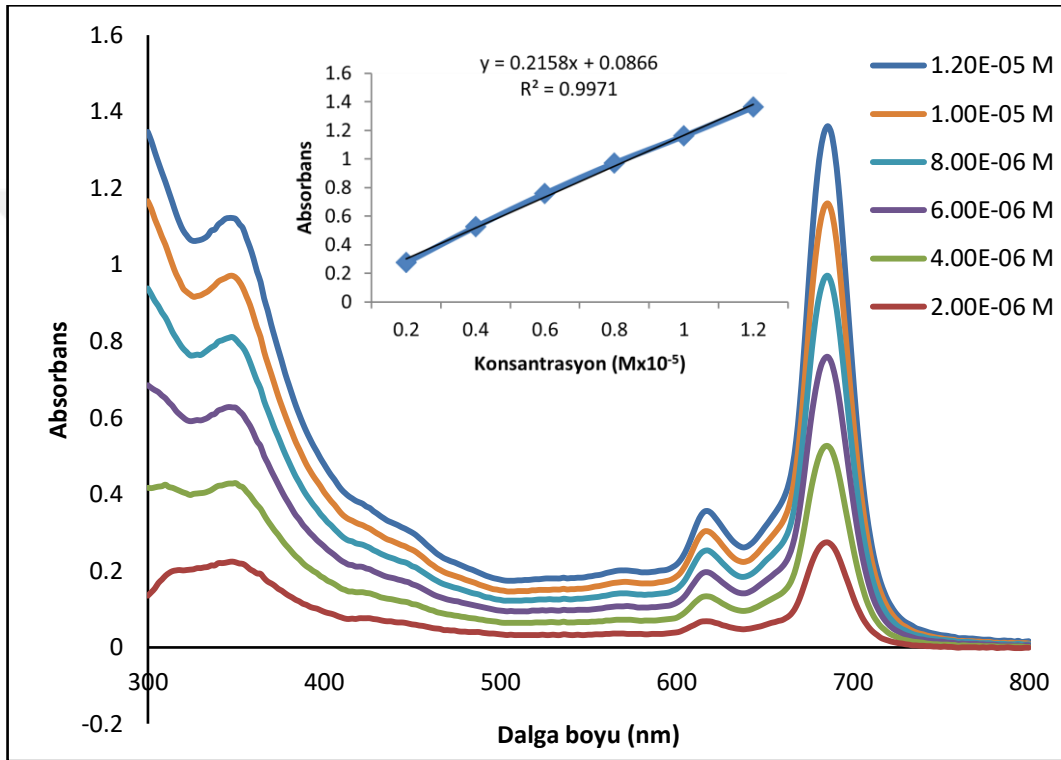


Şekil 6. 23 Bileşik 17'nin farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları

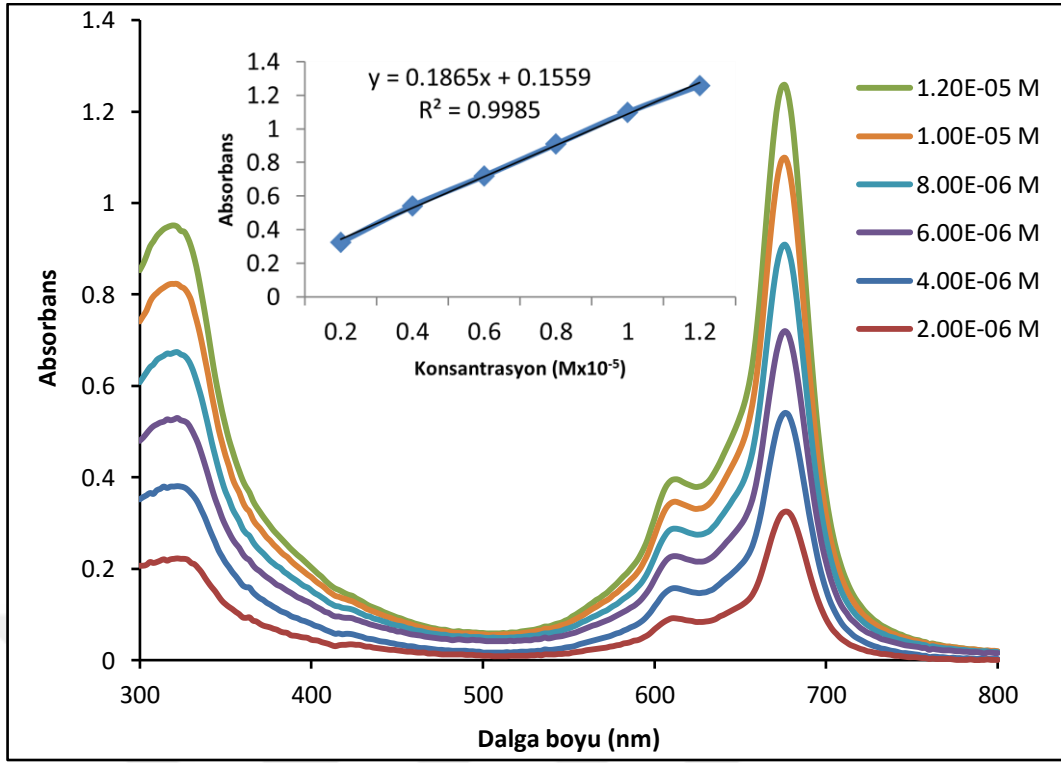


Şekil 6. 24 Bileşik 18'in farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları

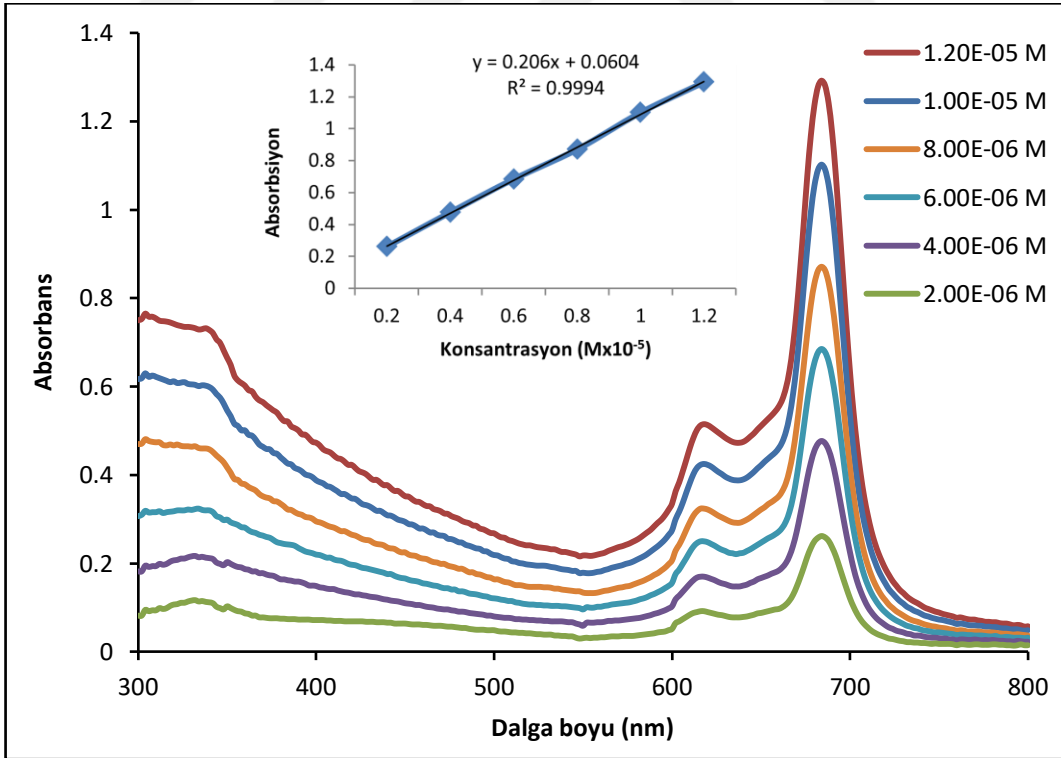
Piperazin birimi içeren ftalosiyanın bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde 10^{-6} - 10^{-5} M aralığında değişen konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumları (Şekil 6. 25-6. 32) alınmıştır. UV-Vis spektrumunda konsantrasyona bağlı olarak maksimum dalga boyunda bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca maksimum dalga boyunda absorpsiyonla konsantrasyon arasında çizilen grafikte absorpsiyon ve konsantrasyon arasındaki oranın Lambert-Beer yasasına uygun olarak değiştiği gözlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda ftalosiyanın bileşiklerinin CHCl_3 çözücüsünde agregasyon yapmadıkları sonucuna ulaşılmıştır.



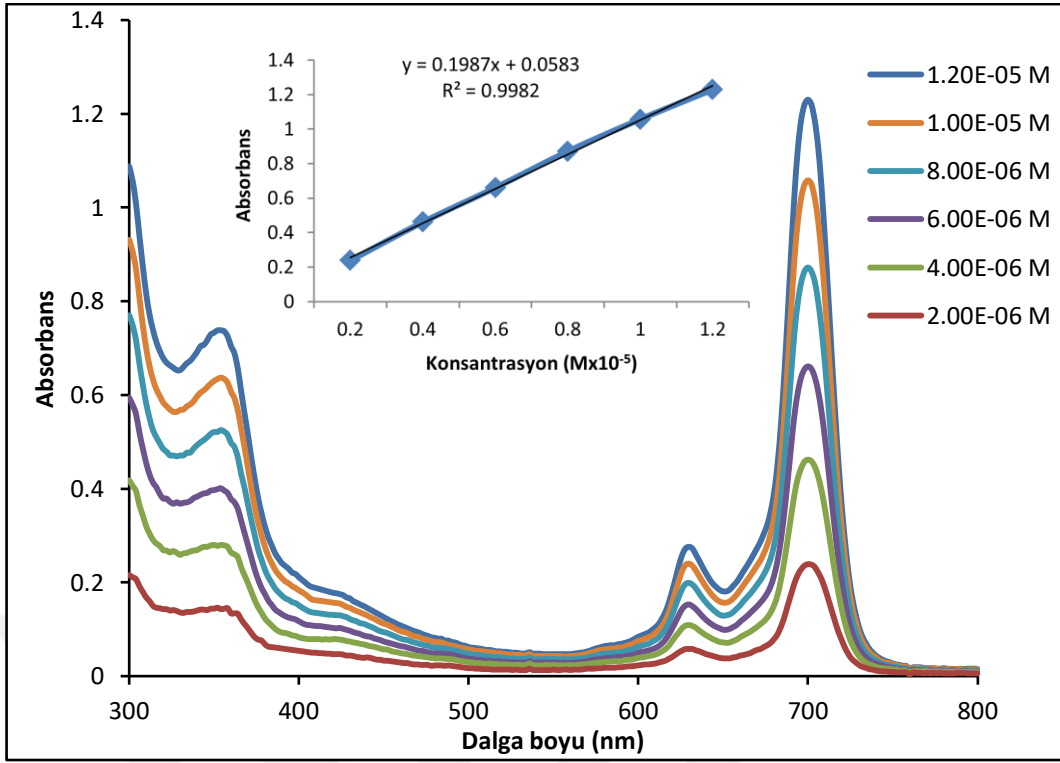
Şekil 6. 25 Bileşik **11**'in CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu



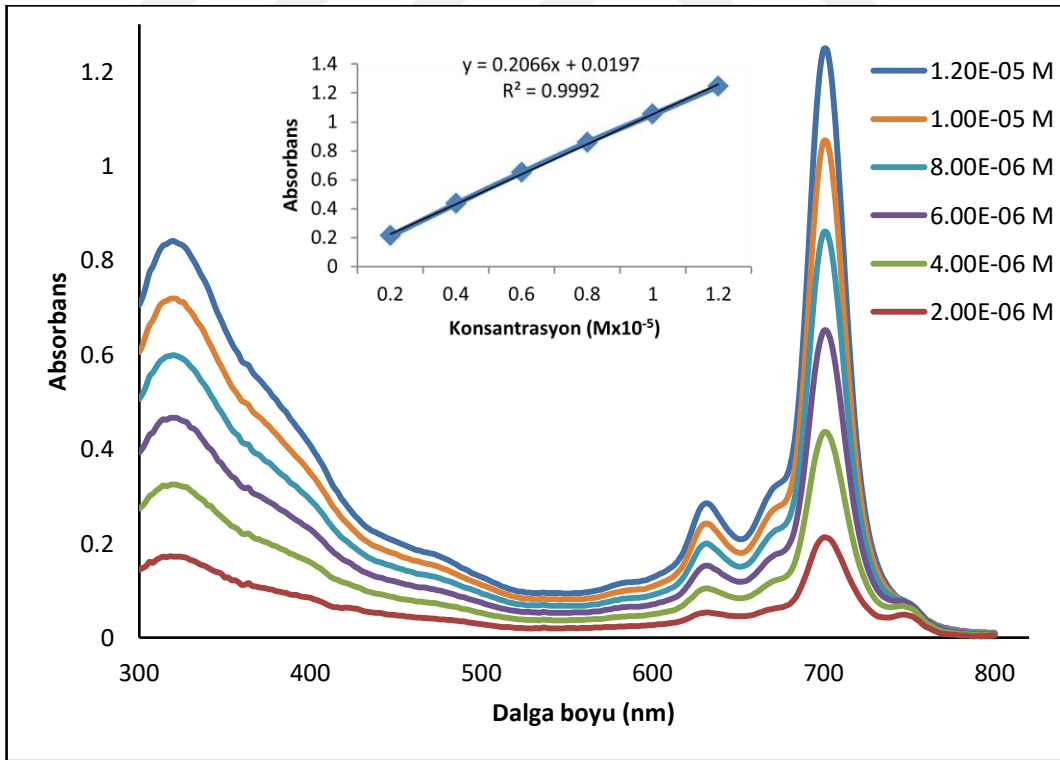
Şekil 6. 26 Bileşik **12**'nin CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu



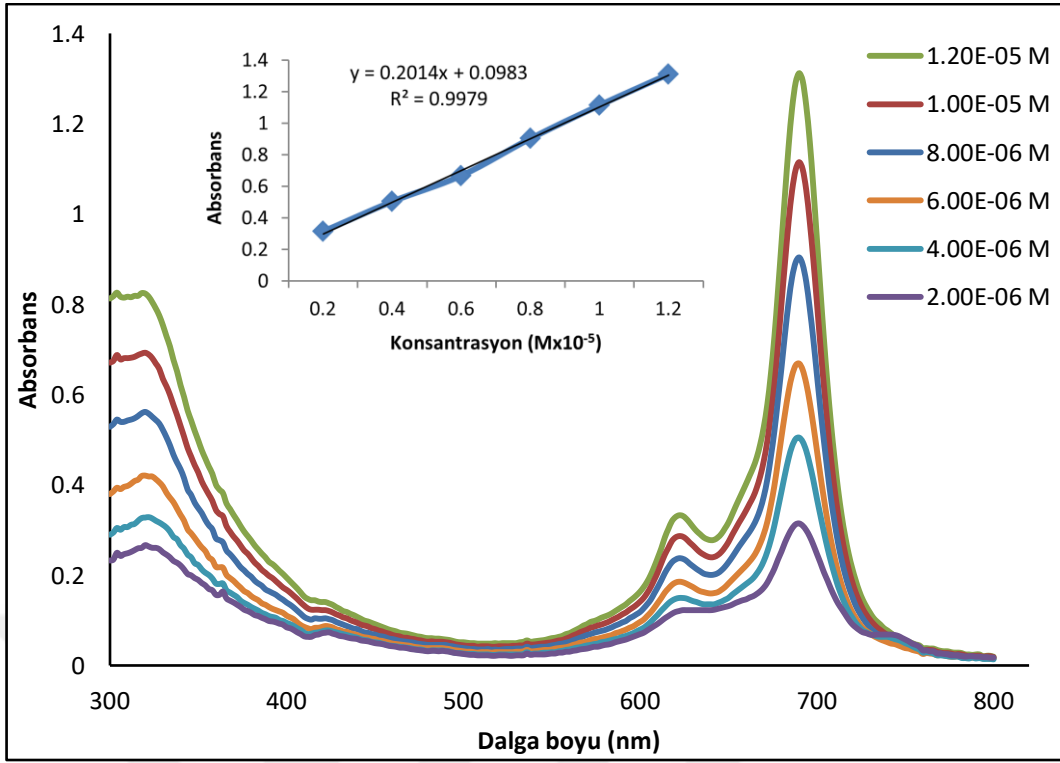
Şekil 6. 27 Bileşik **13**'ün CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu



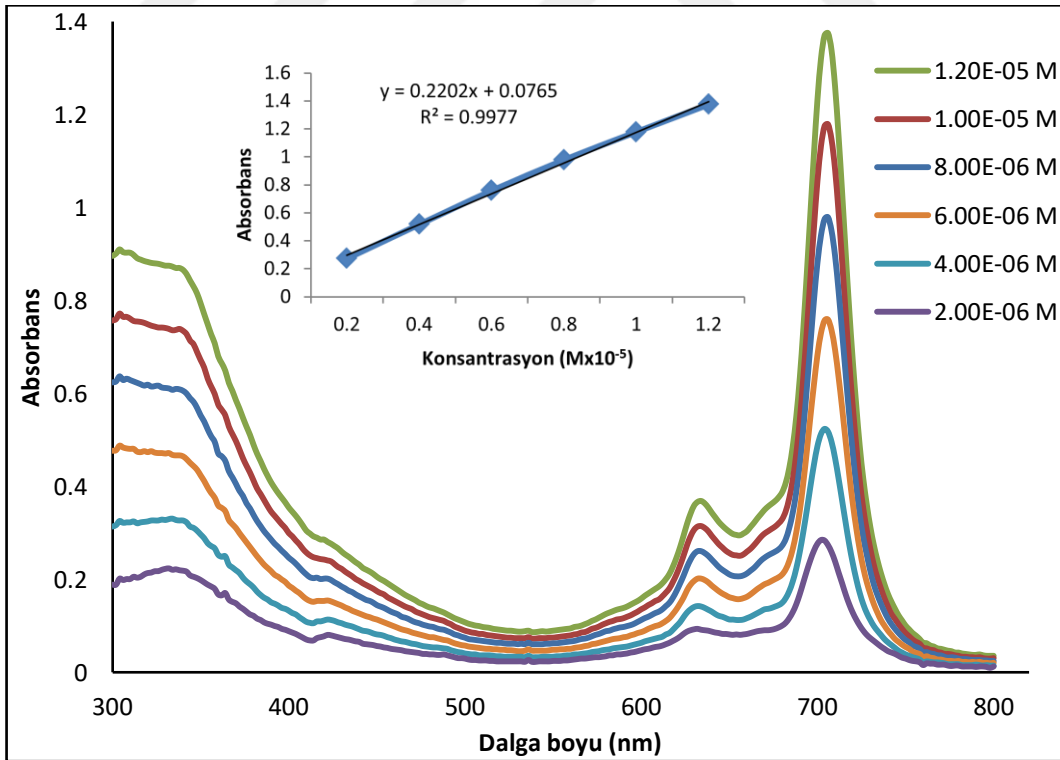
Şekil 6. 28 Bileşik **14**'ün CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu



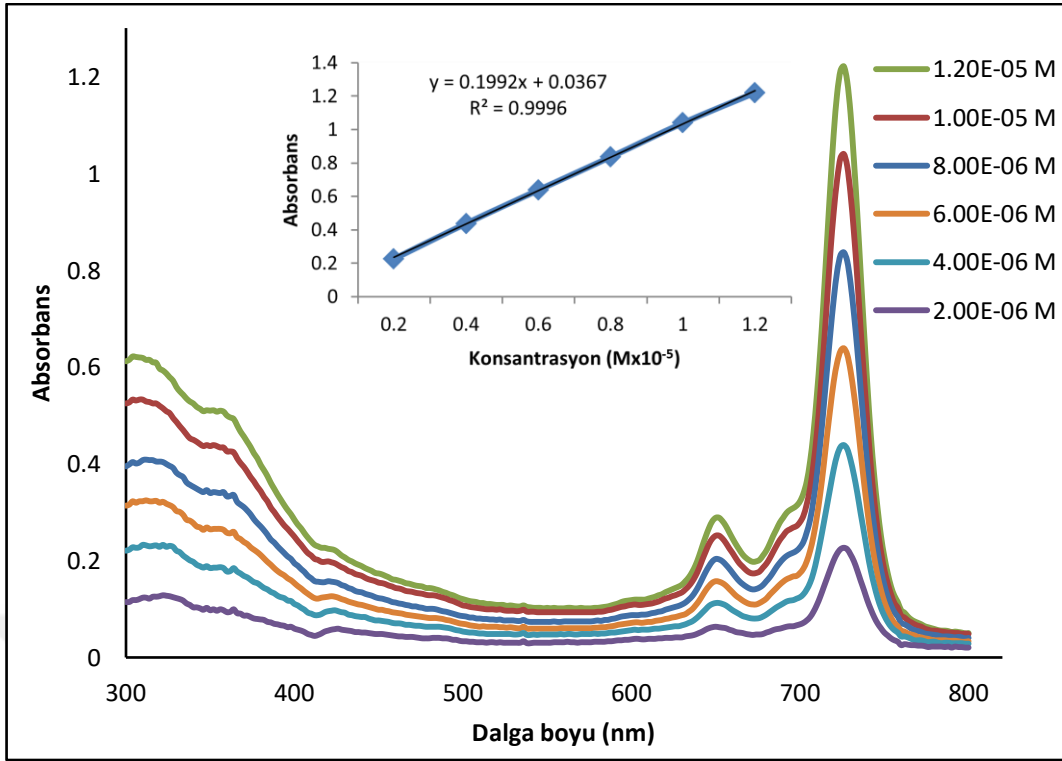
Şekil 6. 29 Bileşik **15**'in CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu



Şekil 6. 30 Bileşik **16**'nın CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu



Şekil 6. 31 Bileşik **17**'nin CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu

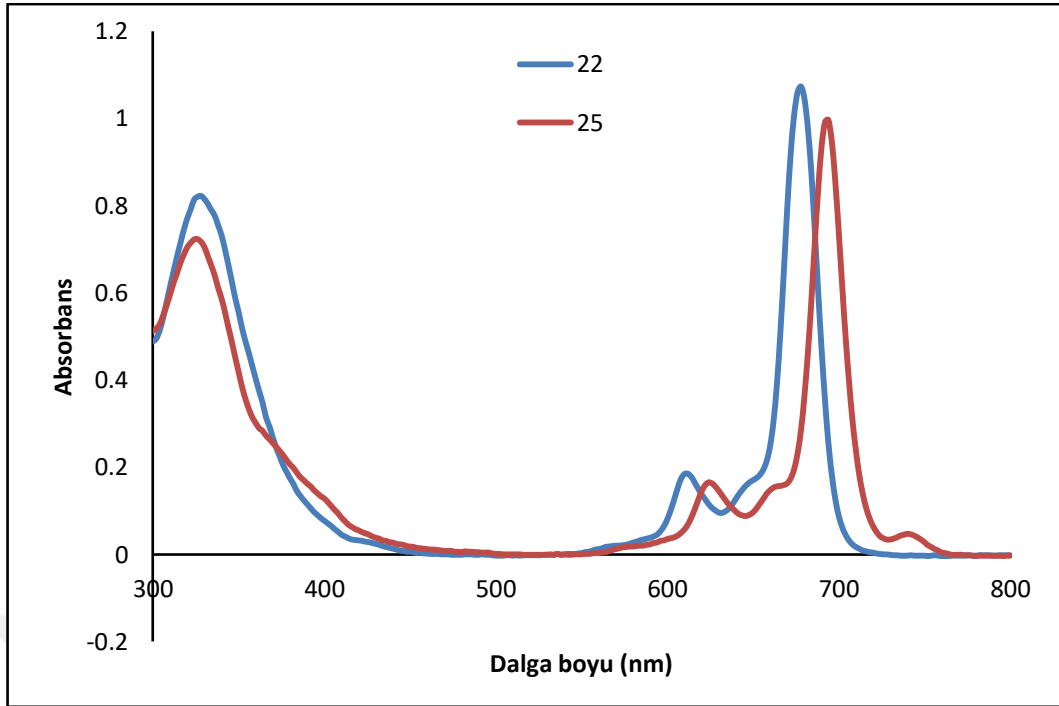


Şekil 6. 32 Bileşik **18**'in CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu

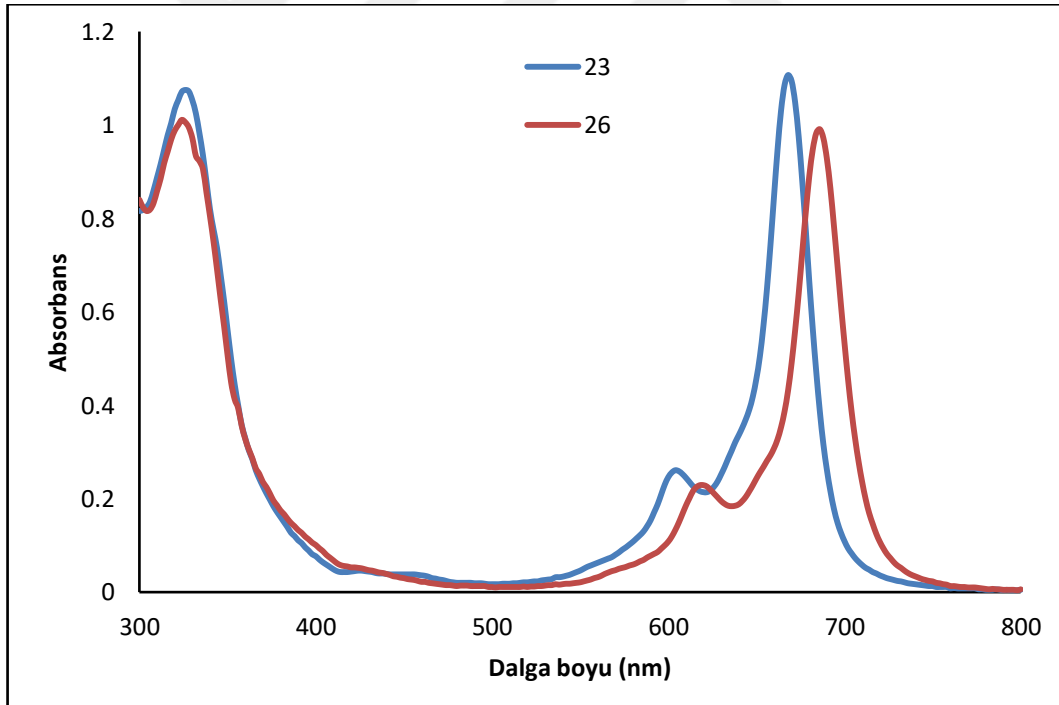
6.2.2 Kumarin Birimi İçeren Ftalosiyanın Bileşiklerinin (22-27) Spektral Özellikleri

Substitüsyon pozisyonunun UV-Vis spektrumuna etkisini inceleyebilmek amacıyla farklı pozisyonda sübstitüe olmuş ftalosiyanın bileşiklerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında, non-periferale sübstitüe ftalosiyanın bileşiklerinin periferale sübstitüe ftalosiyanın bileşiklerine göre daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon yaptıkları gözlenmiştir. Bu batokromik etkinin nedeni non-periferale sübstitüe ftalosiyanın bileşiklerinin HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki elektronik geçişlerin enerji farkının (ΔE), periferale sübstitüe ftalosiyanın bileşiklerine göre daha düşük olmasıdır.

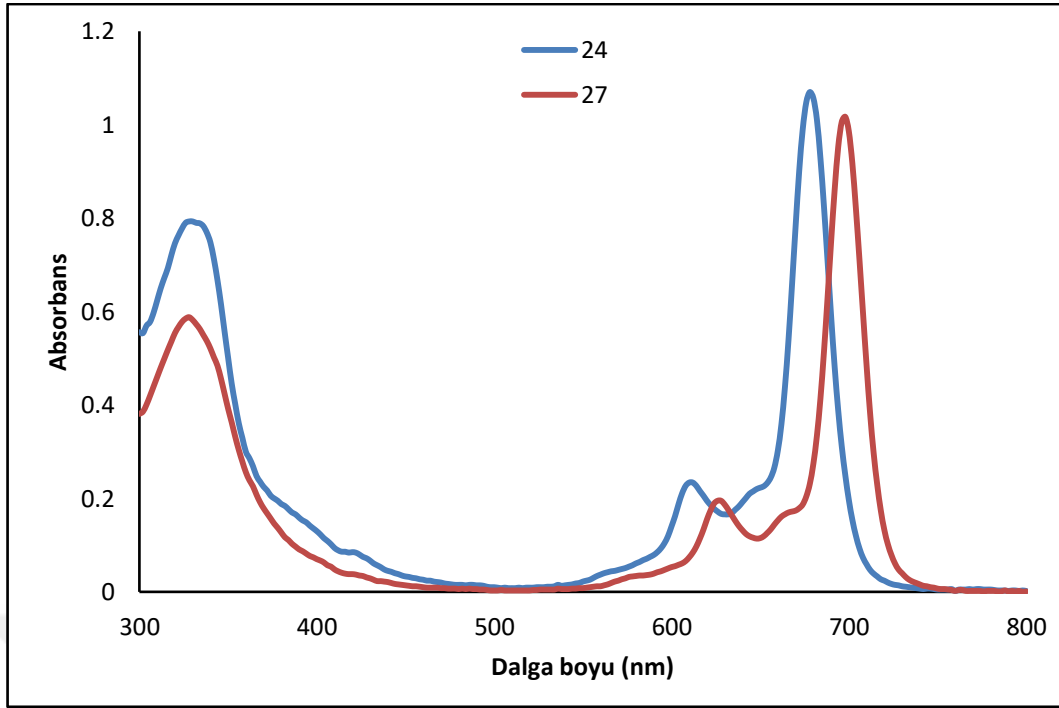
Periferale (**22-24**) ve non-periferale (**25-27**) sübstitüe ftalosiyanın bileşikleri karşılaştırıldığında (Şekil 6. 33-6. 35) non-periferale sübstitüe ftalosiyanın bileşiklerinin 8-22 nm daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon yaptıkları gözlenmiştir.



Şekil 6. 33 **22** ve **25** bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları



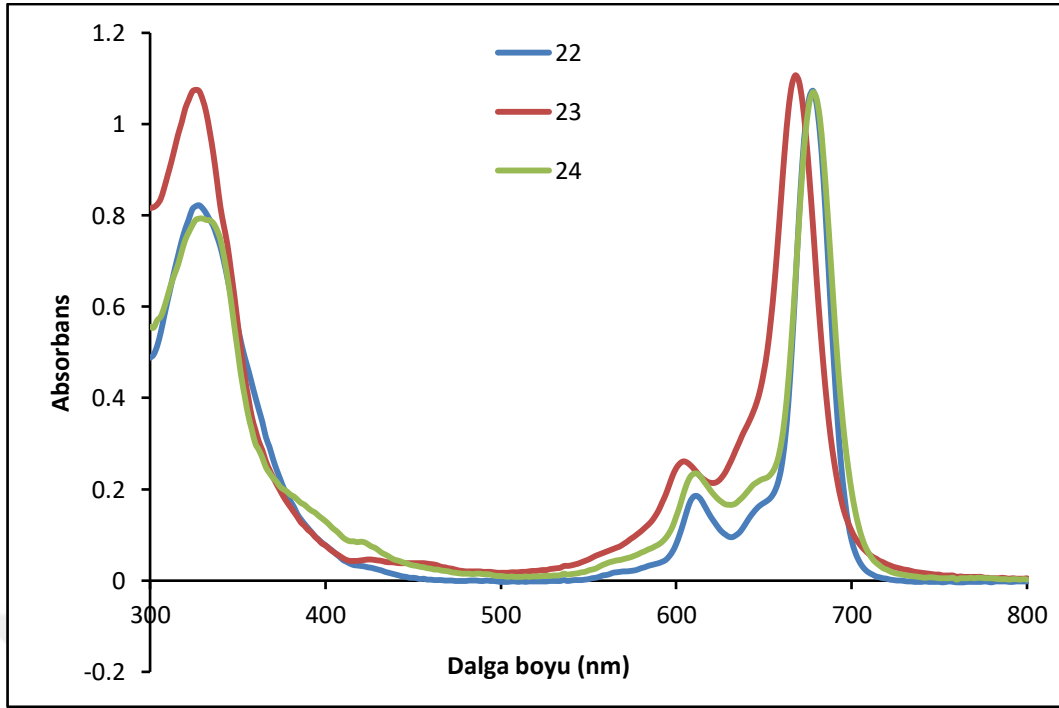
Şekil 6. 34 **23** ve **26** bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları



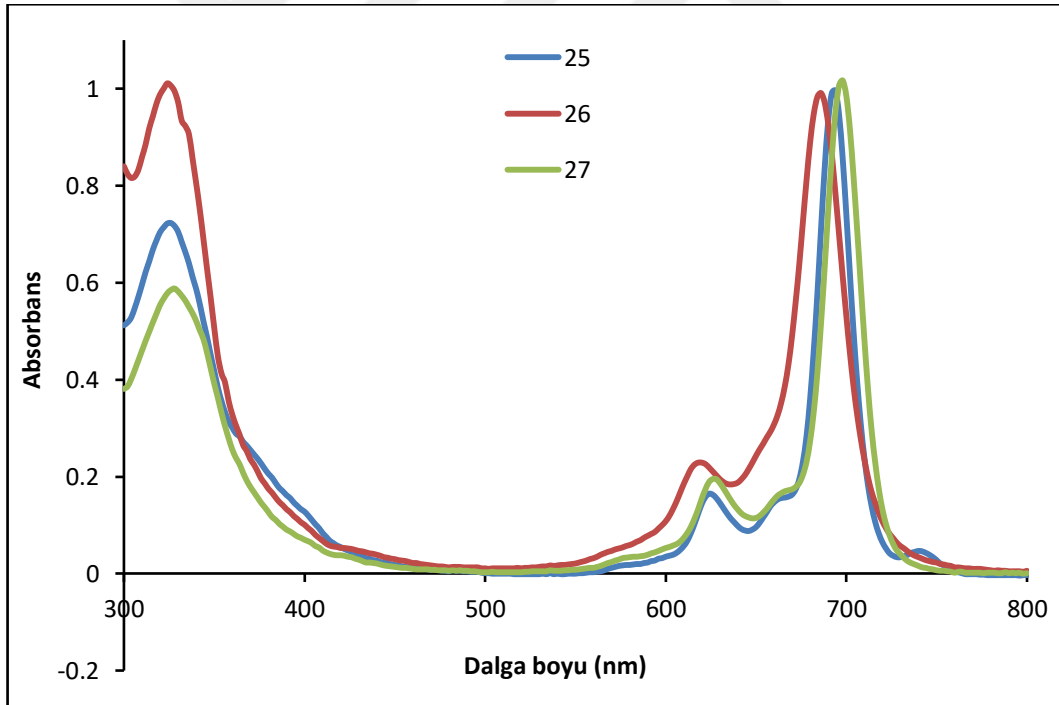
Şekil 6. 35 **24** ve **27** bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

Aynı pozisyonda süstitüe olmuş, merkezinde bulunan metal atomu farklı olan ftalosiyanın bileşiklerinin (**22**, **23**, **24** ve **25**, **26**, **27**) UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında +2 değerlikli merkez metal atomu içeren bileşiklerin Q bantları 2-5 nm arası kayma olduğu gözlenmiştir. Merkez metal atomu kobalt olan **23** ve **26** bileşiklerinin, merkez metal atomu çinko ve bakır olan **22**, **25** ve **24**, **27** bileşiklerine göre daha düşük dalga boyunda absorpsiyon yaptığı gözlenmiştir. Bu etkinin nedeni, merkez boşluğunda kobalt metali bulunduran ftalosiyanın bileşiklerinde merkez metalin elektron konfigürasyonundan dolayı HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki elektronik geçişlerin enerji farkının (ΔE) daha yüksek olmasıdır.

CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 6. 36 ve Şekil 6. 37), **23** ve **26** bileşiklerinin diğer metalli ftalosiyanın bileşiklerine göre 10-12 nm daha düşük dalga boyunda absorpsiyon yaptıkları gözlenmiştir.



Şekil 6. 36 **22**, **23** ve **24** bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

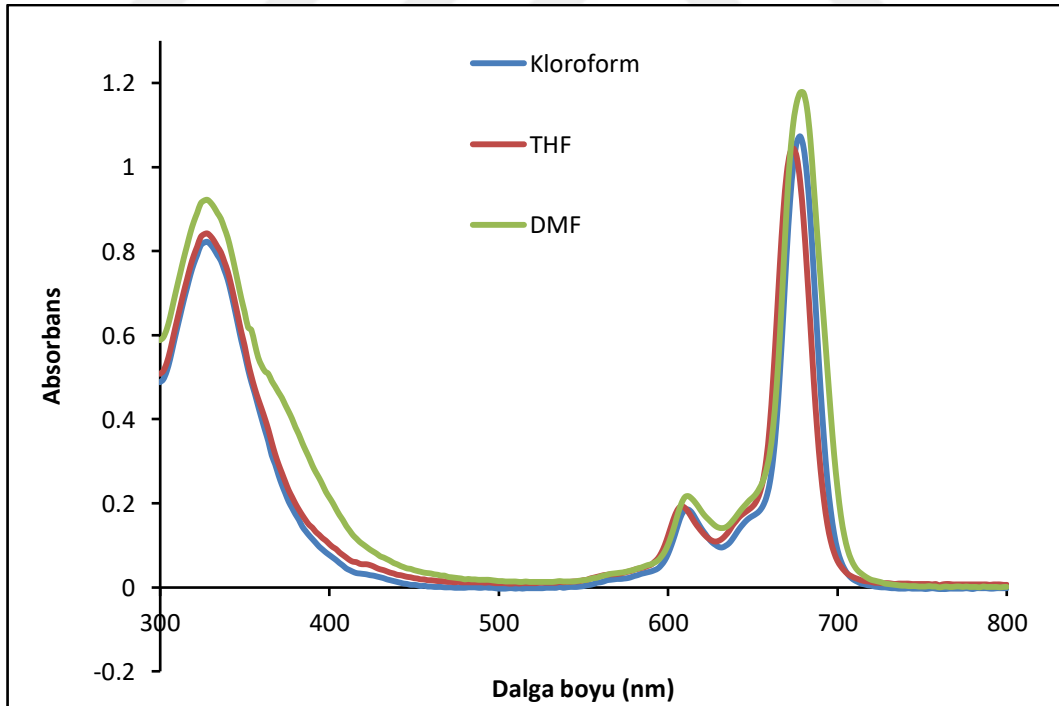


Şekil 6. 37 **25**, **26** ve **27** bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

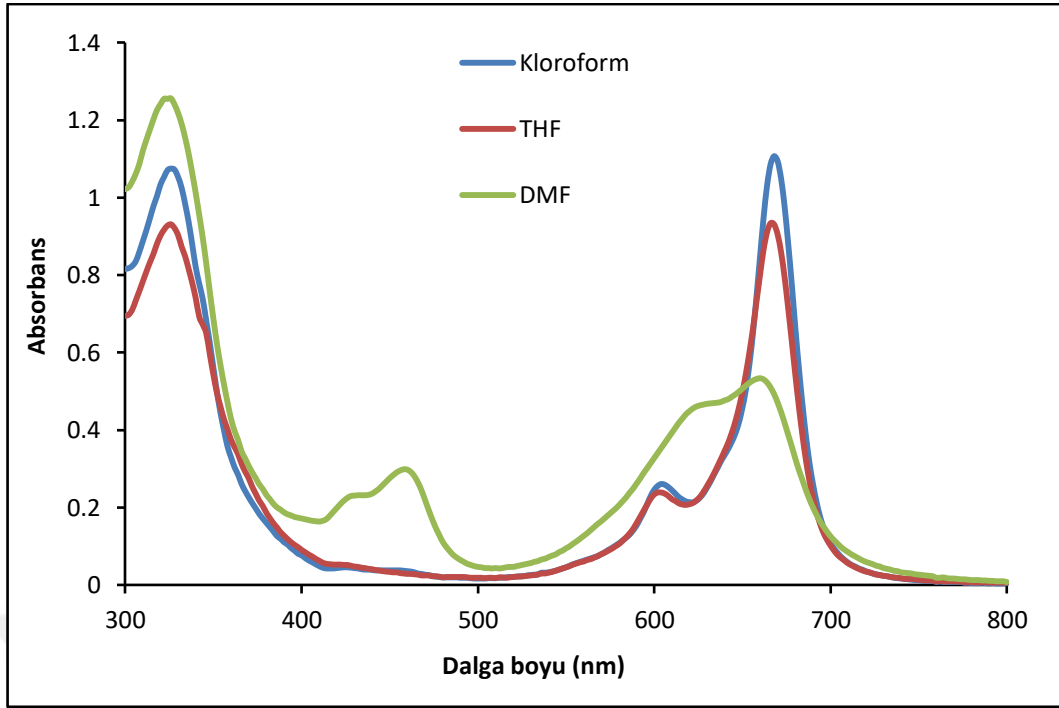
Ftalosiyanın UV-Vis spektrumlarına çözücünün etkisini incelemek amacıyla substitüsyon pozisyonu, merkez metal atomu ve konsantrasyonu aynı olan ftalosiyanın bileşiklerinin farklı polaritede üç çözücü içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

karşılaştırılmıştır. CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarında Q bandının THF ve DMF çözücülerine göre birkaç nm yüksek dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Genel olarak polar çözücülerin Q bandını yüksek dalga boyuna kaydırduğu bilinmektedir. Ancak CH_2Cl_2 ve CHCl_3 gibi çözücüler düşük polaritelerine karşın yüksek refraktif indeksleri nedeniyle Q bandında batokromik kaymaya neden olurlar. Kloroform çözücüsünün bu etkisinden dolayı kumarin birimi içeren ftalosiyanın komplekslerinin Q bandında görülen batokromik kayma, yapı ile uyumludur.

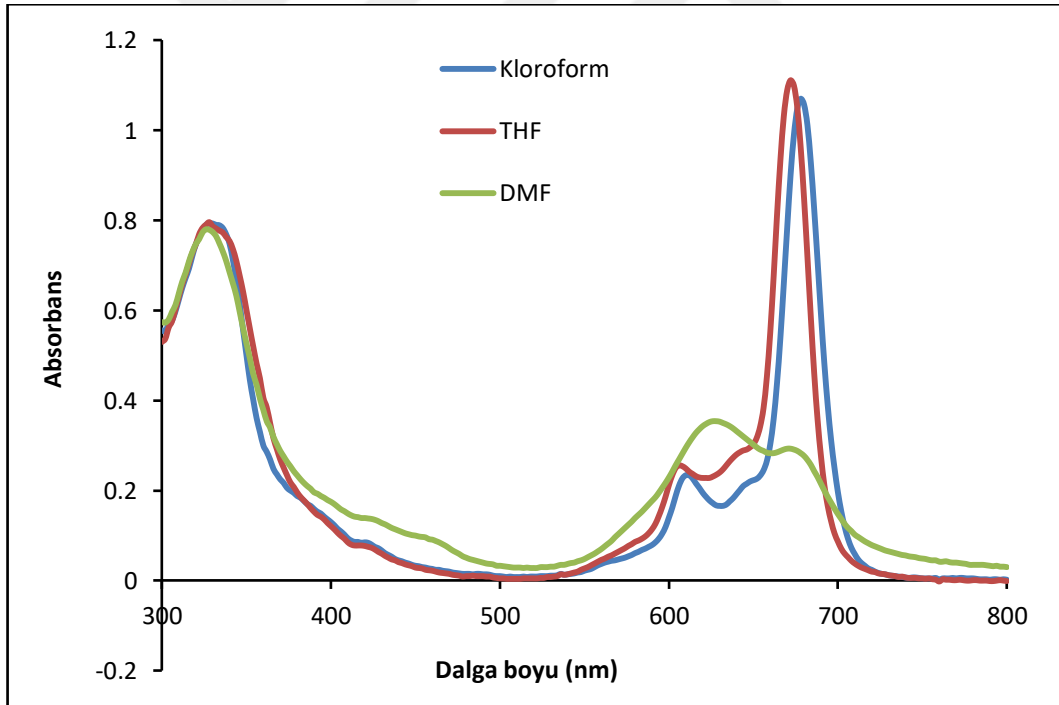
Kumarin birimi içeren ftalosiyanın bileşiklerinin farklı polariteye sahip çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 6. 38-6. 43) Q bandının CHCl_3 içerisinde 2-10 nm arasında yüksek dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Özellikle kobalt ve bakır metalli ftalosiyanın bileşiklerinin DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumları değerlendirildiğinde Q bandındaki yayvanlaşma ve absorpsiyon düşüşünün ftalosiyanın moleküllerinin bu çözücü içerisindeki agregasyon eğiliminden kaynaklandığını düşündürmektedir. Ayrıca 400-500 nm arasında oluşan yeni bantların metal-ligant yük transfer geçişinden kaynaklanlandığı düşünülmüştür.



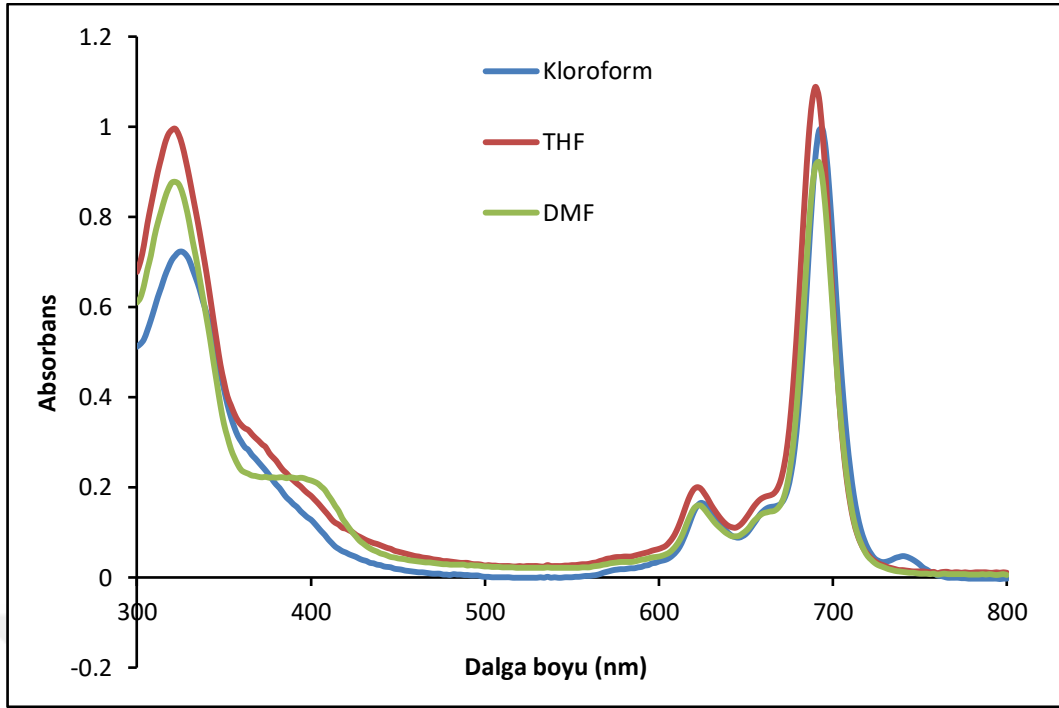
Şekil 6. 38 Bileşik 22'nin farklı çözücüler içerisinde alınan UV-Vis spektrumları



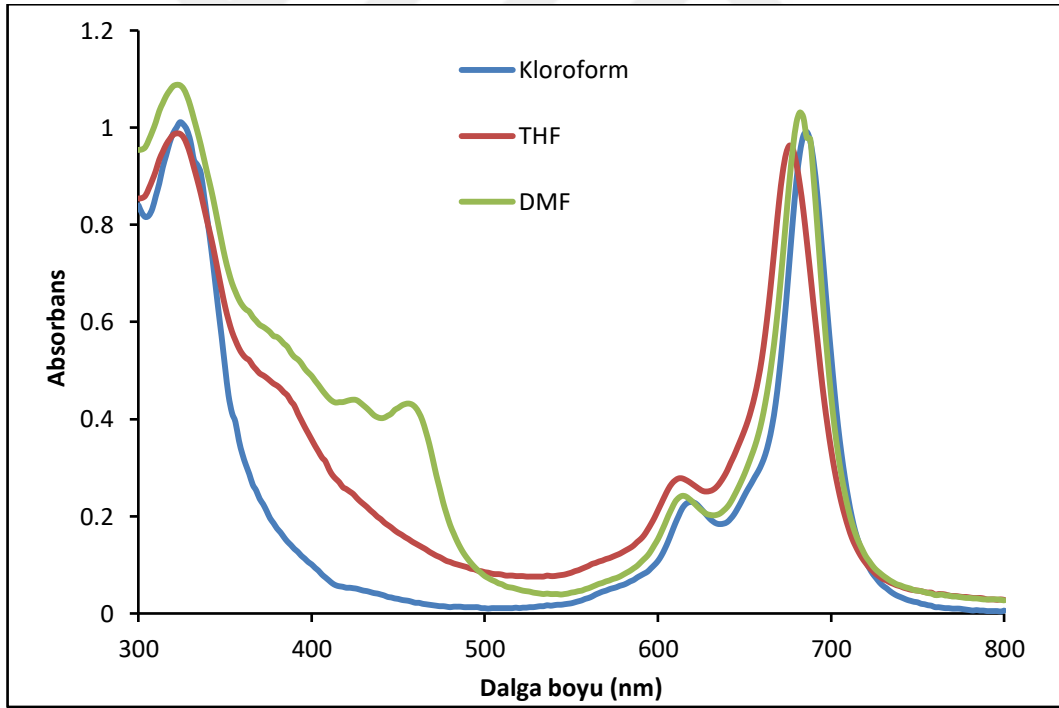
Şekil 6. 39 Bileşik **23**'ün farklı çözücüler içerisinde alınan UV-Vis spektrumları



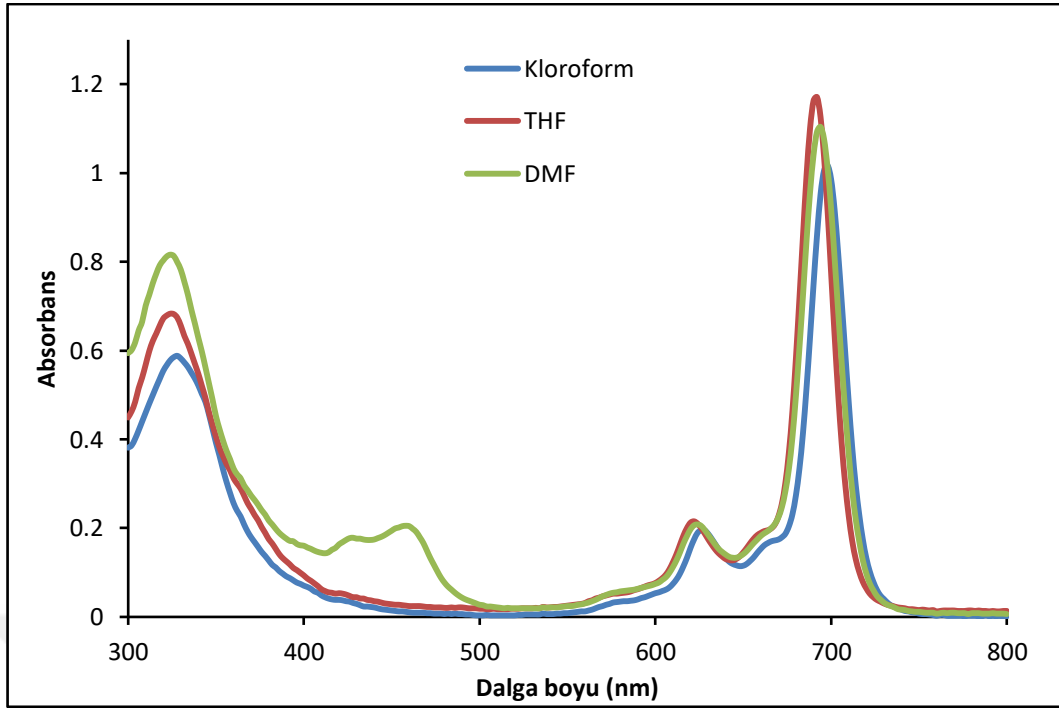
Şekil 6. 40 Bileşik **24**'ün farklı çözücüler içerisinde alınan UV-Vis spektrumları



Şekil 6. 41 Bileşik **25**'in farklı çözücüler içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

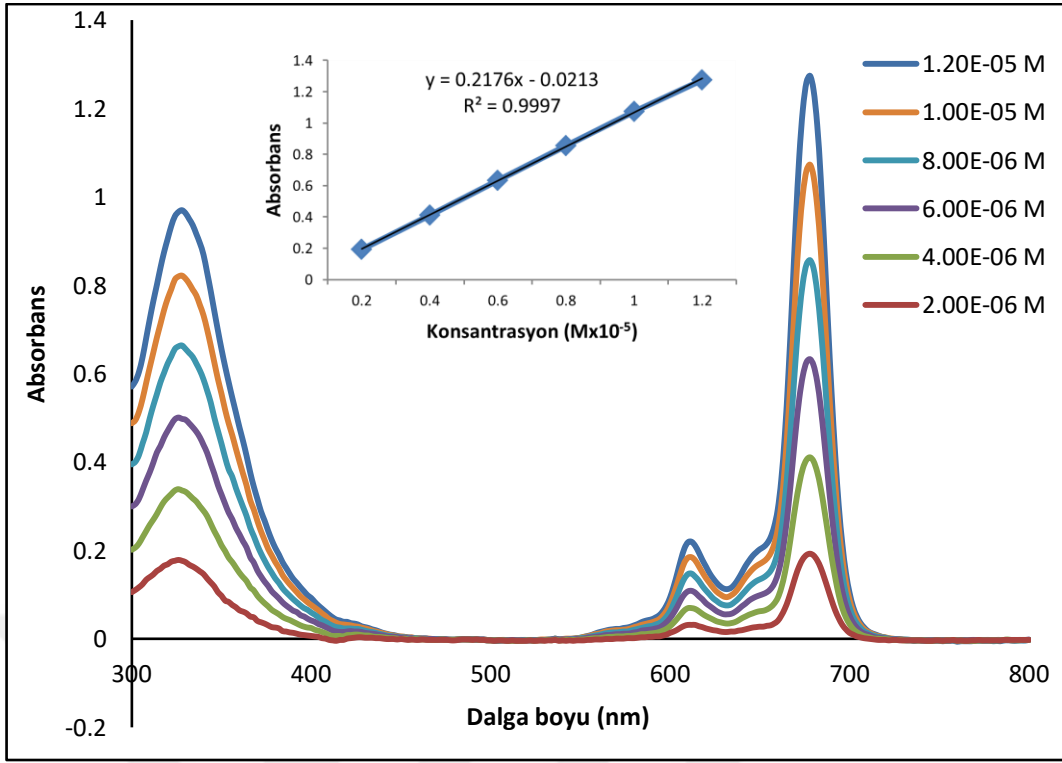


Şekil 6. 42 Bileşik **26**'nın farklı çözücüler içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

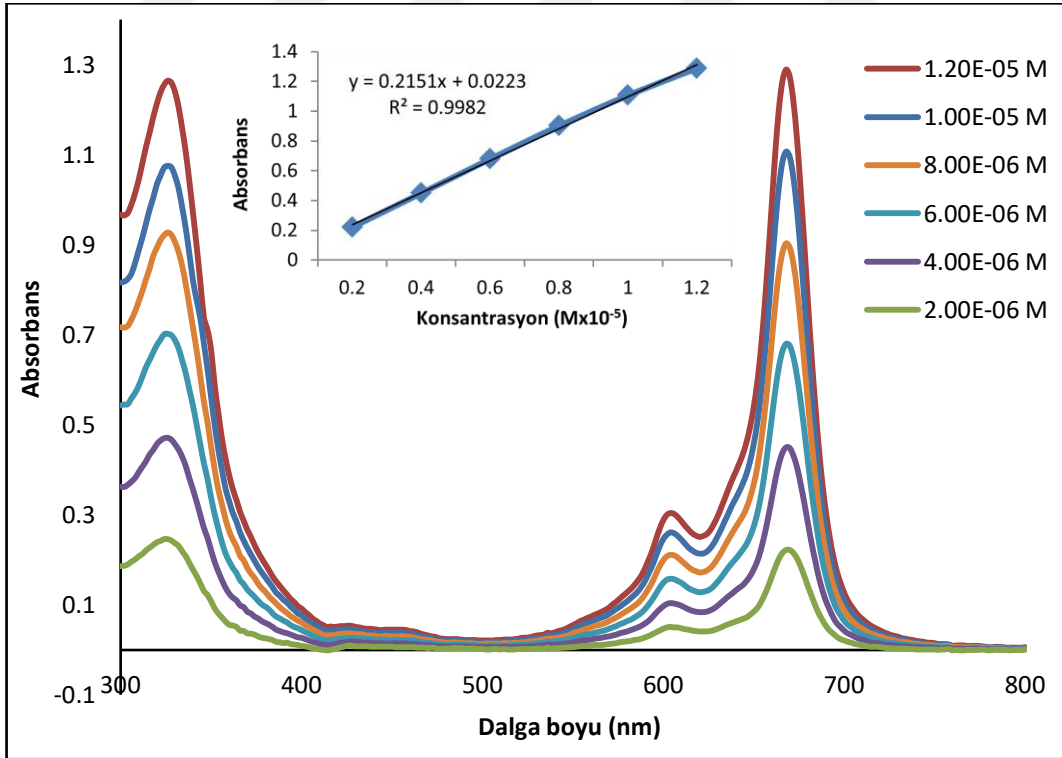


Şekil 6. 43 Bileşik **27**'nin farklı çözücüler içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

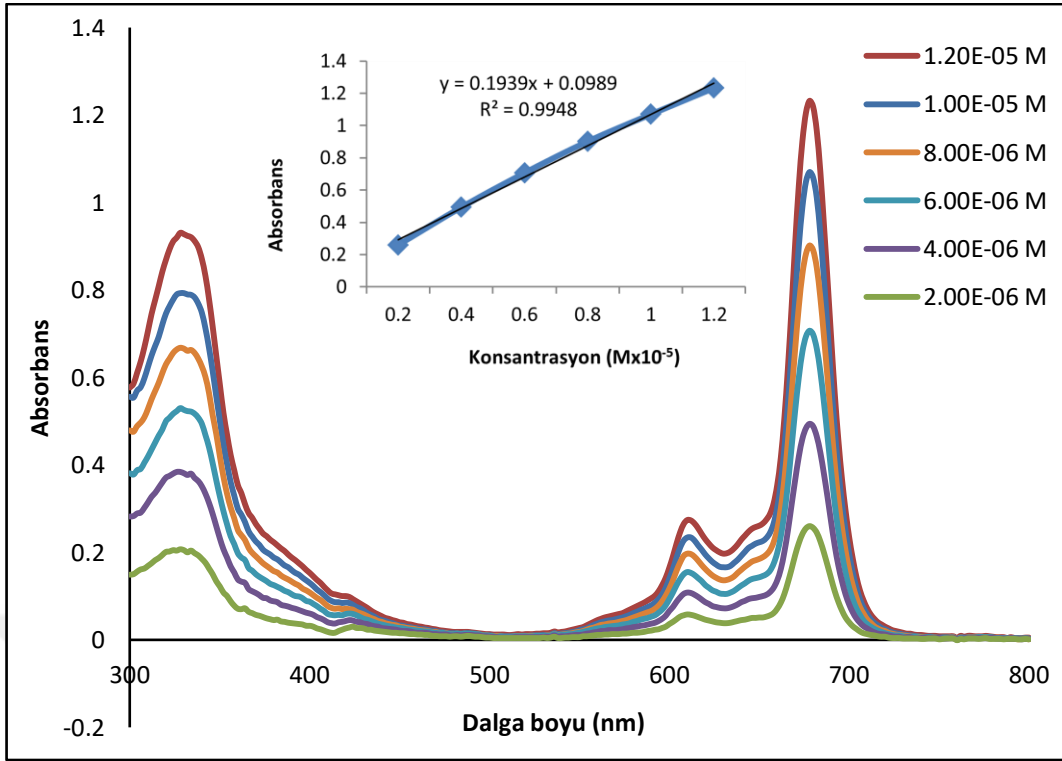
Kumarin birimi içeren ftalosiyanın bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde 10^{-6} - 10^{-5} M aralığında değişen konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumları (Şekil 6. 44-6. 49) alınmıştır. UV-Vis spektrumunda konsantrasyona bağlı olarak maksimum dalga boyunda bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca maksimum dalga boyunda absorpsiyonla konsantrasyon arasında çizilen grafikte absorpsiyon ve konsantrasyon arasındaki oranın Lambert-Beer yasasına uygun olarak değiştiği gözlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda ftalosiyanın bileşiklerinin CHCl_3 çözücüsünde agregasyon yapmadıkları sonucuna ulaşılmıştır.



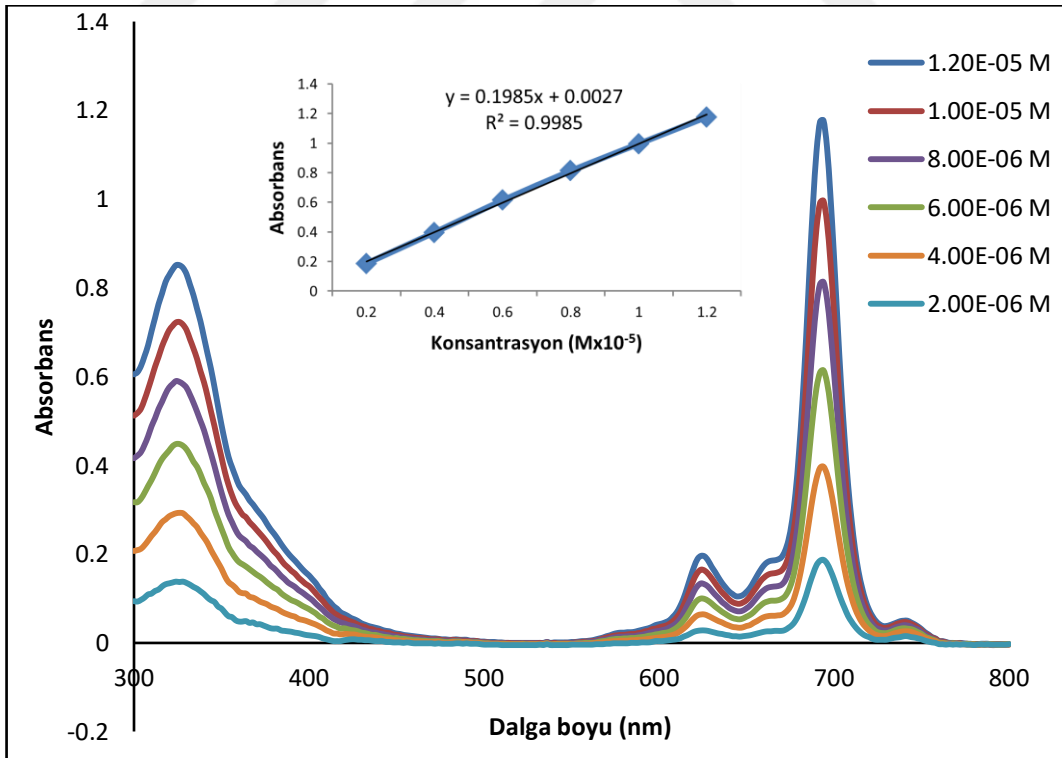
Şekil 6. 44 Bileşik **22**'nin CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları



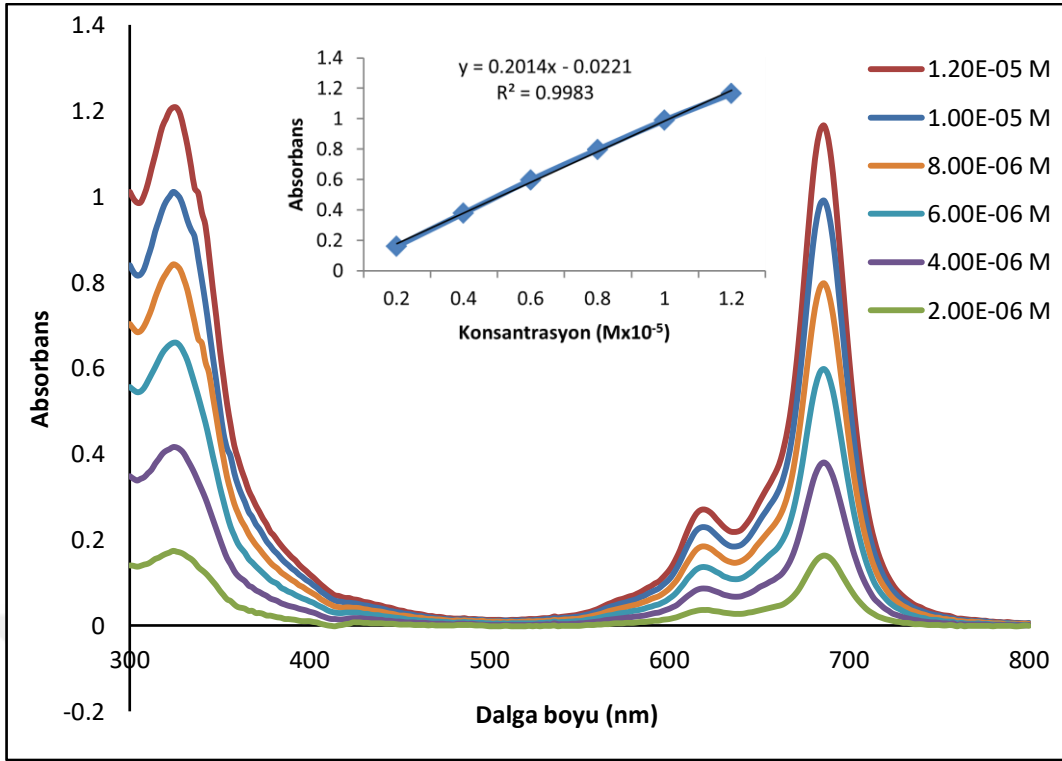
Şekil 6. 45 Bileşik **23**'ün CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları



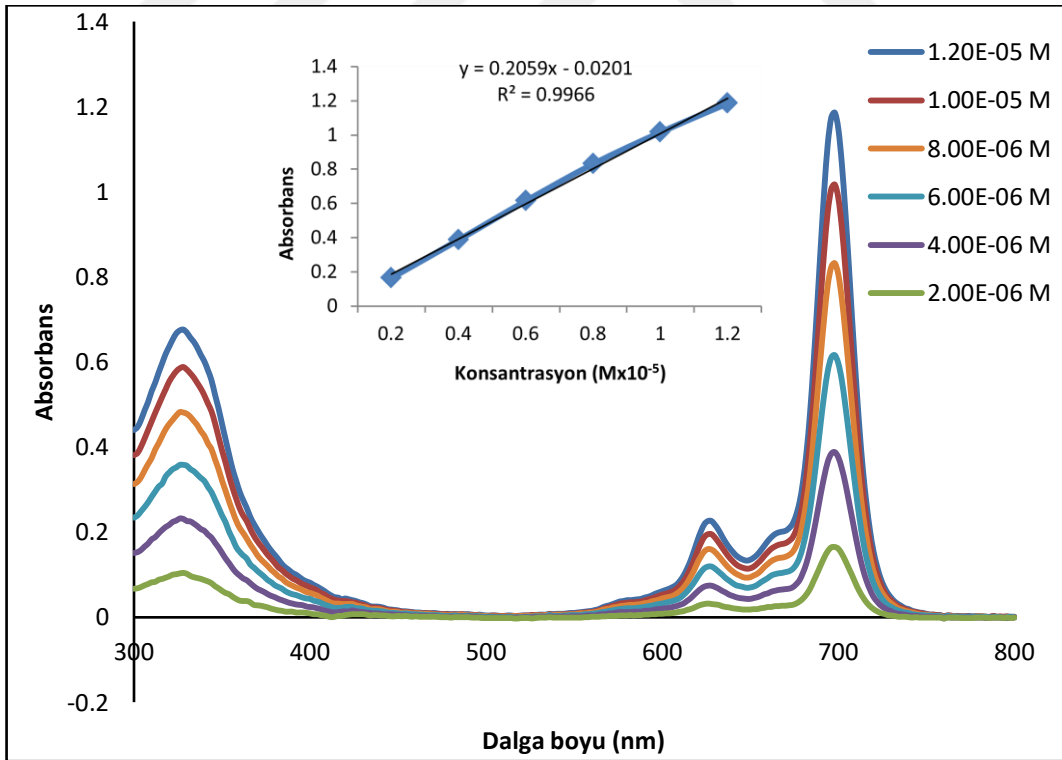
Şekil 6. 46 Bileşik **24**'ün CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları



Şekil 6. 47 Bileşik **25**'in CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları



Şekil 6. 48 Bileşik **26**'nın CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları

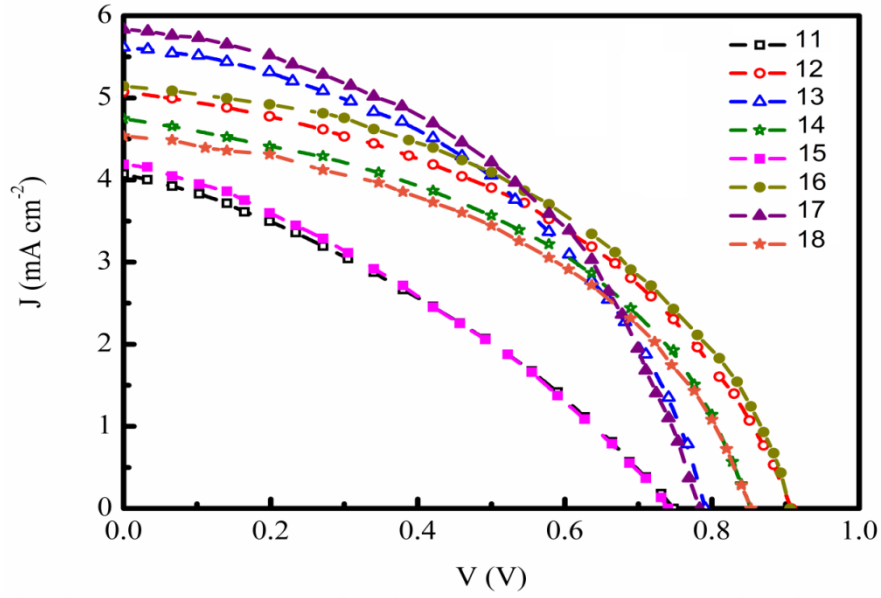


Şekil 6. 49 Bileşik **27**'nin CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları

6.3 Fotovoltaik Özellikler

Organik tabanlı BHJ (bulk heterojunction) güneş pilleri, çözücü tabanlı kaplama metotlarını içermesi, düşük maliyetli üretim teknolojilerine gereksinim duymaları ve geniş kullanım alanları nedeniyle son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Bu çalışmada piperazin sübstitüenti içeren ftalosiyanın bileşiklerinin (**11-18**) BHJ fotovoltaik cihazlarda elektron verici olarak kullanılma potansiyelleri araştırılmıştır. Bu amaçla, ITO/PEDOT:PSS/Pcs:PC₆₁BM blend/LiF/Ag yapısında fotovoltaik hücreler üretilmiş ve AM 1.5 G aydınlatma koşullarında karakterize edilmiştir.

Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}) ve fotovoltaik dönüşüm verimliliği (η) gibi temel performans parametrelerinin elektron verici:alıcı oranından büyük ölçüde etkilendiği bilinmektedir. Karışım oranının hücre performansı üzerindeki etkisini belirlenmesi amacıyla üretilen aygıtlarda PC₆₁BM oranı 1'e sabitlenmiş ve ftalosiyanın oranı 0.3 ile 3 arasında değiştirilmiştir. Çalışmada ilk olarak, merkez metal iyonunun türü ve substitüentin pozisyonunun fotovoltaik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 6. 50'de 1:1 oranında Pcs:PC₆₁BM karışımı içeren ITO/PEDOT:PSS/Pcs:PC₆₁BM karışım/LiF/Ag tabakalarından oluşan BHJ güneş hücrelerinin J-V karakteristikleri gösterilmiştir. Şekil 6. 48'den görülebileceği gibi sübstitüent pozisyonunun cihaz performansına etkisi önemsizmeyecek kadar küçüktür. Diğer taraftan, merkez metal iyonunun kısa devre akım yoğunluğu ve açık devre gerilimine etkisinin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Merkez metal iyonunun etkisini karşılaştırmak ve yorumlamak amacıyla elde edilen J-V karakteristiklerinden fotovoltaik dönüşüm verimlilikleri (η) hesaplanmıştır.



Şekil 6. 50 1:1 Karışım oranında Pcs:PC₆₁BM içeren BHJ güneş pili hücrelerinin J-V karakteristikleri

Şekil 6. 50'den açıkça görülebileceği gibi, aynı karışım oranında ftalosiyanin ve PC₆₁BM için, maksimum kısa devre akım yoğunluğu (5.84 mA cm^{-2}) **17** bileşiği ile elde edilirken açık devre gerilimi için en büyük değer (0.91 V) **12** bileşiği ile elde edilmiştir. Bu sonuç, ftalosiyaninlerin merkez metal iyonlarının HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkından dolayı kısa devre akım yoğunluğu ve açık devre gerilimi parametrelerini açıklamada oldukça önemli olduğunu göstermektedir. Bir BHJ cihazın fotovoltaiik performans parametlerine merkez metal atomunun etkisini açıklamak kolay olmasa da, merkez metal iyonunun ftalosiyanin bileşiğinin fizikokimyasal özelliklerini büyük oranda etkilediği bilinmektedir.

Bileşiklerin temel fotovoltaiik performans parametreleri fotovoltaiik güç dönüşüm verimi (η), maksimum güç çıkışı ($P_{\max}$) ve dolgu faktörü (FF) ile karakterize edilmiştir. Söz konusu parametrelerin tanımı aşağıdaki ifadelerde verilmiştir.

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} \quad (6.1)$$

$$P_{\max} = J_{\text{SC}} \times V_{\text{OC}} \times \text{FF} \quad (6.2)$$

$$\text{FF} = \frac{J_{\max} \times V_{\max}}{J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}} \quad (6.3)$$

Merkez metalin türü ve substitüentin pozisyonunun temel parametrelere etkisini incelemek amacıyla, yukarıda verilen eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen temel performans göstergeleri Çizelge 6. 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 6. 1 ITO/PEDOT:PSS/Pcs:PC₆₁BM (1:1 blend)/LiF/Ag yapısında üretilen aygıtların fotovoltaiik performanslarının karşılaştırılması

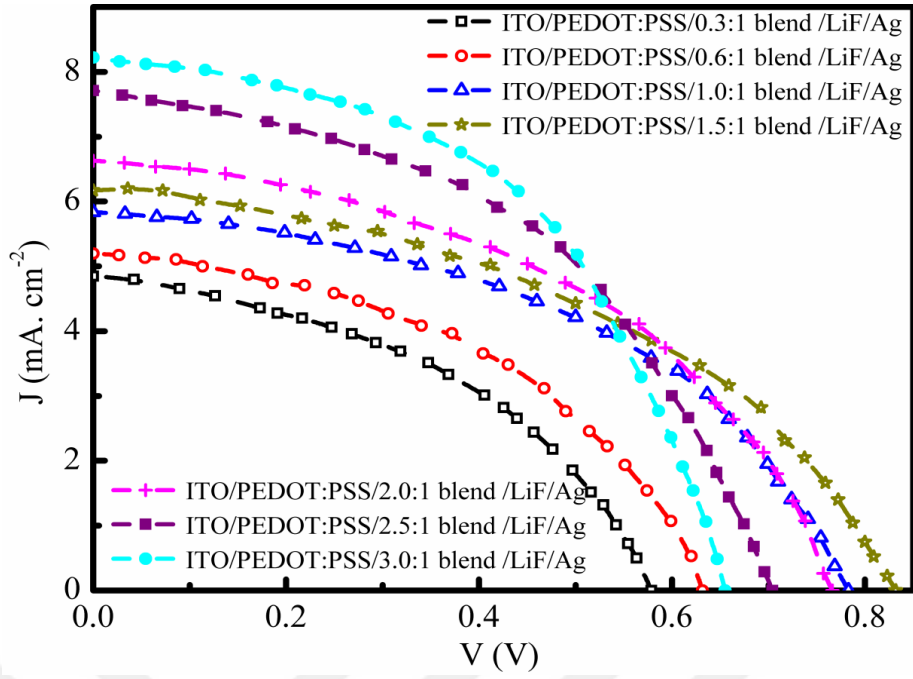
Compound	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{max} (V)	J _{max} (mA cm ⁻²)	FF	η (%)
11	0.75	4.08	0.42	2.46	0.34	1.03
12	0.91	5.07	0.58	3.53	0.44	2.03
13	0.79	5.62	0.53	4.10	0.46	2.17
14	0.85	4.74	0.58	3.22	0.46	1.87
15	0.74	4.19	0.38	2.72	0.33	1.04
16	0.91	5.15	0.58	3.71	0.46	2.15
17	0.78	5.84	0.53	3.97	0.47	2.10
18	0.85	4.53	0.58	3.05	0.46	1.77

Çizelge 6. 1’den açıkça anlaşılabileceği gibi açık devre gerilimi ve kısa devre akım yoğunluğu merkez metal iyonunun türüne önemli derecede bağlıdır. Yapılan çalışmalar bir BHJ güneş pili hücresinde V_{oc} değerlerinin vericinin HOMO seviyesi ile alıcının LUMO seviyesi arasındaki farka büyük oranda bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca MPc/PCBM tabanlı BHJ güneş pillerinde, alıcı:verici arayüzündeki yük ayrışma verimliliği ve aktif tabakanın morfolojisi ve absorpsiyon özelliklerinin Voc değerlerini etkilediği iyi bilinmektedir.

V_{oc} değerleri üzerine yapılan çalışmalar da göz önünde bulundurularak MPc tabanlı cihazların açık devre gerilimi değerlerinin **12>16>14>18>13>17>11>15** şeklinde sıralandığı ve substitüsyonun pozisyonunun V_{oc} değerini önemli derecede etkilemediği gözlenmiştir. Diğer taraftan, V_{oc} değerinin vericinin merkez metal atom türüne,

alıcı:verici arayüzündeki yük ayrılma verimliliğine ve ftalosiyanin bazlı aktif tabakanın morfolojisine bağlı olduğu gözlenmiştir. Çizelge 6. 1'den kısa devre akım yoğunluğu değerlerinin **17>13>16>12>14>18>15>11** şeklinde sıralandığı görülmektedir. Genel olarak bir BHJ güneş pilinde kısa devre akım yoğunluğu, tekrar birleşmeden önce eksitonların ayrışması ve gelen ışığın absorpsiyonunun bir ölçüsü olarak kabul edilir. Tekrar birleşmenin enerji kaybına yol açtığı ve hücrenin performansını negatif yönde etkilediği bilinmektedir. Yapılan çalışmalar, etkin eksiton ayrışmasının gerçekleşmesi için, verici:alıcı HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki farkın eksiton bağlanma enerjisinden daha yüksek olması gerektiğini göstermektedir. Ayrıca, yapılan çalışmalar, yetersiz eksiton ayrışmasına neden olan kararlı eksiton oluşumunun ayrılma mesafeleri tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. **11** tabanlı BHJ cihaz için gözlenen düşük kısa devre akım yoğunluğu değeri Pcs:PC₆₁BM karışımında merkez metal atomunun ayrılma mesafesini önemli derecede etkilediğini göstermiştir. Çizelge 6. 1'de verilen veriler, 4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi sübtitüe ftalosiyanin ve PC₆₁BM tabanlı BHJ güneş pili hücrelerinde elektron verici molekülün merkezinde bulunan metal atomunun türünün eksiton ayrışma verimliliğini sübtitüentin pozisyonundan daha fazla etkilediğini göstermektedir.

Hücre yapısını optimize etmek ve karışım oranının dönüşüm verimliliği üzerindeki etkisine ilişkin daha fazla bilgi edinmek amacıyla karışım oranının 0.3 ile 3 aralığında değiştirildiği **17** tabanlı bileşiğin kullanıldığı BHJ aygıtların performansları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu amaçla ITO/PEDOT:PSS/Pcs:PC₆₁BM (0.3-3:1 blend)/LiF/Ag yapısında bir seri fotovoltaiik hücre üretilmiştir. ITO/PEDOT:PSS/Pcs:PC₆₁BM/LiF/Ag tabanlı cihazların J-V karakteristiklerine karışım oranının etkisi Şekil 6. 51'de, fotovoltaiik performans parametreleri ise Çizelge 6. 2'de verilmiştir.



Şekil 6. 51 **17** bileşiği için karışım oranının BHJ fotovoltaiik cihazların J-V karakteristikleri üzerine etkisi

Çizelge 6. 2'den açık devre geriliminin artan **17** oranı ile arttığı, bir maksimum değerden sonra ise azaldığı görülmüştür.

Çizelge 6. 2 Karışım oranının fotovoltaiik parametlere etkisinin karşılaştırılması

Blend ratio (17:PC ₆₁ BM)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA cm ⁻²)	V _{max} (V)	J _{max} (mA cm ⁻²)	FF	η (%)
0.3:1	0.58	4.85	0.37	3.33	0.44	1.23
0.6:1	0.63	5.20	0.43	3.48	0.46	1.50
1.0:1	0.78	5.84	0.53	3.97	0.47	2.10
1.5:1	0.83	6.17	0.54	4.12	0.43	2.24
2.0:1	0.77	6.63	0.45	5.04	0.44	2.35
2.5:1	0.70	7.71	0.48	5.30	0.47	2.57
3.0:1	0.65	8.72	0.44	6.16	0.48	2.68

Çizelge 6. 2 ayrıca kısa devre akım yoğunluğu ve güç dönüşüm verimliliğinin karışım oranına bağlı olduğunu göstermektedir. Fotovoltaiik parametrelerin belirlenen karışım oranına olan bağımlılığı aynı seride üretilen cihazlara uygulanan tekrarlanan ölçümlerle

doğrulanmıştır. Yapılan ölçümler, açık devre gerilimindeki küçük bir kayma dışında elde edilen sonuçların tekrarlanabilir olduğunu göstermiştir.

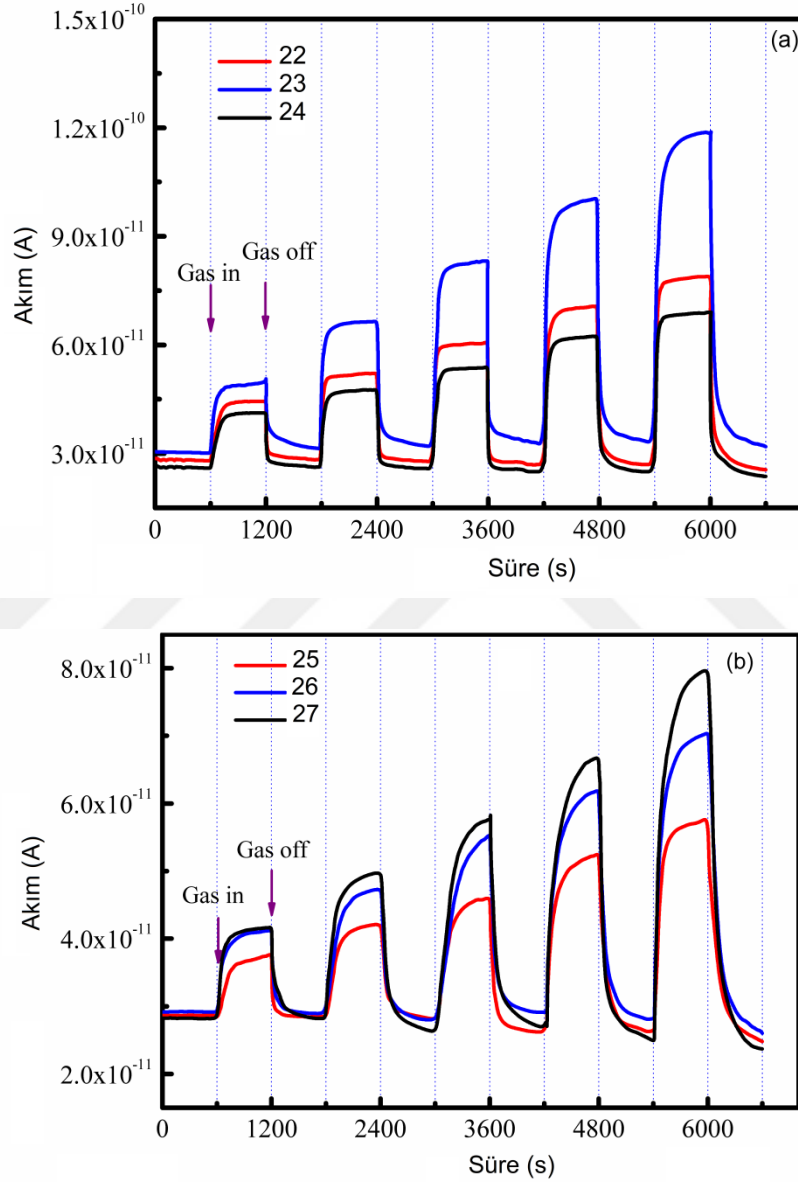
Fotovoltaik özellikleri belirlemek için yapılan çalışmalar genel olarak değerlendirildiğinde, 4-(4-oktilpiperazin-1-il)fenoksi süstitüe ftalosiyeninler ve PC₆₁BM karışımı temelli BHJ güneş pillerinin fotovoltaik performansının karışımdaki elektron verici ftalosiyenin bileşiğinin oranına bağlı olduğu gözlenmiştir.

6.4 Etanol Sensör Özellikleri

Halk sağlığı üzerindeki önemli etkilerinden dolayı, düşük sıcaklık ve düşük seviyede etanol algılama cihazlarının geliştirilmesi araştırmacılar tarafından son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Etanol konsantrasyonunu belirlemek için geleneksel analitik yöntemler kullanılabilir ancak bu yöntemler örnek hazırlanması ve analizi için özel laboratuvar ekipmanları ve zaman gerektirir. Bu nedenle uygulama alanlarında kullanılmak üzere düşük miktarlarda etanol buharını hızlı, hassas ve doğru bir şekilde algılayabilecek cihazlara ihtiyaç duyulmaktadır [144, 145]. Son yıllarda yapılan çalışmalar, ftalosiyeninler gibi organik yarı iletken bileşiklerin umut vadeden sensör özellikler gösteren bileşikler olduğunu göstermektedir [146, 147]. Bu çalışmada, 3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin süstitüenti içeren ftalosiyenin bileşiklerinin etanol buharı sensör özellikleri araştırılmıştır.

Etanol algılama testlerinden önce, sensörlerin yüzeyleri absorbe edilen oksijen, su buharı ve diğer organik safsızlıklar gibi moleküllerin yüzeyden uzaklaştırılması için iki saat boyunca 100 sccm azot gazı akışına maruz bırakılmıştır. Ortam koşullarındaki sensör akım değerinin taşıyıcı gaz altındaki değerden 1000 kat daha fazla olduğu görülmüş ve taşıyıcı gaz altındaki sensör akım değeri baseline olarak alınmıştır. Şekil 6. 52 oda sıcaklığında 50 ppm ile 250 ppm arasında değişen etanol buharına maruz bırakılan periferel ve non-periferel süstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin cevap-geri dönüşüm performansları gösterilmiştir. Şekilde etanol buharına maruz kalan periferel süstitüe ftalosiyenin (**22-27**) sensör yüzeyinde sensör akımının hızlıca maksimum seviyeye ulaştığı ve etanol buharı açılıncaya kadar doygunlaştığı görülmektedir. Ayrıca, hazırlanan bütün filmlerde etanol buharı kesildiğinde sensör akımının düşük bir değerde hızlıca sabitlendiği gözlenmiştir. Diğer taraftan, non-süstitüe ftalosiyenin

bileşikleri temelli sensörlerde film yüzeyi ile etanol buharının etkileşimi maruz kalma aşamasında hızlı bir artışa ardından sabit durum değerinde kaymaya yol açmıştır. Burada etanol buharının desorpsiyonunun iki aşamalı bir işlem olduğu belirtilmelidir. Bu aşamalar ilk temizleme aşamasında sensör akımında hızlı bir düşüş ve düşük kararlı değere doğru kayma aşamalarıdır.



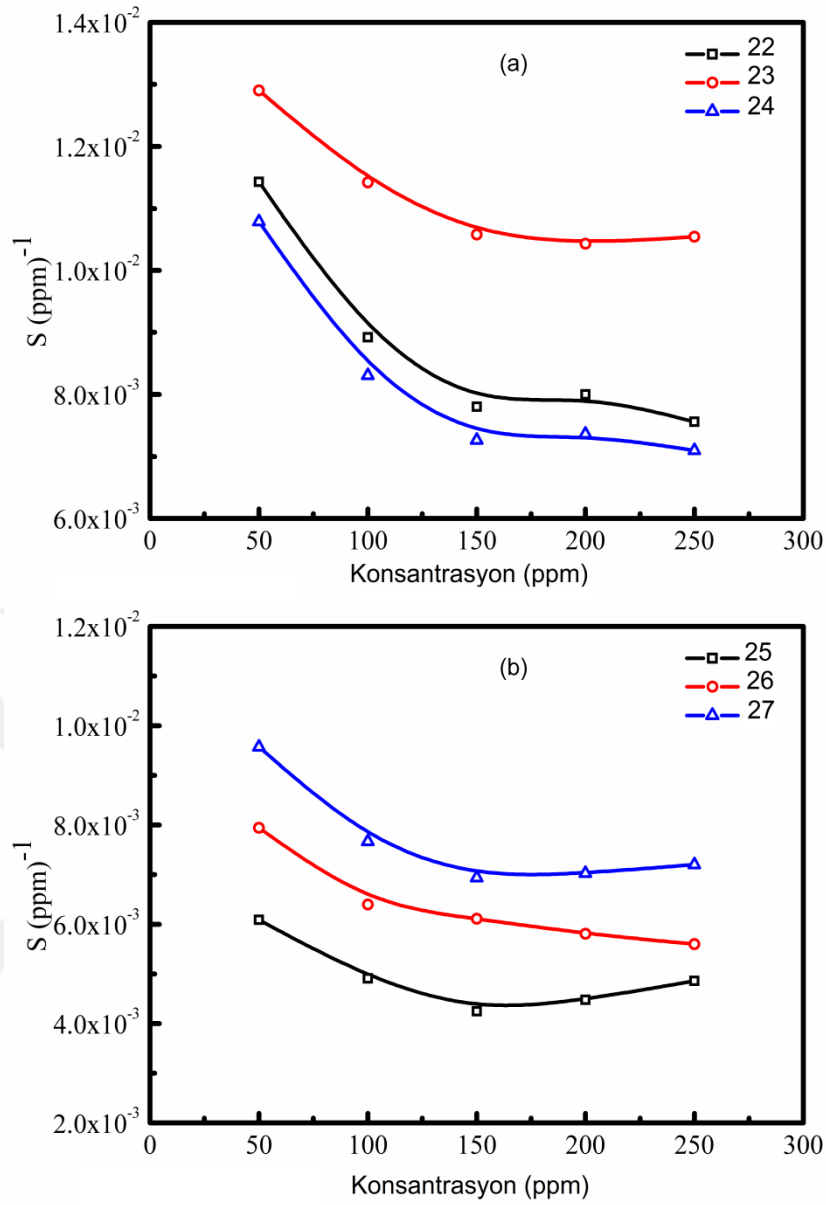
Şekil 6. 52 Periferel (a) ve non-periferel (b) süstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin oda sıcaklığında etanol buharı sensör karakteristikleri

Bu sonuçlar, 3,6-dihekzil-7-oksi-4-metilkumarin süstitüe metalli ftalosiyaninlerde adsorpsiyon ve desorpsiyon proseslerinin substitüe grubun pozisyonuna bağlı olduğunu ve ayrıca geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir. Etanol buharına maruz

bırakıldığında sensör akımında gözlenen artış, p-tipi sensör yüzeyine indirgeyici gaz adsorpsiyonu için beklenemedik bir davranıştır. Organik buharla adsorbe edilmiş ftalosiyanın ince filmlerin etkileşim mekanizmalarının fonksiyonel grup ve merkez metal iyonuna bağlı olduğu literatürde yer almaktadır [148, 149]. Periferel (**22-24**) ve non-periferel (**25-27**) sübstitüe ftalosiyanın bileşiklerinin etanol buharı sensör özelliklerini belirlemek için elde edilen sonuçlar, bu özelliklerin substitüentin pozisyonuna kuvvetle bağlı olduğunu göstermektedir. Sensör hassasiyeti bunun önemli bir göstergesidir. Ftalosiyanın bileşiklerinin etanol sensör performansları üzerine substitüent pozisyonun etkisini açıklayabilmek için bileşiklerin hassasiyetleri karşılaştırılmıştır (Şekil 6. 52). Bileşiklerin hassasiyetleri

$$S = \frac{1}{C_i} \left(\frac{\Delta I}{I_0} \right) \quad (6.4)$$

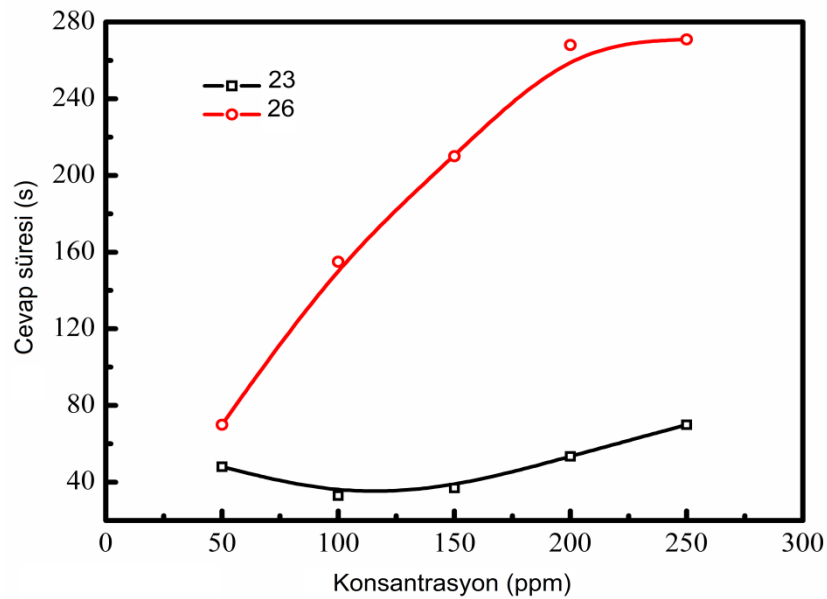
eşitliği ile hesaplanmıştır. Eşitlik 6.4'deki C_i hedef molekülün konsantrasyonunu, ΔI sensör akımındaki değişimini ve I_0 baseline akımı ifade etmektedir.



Şekil 6. 53 Periferel (a) ve non-periferel (b) sübstitüe ftalosiyenin bileşikleri için etanol buharı sensör hassasiyetleri

Şekil 6. 53’de sensör duyarlılığının etanol konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Sensörlerin duyarlık eğilimleri benzer olsa da etanol buharı duyarlığı eğiliminin büyüklüğünün sübstitüe grubun pozisyonuna ve merkez metal atomunun türüne bağlı olduğu görülmektedir. Genel olarak periferel sübstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin duyarlılığının nonperiferel sübstitüe bileşiklerden daha fazla olduğu gözlenmiştir. Örneğin 50 ppm etanol buharına karşı **22** bileşiği $1.14 \times 10^{-2} \text{ (ppm)}^{-1}$ değerinde hassasiyet gösterirken **25** bileşiği $6.09 \times 10^{-3} \text{ (ppm)}^{-1}$ değerinde hassasiyet göstermektedir. Şekil 6. 53’de görüldüğü gibi bileşiklerin tümü etanol buharı varlığında

sensör hassasiyeti göstermektedir. Aynı merkez metal atomu bulunduran periferel ve non-periferel substitüe ftalosiyanimlerde görülen bu farklılık sensör hassasiyetinin ve etkileşme mekanizmalarının süstitüentin pozisyonuna kuvvetle bağlı olduğunu göstermektedir. Şekil 6. 53'in incelenmesi sonucu sensör duyarlılığının periferel ftalosiyanimler için $S(23) > S(22) > S(24)$. Non-periferel ftalosiyanimler için ise $S(27) > S(26) > S(25)$ şeklinde olduğu gözlenmiştir. Bu bulgular, moleküler ve spektroskopik davranışların, elektron ilgisinin ve merkez metal atomunun manyetik durumunun bileşiklerin etanol buharı algılama özellikleri üzerinde önemli role sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar literatürde rapor edilen diğer çalışmalarla uyumludur [149]. Süstitüent pozisyonunun etanol sensör performansı üzerine etkisi sensör cevap süresi ile incelenmiştir. Cevap süresi, sensör akımının maksimum değerinin %90'ına ulaşması için geçen süre olarak tanımlanabilir. **23** ve **26** bileşikleri için cevap zamanlarının karşılaştırılması Şekil 6. 54'de verilmiştir. Her iki bileşik için de artan etanol konsantrasyonuna karşılık cevap süresinde artış gözlenmiştir. Ayrıca **23** bileşiğinin **26** bileşiğine göre daha hızlı cevap verdiği gözlenmiştir. Periferel substitüe ftalosiyanim bileşiklerinin cevap zamanlarının non-periferel süstitüe ftalosiyanim bileşiklerine göre önemli derecede düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum literatürle de uyumludur [144, 149,150].



Şekil 6. 54 **23** ve **26** bileşikleri için cevap sürelerinin etanol konsantrasyonu ile değişimi

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu doktora tez çalışmasında apolar sübstitüentler içeren metalli ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiş, çeşitli spektral yöntemlerle karakterize edilmiş ve özellikleri araştırılmıştır. Moleküllerin tasarlanması sırasında en belirgin hedef, çözünürlüğü düşük olan ftalosiyanin bileşiklerinin çözünürlüğünün arttırılması ve dolayısıyla potansiyel uygulama alanlarında kullanımlarının kolaylaştırılması olmuştur. Bu amaçla yaygın organik çözücülerde çözünmeyi kolaylaştıracak apolar sübstitüentlerle çalışılmıştır. Ayrıca çeşitli alanlarda kullanım olanağı sağlayan piperazin ve kumarin grupları sübstitüe edilerek ftalosiyanin bileşiklerinin özelliklerinin geliştirilmesi ve yeni çalışmalar için öncü bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Hedeflenen amaçlar doğrultusunda tasarlanan ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi için öncelikle apolar karakterde uzun alkil zincirleri içeren piperazin ve kumarin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen başlangıç piperazin ve kumarin bileşiklerinden hareketle nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonu ile ilgili ftalonitril türevlerinin sentezi tamamlanmıştır. Sentezlenen başlangıç bileşikleri ve ftalonitril türevleri spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Ftalonitril türevlerinin siklotetramerizasyonu ile hedef ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilerek sentez aşaması tamamlanmıştır. Ftalosiyanin bileşiklerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle doğrulanmıştır.

Sentezi ve karakterizasyonu tamamlanan hedef bileşiklerin uygulama alanlarında kullanımını en çok etkileyen özelliklerinden olan çözünürlük ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla farklı polaritede çözücülerin, merkez metal atomunun türü,

sübstitüsyon pozisyonu ve konsantrasyonun spektroskopik özelliklere etkisi incelenmiştir. Apolar sübstitüentler içeren bu moleküllerin hedeflendiği üzere yaygın organik çözücülerde (CHCl_3 gibi) iyi çözünürlük gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Spektral özelliklerin belirlenebilmesi amacıyla hedef moleküllerin UV-Vis spektrumları incelenmiş ve oldukça yüksek dalga boyu değerlerinde ışık absorbladıkları gözlenmiştir. Ayrıca farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları, moleküllerin çözücü içerisinde agrege olmadığını göstermiştir.

Piperazin birimi içeren ftalosiyanin bileşikleri için yapılan fotovoltaiik ölçümler sonucunda, bu bileşiklerin BHJ güneş pillerinde kullanılabilecek moleküller oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

Kumarin birimi içeren ftalosiyanin bileşikleri için yapılan etanol sensör ölçümleri sonucunda, bu bileşiklerin düşük konsantrasyonda etanol buharı için sensör hassasiyeti gösteren bileşikler oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

Elde edilen sonuçlar, hedef moleküllerin çeşitli uygulama alanlarda kullanım olanağı bulabilecek aday bileşikler olduklarını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Çamur, M. and Bulut, M., (2008). "The synthesis and characterization of novel soluble phthalocyanines substituted with 7-octyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin moieties", *Dyes and Pigments*, 77:165–170.
- [2] Bilgin, A., Yağci, Ç., Yildiz, U., Özkazanç, E., and Tarcan, E., (2009). "Synthesis, characterization, aggregation and thermal properties of a novel polymeric metal-free phthalocyanine and its metal complexes", *Polyhedron*, 28:2268–2276.
- [3] Gök, A., Orman, E. B., Salan, Ü., Özkaya, A. R., and Bulut, M., (2016). "Synthesis, characterization and electrochemical properties of tetra 7-oxy-3-biphenylcoumarin substituted metal-free, zinc(II), cobalt(II) and indium(III) phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 133:311–323.
- [4] Erdoğan, A. and Nyokong, T., (2010). "Synthesis of zinc phthalocyanine derivatives with improved photophysicochemical properties in aqueous media", *Journal of Molecular Structure*, 977:26–38.
- [5] Yıldız, B., Güzel, E., Menges, N., Şişman, İ., and Kasım Şener, M., (2018). "Pyrazole-3-carboxylic acid as a new anchoring group for phthalocyanine-sensitized solar cells", *Solar Energy*, 174:527–536.
- [6] Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A. R., Bulut, M., Salih, B., and Bekaroğlu, Ö., (2007). "Synthesis, characterization, and electrochemical, spectroelectrochemical and electrical measurements of novel ball-type four 1,1'-methylenediphenyl-2-ol bridged metal-free, zinc(II) and cobalt(II), and metal-free clamshell phthalocyanines", *Polyhedron*, 26:695–707.
- [7] Baygu, Y. and Gök, Y., (2018). "A highly water-soluble zinc(II) phthalocyanines as potential for PDT studies: Synthesis and characterization", *Inorganic Chemistry Communications*, 96:133–138.
- [8] Bishop, S. M., Beeby, A., Parker, A. W., Foley, M. S. C., and Phillips, D., (1995). "The preparation and photophysical measurements of perdeutero zinc phthalocyanine", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 90:39–44.
- [9] Yilmaz, Y., Kasım Şener, M., Erden, I., and Avciata, U., (2009). "Derivatization and

- in situ metallation of phthalocyanines using click chemistry”, *Polyhedron*, 28:3419–3424.
- [10] McKeown, N. B., (1998). *Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge.
 - [11] Bekaroğlu, Ö., (1996). “Phthalocyanines containing macrocycles”, *Applied Organometallic Chemistry*, 10:605–622.
 - [12] Dahlen, M. A., (1939). “The phthalocyanines: A New Class of Synthetic Pigments and Dyes”, *Industrial and Engineering Chemistry*, 31:839–847.
 - [13] Leznoff, C.C.; Lever, A. B. P., (1989). *Phthalocyanines Properties and Applications*, VCH., Weinheim.
 - [14] Can, O. S., Kuş, A., Kaya, E. N., Durmuş, M., and Bulut, M., (2017). “Synthesis and characterization of 6,8-di-tert-butyl-3-[p-(propynyl)phenoxy]coumarin substituted phthalocyanines and investigation of their photophysical and photochemical properties”, *Inorganica Chimica Acta*, 465:31–37.
 - [15] Jeong, J., Kumar, R. S., Mergu, N., and Son, Y. A., (2017). “Photophysical, electrochemical, thermal and aggregation properties of new metal phthalocyanines”, *Journal of Molecular Structure*, 1147:469–479.
 - [16] Garcia, J., Gonzalez, A., Gouloumis, A., Maya, E. M., Perez, M. D., Rey, B. D., Vazquez, P., and Torres, T., (1998). “Phthalocyanines and Related Compounds : Subunits”, *Turkish Journal of Chemistry*, 22:23–31.
 - [17] da Silva, R. N., Cunha, Â., and Tomé, A. C., (2018). “Phthalocyanine–sulfonamide conjugates: Synthesis and photodynamic inactivation of Gram-negative and Gram-positive bacteria”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 154:60–67.
 - [18] Gottfried, J. M., (2015). “Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines”, *Surface Science Reports*, 70:259–379.
 - [19] Eken Korkut, S., (2013). *Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Sentezi*, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
 - [20] Arslan, S., (2016). “Phthalocyanines: Structure, Synthesis, Purification and Applications”, *Batman University Journal of Life Sciences*, 6:188–197.
 - [21] Löbbert, G., (2005). *Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH, Weinheim.
 - [22] Kadish, K. M.; Smith, K.M.; Guillard, R., (1990). *The Porphyrin Handbook*, 15–20:.. Academic Press, United Kingdom.
 - [23] Ganivet, C. R., (2015). *Novel Single Molecule Magnets and Phthpsesitizers For Molecular Photovoltaics Based On Customized Phthalocyanines*, Doctoral Thesis, Universidad Autonoma, Madrid.
 - [24] Sürgün, S., (2013). *Non-Periferal ve Periferal Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
 - [25] Moser, F.H.; Thomas, A. L., (1963). *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold Publishing Corporation, New York.

- [26] Çamur, M., Özkaya, A. R., and Bulut, M., (2009). "Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new fluorescent 7,8-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin substituted phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13:691–701.
- [27] Köksoy, B., Durmuş, M., and Bulut, M., (2015). "Tetra- and octa-[4-(2-hydroxyethyl)phenoxy bearing novel metal-free and zinc(II) phthalocyanines: Synthesis, characterization and investigation of photophysical properties", *Journal of Luminescence*, 161:95–102.
- [28] Ömeroğlu, İ., Kaya, E. N., Göksel, M., Kussovski, V., Mantareva, V., and Durmuş, M., (2017). "Axially substituted silicon(IV) phthalocyanine and its quaternized derivative as photosensitizers towards tumor cells and bacterial pathogens", *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 25:5415–5422.
- [29] Bartolomé, J., Monton, C., and Schuller, I. K., (2014). *Magnetism of Metal Phthalocyanines*, Springer, Berlin.
- [30] Moynihan, H. A. and Claudon, G., (2010). "Direction of copper phthalocyanine crystallization using in situ generated tethered phthalocyanines", *CrystEngComm*, 12:2695.
- [31] Greenberg, S., Lever, A. B. P., and Leznoff, C. C., (1988). "Approaches Towards the Synthesis of a 2, 9, 16, 23-Tetrasubstituted phthalocyanine as a Pure Isomer", *Canadian Journal of Chemistry*, 66:1059–1064.
- [32] Özçeşmeci, M., (2010). *Multiflorosubstitüe Ftalosiyaninler ve Reaksiyonları*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [33] Saka, E. T., Göl, C., Durmuş, M., Kantekin, H., and Biyiklioglu, Z., (2012). "Photophysical, photochemical and aggregation behavior of novel peripherally tetra-substituted phthalocyanine derivatives", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 241:67–78.
- [34] Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Dan Pantos, G., Torres, T., and Guldi, D. M., (2006). "Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative", *Tetrahedron*, 62:2123–2131.
- [35] Fang, X., Wang, J.-D., and Lin, M.-J., (2013). "The chemical stabilities of phthalocyanine monomers vs. aggregations", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 372:100–104.
- [36] Kobak, R. Z. U., Arı, M. U., Tekin, A., and Gül, A., (2015). "Aggregation behavior in unsymmetrically substituted metal-free phthalocyanines", *Chemical Physics*, 448:91–97.
- [37] Köç, M., (2016). *Dimerik ve Trimerik Ftalosiyaninlerin Aracı Moleküllerle Birbirine Bağlanmasıyla Değişen Geometrisi ve Agregasyon Özellikleri*, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli.
- [38] Tolbin, A. Y., Pushkarev, V. E., Sedova, M. V., Maklakov, S. S., and Tomilova, L. G., (2018). "Aggregation of slipped-cofacial phthalocyanine J-type dimers: Spectroscopic and AFM study", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 205:335–340.

- [39] Yang, J., (2006). Synthesis of Novel Red- Shifted Phthalocyanines, Doctoral Thesis, Dublin City University, Dublin.
- [40] Zheng, B.-Y., Jiang, X.-J., Lin, T., Ke, M.-R., and Huang, J.-D., (2015). "Novel silicon(IV) phthalocyanines containing piperidinyll moieties: Synthesis and in vitro antifungal photodynamic activities", *Dyes and Pigments*, 112:311–316.
- [41] Arslanoğlu, Y., Koca, A., and Hamuryudan, E., (2007). "Synthesis of novel unsymmetrical phthalocyanines substituted with crown ether and nitro groups", *Polyhedron*, 26:891–896.
- [42] Mingos, D. M. P., (2006). *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, New York: Springer, New York.
- [43] Wang, A., Long, L., and Zhang, C., (2012). "Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: a brief overview", *Tetrahedron*, 68:2433–2451.
- [44] Matlaba, P. and Nyokong, T., (2002). "Synthesis, electrochemical and photochemical properties of unsymmetrically substituted zinc phthalocyanine complexes", *Polyhedron*, 21:2463–2472.
- [45] Chauhan, S. M. S. and Kumari, P., (2009). "Synthesis of unsymmetrical benzoporphyrazines in functional ionic liquids and formation of self-aggregates of zinc(II) pyridino[3,4]tribenzoporphyrazines in solutions", *Tetrahedron*, 65:2518–2524.
- [46] Medina, A. and Claessens, C. G., (2009). "Subphthalocyanines: synthesis, self-organization, properties and applications", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13:446–454.
- [47] Dauda, A. and Nurudden, A., (2015). "Synthesis of New Manganese (II) and Lanthanum (III)Tetrasubstituted Phthalocyanine", *International Journal of Science and Research*, 6:2319–7064.
- [48] De Saja, J. A. and Rodríguez-Méndez, M. L., (2005). "Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines", *Advances in Colloid and Interface Science*, 116:1–11.
- [49] Li, Z., Gao, F., Xiao, Z., Wu, X., Zuo, J., and Song, Y., (2018). "Nonlinear optical properties and excited state dynamics of sandwich-type mixed (phthalocyaninato)(Schiff-base) triple-decker complexes: Effect of rare earth atom", *Optics & Laser Technology*, 103:42–47.
- [50] Oluwole, D. O. and Nyokong, T., (2018). "Optical nonlinearity of pentadecylphenoxy substituted sandwich-type metallophthalocyanines in the presence of Ag–CdSeTe/ZnTeSe nanocrystals: Effects of conjugation and central metals", *Dyes and Pigments*, 151:254–262.
- [51] Nekelson, F., Monobe, H., and Shimizu, Y., (2007). "New double-decker phthalocyanine metallomesogens", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 479:205–211.
- [52] Fukuda, T., Biyajima, T., and Kobayashi, N., (2010). "A discrete quadruple-decker phthalocyanine", *Journal of the American Chemical Society*, 132:6278–6279.

- [53] Nekelson, F., Monobe, H., and Shimizu, Y., (2006). "A new double-decker phthalocyanine mesogen", *Chemical Communications*, 0:3874.
- [54] Rodriguez-Méndez, M. L., Gay, M., and de Saja, J. A., (2009). "New insights into sensors based on radical bisphthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13:1159–1167.
- [55] Greenberg, S. Marcuccio, S. Leznoff, C. Tomer, K., (1986). "Selective Synthesis of Binuclear and Trinuclear Phthalocyanines Covalently Linked by a One Atom Oxygen Bridge", *Synthesis*, 1986:406–409.
- [56] Shang, H., Xue, Z., Wang, K., Liu, H., and Jiang, J., (2017). "Multinuclear Phthalocyanine-Fused Molecular Nanoarrays: Synthesis, Spectroscopy, and Semiconducting Property", *Chemistry - A European Journal*, 23:8644–8651.
- [57] Yilmaz, I. and Burkut Koçak, M., (2004). "Electrochemical, spectroelectrochemical, and pyridine binding properties of tetrathia macrocycle-bridged dimeric cobalt phthalocyanine", *Polyhedron*, 23:1279–1285.
- [58] Shibata, N., Das, B., Hayashi, M., Nakamura, S., and Toru, T., (2009). "Synthesis, photophysical and electrochemical properties of perfluoroisopropyl substituted binuclear phthalocyanine conjugated with a butadiyne linker", *Journal of Fluorine Chemistry*, 130:1164–1170.
- [59] Özer, M., Altındal, A., Özkaya, A. R., Bulut, M., and Bekaroğlu, Ö., (2005). "Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivative containing three phthalocyaninato zinc(II) macrocycles", *Synthetic Metals*, 155:222–231.
- [60] Ceyhan, T., Altındal, A., Erbil, M. K., and Bekaroğlu, Ö., (2006). "Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents", *Polyhedron*, 25:737–746.
- [61] Ceyhan, T., Altındal, A., Özkaya, A. R., Erbil, M. K., and Bekaroğlu, Ö., (2007). "Synthesis, characterization, and electrochemical, electrical and gas sensing properties of a novel tert-butylcalix[4]arene bridged bis double-decker lutetium(III) phthalocyanine", *Polyhedron*, 26:73–84.
- [62] Huang, C., Wang, K., Sun, J., and Jiang, J., (2014). "Planar Binuclear Phthalocyanine-Containing Sandwich-Type Rare-Earth Complexes: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and NLO Properties", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014:1546–1551.
- [63] Darwish, W. M. A., (2006). Preparation, Characterization and X-ray Crystal Structures of New Axially Functionalized Phthalocyanines and Phthalocyanine Modified SBA-15 Materials, Doctoral Thesis, Philips-Universität Marburg, Lahn.
- [64] Zheng, W., Wan, C.-Z., Zhang, J.-X., Li, C.-H., and You, X.-Z., (2015). "Facile synthesis of phthalocyanine at low temperature with diisopropylamide anion as nucleophile", *Tetrahedron Letters*, 56:4459–4462.
- [65] Hanuza, J., Godlewska, P., Kadłubański, P., Ptak, M., Mączka, M., Gerasymchuk, Y. S., and Legendziewicz, J., (2017). "Molecular structure and vibrational

- properties of pyramidal MPc⁺ phthalocyanine cation in InPcI and LuPc(OAc) complexes”, *Journal of Molecular Structure*, 1130:699–710.
- [66] Zhang, X., Lin, W., Zhao, H., and Wang, R., (2018). “Raman spectra study of p-tert-butylphenoxy-substituted phthalocyanines with different central metal and substitution positions”, *Vibrational Spectroscopy*, 96:26–31.
- [67] Kubiak, R., Dyrda, G., and Ejsmont, K., (2017). “Examples of UV–Vis profiles use as tool for evidence of the metallophthalocyanines transformation”, *Journal of Molecular Structure*, 1130:559–564.
- [68] Çamur, M., Bulut, M., Kandaz, M., and Güney, O., (2008). “Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents”, *Polyhedron*, 28:233–238.
- [69] Ghani, F., Kristen, J., and Riegler, H., (2012). “Solubility Properties of Unsubstituted Metal Phthalocyanines in Different Types of Solvents”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57:439–449.
- [70] Fukuda, T. and Kobayashi, N., (2010). *Handbook of Porphyrin Science*, World Scientific, Singapore.
- [71] Ali, S., Keshavayya, J., and Kumar, K., (2016). “Chemical Science Review and Letters Studies on Substituted Cobalt (II) Phthalocyanines”, *Chem Sci Rev Lett*, 5:.
- [72] Çamur, M., Özkaya, A. R., and Bulut, M., (2007). “Novel phthalocyanines bearing four 4-phenyloxyacetic acid functionalities”, *Polyhedron*, 26:2638–2646.
- [73] Fadda, A. A., El-Mekawy, R. E., Soliman, N. N., Allam, A. M., and Abdelaal, M. T., (2018). “Synthesis, characterization, antioxidant and antitumor evaluation of new phthalocyanines containing peripherally functionalized fused heterocyclic compounds”, *Dyes and Pigments*, 155:300–312.
- [74] Phthalocyanine, www.chemicalbook.com, 15-Aug-2018].
- [75] Mack, J. and Kobayashi, N., (2011). “Low symmetry phthalocyanines and their analogues”, *Chemical Reviews*, 111:281–321.
- [76] Sugumaran, V., Kagdiyal, V., Kumar, R., Sarin, R., Gupta, A. K., Sarpal, A. S., and Basu, B., (2012). “Characterization of Metal Phthalocyanine Catalysts Using Field Desorption Mass Spectrometry”, *Petroleum Science and Technology*, 30:278–289.
- [77] Conneely, A., McClean, S., Smyth, W. F., and McMullan, G., (2001). “Study of the mass spectrometric behaviour of phthalocyanine and azo dyes using electrospray ionisation and matrix-assisted laser desorption/ionisation”, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15:2076–2084.
- [78] Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S. G., Kazarin, A., and Suvorova, O. N., (2012). “Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices”, *Macroheterocycles*, 5:191–202.
- [79] Claessens, C. G., Hahn, U., and Torres, T., (2008). “Phthalocyanines: From

outstanding electronic properties to emerging applications”, *The Chemical Record*, 8:75–97.

- [80] Odabaş, Z., Altindal, A., and Bulut, M., (2011). “Synthesis, characterization and electrical properties of novel metal-free, Co(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Sn(II) phthalocyanines peripherally tetra-substituted with 2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy moiety”, *Synthetic Metals*, 161:1742–1752.
- [81] Bohrer, F. I., Sharoni, A., Colesniuc, C., Park, J., Schuller, I. K., Kummel, A. C., and Trogler, W. C., (2007). “Gas sensing mechanism in chemiresistive cobalt and metal-free phthalocyanine thin films”, *Journal of the American Chemical Society*, 129:5640–5646.
- [82] Hamid, A., Holloway, A., Hassan, A., and Nabok, A., (2016). “Investigation and Analysis of Zinc Phthalocyanine Films for Resonant Gas Sensor Applications”, *Procedia Engineering*, 168:259–263.
- [83] Rydosz, A., Maciak, E., Wincza, K., and Gruszczyński, S., (2016). “Microwave-based sensors with phthalocyanine films for acetone, ethanol and methanol detection”, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 237:876–886.
- [84] de la Torre, G., Vázquez, P., Agulló-López, F., and Torres, T., (2004). “Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds”, *Chemical Reviews*, 104:3723–3750.
- [85] Claessens, C. G., Blau, W. J., Cook, M., Hanack, M., Nolte, R. J. M., Torres, T., and Wöhrle, D., (2001). “Phthalocyanines and phthalocyanine analogues: The quest for applicable optical properties”, *Monatshefte für Chemie*, 132:3–11.
- [86] Usol'tseva, N. V., Smirnova, A. I., Kazak, A. V., Giricheva, N. I., Galanin, N. E., Shaposhnikov, G. P., Bodnarchuk, V. V., and Yablonskii, S. V., (2017). “Mix-substituted phthalocyanines of a ‘push–pull’-type and their metal complexes as prospective nanostructured materials for optoelectronics”, *Opto-electronics Review*, 25:127–136.
- [87] Dini, D., Barthel, M., and Hanack, M., (2001). “Phthalocyanines as active materials for optical limiting”, *European Journal of Organic Chemistry*, 3759–3769.
- [88] Olivier, Y., Muccioli, L., Lemaire, V., Geerts, Y. H., Zannoni, C., and Cornil, J., (2009). “Theoretical characterization of the structural and hole transport dynamics in liquid-crystalline phthalocyanine stacks”, *Journal of Physical Chemistry B*, 113:14102–14111.
- [89] Minch, B. A., Xia, W., Donley, C. L., Hernandez, R. M., Carter, C., Carducci, M. D., Dawson, A., O'Brien, D. F., and Armstrong, N. R., (2005). “Octakis(2-benzyloxyethylsulfanyl) copper (II) phthalocyanine: A new liquid crystalline discotic material with benzyl-terminated, thioether-linked side chains”, *Chemistry of Materials*, 17:1618–1627.
- [90] Tseva, N. U., Bykova, V., Semeikin, A., Ananjeva, G., Smirnova, A., and Negrimovski, V., (1997). “Lyotropic Phase Behaviour of Phthalocyanine Derivatives in Apolar Organic Solvents”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*

Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 304:201–206.

- [91] Korkut, S. E., Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Guzeller, D., and Sener, M. K., (2017). "Lyotropic liquid crystalline phthalocyanines containing 4-((S)-3,7-dimethyloctyloxy)phenoxy moieties", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 21:16–23.
- [92] Hains, A. W., Liang, Z., Woodhouse, M. A., and Gregg, B. A., (2010). "Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells", *Chemical Reviews*, 110:6689–6735.
- [93] Cho, K. T., Rakstys, K., Cavazzini, M., Orlandi, S., Pozzi, G., and Nazeeruddin, M. K., (2016). "Perovskite Solar Cells Employing Molecularly Engineered Zn(II) Phthalocyanines as Hole-transporting Materials", *Nano Energy*, 30:853–857.
- [94] Yang, G., Wang, Y. L., Xu, J. J., Lei, H. W., Chen, C., Shan, H. Q., Liu, X. Y., Xu, Z. X., and Fang, G. J., (2017). "A facile molecularly engineered copper (II) phthalocyanine as hole transport material for planar perovskite solar cells with enhanced performance and stability", *Nano Energy*, 31:322–330.
- [95] Lessard, B. H., Dang, J. D., Grant, T. M., Gao, D., Seferos, D. S., and Bender, T. P., (2014). "Bis(tri- *n*-hexylsilyl oxide) Silicon Phthalocyanine: A Unique Additive in Ternary Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Devices", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6:15040–15051.
- [96] Zhang, F., Wang, S. R., Li, X. G., Xiao, Y., and Guo, J. J., (2016). "The effect of coadsorbent and solvent on the photovoltaic performance of 2,9,16,23-Tetrakis(7-coumarinoxy-4-methyl)-phthalocyaninatocopper-sensitized solar cells", *Journal of Molecular Structure*, 1107:329–336.
- [97] Monk, P.M.S.; Mortimer, R.J.; Rosseinsky, D. R., (2007). *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge University Press, New York.
- [98] Kulaç, D., Bulut, M., Altindal, A., Özkaya, A. R., Salih, B., and Bekaroğlu, Ö., (2007). "Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy substituted symmetrical and unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) phthalocyanines", *Polyhedron*, 26:5432–5440.
- [99] Palacin, S., (2000). "Phthalocyanines in Langmuir and Langmuir-Blodgett films: From molecular design to supramolecular architecture", *Advances in Colloid and Interface Science*, 87:165–181.
- [100] Donley, C. L., Xia, W., Minch, B. A., Zangmeister, R. A. P., Drager, A. S., Nebesny, K., O'Brien, D. F., and Armstrong, N. R., (2003). "Thin films of polymerized rodlike phthalocyanine aggregates", *Langmuir*, 19:6512–6522.
- [101] Xu, J., Liu, X., Wang, H., Hou, W., Zhao, L., and Zhang, H., (2017). "Influence of the morphology of the copper(II) phthalocyanine thin film on the performance of organic field-effect transistors", *Solid-State Electronics*, 127:61–64.
- [102] Zarbakhsh, A., Campana, M., Mills, D., and Webster, J. R. P., (2010). "Structural studies of aliphatic substituted phthalocyanine-lipid multilayers", *Langmuir*, 26:15383–15387.

- [103] Cook, M. J., (2009). "Phthalocyanine thin films", *Pure and Applied Chemistry*, 71:2145–2151.
- [104] Saka, E. T., Sarki, G., and Kantekin, H., (2015). "Facile synthesis of highly active Co (II) and Fe (II) phthalocyanine catalysts for aerobic oxidation of phenolic compounds", *Journal of Coordination Chemistry*, 68:1132–1141.
- [105] Vasudevan, P., Phougat, N., and Shukla, A. K., (1996). "Metal phthalocyanines as electrocatalysts for redox reactions", *Applied Organometallic Chemistry*, 10:591–604.
- [106] Başeren, Ş. C., Erdoğan, A., and Gül, A., (2018). "Synthesis and boron interaction of new amino acid containing phthalocyanines and the precursor", *Journal of Organometallic Chemistry*, 866:105–111.
- [107] Ogbodu, R. O. and Nyokong, T., (2015). "The effect of ascorbic acid on the photophysical properties and photodynamic therapy activities of zinc phthalocyanine-single walled carbon nanotube conjugate on MCF-7 cancer cells", *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 151:174–183.
- [108] Abramczyk, H., Brozek-Pluska, B., Surmacki, J., Tondusson, M., and Freysz, E., (2017). "Photostability of biological systems—Femtosecond dynamics of zinc tetrasulfonated phthalocyanine at cancerous and noncancerous human Breast tissues", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 332:10–24.
- [109] Drechsler, U., Pfaff, M., and Hanack, M., (1999). "Synthesis of novel functionalised zinc phthalocyanines applicable in photodynamic therapy", *European Journal of Organic Chemistry*, 49:3441–3453.
- [110] Malinga, N., Dolotova, O., Bulgakov, R., Antunes, E., and Nyokong, T., (2012). "Synthesis and physicochemical behaviour of aluminium trikis and tetrakis (diaquaplatinum) octacarboxyphthalocynine", *Dyes and Pigments*, 95:572–579.
- [111] Aydın, M., Hande Alıcı, E., Bilgiçli, A. T., Nilüfer Yarasir, M., and Arabaci, G., (2017). "Synthesis, characterization, aggregation, fluorescence and antioxidant properties of bearing (4-(methylthio)phenylthio) tetra substituted phthalocyanines", *Inorganica Chimica Acta*, 464:1–10.
- [112] Pereira, J. B., Carvalho, E. F. A., Faustino, M. A. F., Fernandes, R., Neves, M. G. P. M. S., Cavaleiro, J. A. S., Gomes, N. C. M., Cunha, Â., Almeida, A., and Tomé, J. P. C., (2012). "Phthalocyanine thio-pyridinium derivatives as antibacterial photosensitizers", *Photochemistry and Photobiology*, 88:537–547.
- [113] Amaral, G. P., Puntel, G. O., Dalla Corte, C. L., Dobrachinski, F., Barcelos, R. P., Bastos, L. L., Ávila, D. S., Rocha, J. B. T., Da Silva, E. O., Puntel, R. L., and Soares, F. A. A., (2012). "The antioxidant properties of different phthalocyanines", *Toxicology in Vitro*, 26:125–132.
- [114] Kantar, C., Akal, H., Kaya, B., İslamoğlu, F., Türk, M., and Şaşmaz, S., (2015). "Novel phthalocyanines containing resorcinol azo dyes; Synthesis, determination of pKa values, antioxidant, antibacterial and anticancer activity", *Journal of Organometallic Chemistry*, 783:28–39.

- [115] Shah, A., Shah, A. H., Parveen, N., Rehman, Z. ur, Khan, S. Z., Rana, U. A., Khan, S. U. D., Nisar, J., Lashin, A., and Qureshi, R., (2016). "Synthesis and electrochemical investigations of piperazines", *Electrochimica Acta*, 220:705–711.
- [116] Singh, K., Siddiqui, H. H., Shakya, P., Bagga, P., Kumar, A., Khalis, M., Arif, M., and Alok, S., (2015). "Piperazine-A Biologically Active Scaffold", *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 6:4145–4158.
- [117] Hanson, R. N. and Hassan, M., (1987). "Phenylpiperazine-Based Radiopharmaceuticals for Brain Imaging. 3. Synthesis and Evaluation of Radioiodinated 1-Alkyl-4-phenylpiperazines", *Journal of Medicinal Chemistry*, 30:29–34.
- [118] Singh, K. K., Joshi, S. C., and Mathela, C. S., (2011). "Synthesis and in vitro antibacterial activity of N-alkyl and N-Aryl piperazine derivatives", *Indian Journal of Chemistry*, 50:196–200.
- [119] Mao, Z. W., Zheng, X., Lin, Y. P., Hu, C. Y., Wang, X. L., Wan, C. P., and Rao, G. X., (2016). "Design, synthesis and anticancer activity of novel hybrid compounds between benzofuran and N-aryl piperazine", *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 26:3421–3424.
- [120] Al-Ghorbani, M., Bushra Begum, A., Zabiulla, Z., Mamatha, S. V., and Khanum, S. A., (2015). "Piperazine and morpholine: Synthetic preview and pharmaceutical applications", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7:281–301.
- [121] Chaudhary, P., Kumar, R., Verma, A. K., Singh, D., Yadav, V., Chhillar, A. K., Sharma, G. L., and Chandra, R., (2006). "Synthesis and antimicrobial activity of N-alkyl and N-aryl piperazine derivatives", *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 14:1819–1826.
- [122] Choi, J. H., Kim, Y. E., Nam, S. C., Yun, S. H., Yoon, Y. Il, and Lee, J. H., (2016). "CO₂ absorption characteristics of a piperazine derivative with primary, secondary, and tertiary amino groups", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33:3222–3230.
- [123] Mazari, S. A., Ali, B. S., Jan, B. M., and Saeed, I. M., (2014). "Degradation study of piperazine, its blends and structural analogs for CO₂ capture: A review", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 31:214–228.
- [124] Gök, H. Z. and Gök, Y., (2014). "Synthesis and characterization of new organosoluble metal-free and metallophthalocyanines substituted by four macrocycles containing piperazine moiety", *Inorganic Chemistry Communications*, 40:164–167.
- [125] Zheng, B. Y., Zhang, H. P., Ke, M. R., and Huang, J. D., (2013). "Synthesis and antifungal photodynamic activities of a series of novel zinc(II) phthalocyanines substituted with piperazinyl moieties", *Dyes and Pigments*, 99:185–191.
- [126] Baş, H., Barut, B., Biyiklioglu, Z., and Özel, A., (2019). "Synthesis, DNA interaction, topoisomerase I, II inhibitory and cytotoxic effects of water soluble silicon (IV) phthalocyanine and naphthalocyanines bearing 1-acetylpiperazine

- units", *Dyes and Pigments*, 160:136–144.
- [127] Bayrak, R., Akçay, H. T., Bıyıklıoğlu, Z., and Değirmencioğlu, İ., (2016). "Substituted phthalocyanines and their electropolymerization properties", *Synthetic Metals*, 220:643–652.
- [128] Demirbaş, Ü., Akyüz, D., Mermer, A., Akçay, H. T., Demirbaş, N., Koca, A. İ., and Kantekin, H., (2016). "The electrochemical and spectroelectrochemical properties of metal free and metallophthalocyanines containing triazole/piperazine units", *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153:478–487.
- [129] Jain, P. K. and Joshi, H., (2012). "Coumarin: Chemical and pharmacological profile", *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2:236–240.
- [130] Kumar, K. A., Renuka, N., Pavithra, G., and Kumar, G. V., (2015). "Comprehensive review on coumarins: Molecules of potential chemical and pharmacological interest", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7:.
- [131] Ye, F. F., Gao, J. R., Sheng, W. J., and Jia, J. H., (2008). "One-pot synthesis of coumarin derivatives", *Dyes and Pigments*, 77:556–558.
- [132] Aslam, K., Khosa, M. K., Jahan, N., and Nosheen, S., (2010). "Synthesis and applications of coumarin", *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 23:449–454.
- [133] Wong, K. T. and Basar, N., (2012). "Coumarins via Knoevenagel condensation reaction (KCR) and Pechmann condensation reaction", *Jurnal Teknologi*, 57:83–98.
- [134] Abdel-Wahab, B. F., Mohamed, H. A., and Farhat, A. A., (2014). "Ethyl coumarin-3-carboxylate: Synthesis and chemical properties", *Organic Communications*, 7:1–27.
- [135] Bankar, D. B., Kanade, K. G., Hawaldar, R. R., and Arbuj, S. S., (2018). "A Review on Recent Advances in the Coumarin Derivatives Synthesis via Knoevenagel and Pechmann Condensation", *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 7:188–192.
- [136] Heravi, M. M., Khaghaninejad, S., and Mostofi, M., (2014). "Pechmann reaction in the synthesis of coumarin derivatives", *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 112:1–50.
- [137] Lad, H. B., (2002). Synthesis, characterization and antimicrobial screening of some coumarin derivatives containing modified pyridine and pyrazoline moieties, Doctoral Thesis, Sardar Patel University, Gujarat.
- [138] Zhou, X. Q., Meng, L. B., Huang, Q., Li, J., Zheng, K., Zhang, F. L., Liu, J. Y., and Xue, J. P., (2015). "Synthesis and in vitro anticancer activity of zinc(II) phthalocyanines conjugated with coumarin derivatives for dual photodynamic and chemotherapy", *ChemMedChem*, 10:304–311.
- [139] Zhang, X., Pei, X., Liao, C., and Zou, L., (2017). "Synthesis and properties of carboxyl-substituted coumarin–phthalocyanine dyad dyes: effect of linker unit",

Research on Chemical Intermediates, 43:2737–2752.

- [140] Kaya, E. N., Durmuş, M., and Bulut, M., (2015). "Novel 7-oxy-3-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)coumarin substituted zinc(II) phthalocyanines: Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 19:1114–1122.
- [141] George, R. D. and Snow, A. W., (1995). "Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32:495–498.
- [142] Young, J. G. and Onyebuagu, W., (1990). "Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines", *The Journal of Organic Chemistry*, 55:2155–2159.
- [143] Kazumasa, O., Yasushi, N., Masaaki, T., Kazuo, Y., (1987). Teikoku Chemical Industry, JP-S62238277-A.
- [144] Yazıcı, A., Dalbul, N., Altındal, A., Salih, B., and Bekaroğlu, Ö., (2014). "Ethanol sensing property of novel phthalocyanines substituted with 3,4-dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dione", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202:14–22.
- [145] Timm, R. A., Falla, M. P. H., Huila, M. F. G., Peres, H. E. M., Ramirez-Fernandez, F. J., Araki, K., and Toma, H. E., (2010). "Vanadium oxide-porphyrin nanocomposites as gas sensor interfaces for probing low water content in ethanol", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 146:61–68.
- [146] Wang, B., Zuo, X., Wu, Y., Chen, Z., He, C., and Duan, W., (2011). "Comparative gas sensing in copper porphyrin and copper phthalocyanine spin-coating films", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 152:191–195.
- [147] Mızrak, B., Altındal, A., and Abdurrahmanoğlu, Ş., (2017). "Synthesis, characterization and partition coefficients for VOC vapor adsorption onto novel pyridine derivatives Co(II) phthalocyanines", *Progress in Organic Coatings*, 109:92–96.
- [148] Ridhi, R., Saini, G.S.S., Tripathi, S. K., (2017). "Sensing of Organic Vapours by Sulfonated Copper Phthalocyanine Salt Thin Films", *Materials Focus*, 6:386–393.
- [149] Ridhi, R., Singh, S., Saini, G. S. S., and Tripathi, S. K., (2018). "Comparison of interaction mechanisms of copper phthalocyanine and nickel phthalocyanine thin films with chemical vapours", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 115:119–126.
- [150] Ridhi, R., Saini, G.S.S, Tripathi, S. K., (2017). "Sensing of volatile organic compounds by copper phthalocyanine thin films", *Materials Research Express*, 4:025102.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gamze ÖZGÜL ARTUÇ
Doğum Tarihi ve Yeri : İstanbul, 1987
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : gmz_ozgul@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Marmara Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya	Kocaeli Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Yakacık Lisesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015-Devam	İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Özgül G.; Taştemel A.; Özkaya A.R.; Bulut M., (2015). "Synthesis, characterization and comparative electrochemistry of beta and alpha tetra-[4-oxy-3-methoxybenzoic acid] substituted Zn(II), Co(II) and Cu(II) phthalocyanines", *Polyhedron*, 85:181–189.
2. Artuç Özgül G.; Altındal A.; Bilgin Eran B., Bulut M., (2019). "Synthesis, characterization and photovoltaic behaviours of peripheral and non-peripheral tetra-[4-(4-octylpiperazin-1-yl)phenoxy] substituted zinc(II), cobalt(II), copper(II) and indium(III) phthalocyanines", *Inorganica Chimica Acta*, 490:35-44.

Bildiri

1. Artuç Özgül G.; Bilgin Eran B.; Bulut M., (2017). Synthesis and Characterization of Metallophthalocyanines Containing Piperazine Unit; EastWest Chemistry Conference, 12-14 October 2017, Skopje Macedonia.