



**YENİ BİR KALKON SÜBSTİTÜE
FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Asuman ERTEM

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hülya TUNCER

MAYIS - 2016

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

**YENİ BİR KALKON SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Asuman ERTEM
(101117107)**

**Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Organik Kimya**

Danışman: Prof. Dr. Hülya TUNCER

MAYIS - 2016

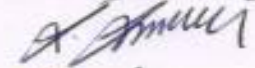
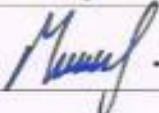
T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ BİR KALKON SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Asuman ERTEM
(101117107)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 03/05/2016
Tezin Savunulduğu Tarih: 26/05/2016

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Hülya TUNCER (F.Ü)	
Üye	Prof. Dr. Süleyman SERVİ (F.Ü)	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Murat GENÇ (A.Ü)	

MAYIS - 2016

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Yapmış olduğum çalışma bazı yeni kalkon grupları içeren yeni tip ftalosiyanınlerin sentezleri ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmasını içermektedir.

Tez çalışmamı FF-13.03 Proje numarası ile destekleyen FÜBAP'a;

Yüksek Lisans çalışmalarına başladığım andan itibaren karşılaştığım her güçlükte yardımını, sabrını esirgemeyen, her türlü imkânı sağlayan, engin bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlandığım, değerli önerileriyle bana yol gösteren çok değerli hocam, tez yöneticim, Sayın Prof. Dr. Hülya TUNCER'e;

Tüm çalışmalarım boyunca hiçbir konuda benden yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen hocalarım; başta sayın Prof.Dr. A.Orhan GÖRGÜLÜ, sayın Prof.Dr. Ayşegül YAZICI ve sayın Arş. Gör. İrfan ÇAPAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimimde emeği geçen ve çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü'nün değerli Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen laboratuvardaki arkadaşlarım Dr. Kenan KORAN ve Gökhan CAN başta olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Beni yetiştiren ve her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bu güne gelmemde çok büyük emek sarf eden, tez çalışmam süresince büyük özveri gösteren annem, babam ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

Asuman ERTEM

Elazığ- 2016

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Tarihçesi	3
2.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı	4
2.3. Ftalosiyaninlerin Özellikleri	6
2.3.1. Kimyasal Özellikleri	6
2.3.2. Fiziksel Özellikleri.....	7
2.3.3. Floresans Özellikleri	8
2.3.4. Absorpsiyon Özellikleri	8
2.3.5. Manyetik Özellikleri	9
2.3.6. Agregasyon Özellikleri	10
2.4. Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	11
2.4.1. Metallsiz Ftalosiyanin (H ₂ Pc) Sentezi	13
2.4.2. Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi	14
2.4.3. Eksenel Olarak Substitüe Ftalosiyaninler	15
2.4.4. Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	17
2.4.5. Oktasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	18
2.4.6. Farklı Başlangıç Maddeleri Kullanılarak Ftalosiyanin Sentezi	19
2.4.6.1. Ftalonitril den Ftalosiyanin Eldesi	19
2.4.6.2. 1,3-Diiminoizindolinden Ftalosiyanin Eldesi	20
2.4.6.3. Ftalik Anhidritten Ftalosiyanin Eldesi	22
2.5. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri	22
2.6. Kullanım Alanları	24
2.6.1. Kimyasal Sensörler	24
2.6.2. Boyar Madde ve Pigment	24
2.6.2.1. Boya Uygulamaları	25
2.6.2.2. Tekstil Uygulamaları	25
2.6.3. Baskı Mürekkebi Uygulamaları	26
2.6.4. Reaksiyonlarda Katalizör Etkisi	27
2.6.5. Optik Veri Depolama.....	28
2.6.6. Elektrofotografi.....	28
2.6.7. Nükleer Kimyada Uygulamaları	29
2.6.8. Gelecekteki Potansiyel Uygulama Alanları	29
3. KALKONLAR.....	30
4. MATERYAL VE METOT	32

4.1.	Kullanılan Araç ve Gereçler	32
4.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
4.3.	Spektroskopik Ölçümler	33
4.4.	Başlangıç Maddeleri ile Yeni Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezleri	33
4.4.1.	(2E)-1-(4-Hidroksifenil)-3-(4-metoksifenil)prop-2-en-1-on (1) Bileşiğinin Sentezi.....	33
4.4.2.	4-{4-[(2E)-3-(4-Metoksifenil)prop-2-enoil]fenoksi} ftalonitril (2) Bileşiğinin Sentezi.....	34
4.4.3.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2enoil]fenoksi} ftalosiyanınato çinko(II) (3) Bileşiğinin Sentezi	35
4.4.4.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2enoil]fenoksi} ftalosiyanınato kobalt(II) (4) Bileşiğinin Sentezi	36
4.4.5.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2enoil]fenoksi} ftalosiyanınato Nikel(II) (5) Bileşiğinin Sentezi	37
4.4.6.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2enoil]fenoksi} ftalosiyanınato bakır(II) (6) Bileşiğinin Sentezi	38
5.	SPEKTRAL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	39
5.1.	Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Karakterizasyonu	39
5.1.1.	(2E)-1-(4-Hidroksifenil)-3-(4-metoksifenil)prop-2-en-1-on (1) Bileşiğinin Karakterizasyonu	39
5.1.2.	4-{4-[(2E)-3-(4-Metoksifenil)prop-2-enoil]fenoksi} ftalonitril (2) Bileşiğinin Karakterizasyonu	43
5.1.3.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2enoil]fenoksi} ftalosiyanınato Çinko(II) (3) Bileşiğinin Karakterizasyonu	46
5.1.4.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2enoil]fenoksi} ftalosiyanınato Kobalt(II) (4) Bileşiğinin Karakterizasyonu	50
5.1.5.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2enoil]fenoksi} ftalosiyanınato Nikel(II) (5) Bileşiğinin Karakterizasyonu	53
5.1.6.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2enoil]fenoksi} ftalosiyanınato Bakır(II) (6) Bileşiğinin Karakterizasyonu	57
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	60
	KAYNAKLAR	62
	ÖZGEÇMİŞ	67

ÖZET

YENİ BİR KALKON SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu tezde, 4-metoksikalkon sübstitüe yeni bir ftalonitril türevi (2) ve bundan çıkılarak metalli ftalosiyanın bileşikleri (3-6) hazırlanmıştır. İlk olarak 4-metoksibenzaldehit ve 4-hidroksiasetofenonun baz olarak KOH ve etanol içinde gerçekleştirilen Claisen-Schmidt tipi kondenzasyon reaksiyonundan 4'-hidroksi-4-metoksikalkon bileşiği (1) hazırlandı. Sentezlenen kalkon bileşiğinin (1) azot atmosferi altında K_2CO_3 varlığında kuru DMF içinde 4-nitroftalonitril ile reaksiyonu sonucu yeni 4-metoksi kalkon sübstitüe ftalonitril bileşiği (2) elde edildi.

Daha sonra, kalkon sübstitüe ftalonitril türevinin (2) DMF ortamında kuru metal tuzları (Zn(II), Ni(II), Co(II) and Cu(II) asetatlar) ve DBU varlığında "katı-katıya ısıtma" yöntemi kullanılarak yapılan halkalaşma reaksiyonununundan metalli ftalosiyanın bileşikleri (3-6) sentezlendi. Sentezlenen bileşikler saflaştırıldıktan sonra FT-IR, UV-Vis ve NMR spektroskopisi ile karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Metoksi kalkon, S_NAr reaksiyonu, Ftalosiyanın, CoPc, ZnPc, NiPc, CuPc

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW CHALCONE SUBSTITUTED PHTHALOCYANINE COMPLEXES

In this thesis, a new 4-methoxy chalcone substituted phthalonitrile derivative (2) and starting from this compound (2) metallophthalocyanines (3-6) have been prepared. Firstly, 4'-hydroxy-4-methoxychalcone compound (1) was prepared via a Claisen-Schmidt type condensation, from 4-methoxybenzaldehyde with 4-hydroxyacetophenone, using KOH in ethanol. Synthesized chalcone compound (1) by reaction with 4-nitrophthalonitrile in the presence of K_2CO_3 in dry DMF under a nitrogen atmosphere, a new 4-methoxy chalcone substituted phthalonitrile compound (2) was obtained.

Then, metallophthalocyanines (3-6) were synthesized by the cyclization reaction of chalcone substituted phthalonitrile compound (2) with DBU in the presence of DMF by using dry metal salts (Zn(II), Ni(II), Co(II) and Cu(II) acetates), respectively using "solid-state heating" method. After purification, synthesized compounds have been characterized with FT-IR, UV-Vis and NMR spectroscopy.

Keywords: Methoxy chalcone, S_NAr reaction, Phthalocyanine, CoPc, ZnPc, NiPc, CuPc

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	Metalsiz (H ₂ Pc) ve metalli (Mpc) ftalosiyaninler	3
Şekil 2.2	A) Ftalosiyanin B) Porfirazin C) Porfirin D) Tetrabenzoporfirin	5
Şekil 2.3.	Pc halkasında süstitüsyon yapan atomlarının numaralandırılması.....	12
Şekil 2.5	H ₂ Pc' nin sentez şeması	14
Şekil 2.6	Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri	15
Şekil 2.7	Eksenel olarak süstitüe edilmiş SiPc'lerin sentezi	16
Şekil 2.8	Tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.....	17
Şekil 2.9	Non-Periferal oktasüstitüe ftalosiyaninler (H ₂ Pc-Onp-Cn)	18
Şekil 2.10	Ftalonitril türevlerinden ftalosiyanin sentezi	19
Şekil 2.11	1,3-Diiminoizindolinden ftalosiyanin sentezi	20
Şekil 2.12	2,16- ve 2,17-Difenilftalosiyanin sentezi	21
Şekil 2.13	Binükleer ve multinükleer ftalosiyanin sentezi.....	21
Şekil 2.14	Ftalikanhidritten ftalosiyanin sentezi	22
Şekil 3.1.	Kalkonların genel formülü	30
Şekil 3.2.	Kalkonların Claisen-Schmidt reaksiyonu ile eldesi	30
Şekil 5.1.	(1) Bileşiğinin IR spektrumu.....	40
Şekil 5.2.	(1) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	41
Şekil 5.3.	(1) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	42
Şekil 5.4.	(2) Bileşiğinin IR spektrumu.....	43
Şekil 5.5.	(2) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	44
Şekil 5.6.	(2) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	45
Şekil 5.7.	(3) Bileşiğinin IR spektrumu	47
Şekil 5.8.	(3) Bileşiğinin UV/Vis spektrumu.	48
Şekil 5.9.	(3) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-D ₆)	49
Şekil 5.10.	(4) Bileşiğinin IR spektrumu	51
Şekil 5.11.	(4) Bileşiğinin UV/Vis spektrumu.	52
Şekil 5.12.	(5) Bileşiğinin IR spektrumu.....	54
Şekil 5.13.	(5) Bileşiğinin UV/Vis spektrumu	55
Şekil 5.14	(5) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆)	56
Şekil 5.15.	(6) Bileşiğinin IR spektrumu.....	58
Şekil 5.16.	(6) Bileşiğinin UV/Vis spektrumu	59

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 5.1. (1) Bileşiminin IR spektrum verileri	40
Tablo 5.2. (2) Bileşiminin IR spektrum verileri	44
Tablo 5.3. (3) Bileşiminin IR spektrum verileri	47
Tablo 5.4. (4) Bileşiminin IR spektrum verileri	51
Tablo 5.5. (5) Bileşiminin IR spektrum verileri	54
Tablo 5.6. (6) Bileşiminin IR spektrum verileri	58



KISALTMALAR

Å	: Angstrom
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DBN	: 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DCM	: Diklormetan
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
IR	: Kızılötesi (Infrared)
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
CuPc	: Bakır Ftalosiyenin
CoPc	: Kobalt Ftalosiyenin
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin
NiPc	: Nikel Ftalosiyenin
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyenin (Metallo Phthalocyanine)
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
np	: Çevresel Olmayan Süstitüsyon (Nonperipheral substitution)
p	: Çevresel Süstitüsyon (Peripheral substitution)
Pc	: Ftalosiyenin (Phthalocyanine)
t	: Tetra
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	: Morötesi-Görünür Bölge

1. GİRİŞ

Makrohalka taşıyan koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyanin kompleksleri ilk olarak, 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli iki araştırmacı tarafından asetik asit ve ftalimit'den o-siyanobenzamid bileşiğinin sentezi sırasında bir rastlantı sonucu bulunmuştur [1]. Ftalosiyanin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır. Ftalosiyanin birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır [2]. Molekülün merkezinde yer alan iki imino hidrojeni ftalosiyanin olarak bilinen bileşikler oluşturmak için periyodik tablodaki hemen hemen her metal ile yer değiştirebilir. Ftalosiyaninler aynı zamanda çok sayıda fonksiyonel grup ile substitüe olabilirler [3,4].

Ftalosiyanin bileşikleri ısıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı oldukça dayanıklıdır. Ftalosiyaninler substitüe grup içermedikleri sürece organik çözücülerde çözünmezler. Fakat ftalosiyanin molekülüne çeşitli substitüe gruplar bağlanarak çözünürlük özellikleri artırılabilir, bunun yanı sıra fiziksel ve kimyasal özelliklerinde de bir takım değişiklikler yapılabilir. Bu bağlamda, teknolojik alanda kullanılmak üzere çeşitli substitüe ftalosiyaninler sentezlenebilir [5].

Uygulamaya yönelik malzemelerin uygun çözücülerde çözünür olmaları gerekir. Fakat substitüe olmamış ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmediğinden yapılan çalışmaların amacı çözünür ftalosiyaninlerin elde etmektir. Amaca uygun substitüe grupların ftalosiyanin halkasının periferik ve periferik olmayan konumlarına bağlanması ve farklı merkez metal iyonlarının kullanılmasıyla ftalosiyaninlerin çözünürlüğünün artırıldığı gibi ısısal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyeleri gibi uygulama alanlarında önemli ek özelliklerin oluşturulması ve geliştirilmesi sağlanabilir [6]. Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyaninler özellikle son yıllarda araştırılmış ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir. Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak özellikle tekstil, dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır [7]. Ftalosiyaninler, optik, elektriksel, yapısal ve zengin koordinasyon özellikleri [8], kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile ilgi çekmektedir [9]. Lazer

teknolojisinde renkli boya maddesi olarak kullanılmaktadır. Pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanın boyaların bazı maddeleri absorblama özellikleri vardır. Bu özellik ile su kirliliği analizlerinde de kullanılır [10]. Optik kayıt materyallerinde de fotoiletkenler olarak uygulama alanı bulmaktadırlar [11]. Hidrokarbonların yavaş yavaş oksitlenme problemini ortadan kaldırmak için çok kararlı ve uzun süreli katalizör olarak kullanılırlar [12]. Yapılan çalışmalar sonucu metalli ftalosiyanınların, katı halde kullanıldığı reaksiyonlar da geri dönüşümünün ve katalizör geri kazanımının mümkün olduğu görülmüştür [13]. Ftalosiyanınların elektrokromik özellikleri vardır. Elektrofotografik malzemeler olarak kullanımı yarı iletken özellikleriyle ilgilidir [9]. Bir kez yazılıp çok kez okunan disk (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında uygun malzemelerdir. Ftalosiyanınlar ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde gaz kimyasal sensör olarak kullanılırlar [13,14]. Metalli ya da metalsiz ftalosiyanınlar kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılır. Nükleer kimyada çok sayıda kullanıma sahiptirler [8,15].

Doğal ya da sentetik bileşikler olan kalkonlar flavonoid ailesine üye bileşiklerdir ve geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahiptirler. Kalkonlar, insan kanserlerinin yönetimi için umut verici iyileştirici etki gösteren anti kanser ajanlarının bir sınıfıdır. Yenilebilir bitkilerde bol olan flavonoid ve izoflavonoidlerin öncüsü sayılırlar [16,17].

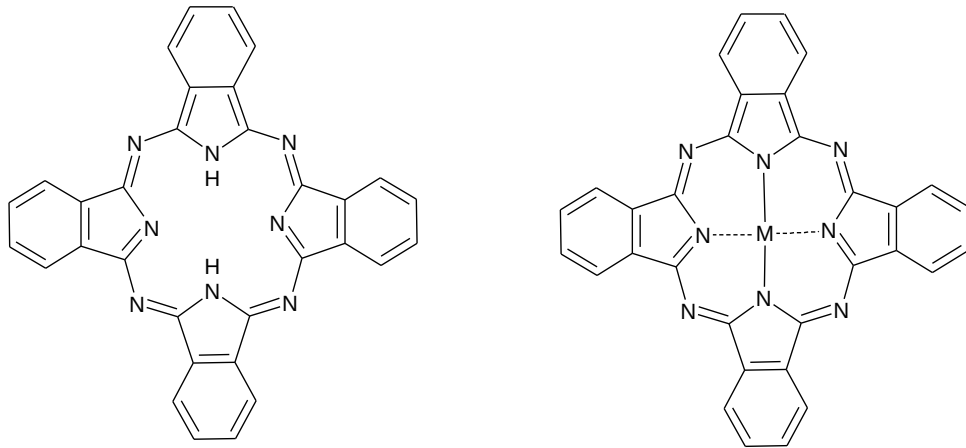
Literatürlere bakıldığında kalkonların; antikanser, antienflamatuar, antiinvasiv, antitüberküloz ve antifungal aktivite gösterdiği görülmektedir. Bunların yanı sıra; antioksidant, antimalarial, antileishmanial ve antitümör ajanı oldukları da rapor edilmiştir. Bazı kalkon ve flavonoid türevlerinin anti-HIV aktivitesi gösterdiği de belirtilmiştir. Kalkonlar, flavonlar gibi doğal olarak oluşan birçok pigmentin iyi bilinen öncüleridirler [17,18].

Tıbbi tedavide kullanıldıkları kadar polimerlerde UV-absorbsiyon filtreleri olarak farklı türdeki optik materyallerde, yiyecek endüstrisinde, holografik kayıt teknolojileri gibi birçok uygulama alanında da kullanılırlar [19].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Tarihçesi

‘Naphtha (kaya yağı)’ ve ‘cyanine (koyu mavi)’ sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiş olan ‘Phthalocyanine’ sözcüğü (Pc) ilk kez 1933 yılında Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ile türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [4]. Sentetik bir makrohalka bileşik olan ftalosiyanin ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkmıştır. 1927 yılında ise De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken mavi renkli çok kararlı bir ürün elde etmişlerdir [1]. Daha sonra Hindsight ilk yan ürünü metalsiz ftalosiyanin, ikinci yan ürünü de bakır(II) ftalosiyanin olarak açıklamıştır. 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangemouth tesislerinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-yeşil renkli bir safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucu bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonra demir ftalosiyanin (FePc) olarak belirlenmiştir. Ftalosiyaninin ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapıları Linstead ve arkadaşlarının 1929 yılında başlayan uzun süreli çalışmaları [20] ile Robertson’ın X-ışını Kırınım Analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır [21].



Şekil 2.1 Metalsiz (H₂Pc) ve metalli (Mpc) ftalosiyaninler

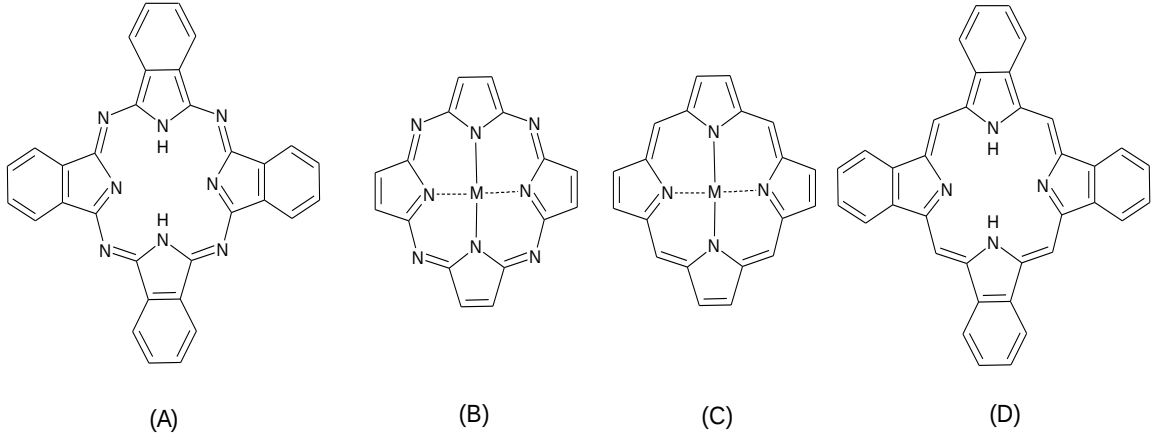
Ftalosiyanın birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren dört iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır [2]. Molekülün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen bu merkezin yapısı metal komplekslerinin oluşumundaki kinetik parametrelerin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Elektronik yapı N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını belirler. Metalsiz ftalosiyanınlarla yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyanın molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür.

Ftalosiyanın molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanın sentezlenmiştir. 1935 yılında çok miktarda üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan ftalosiyanın boyası ftalosiyanın polisülfonatıdır. Daha sonraki yıllarda katalitik yükseltgenme, indirgenme, sıvı kristal, manyetik, gaz sensör gibi özellikleri araştırılmıştır. Ftalosiyanınların kullanım alanları göstermiş olduğu bu özellikler sayesinde giderek artmaktadır [22].

2.2. Ftalosiyanınların Yapısı

Makrohalka tetrapiröl türevleri porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanın ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar. Ftalosiyanınlar doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan, sentetik makrosiklik organik bir moleküldür. Ftalosiyanınlar yapısal olarak porfirinlere benzemektedirler. Porfirin yapısı dört pirol biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanın molekülü ise yapısındaki dört isoindolin grubunun aza azotları ile bir arada tutulması ile oluşur ve $18-\pi$ elektronlu iç çekirdekdeki delokalizasyon periferik benzo grupları ile daha iyi olmaktadır. Ftalosiyanın ve porfirin yapıları arasındaki farklılık; dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur. Bir tetraisoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer

değiştirmişlerdir. Ftalosiyaninler dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil 2.2) [23-25].



Şekil 2.2 A) Ftalosiyanin B) Porfirazin C) Porfirin D) Tetrabenzoporfirin

Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer yapıda olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve Vitamin B12 gibi doğal olarak bulunmazlar. Makrohalkaların sahip olduğu iki boyutlu π -elektron delokalizasyonu; ftalosiyaninlere çok çeşitli üstün özellikler kazandırmaktadır [26].

Ftalosiyaninlerin yapısına katılan azonitrojenleri (azotları) porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katmasına karşılık π -konjugasyonu nedeniyle ftalosiyanin halkaları arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır [25]. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. Metalsiz ftalosiyaninde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır. Mezo-azot atomları üzerinde gerçekleştirilen köprü bağlarının bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına neden olmuştur [23]. Ftalosiyanin çekirdeği üzerine çeşitli sübstitüentlerin ve çeşitli metal iyonlarının bağlanmasıyla, fotodinamik tümör terapi için, katalizör, elektro-katalizör, gaz sensör ve bilgi depolama sistemlerinde kullanılmak üzere özel amaçlı maddelerin elde edilmesi mümkündür [27].

2.3. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

2.3.1. Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ olmalıdır. Ftalosiyanin molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu ve periferik pozisyonlara çeşitli substituentlerin takılmasıyla birçok metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir [7].

Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere oranla daha yüksek olmaktadır. Ftalosiyaninin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çapının ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır.

Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyaninleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metalli ftalosiyanin molekülündeki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır. Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferik pozisyondaki substitue gruplar sayesinde, sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler [28]. Bu sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyaninlerde ise izomer karışımları oluşmakta, izomer ayırması da oldukça güç olmakta veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferik pozisyonda

herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilmiştir [29].

Elektrovalent ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşın kovalent türde olanlar 1-klornaftalen gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Ftalosiyanın molekülündeki benzen halkalarına hacimli sübstitüentler takılması kristal haldeki moleküller arası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve dolayısıyla organik solventlerdeki (özellikle polar olmayan çözücüler) çözünürlüklerini belirgin bir şekilde arttırmaktadır.

Metalli ftalosiyanınlarda, metal iyonu türünün fiziko-kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrohalkalı yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına bağlıdır. Ftalosiyanınlar kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksitleyici reaktiflerle (nitrik asit, potasyum permanganat, dikromat veya seryum tuzları) muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşerek makrohalka bozunur. Fakat benzen halkalarına Nitro, siyano gruplarıyla, triflorometil, triflorometiltio gibi flor içeren substituentlerle, fenilsulfonil gibi elektoronegatif gruplarla ftalosiyanınların yükseltgen maddelere karşı stabilitesi artırılabilir [30].

2.3.2. Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyanınlar genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Sübstitüe olmamış ftalosiyanınların α -yapısı ve β -yapısı olmak üzere iki tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β - formu, α -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. β -Formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X formu vardır. α -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asit içinde çözülmüş ftalosiyanının hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek olarak verilebilir. Daha karardlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir [31]. Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka 0,3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık 3,4 Å'dur ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [32].

Ftalosiyeninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metallerle doldurulur. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemsel yapıdan beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür [33,34].

2.3.3. Floresans Özellikleri

Merkez metal iyonunun türü ftalosiyenin türevlerinin fotofiziksel özelliklerini etkilemektedir. Paramanyetik metal iyonu içeren ftalosiyeninler çok hızlı ışımaz deaktivasyon ve sistemler arası geçiş gösterir ve bu bileşikler floresans özellik göstermezler [35]. Diamanyetik metal iyonu içeren ftalosiyeninler ise gösterirler. Bununla birlikte, floresans özelliği, halka büyüklüğünden de çok etkilenmektedir. Merkez metal iyonu diamanyetik özellikte olan süstitüe palladyum ftalosiyeninler de çok kısa floresans ömrü görülmüştür.

Birçok çalışmada, ftalosiyeninlerde violet emisyon gözlemlendiği belirtilmektedir. Bunun için değişik ftalosiyenin türevleri (ZnTSPc ve α -H₂Pc(OBu)₈) üzerinde çalışma yapılmış ve yalnızca Q bandın uzun dalga boyunda uyarıldığı zaman floresans gözlenmediğini fakat B bandında uyarıldığında görünür bölgede emisyon verdiği belirtilmiştir [36].

2.3.4. Absorpsiyon Özellikleri

Ftalosiyeninlerin kimyasal ve elektronik özelliklerinin merkezi spektral özellikleridir. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri en içteki 16 üyeli halkanın sahip olduğu 18 π -elektron sisteminden kaynaklanmaktadır.

Ftalosiyeninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis bölgede farklı absorpsiyon bandları verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. 600-750 nm aralığında görülen absorpsiyon bandı Q band olarak adlandırılırken 300-400 nm aralığında genellikle daha zayıf şiddetli olan absorpsiyon bandları soiret ya da B bandı olarak adlandırılır. B bandı B1 ve B2 olmak üzere iki geçişten oluşmaktadır. UV geçirgen çözücüler içinde alınan UV spektrumlarında; daha yüksek enerjilerde ilave $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri (N ve C; artan enerjilere göre) gözlenmektedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ftalosiyeninlerin metal veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyeninler D_{2h} simetrisine sahipken metalli ftalosiyeninler D_{4h} simetrisindedir [37].

Metal iyonu elektron yoğunluğunu azalttığından metal iyonunun ftalosiyanın oyuğuna ilavesi Q bandında hafif bir hipsokromik kaymaya neden olur. Metal iyonunun elektronegatifliği arttıkça oluşan maviye kayma miktarı da artmaktadır.

Metalsiz ftalosiyanınlar eşit çift bant verirler, metalli ftalosiyanınlar tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Bunun nedeni, metal ftalosiyanınlardan metalsiz ftalosiyanınlara geçişte simetrisinin azalması (D_{4h} ‘ dan D_{2h} geçişi söz konusu) ve LUMO da dejenerasyonun oluşması ile açıklanabilir. Q bandı; temel halden (A_{1g} simetrisi) E_u simetrisine sahip birinci uyarılmış düzeye geçişten kaynaklanmaktadır.

Ftalosiyanın ligandının HOMO ve LUMO seviyeleri arasında geçiş metalinin d orbitalleri bulunuyorsa, metalden liganda (MLCT) veya ligandan metale (LMCT) yük transfer geçişler oluşabilir. Yük transfer geçişlerine ait absorpsiyon bandları genelde B ve Q bandları arasında ve yakın IR bölgesinde gözlenir.

Ftalosiyanınların absorpsiyon bandlarının özellikle Q bandının yeri merkez metal iyonunun yükseltgenme basamağındaki değişikliklerden, eksenel konumlarındaki ligand varlığından, çözücülerden, periferik ve periferik olmayan süstitüsyonlardan, agregasyondan ve konjugasyonun genişlemesinden etkilenmektedir. Aksiyel konumlara ligand katılması Q bandında sadece küçük bir miktar kaymaya neden olur. Ftalosiyanın simetrisinde azalma; Q bandının ayrılmasına ya da genişlemesine neden olur [38].

2.3.5. Manyetik Özellikleri

Moleküler malzemeler kullanılarak ftalosiyanınların ferromanyetlere geliştirilmesi oldukça ilgi çekmektedir. Birbirine komşu radikal konumları olan polimer ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir.

Bazı paramanyetik metalli ftalosiyanınların katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü rapor edilmiştir. $MnPc$ 'nin β -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur.

β - $CuPc$ 'nin kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanın sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyanınlar manyetik özellik gösterirler. Kısmen polarize edilmiş $MnPc$, $FePc$ ve $CoPc$

de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerinkinden daha yüksektir.

Optik saydamlık, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi sıradan metalik sistemlerde görülenlerden farklı özelliklere sahip malzemelerle manyetikliği birleştiren moleküler mıknatıslar elde etmek amacıyla araştırmalar sürmektedir [23].

2.3.6. Agregasyon Özellikleri

Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyanınların agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar:

- * Konsantrasyon etkisi
- * Çözücü etkisi
- * Faz hali (katı, sıvı, gaz)
- * Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- * Sıcaklık
- * Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- * Ftalosiyanınin metalsiz ya da metalli ftalosiyanınin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyanınler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi [39].

Alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının periferik substituent grup olarak makrosiklik birim içeren ftalosiyanınlerin bulunduğu çözelti ortamına ilave edilmesinden ftalosiyanınlerin agregasyon özellikleri önemli ölçüde etkilenir. Tuzdaki metal katyonunun iyon çapı, makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanın molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir ve dimer ya da oligomer formlar oluşturarak ftalosiyanınin agregasyona uğramasına sebep olur [40]. Ftalosiyanınler kendi yapısal özelliklerinden, çözüldükleri çözücünün özelliğinden ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. Bu olay agregasyon olarak tanımlanır. Ftalosiyanınlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder. Örneğin; metalli ftalosiyanınler metalsiz ftalosiyanınlerden daha çok agregasyon eğilimine sahiptirler. Bazı metallerin agregasyon sıralaması $Cu > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$ şeklindedir. Agregasyonda çözücünün etkisi oldukça fazladır. Kullanılan çözücünün polar karakteri arttıkça agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanınlerin 675 nm'deki şiddetli

piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm deki piklerin şiddeti ve yayvanlığı artar. Apolar çözüngenler için durum yukarıdaki açıklamanın tam tersidir. Bununla beraber ftalosiyanın konsantrasyonu azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisi de azalır [41]. Nolte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sıcaklık-agregasyon ilişkisi incelenmiş ve sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığı ve yapının monomer forma döndüğü görülmüştür [42].

Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır. Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Bilindiği gibi Ftalosiyanın molekülleri PDT’de fotouyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyaninler inaktiftirler [43].

Agregasyonun önlenmesi;

- * Pc halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması yalnızca agregasyonu azaltmakla kalmaz, ayrıca periferel olarak süstitüe olmamış Pc bileşiklerine çözünürlük olanağında sağlar.

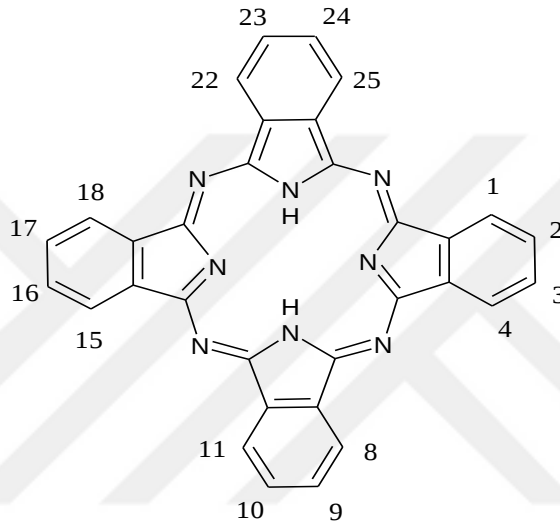
- * α -konumunda periferel grup süstitüsyonu Pc halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.

- * β -konumunda periferel grup süstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için pek çok genel yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasında bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun süstitüentler, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer süstitüentler sayılabilir [44].

2.4. Ftalosiyaninlerin Sentezi

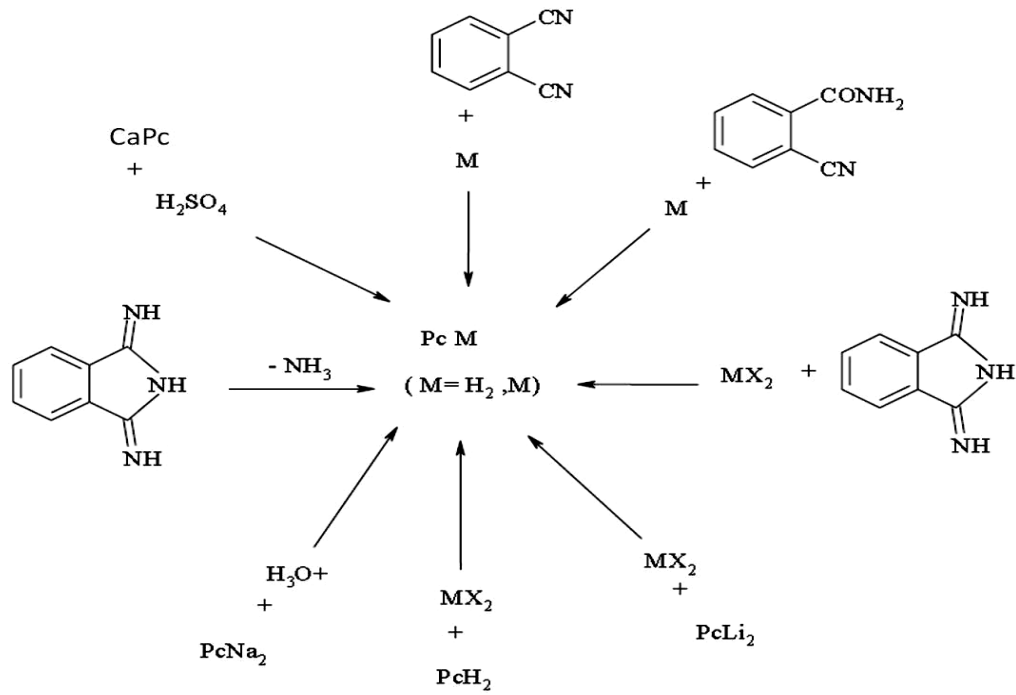
Ftalosiyaninler, ftalosiyanın öncü bileşiklerinin metal-kalıp etkisiyle siklotetramerizasyonu ile sentezlenmektedir. Siklotetramerizasyon reaksiyonları yüksek sıcaklıklarda ve kinolin, nitrobenzen, klorobenzen gibi yüksek kaynama noktası olan çözücüler ya da reaktif eriyikleri içerisinde gerçekleştirilir. Ftalosiyaninlerin makrohalka oluşumu ise; DBU veya sikloheksilamin gibi kuvvetli organik baz varlığında n-pentanol, n-hekzanol ya da benzer bir alkol içerisinde kaynatılarak gerçekleştirilebilir [9, 26]. Benzen üzerinde süstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücüde çözünmez (aksiyel olarak süstitüe olmuş ftalosiyaninler ve bazı Li_2Pc , $MgPc$ dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya yüksek kaynama

noktasına sahip aromatik bir çözücünde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyanın çözünürlüğü, ftalosiyanın halkasındaki periferel ve periferel olmayan (np 1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.3) süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Süstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırırlar. Halkanın uygun süstitüsüyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanın elektronik özellikleri değiştirilebilir. Birçok durumda, süstitüe ftalosiyanınler istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler [45].



Şekil 2.3. Pc halkasında süstitüsüyon yapan atomlarının numaralandırılması

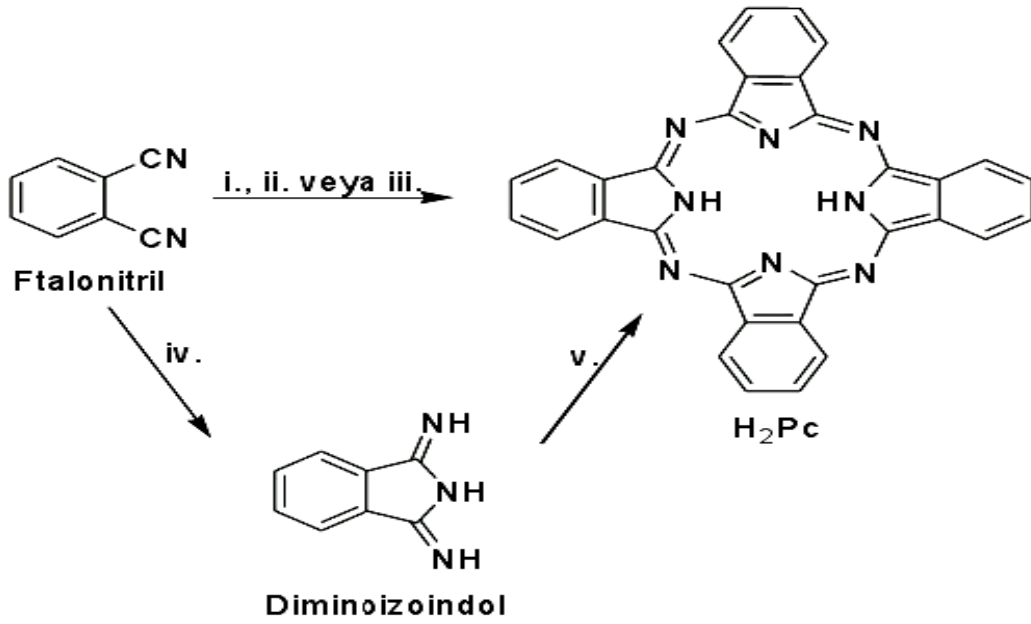
Metalsiz ftalosiyanınler ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yol ise elektrokovalent metalli ftalosiyanınlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metalsiz ftalosiyanınlerin eldesinde en uygun yöntemdir. Ftalosiyanınlerin sentez yöntemleri toplu olarak Şekil 2.4’de görülmektedir.



Şekil 2.4 Ftalosiyenin sentez yöntemleri

2.4.1. Metalsiz Ftalosiyenin (H_2Pc) Sentezi

Ftalosiyeninler çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edilebilir, ancak endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da ftalonitril kullanılarak bir laboratuarda daha saf ürünler daha kolay elde edilebilir. Bu yüzden, genelde ftalonitril'den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyenin sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil 2.5). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisindolin oluşumu başlar. Diisoiminoindolün H_2Pc 'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (w/w 1/4 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ya da 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-en (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazlar da kullanılabilir ve oldukça yüksek verimle metalsiz Pc elde edilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir. Bir diğer metotta ise ftalonitrilin 135-140 °C de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metalli ftalosiyaninin derişik H_2SO_4 ile direkt olarak muamelesiyle metalsiz ftalosiyanine geçilebilir [46].



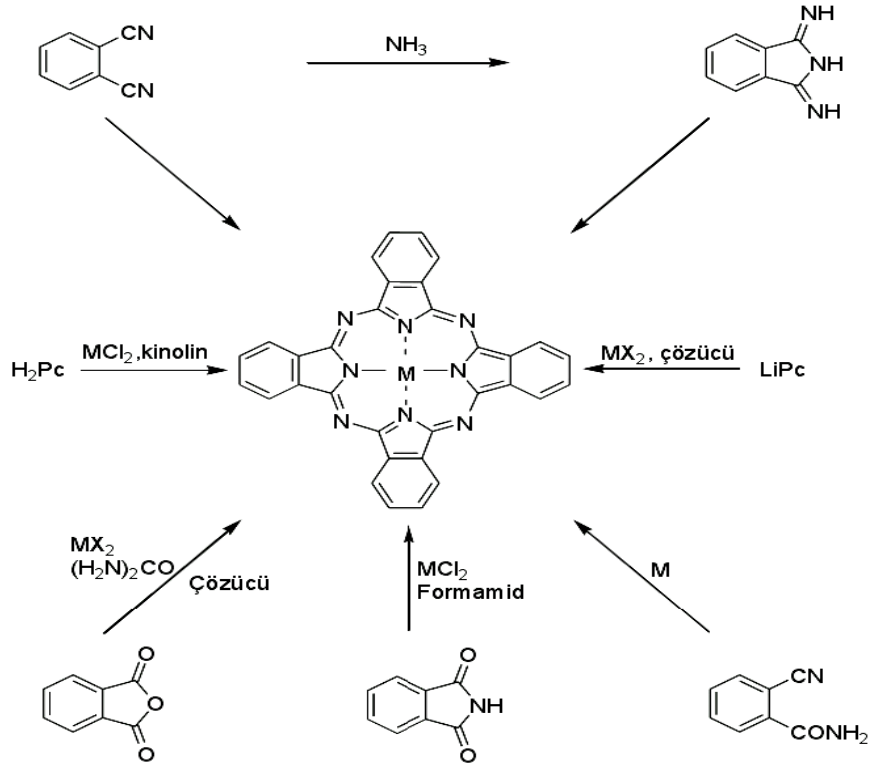
Şekil 2.5 H₂Pc' nin sentez şeması

Başlangıç maddeleri ve şartları;

- Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz,
- Hidrokinonla eritme,
- Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ile ısıtma,
- Amonyak (NH₃), sodyum metoksit, metanolde geri soğutucu altında kaynatma,
- Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma [46].

2.4.2. Metalli Ftalosiyanın (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyanın, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.6). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H₂Pc nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [45].



Şekil 2.6 Metalli ftalosiyanınların genel sentez yöntemleri

2.4.3. Eksenel Olarak Substitüe Ftalosiyanınlar

MPC'nin merkezindeki iyonun eksen konumuna ligandların bağlanması mümkündür. Eksenel substitüsyon, çözünürlüğü artırır ve yüz-yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Bu sebeplerden dolayı bu tip bileşiklere optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilgi duyulmaktadır. Genellikle kovalent bağlı eksenel ligandlar merkez iyonunun oksidasyon basamağının +3 veya +4 olmasını ister. SiPc, GePc ve SnPc'nin çok sayıda eksenel süstitüe türevleri mevcuttur. Ayrıca uygun ligandlar (piridin) çok sayıda metal iyonu ile koordinasyon bağı oluştururlar. Bu ligandların sayısı MPC'in piridin ve kinolin içindeki çözünürlüğünü artırır [45].

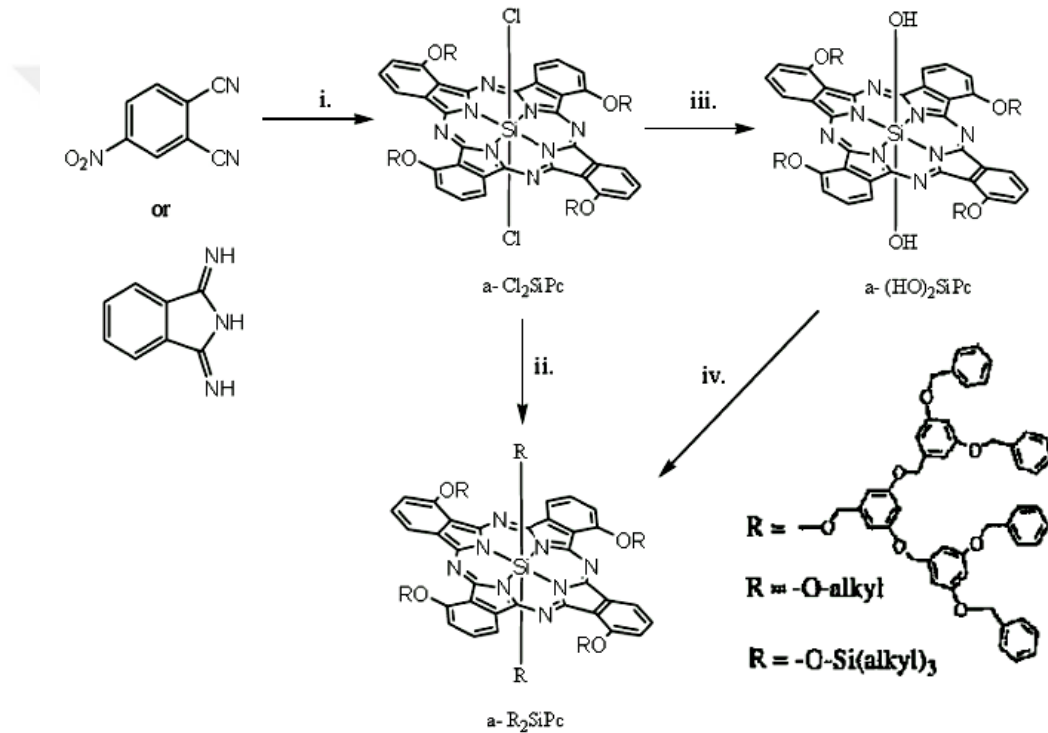
I) Oksotitanyum (IV) ve Oksovanadyum (IV) Pc'ler ve İlgili Bileşikler:

Oksotitanyum Pc, α -TiOPc, foto iletken olarak ticari önemi olan ve üzerine çok sayıda çalışma yapılan bir maddedir. Bu madde, ftalonitril veya diiminoisoindolin ve titanyum üç klorür arasındaki reaksiyonla hazırlanır. Bu reaksiyonu hidroliz ve aynı anda sonuç α -ClTiPc kompleksinin oksidasyonu takip eder. Benzer metod ile ilgili α -OVPC kompleksi üretilir. Üzerine çok sayıda çalışma yapılan α -ClAlPc kompleksi, alüminyum

triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır. Bu bileşiklerin, sulu asit veya baz ile hidrolizi α -HOAlPc 'yi verir [45].

II) Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc, GePc ve SnPc:

Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu ile α -Cl₂SiPc elde edilir. α -Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi α -(OH)₂SiPc'yi verir. α -(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [α -OSiPc] oluşumu için başlangıç maddesidir. α -Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (Şekil 2.7) [47,48]. Bu kompleksler pek çok organik çözücünde çözünürler. Eksenel sübstitüentleri farklı SiPc' ler de hazırlanabilir.



Şekil 2.7 Eksenel olarak sübstitüe edilmiş SiPc'lerin sentezi

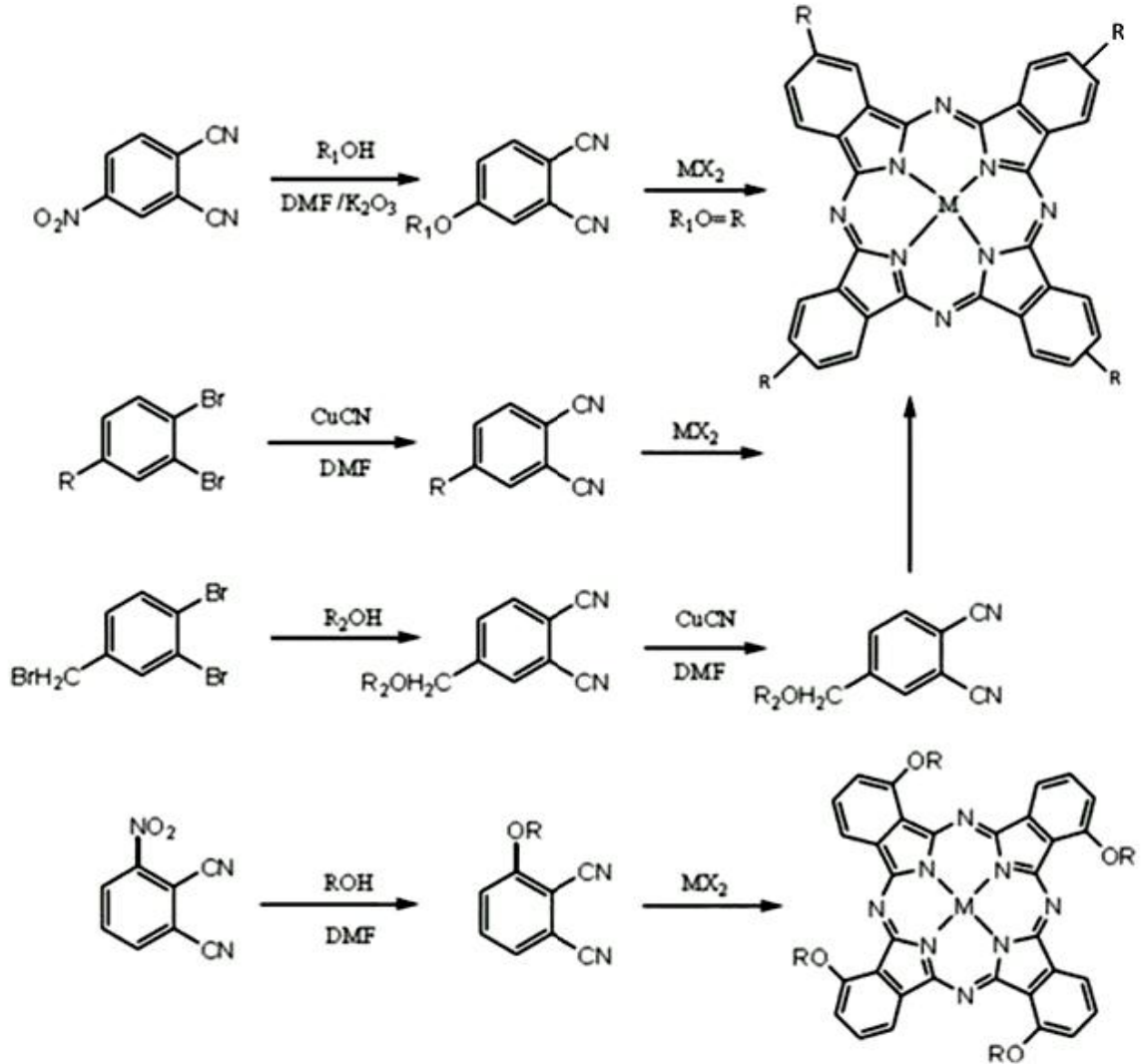
Başlangıç maddeleri ve şartlar;

- Silisyum tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücünde (kinolin gibi) ısıtma.
- Katalizör olarak uygun bir baz kullanılarak uygun alkolle toluen içerisinde 80 °C de reaksiyon.
- Asidik ve/veya bazik şartlarda hidroliz.
- Uygun alkil veya silil klorürle kuru piridin içerisinde kaynatma.

GePc ve SnPc'nin sentezleri de benzer şekilde yapılmaktadır [49].

2.4.4. Tetrasübstitüe Ftalosiyenin Sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyeninler sübstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Periferal sübstitüe ftalosiyeninler 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal sübstitüe ftalosiyeninlerde başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.8).



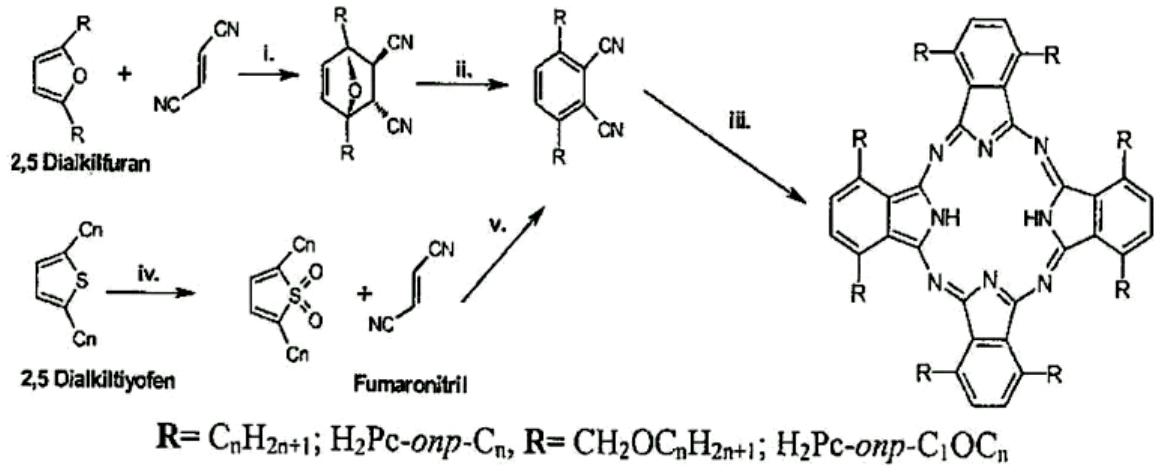
Şekil 2.8 Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metot vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması [50] diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [51].

İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır.

2.4.5. Oktasüstitüe Ftalosiyanınların Sentezi

Sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta-alkil-süstitüe ftalosiyanınları (MPc-onp- C_n) sentezlemek için Cook ve arkadaşları iki yeni metot geliştirdiler [52]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.9). Ana reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPc-onp- C_n lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir.



Şekil 2.9 Non-Periferal oktasüstitüe ftalosiyanınlar ($H_2Pc-Onp-C_n$)

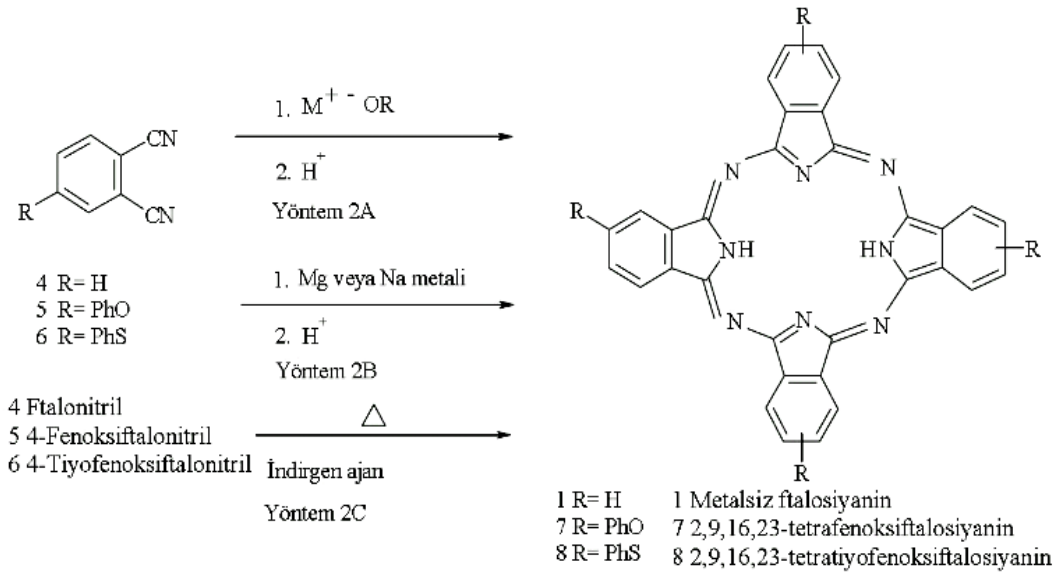
Başlangıç maddeleri ve şartlar:

- i. Aseton, 0 °C
- ii. Lityum bis(trimetilsilan) amit, THF, -78 °C, sulu bitirme
- iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz
- iv. Klorbenzoik asit, diklormetan, 200 °C.

2.4.6. Farklı Başlangıç Maddeleri Kullanılarak Ftalosiyanin Sentezi

2.4.6.1. Ftalonitril den Ftalosiyanin Eldesi

Ftalonitril ile sodyum veya lityum metallerinin n-pentanol veya diğer alkoller içinde 135-140 °C’de reaksiyonu disodyum ftalosiyanin verir. Bu bileşikten derişik H₂SO₄ ile metal çıkarılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir (Şekil 2.10, Yöntem 2A). Yöntem 2A’nın diğer bir şeklinde, ftalonitrilin N, N-dimetil-2-aminoetanol (DMAE) içinde NH₃ gazı ile muamelesiyle, asit muamelesi olmadan % 90 verimle metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Sübstitüe ftalonitriller kullanılarak sübstitüe ftalosiyaninler hazırlanmıştır. Yöntem 2A’nın diğer bir uygulamasında, ftalonitril çözeltisi standart şartlarda UV ışınlama sonrası ısıtma ile DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) veya DBN (1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek metalsiz ftalosiyanin (1) yüksek verimlerde elde edilmiştir [9].

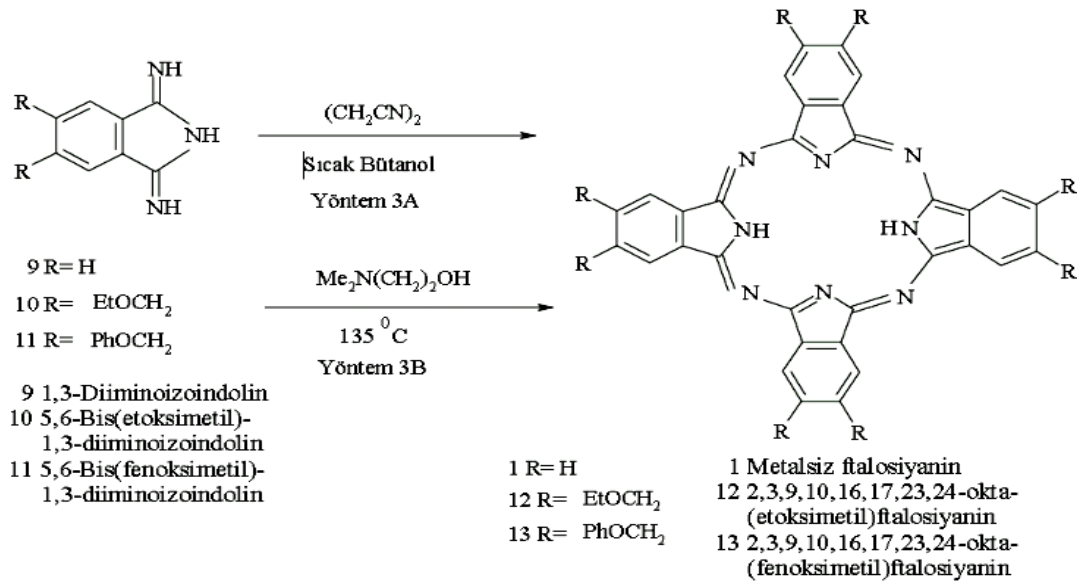


Şekil 2.10 Ftalonitril türevlerinden ftalosiyanin sentezi

Ftalonitrilin 200 °C üzerinde Na veya Mg metali ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen metalli ftalosiyanin derişik H₂SO₄ ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyanine geçilmiştir (Şekil 2.10, Yöntem 2B). Hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4’-dihidroksibifenil ile sübstitüe ftalonitriller sızdırmaz tüpte 180 °C’de reaksiyona sokulduğunda metalsiz sübstitüe ftalosiyaninler, % 81 ve % 43 verimleriyle elde edilmiştir (Şekil 2.10, Yöntem 2C). Bu metodların hepsinde başlangıç maddesi olarak ftalonitril kullanılmasına rağmen, bunlar çok farklı reaksiyonlardır. Farklı mekanizmalar ve farklı ara ürünler üzerinden yürürler [9].

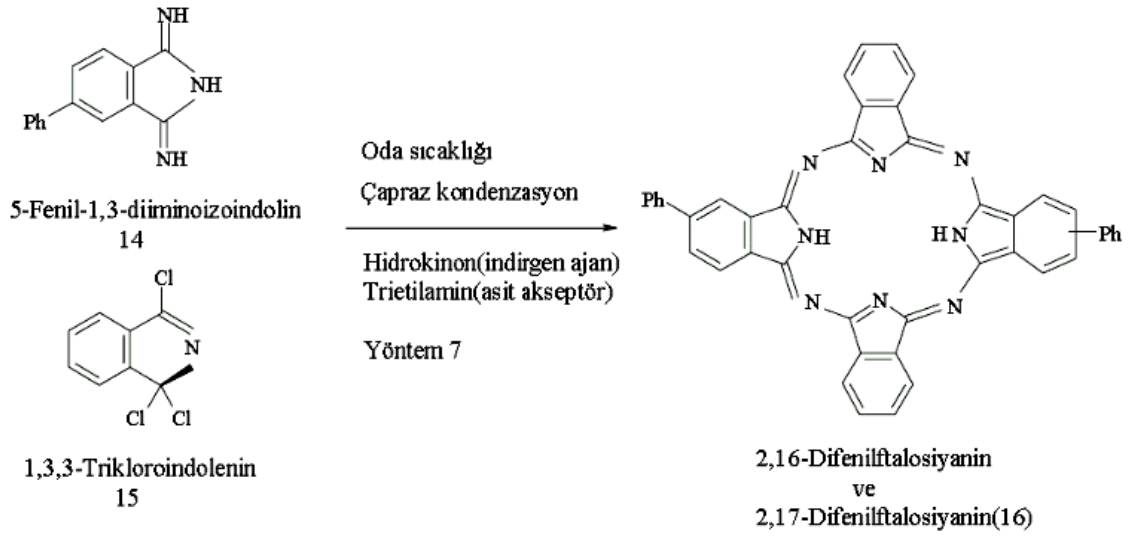
2.4.6.2. 1,3-Diiminoizoidindolinden Ftalosiyanin Eldesi

Oda sıcaklığında, metanoldeki ftalonitril çözeltisi içine sodyum metoksit varlığında, NH_3 gazı gönderilerek 1,3-diiminoizoidindolin elde edilmiştir. Elvidge ve Linstead, sıcak formamid içinde NiCl_2 ile 1,3-diiminoizoidindolin'in muamelesinden % 96 verimle Ni metalli ftalosiyanin eldesini göstermiştir. 1,3-Diiminoizoidindolin, süksinonitril veya tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifle ısıtıldığında sırasıyla % 34 ve % 45 verimlerinde metalsiz ftalosiyanin üretilmiştir (Şekil 2.11, Yöntem 3A). N,N-dimetil-2-aminoetanol içinde 1,3-diiminoizoidindolinin yüksek sıcaklıkta kaynatılması ile metalsiz ftalosiyanin % 85 verimle elde edilmiştir (Şekil 2.11, Yöntem 3B). Aynı metod kullanılarak okta-süstitüe ftalosiyanin eldesi de mümkündür. Örneğin 5,6-cis (fenoksimetil)-1,3-diiminoizoidindolinden yola çıkılarak 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(fenoksimetil)ftalosiyanin % 80 verimle elde edilmiştir [9].



Şekil 2.11 1,3-Diiminoizoidindolinden ftalosiyanin sentezi

Bir diğer ilginç sentez tipi de, disüstitüe ftalosiyanin sentezidir. 5-Fenil-1,3-diiminoizoidindolinin, hidrokinon gibi bir indirgen ajan ve trietilamin gibi bir asit akseptör varlığında, oda sıcaklığında 1,3,3-trikloroizoidindolin ile çapraz kondenzas-yona uğradığı zaman % 7 verimle, oldukça saf 2,16- ve 2,17-difenil ftalosiyanin elde edilmiştir (Şekil 2.12, Yöntem 7) [9].

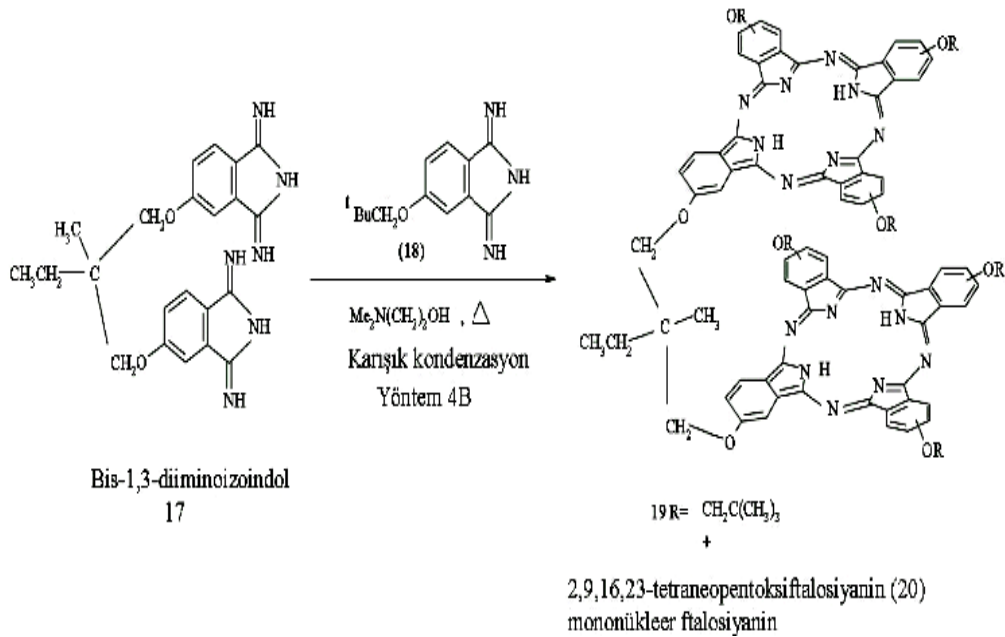


Şekil 2.12 2,16- ve 2,17-Difenilftalosianin sentezi

Çapraz Kondenzasyon: İki değişik süstitüe başlangıç maddesinde farklı fonksiyonel gruplar vardır.

Karışık Kondenzasyon: İki değişik süstitüe başlangıç maddesinde aynı fonksiyonel gruplar vardır.

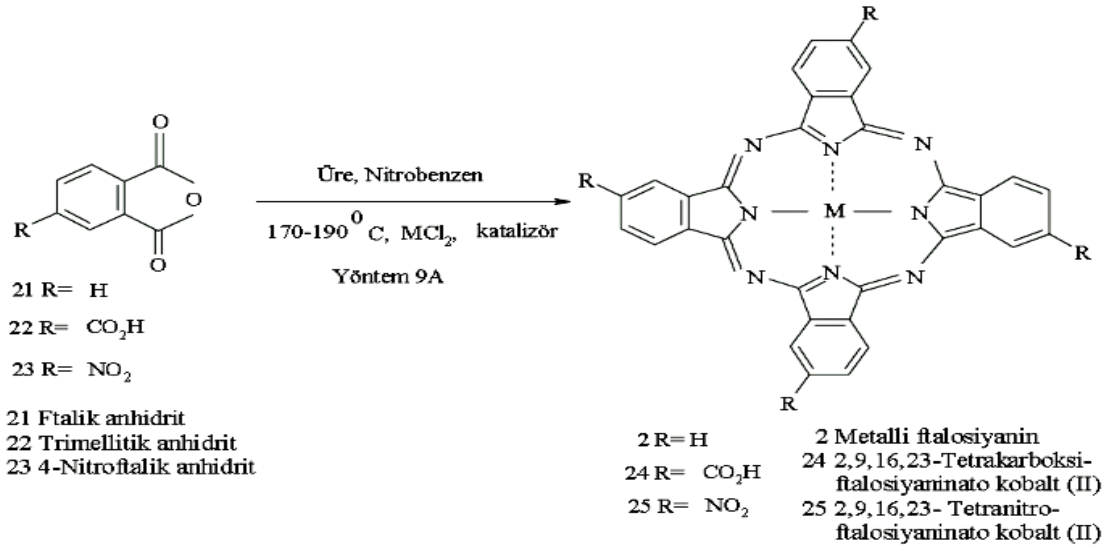
Bir bis-diiminoizindolinin başka bir diiminoizindolin bileşiğiyle reaksiyonu mümkündür. Bu durumda binükleer ve multinükleer ftalosianinler oluşur. Örneğin, bis-1,3-diiminoizindolin ile aşırı miktarda 5-neopentoksi-1,3-diiminoizindolin (**18**)'in muamelesi metalsız binükleer ftalosianinini % 10 verimle vermiştir (Şekil 2.13, Yöntem 4B) [9].



Şekil 2.13 Binükleer ve multinükleer ftalosianin sentezi

2.4.6.3. Ftalik Anhidritten Ftalosiyanin Eldesi

Ftalik anhidrit veya ftalik asit, ftalimid ve ftalamid gibi ilgili bileşikleri kullanarak metalli ftalosiyaninler hazırlanabilir. Trimellitik anhidrit veya 4-nitroftalikanhidritin 170-190 °C’de üre, CoCl₂ ve amonyum molibdat katalizörü ile nitrobenzen içinde muamelesi sonucu 2,9,16,23-tetrakarboksiftalosiyaninato Co(II) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyaninato Co(II) yüksek verimde elde edilmiştir (Şekil 2.14, Yöntem 9A) [9].



Şekil 2.14 Ftalikanhidritten ftalosiyanin sentezi

2.5. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri

Metalli ve metallsiz ftalosiyaninler, süblimleştirme ya da derişik sülfürik asitte çözüp buzlu suda çöktürme yoluyla saflaştırılabilirler. Bu klasik yöntemler organik bileşiklerin saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmamakla birlikte ftalosiyanin bileşikleri yüksek sıcaklığa (550 °C ve üzeri) ve kuvvetli asitlere dayanıklı olduklarından bu bileşiklerin saflaştırılmasında kullanılabilirler. Çözünabilen metalli ftalosiyaninler ekstraksiyon ve kristallendirme ile saflaştırılabilirken çözünmeyen ftalosiyaninler için kristallendirme ve kromatografik yöntemler uygulanamaz. Bazı sübstitüe ftalosiyaninler derişik sülfürik asitte çözündüğünde bozunduklarından bu saflaştırma yöntemi uygulanamaz.

Sübstitüe ftalosiyaninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıdaki gibi sıralabilir:

- Derişik sülfürik asit içinde çözme ve sonrasında soğuk su ya da buz suda çöktürme

- b) Amino-sübstitüe ftalosiyaninler için derişik hidroklorik asitte çözme ve sonrasında seyreltik bazda çöktürme
- c) Kolon kromatografisi
- d) Jel geçirgenlik kromatografisi
- e) Çözünmeyen ftalosiyaninlerin çeşitli çözücülerle yıkanarak çözünen safsızlıkların giderilmesi
- f) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen sübstitüe ftalosiyaninlerin çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve sonrasında çözücünün buharlaştırılması ya da ekstrakte edilen ftalosiyaninin kristallendirilmesi
- g) Süblimasyon
- h) İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)

Bu saflaştırma yöntemleri ile sübstitüe ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında bazı sorunlar ortaya çıkabilir. Kromatografik metotlar (c ve d), çözünen sübstitüe ftalosiyaninler için iyi bir ayırım sağlayabilir ancak dikkatli çalışılması gerekir. Bütün ftalosiyaninler kuvvetli agregasyon etkisine sahip olduklarından çıkan bandlar ya da TLC'deki tek nokta saf ftalosiyanin, sübstitüe olmayan ftalosiyanin ve diğer ftalosiyaninleri birlikte gösterebilir. Kolon kromatografisinde saf bir band ya da TLC'de tek nokta saflık incelemesi için yeterli değildir, Kütle spektroskopisi ve diğer spektroskopik verilerle desteklenmelidir. Jel geçirgenlik kromatografisi molekülleri boyutlarına göre ayırabilir. Bu metotla binükleer ftalosiyaninler, mononükleer ftalosiyaninlerden ayrılabilirler ancak katlanmış konformasyondaki binükleer ftalosiyaninler ayrılamazlar. Jel geçirgenlik kromatografisi ile ayrılan moleküller, %1 çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jel geçirgenlik kromatografi kolonundan gelen safsızlıklardan silika ya da alümina kolonda ayrılmalıdır. Çözünmeyen sübstitüe ftalosiyaninler çözünen safsızlıklardan çözücülerle yıkama yöntemi ile ayrılabilir fakat bu metot çözünmeyen safsızlıkları gidermeyebilir. Çözünür sübstitüe ftalosiyaninleri izole etmek için çözücü ile ekstraksiyon yöntemi ftalosiyaninler veya ftalosiyanin içeren safsızlıkları da verebilir. Preperatif yöntem, küçük miktardaki ftalosiyaninleri ayırmak için kullanılabilir ancak maddenin geri alınması genelde zordur [9].

2.6. Kullanım Alanları

2.6.1. Kimyasal Sensörler

Literatürde kimyasal sensörlerin farklı tanımları verilmektedir. Kimyasal sensörlerin özellikleri ve gereksinimleri hakkındaki tartışmalar hala devam etmektedir. IUPAC tarafından verilen tanım aşağıdaki gibidir:

“Bir kimyasal sensör; kimyasal bilgiyi yararlı analitik sinyale dönüştüren bir kısımdır. Bu bahsedilen kimyasal bilgi, analitin kimyasal bir reaksiyonundan ya da incelenen sistemin fiziksel bir özelliğinden kaynaklanabilir. Bir kimyasal sensör, analizörün gerekli bir bileşenidir. Kimyasal sensöre ek olarak; analizöre örnek verme, örnek taşıma, sinyal işleme, veri işleme (processing) gibi fonksiyonları gerçekleştiren kısmı içerebilir. Kimyasal sensörler iki temel kısım içerir:

-Reseptör kısmı

-Transduser kısmı

Bazı kimyasal sensörler, bir membran ayraç (separator) içerebilir. Bir kimyasal sensörün reseptör kısmında, kimyasal bilgi transducer tarafından ölçülebilen enerji şekline dönüştürülür. Transducer kısmı; örnek hakkındaki kimyasal bilgiyi taşıyan, enerjiyi yararlı analitik sinyale dönüştürebilen kısımdır. Böyle olunca transducer seçimlilik göstermez.”

Wolfbeis’e göre; ideal bir kimyasal sensör; kimyasal ya da biyokimyasal bir türün derişimini nicel ve tersinir olarak ölçebilen cihazdır. Genel bir tanıma işlemi ve bu işlemi bir sinyale dönüştürme özeliği vardır. Böyle bir sensör doğrudan örneğin içine daldırılabilir ve ölçüm sonuçları çok kısa sürede gösterilir. Örnek verme, reaktif ekleme ya da seyreltme gerekli değildir [26].

2.6.2. Boyar Madde ve Pigment

Ftalosiyaninlerin renk tonu aralığı, sınırlı olmasına ve sadece spektrumun maviyeşil kısmını kaplamasına rağmen, mükemmel dayanıklılık (solmama) özellikleri, temiz oluşu ve rengin yoğunluğu, maddenin pek çok alanda kullanılmasını sağlamıştır.

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir [26].

2.6.2.1. Boya Uygulamaları

Hem ‘ftalosiyenin mavi’ (bakır ftalosiyenin) hem de ‘ftalosiyenin yeşil’ (klorun 14-16 atomlarını içeren bakır polikloro ftalosiyenin), boya pigmentleri olarak geniş kullanım alanı bulmuştur.

‘Ftalosiyenin mavi ve yeşil’, tüm boya çeşitlerinde kullanım alanına sahiptir; örneğin dış boyalar, çeşitli tiplerde emülsiyon boyaları, otomobil cilaları ve emayeler olmak üzere. Koyu ya da pastel tonlarda dış ortamın etkilerine karşı mükemmel bir dayanıklılık gösterirler. Bu tür boya sistemlerinin dayanıklılığının artırılması ve istenilen standartlara uygunluğunun sağlanması amacıyla kristalize ve floküle olmayan tipleri geliştirilmiştir.

Ftalosiyeninlerin diğer pigmentlerle karışımı, boya sanayinde bazı özel kullanım alanları bulmuştur. Buna örnek olarak, bakır ftalosiyenin % 5-75 halojene edilmiş izodibenzatronlarla daha kırmızı bir pigment oluşturmak için karıştırılmasını verebiliriz. Yine, bakır ftalosiyenin % 33-90 oranında sarı α -aromatik açilamino antraknon ile yeşil renk vermek üzere karıştırılmasını; metalik alüminyum ile ya da krom hidroksit -demir hidroksit kombinasyonu ile olağan dışı boya etkileri oluşturmak için karıştırılması örnek verilebilir. Boya ve laklama için uygun olan ftalosiyeninlerin taşıyıcılarda hazırlanan dispersiyonları uzun yıllardır kullanılmaktadır.

Metal ftalosiyeninler, metal yüzeyler üzerinde doğrudan metal ftalosiyenin oluşturarak metal yüzeyleri kaplamada kullanılmaktadırlar. Geniş metal yüzeyler ftalonitrilin asetonadaki çözeltisine daldırılıp kurutulduktan sonra, kapalı bir etüvde yaklaşık 350 °C’de ısıtmak suretiyle ftalosiyeninle kaplanabilir. Ayrıca, bu metal yüzeyler 310 °C’de ftalonitrilin buharına tutularak da kaplama yapılabilir. Bu işlem sonucunda yapılan kaplama oldukça dayanıklıdır ve rengin tonu kullanılan metale bağlı olarak değişir ancak çoğunlukla kırmızı mavidir [53].

2.6.2.2. Tekstil Uygulamaları

Tekstil baskı mürekkepleri için iyileştirilmiş reçinelerin geliştirilmesiyle birlikte ftalosiyenin pigmentleri, tekstil uygulamalarında yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Gessler ve Gans, tekstil mürekkeplerini kristalize edici çözücülerini bertaraf edecek şekilde formüle etmişlerdir. Amaçları bakır ftalosiyenin kristalize tipi rengini kaybetmeden kullanılabilir olmasını sağlamaktır [46].

Tekstil baskı mürekkeplerinin pek çok formülasyonu, ftalosiyanin pigmentlerini genellikle, % 10 ile % 20 ya da daha fazla pigment içeren, “pat” ya da “hamur” olarak adlandırılan, sulu dispersiyonlar halinde kullanmaktadır. Sulu dispersiyon halindeki ftalosiyanin pigmentleri, reçine emülsiyonları ile birlikte, kağıt boyamada da kullanılmaktadır. Tekstilin yüzeyinden suda çözünen reçine bağlayıcılar içeren ftalosiyanin pigmentinin uzaklaştırılması, kuaterner amonyum bileşiği, kostik soda ve bir alkali metal hidrosülfiti içeren sulu bir dispersiyona kumaşın bastırılması ile yapılmaktadır.

Ftalosiyanin pigmentlerine ait diğer bir tekstil uygulaması ise, iplik eğirmede boyamadır. Ftalosiyaninler asitlere, alkali yapıdaki maddelere ve çözücülere karşı mükemmel dayanıklılıklarından ötürü diğer byar maddelere göre çok avantaj sağlamaktadır [9].

2.6.3. Baskı Mürekkebi Uygulamaları

Bugün kullanılan ftalosiyaninler, toz edilmesi oldukça güç olan eski ürünlerle kıyaslandığında büyük bir gelişme sağlandığı görülmektedir. 3 silindirli değirmende 2 geçişle tüm etkinliğinin % 98’ine sahip olacak şekilde geliştirilen tonerler mevcuttur. Reçineli ftalosiyaninler, gelişmiş bir doku, daha yumuşak bir mürekkep ve daha iyi akış sağlayan ilk ürünlerdi.

Bakır ftalosiyaninin α -tipi daha kırmızı tondadır ve kristalizasyonu arttıran çözücüler içermeyen taşıyıcılarda kullanılabilir. Sabun kaplayıcı baskı (sabunların üstüne yapılan), poster boyaları, karton mürekkepleri ve etiket baskısında kullanılırlar. Kristalizasyona yol açan çözücüler ile pigmentin temas halinde olabileceği çözücü tipi mürekkeplerde, hem kristalize olmayan hafif klorlanmış α -tipi, hem de daha yeşil olan ancak kristalize ve floküle olmayan β -tipi kullanılır. β -bakır ftalosiyaninin bazı türleri floküle olabilir. Dolayısıyla kullanılan sistemdeki flokülasyonun derecesinin tespit edilmesi gerekir. Flokülasyon, pigmentle alüminyum p-tersiyer bütıl benzoat ya da alüminyum benzoatın çöktürülmesiyle bertaraf edilir.

Ftalosiyanin yeşili de, tüm baskı mürekkeplerinde kullanılır. Bu boya kristalize olmayan bir boyadır ancak, bazı sistemlerde floküle olabilir. Floküle olamayan tipler de geliştirilmiştir. Son zamanlarda yeşilin ton aralığı sarıya doğru genişletilmiştir.

Ftalosiyaninler, sabuna, aside, deterjana ve alkali yapılara karşı mükemmel bir direnç gösterirler. Parafin ve çözücülerde çözünemezler, ışığa dayanıklıdırlar. Milori mavisinden iki kat daha güçlüdürler.

Ftalosiyeninlerin kullanım alanları arasında uzun yağ alkidleri, ısı-ayarlı vernikler (buhara dayanıklı), hintyağı, madeni yağ, fleksografik mürekkep taşıyıcıları, parlak cilalar ve taş basma vernikler de mevcuttur. Ftalosiyeninler, maleik anhidrit ve akrilik asit içeren asit reçinelerine katılabilirler.

Ftalosiyeninlere baskı mürekkebi formülasyonu yapanlar için çekici kılacak özellikler;

- * Baskı mürekkebi (yayıncılık için): 4 renk baskı için kalıcı mavi.
- * Metal litografi (taş basma): Kimyasal maddeler, yağlar ya da gıda asitleriyle reaksiyona girmez.
- * Flesografik ve gravür mürekkepleri: Yüksek asit reçineleri ile reaksiyona girmezler. Geçirgen filmlerde kalıcıdır.
- * Buhar-ayarlı mürekkepler: Fumarik reçinelerle reaksiyona girmezler.
- * Litografi: Kalıcı işlem boyasıdır ve döküm çözeltileri ile reaksiyona girmezler.
- * Gıda sarıcılar: Laktik ve sitrik asitlerle reaksiyona girmezler ve toksit değildirler.
- * Sabun sarıcılar: Sabun ya da alkali yapılardan etkilenmezler [54].

2.6.4. Reaksiyonlarda Katalizör Etkisi

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlerler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metali enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon homojen bir çözelti fazında gerçekleşir. Bununla birlikte, metali ftalosiyenin katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı açısından ilgi çekicidir.

Üzerinde çok çalışılan sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferik olarak sübstituentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur.

Metalli ftalosiyeninler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir.

Ftalosiyeninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun metali ftalosiyeninlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktivliği oldukça artar. Ham petrolün

içinde bulunan ve parçalama reaksiyonunu olumsuz etkileyen tiyollerin uzaklaştırılmasında, kristal yapıda ki FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılırlar. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir. CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksit'e daha sonra da karbon monoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [55].

2.6.5. Optik Veri Depolama

Üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanabilen kompakt diskler (CD), özellikle bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yep yeni bir çığır açmıştır. Bu alandaki araştırmalar sonucunda ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirilmesi önem kazanmıştır. Bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında, çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler büyük avantaj sağlamaktadır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanim üzerine verilen noktasal lazer ısıtma, malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delikde optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [56].

2.6.6. Elektrofotografi

Fotokopi devrimini 1938 yılında, Chester Carlson ilk Xerografik görüntüyü yaratarak başlatmıştır. 1944 yılında "elektrofotografi" adını verdiği projesini daha da geliştiren Carlson, 3 yıl sonra ABD'li Haloid şirketi ile kendi teknolojisini kullanarak kopyalama makinelerinin geliştirilmesi ve pazarlanması için bir lisans anlaşması imzalamıştır. "Elektrofotografi" teriminin, işlemin tamamlanmasında "Xerografi" ve ürünün tanımlanmasında da "Xerox" olarak benimsenmesi ise 1948 yılında gerçekleşmiştir.

Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyanimler hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hem de substrat kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir. Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Ancak üretimindeki zorluklardan ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bırakmıştır. Daha sonraki yıllarda titanyum ftalosiyanimler bu pazarda oldukça

önemli yer elde edinmişlerdir. Yakın zamanda ise galyum ve alüminyum, -okso dimer gibi yeni tip fotoiletken ftalosiyanimler piyasaya sunulmuştur. Galyum ftalosiyanim dimeri 850 nm civarında oldukça iyi bir duyarlılığa sahipken alüminyum ftalosiyanim dimeri ise 600-650 nm'deki duyarlılığı ile kısa dalga boyundaki çalışmalar için avantajlıdır [56].

2.6.7. Nükleer Kimyada Uygulamaları

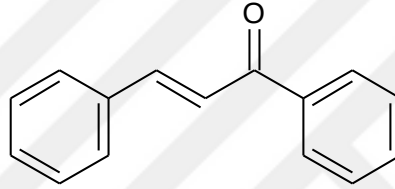
Pc malzemelerinin iyonlaşma radyasyonuna karşı mükemmel kararlılıklarından dolayı nükleer kimyada çok sayıda kullanım alanına sahiptirler. MPc'lerden radyonükleotidler üretilir (örneğin: ^{64}Cu , ^{60}Co ve ^{90}Mo). Elde edilen radyonükleotidler artık Pc ile şelat oluşturmaz ve reaksiyona girmemiş olan MPc filtrasyonla ayrılır. "Szilard Prosesi" olarak bilinen zenginleştirilmiş radyonükleotidler sulu ortamda bulunurlar [56]. Bu tekniği kullanarak çok sayıda farklı nükleotidler üretmek mümkündür, fakat bu tekniğin daha başarılı olması için MPc'nin sülfürik asit içinde metal iyonunu kaybetmemesi gerekir [57].

2.6.8. Gelecekteki Potansiyel Uygulama Alanları

Son zamanlarda ftalosiyanim makrohalkasına redoks aktif bölümler bağlanması üzerine çalışmalar başlamıştır. Bunlara örnek olarak ferrosen, sterik olarak engellenmiş fenoller, tetratiyafülvalen verilebilir [58]. Detaylı ve karmaşık molekül modelleme programları arttıkça istenilen yapıda ftalosiyanim türevlerini tasarlama imkanı da artacaktır. Tek kristal düzenli hatasız ftalosiyanim filmlerin yapılmasında yeni tekniklerin araştırılması sürecektir. Bu malzemeler özellikle anizotropik iletkenlik ve fotoiletkenlik çalışmalarında yararlı olacaktır. Ftalosiyanim ile anorganik ya da yarı iletken moleküllerden oluşmuş kompozit malzemelerin özellikleri ve yapımının anlaşılması fotovoltaiik cihazların tasarımı için de çok önemlidir. Değişken çok tabakalı yapılar çok ilgi çekicidir. Moleküler yarı iletken olarak C_{60} gibi elektron çekici fullerenleri bulunduran kompozitler üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır [59].

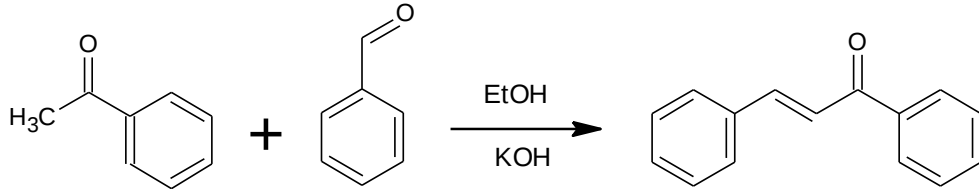
3. KALKONLAR

Kalkonlar, kalkonoidlerin en geniş ve temel üyeleri olup merkez heterosiklik halkası bulunmayan C6-C3-C6 iskeletine sahip bileşiklerdir. Kalkon kelimesi 1,3- diaril-prop-2-en-1-on yapısındaki bileşikler için verilen genel bir isimdir. Bu karbon iskeletindeki tüm atomlar sp^2 hibridize haldedir. Numaralandırmaya soldaki A halkasından başlanır. B halkası ise sağa yazılır. C3 köprüsündeki karbonil grubu 1 numara, merkez karbon atomu C- α , A halkasına komşu olan karbon C- β' ve B halkasına komşu olan ise C- β olarak tanımlanır. Bu tür bileşiklerin aromatik halkalar yanında en karakteristik grupları olefinik bağları ve karbonil gruplarıdır. Kalkonların genel formülü ve geleneksel numaralandırılması aşağıda verilmiştir (Şekil 3.1.) [60].



Şekil 3.1. Kalkonların genel formülü

Kalkonların sentez ve biyolojik aktiviteleri tüm dünya üzerinde hassas bilimsel çalışmalar için kullanılmaktadır. Kalkonlar iki aromatik halkadan oluşur. 3 karbonlu alfatik gruba bağlı olarak, kalkonlar çok çeşitli heterohalkalı bileşiklerin sentezinde kullanılır; bunun nedeni de farmokolojik olarak aktif bileşiklerin elde edilmesidir. Kalkonlar farklı metotlarla türevlendirilebilirler örneğin en yaygın olarak kullanılan Claisen-Schmidt Kondenzasyonudur [61].



Şekil 3.2. Kalkonların Claisen-Schmidt reaksiyonu ile eldesi

Kalkonlar aril ketonlar ve aromatik aldehyitlerin bazik ortamda tepkimesi sonucunda elde edilen bileşiklerdir. Bu bileşikler heterohalkalı bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılır. Farmokolajik yönden de oldukça aktif olan bileşikler antitoksik, antimikrobiyal,

antialrjik, antiviral vb. yönden oldukça aktiftirler. [62,63] Biyolojik ve farmokolojik alanlardaki uygulamaları bize kalkonlar ile çeşitli heterohalkalı bileşiklerin sentezine yönelmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin çeşitli gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve bazı mantar kalıntılarına karşı biyolojik aktiviteleri değerlendirilmiş; çoğu da standartlar ile yarışabilir aktiviteler göstermiştir [63].

Reaktif fonksiyonel gruplara sahip polimerler hem akademik hem de endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptirler. Bu fonksiyonel grupların sentezleri spesifik uygulamalarda istenilen makromoleküllere sahip olmak için polimer yapısı temelde modifikasyona uyumludur. Fotopolimerler, makromoleküler ve fotoduyarlı grubun özellikleri dikkate alınarak kullanılır. Bu gruplar arasında kalkon, timin ya da kumarin gibi fotokrosslink olabilen fonksiyonel gruplara sahip polimerler, fotolitografi [64], non-lineer optik materyal [65], ileri mikroelektronik [66], likit kristal materyaller [67] ve elektrofotografik kaplamalar [68] alanında teknolojik önemlerinden dolayı polimer biliminde aktif bir araştırma alanını temsil etmektedir.

Kalkon ve türevler de fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarından dolayı organik ve tıp alanında büyük ölçüde dikkat çekmiştir. Kalkon halkası içeren çok sayıda doğal ve sentetik bileşiklerin görünür bölgede geniş bir floresans ve biyolojik aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir. Kalkon türevleri UV ve görünür bölgede güçlü floresans özelliğinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahip olup ticari açıdan mavi ışık bölgesi olarak kullanılır [69,70].

4. MATERYAL ve METOT

Birçok teknolojik ve endüstriyel kullanım alanı bulunan ftalosiyanin bileşikleri son yıllarda gittikçe önem kazanmakta olup yeni özellikler taşıyan ftalosiyanin bileşiklerinin sentezleri ile ilgili yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada yeni tip kalkon süstitüe ftalosiyanin bileşikleri sentezlenerek karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

4.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, huni, beher vb. lab malzemeleri ve termometreler
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar
- Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Infrared Spektrometresi
- Bruker Marka 400 MHz'lik NMR Spektrometresi
- PERKIN ELMER LS 55 UV\Vis Spektrometresi

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- 4-Nitroftalonitril ve 4'-Hidroksiasetofenon
- 4-metoksi benzaldehit
- Potasyum karbonat (K_2CO_3)
- Kobalt(II) asetat ($Co(CH_3COO)_2$)
- Çinko(II) asetat ($Zn(CH_3COO)_2$)
- Nikel(II) asetat ($Ni(CH_3COO)_2$)
- Bakır(II) asetat ($Cu(CH_3COO)_2$)
- Argon gazı
- Çözücü olarak metil alkol, etil alkol, DMF, DMSO, hekzan, aseton, kloroform kullanıldı.

4.3. Spektroskopik Ölçümler

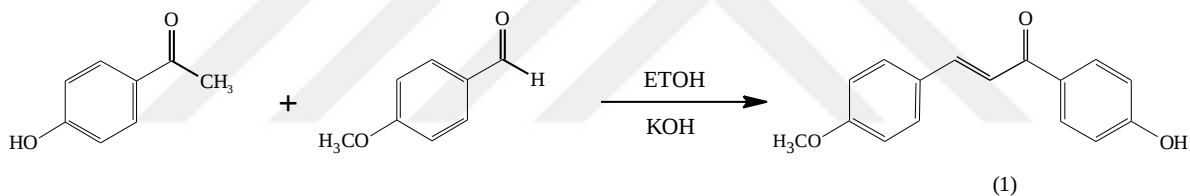
IR ve UV/Vis spektrumları, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Infrared Spektrometresi ve PERKIN ELMER LS 55 Spektrometresi ile alındı.

NMR spektrumları, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Bruker Marka 400 MHz'lik NMR Spektrometresi ile alındı.

4.4. Başlangıç Maddeleri ile Yeni Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezleri

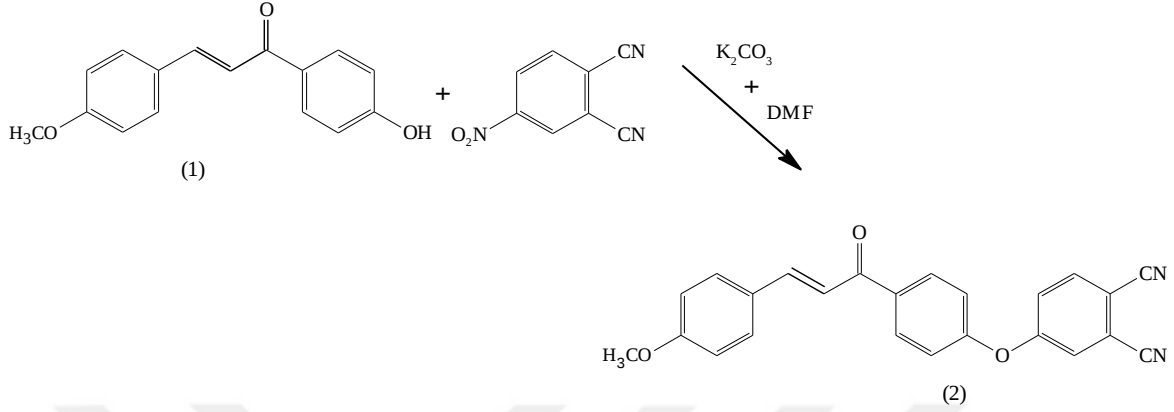
4.4.1. (2E)-1-(4-Hidroksifenil)-3-(4-metoksifenil)prop-2-en-1-on (1) Bileşiğinin Sentezi

4-Hidroksiasetofenon ve 4-metoksibenzaldehit'in bazik ortamdaki Claisen-Schmidt tipi kondenzasyon reaksiyonundan (1) nolu başlangıç bileşiği elde edilmiştir.



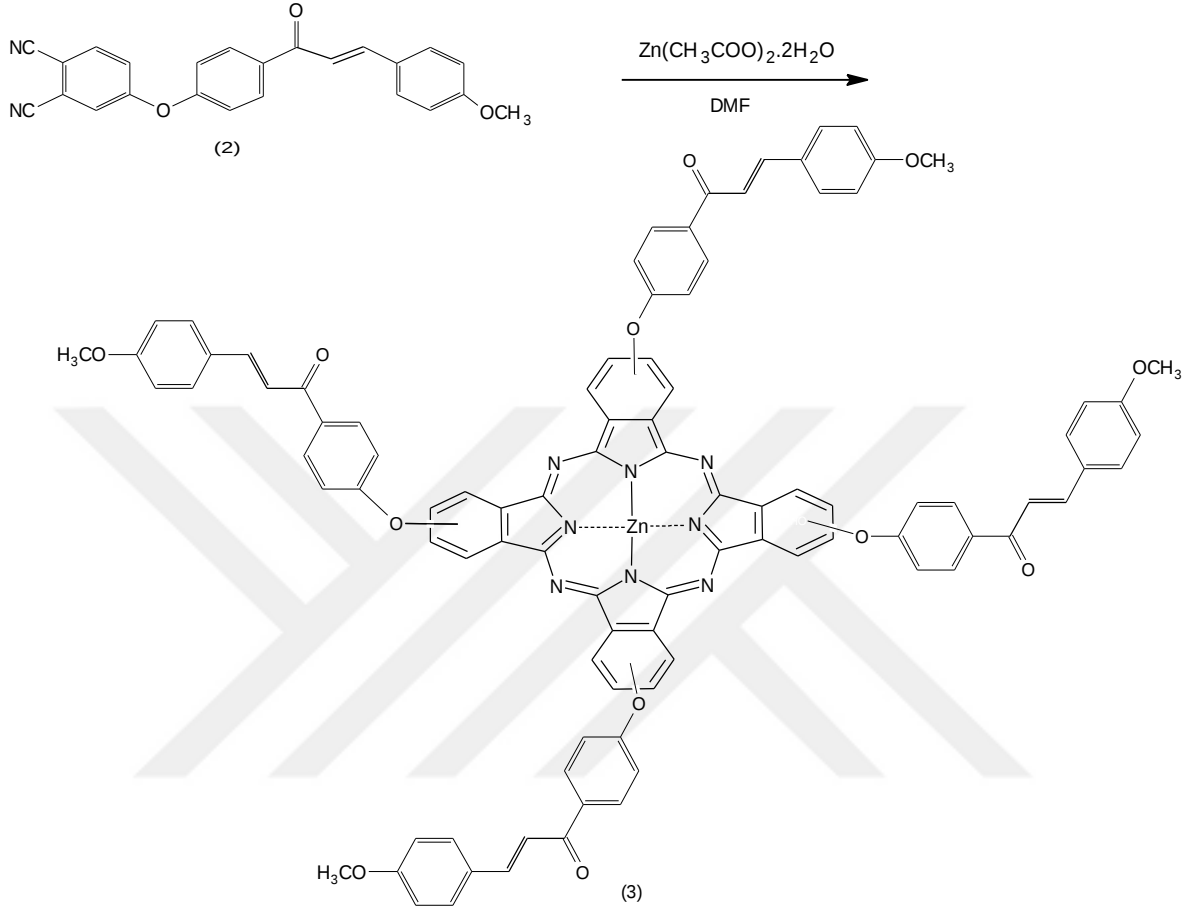
İki boyunlu 250 ml'lik bir reaksiyon balonu içerisinde 4.00 gr 4-hidroksiasetofenon (0.028 mol), 50 ml etil alkol içerisinde çözüldükten sonra karışımının üzerine % 30'luk 20 ml KOH ve 4.00 gr 4-metoksibenzaldehit (0.028 mol) ilave edilerek buz banyosu içerisinde 30 dakika bekletildikten sonra reaksiyona oda sıcaklığında yaklaşık 24 saat kadar devam edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı yaklaşık 400 ml'lik buzlu su karışımına döküldü ve seyretik asit çözeltisi ile pH 7 civarında çöktürüldü. Oluşan sarı renkli ham ürün oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, ortamdaki reaksiyona girmemiş aldehiti uzaklaştırmak için aseton/THF (1:1) karışımında çözülerek NaHSO₃ çözeltisinde çöktürüldü. Çöken madde, etil alkol/kloroform karışımından (1:1) kristallendirilerek saflaştırıldı. Sarı renkli kristaller elde edildi. Kapalı formülü C₁₆H₁₄O₃, molekül ağırlığı 254.28 gr/mol olan bileşiğin erime noktası 154-156 °C'dir. Verim: 4.3226 gr, % 60.72

4.4.2. 4-{4-[(2E)-3-(4-Metoksifenil)prop-2-enil]fenoksi}ftalonitril (2) Bileşiğinin Sentezi



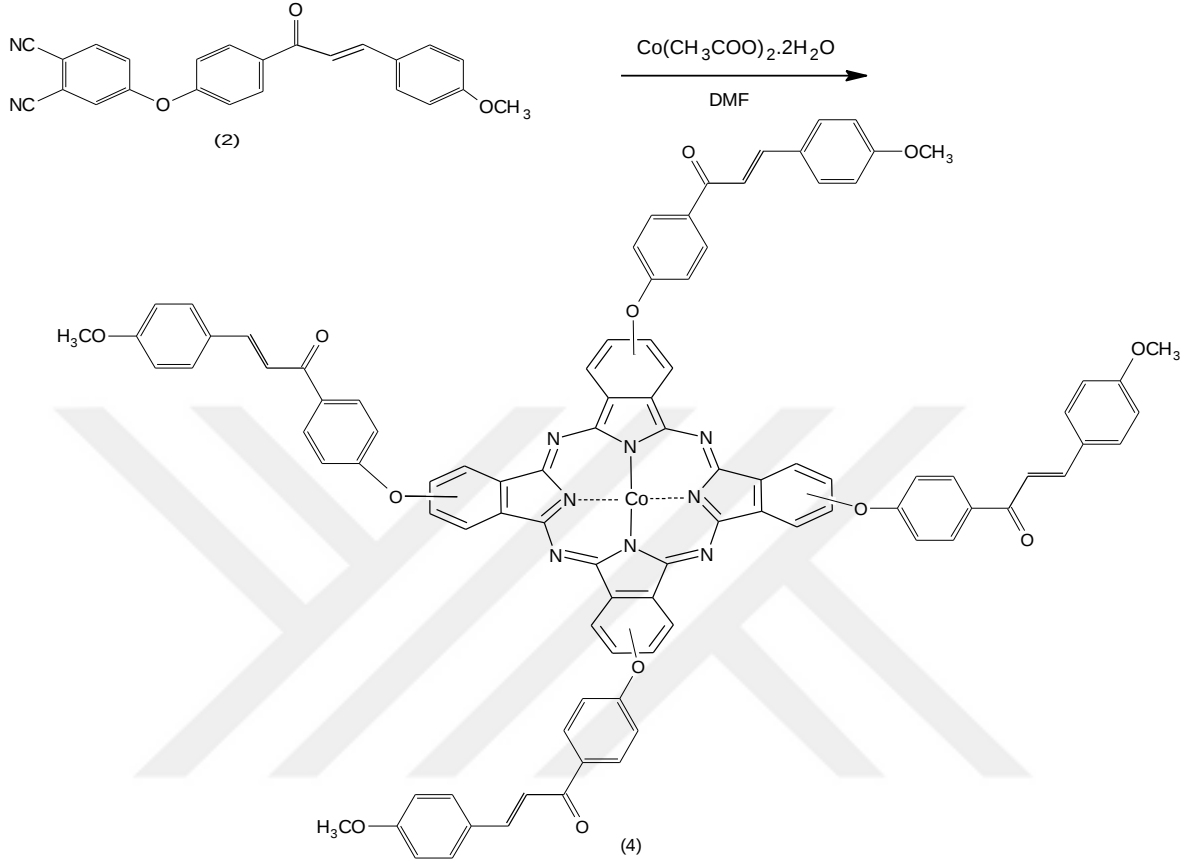
İki boyunlu 100 ml'lik boş bir reaksiyon balonu içerisinde önce yaklaşık 10 dk argon gazı geçirildikten sonra reaksiyon balonu içerisine 30 ml DMF konulup bir süre daha argon gazı geçirildi. Çözücü içerisine 3.82 gr 4'-hidroksi-4-metoksikalkon (0.015 mol) (1) ve 2.336 gr 4-nitroftalonitril (0.0135 mol) bileşikler konuldu. Reaksiyon karışımı argon gazı atmosferinde 65 °C'ye kadar ısıtılıp, ortama 4.14 gr K_2CO_3 (0.03 mol) 4 porsiyon halinde 2 saat içerisinde eklendi. Reaksiyon bu şartlarda yaklaşık 24 saat devam etti. Soğutulan karışım 200 ml buzlu suda çöktürüldü. Reaksiyona girmeyen kalkonun fazlasını uzaklaştırmak için çökelek, önce % 10'luk NaOH çözeltisi ile daha sonra süzüntü nötral olana kadar saf su ile yıkandı. Elde edilen sarı renkli ham ürün kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek saflaştırıldı. Kloroform ile yapılan kolon kromatografisi işleminden sonra açık sarı-krem renkli saf madde elde edildi. Kapalı formülü $C_{24}H_{16}N_2O_3$, molekül ağırlığı 380.395 gr/mol olan bileşiğin erime noktası 180 °C'dir. DMSO, DMF, aseton, THF, asetonitril ve kloroformda çözünmektedir. Verim: 3.90 gr, % 76.

4.4.3. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2-enil]fenoksi}ftalosiyanimato çinko(II) (3) Bileşiğinin Sentezi



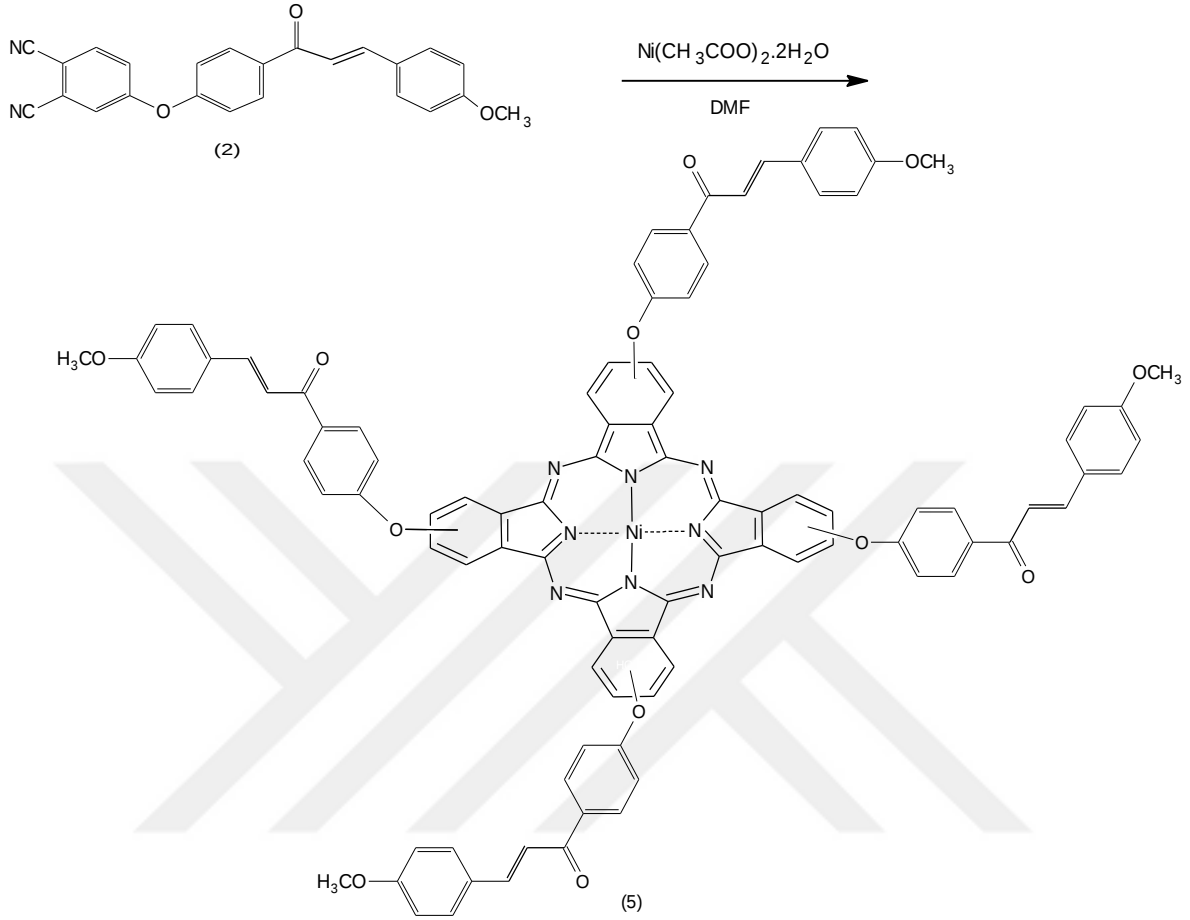
Boş deney tüpünden 10 dk kadar argon gazı geçirildikten sonra, 0.600 gr (2) bileşiği (0.00158 mol) ve 0.174 gr Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (0.00079 mol) tuzu (iyice öğütülmüş) deney tüpüne konuldu. Katalizör olarak 3 damla DBU ilave edilip, çözücüsüz ortamda ısı tabancasıyla sıcaklık kademeli olarak 230-235 °C'ye kadar arttırıldı. Reaksiyon karışımının rengi 10 dk içerisinde koyu yeşile dönmeye başladı. Bu şartlarda 10 dakika daha ısıtma işlemine devam edildi, reaksiyon karışımı koyu yeşil vizkoz hale geldikten sonra deney sonlandırıldı. 5 ml DMF'de çözünen ham ürün, 250 ml buzlu suda çöktürülüp süzüldü ve çökelek, Zn(CH₃COO)₂ tuzunun fazlasını uzaklaştırmak için saf su ile yıkandı. Koyu yeşil renkli ham ürün sıcak etil alkol ile yıkanarak saflaştırıldı. Kapalı formülü C₁₀₀H₈₀N₈O₁₂Zn, molekül ağırlığı 1651.16 gr/mol olan bileşiğin çözüldüğü çözücüler DMSO, DMF, THF ve kloroform'dur. Verim: 0.2087 gr, % 32.

4.4.4. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2-enoyl]fenoksi}ftalosiyanimato kobalt(II) (4) Bileşiminin Sentezi



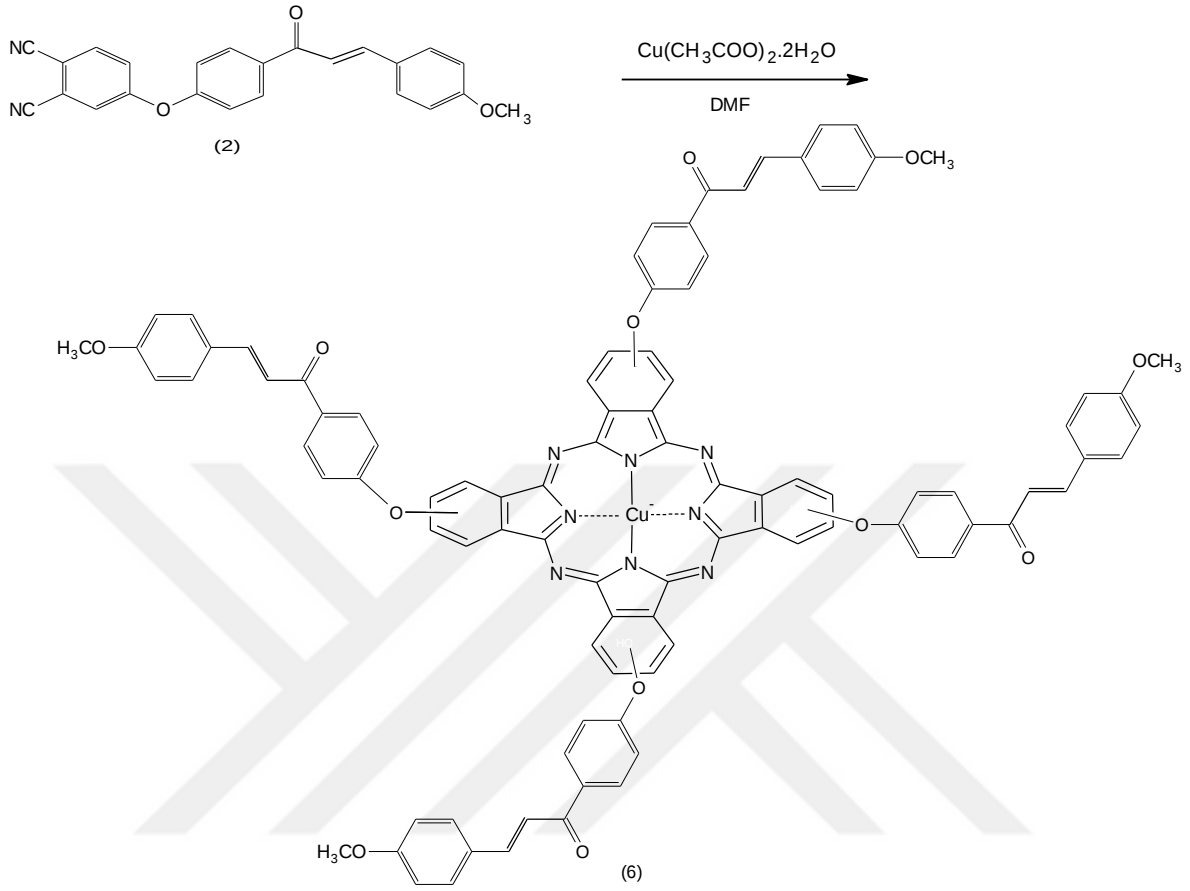
Boş deney tüpünden 10 dk kadar argon gazı geçirildikten sonra, 0.6 gr (0.00158 mol) kalkon süstitüe ftalonitril bileşiği (2) ve 0.19677 gr $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzu (0.00079 mol) tuzu (iyice öğütülmüş) deney tüpüne konuldu. Katalizör olarak 3 damla DBU ilave edilip, çözücüsüz ortamda ısı tabancasıyla sıcaklık kademeli olarak 230-235 °C'ye kadar arttırıldı. Reaksiyon karışımın rengi 10 dk içerisinde koyu yeşile dönmeye başladı. Bu şartlarda 10 dakika daha ısıtma işlemine devam edildi, reaksiyon karışımı koyu yeşil vizkoz hale geldikten sonra deney sonlandırıldı. 5 ml DMF'de çözünen ham ürün, 250 ml buzlu suda çöktürülüp süzülde ve çökelek, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzunun fazlasını uzaklaştırmak için saf su ile yıkandı. Koyu yeşil renkli ham ürün sıcak etil alkol ile yıkanarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $\text{C}_{100}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Co}$, molekül ağırlığı 1644.68 gr/mol olan bileşiğin çözüldüğü çözücüler DMSO, DMF, THF ve kloroformdur. Verim: 0.214 gr, % 33.

4.4.5. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2-enil]fenoksi}ftalosiyanimato Nikel(II) (5) Bileşiğinin Sentezi



Boş deney tüpünden 10 dk kadar argon gazı geçirildikten sonra, 0.6 gr kalkon sübstitüe ftalonitril bileşiği (2) (0.00158 mol) ve 0.1962 gr $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzu (0.00079 mol) (iyice öğütülmüş) deney tüpüne konuldu. Katalizör olarak 3 damla DBU ilave edilip, çözücüsüz ortamda ısı tabancasıyla sıcaklık kademeli olarak 230-235 °C'ye kadar arttırıldı. Reaksiyon karışımının rengi 10 dk içerisinde koyu yeşile dönmeye başladı. Bu şartlarda 10 dakika daha ısıtma işlemine devam edildi, reaksiyon karışımı koyu yeşil vizkoz hale geldikten sonra deney sonlandırıldı. 5 ml DMF'de çözünen ham ürün, 250 ml buzlu suda çöktürülüp süzülde ve çökelek, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzunun fazlasını uzaklaştırmak için saf su ile yıkandı. Koyu yeşil renkli ham ürün sıcak etil alkol ile yıkanarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $\text{C}_{100}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Ni}$, molekül ağırlığı 1644.44 gr/mol olan bileşiğin çözündüğü çözücüler DMSO, DMF, THF ve kloroformdur. Verim: 0.227 gr, %35.

4.4.6. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2-enil]fenoksi}ftalosiyanimato bakır(II) (6) Bileşiğinin Sentezi



Boş deney tüpünden 10 dk kadar argon gazı geçirildikten sonra, 0.60 gr kalkon sübstitüe ftalonitril bileşiği (2) (0.00158 mol) ve 0.1577 gr $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzu (0.00079 mol) (iyice öğütülmüş) deney tüpüne konuldu. Katalizör olarak 3 damla DBU ilave edilip, çözücüsüz ortamda ısı tabancasıyla sıcaklık kademeli olarak 230-235 °C'ye kadar arttırıldı. Reaksiyon karışımının rengi 10 dk içerisinde koyu yeşile dönmeye başladı. Bu şartlarda 10 dakika daha ısıtma işlemine devam edildi, reaksiyon karışımı koyu yeşil vizkoz hale geldikten sonra deney sonlandırıldı. 5 ml DMF'de çözünen ham ürün, 250 ml buzlu suda çöktürülüp süzüldü ve çökelek, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzunun fazlasını uzaklaştırmak için saf su ile yıkandı. Koyu yeşil renkli ham ürün sıcak etil alkol ile yıkanarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $\text{C}_{100}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Cu}$, molekül ağırlığı 1649.29 gr/mol olan bileşiğin çözündüğü çözücüler DMSO, DMF, THF ve kloroformdur. Verim: 0.24 gr, % 37.

5. SPEKTRAL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

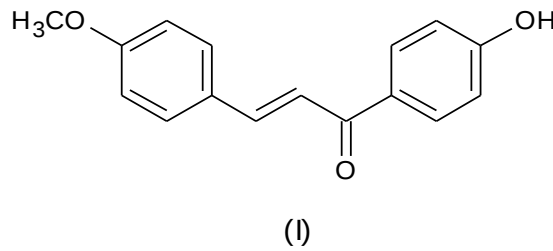
5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında, ilk olarak 4-hidroksiasetofenon ile 4-metoksibenzaldehitin Claisen–Schmidt tipi kondenzasyon reaksiyonu ile 4'-hidroksi-4-metoksikalkon **(1)** bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen kalkon bileşiğinin **(1)**, 4-nitroftalonitril ile K₂CO₃ varlığında kuru DMF içerisinde 75 °C'de azot atmosferi altında yapılan nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu ile (S_NAr), kalkon süstitüe ftalonitril bileşiği **(2)** elde edilmiştir.

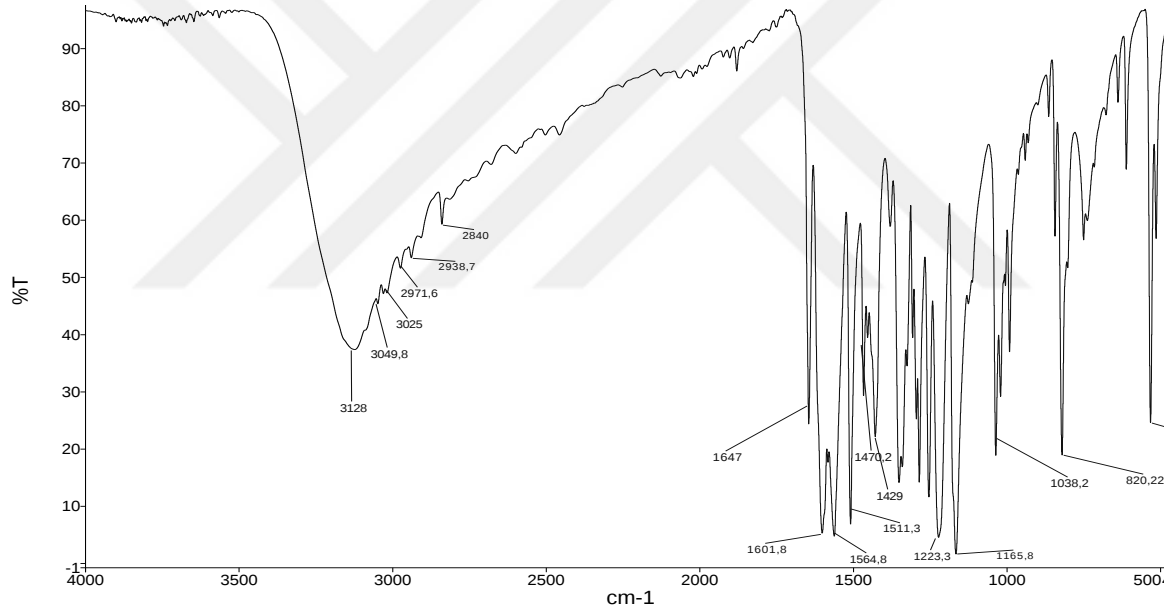
Daha sonra **(2)** bileşiğinden çıkılarak, 'katı katıya ısıtma' yöntemiyle periferik konumlarda kalkon yan grupları taşıyan yeni metali ftalosiyanın bileşikler sentezlenmiştir. Bu yöntemin kullanılması ile kalkon süstitüe ftalonitril bileşiğinin **(2)**, bazı metal tuzları (Co(II), Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) asetatları) kullanılarak azot atmosferi altında gerçekleştirilen halkalaşma reaksiyonundan yeni tip metali ftalosiyanın bileşikler **(3-6)** edilmiştir.

5.1.1. (2E)-1-(4-Hidroksifenil)-3-(4-metoksifenil)prop-2-en-1-on (1) Bileşiğinin Karakterizasyonu

(1) Bileşiğine ait spektroskopik sonuçlar (FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları) sırasıyla Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'de verilmiştir.



(1) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5.1) yapıya ait karakteristik -OH grubuna ait pik 3128 cm^{-1} 'de ve C=O (karbonil) grubuna ait pik 1647 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3050 ve 3025 cm^{-1} 'de, metoksi grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2971 ve 2938 cm^{-1} 'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1601, 1565 ve 1511, cm^{-1} 'de, metoksi grubuna ait C-O gerilme titreşimine ait pik 1223 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Başlangıç bileşiğine ait 2734-2827 cm^{-1} aralığındaki çift dişli eş şiddetli benzaldehitin aldehit pikinin spektrumda görülmemesi kalkon bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca karbonile ait pik, fenilketonlarda 1715 cm^{-1} 'de, aromatik aldehitlerde 1710-1685 cm^{-1} aralığında çıkarken, α,β -doymamış karbonil bileşiklerindeki C=O grubunun piki 1645-1665 cm^{-1} aralığında çıkmaktadır. Spektrumda karbonil pikinin bu aralıkta çıkmış olması da yapının oluştuğunun başka bir kanıtıdır.

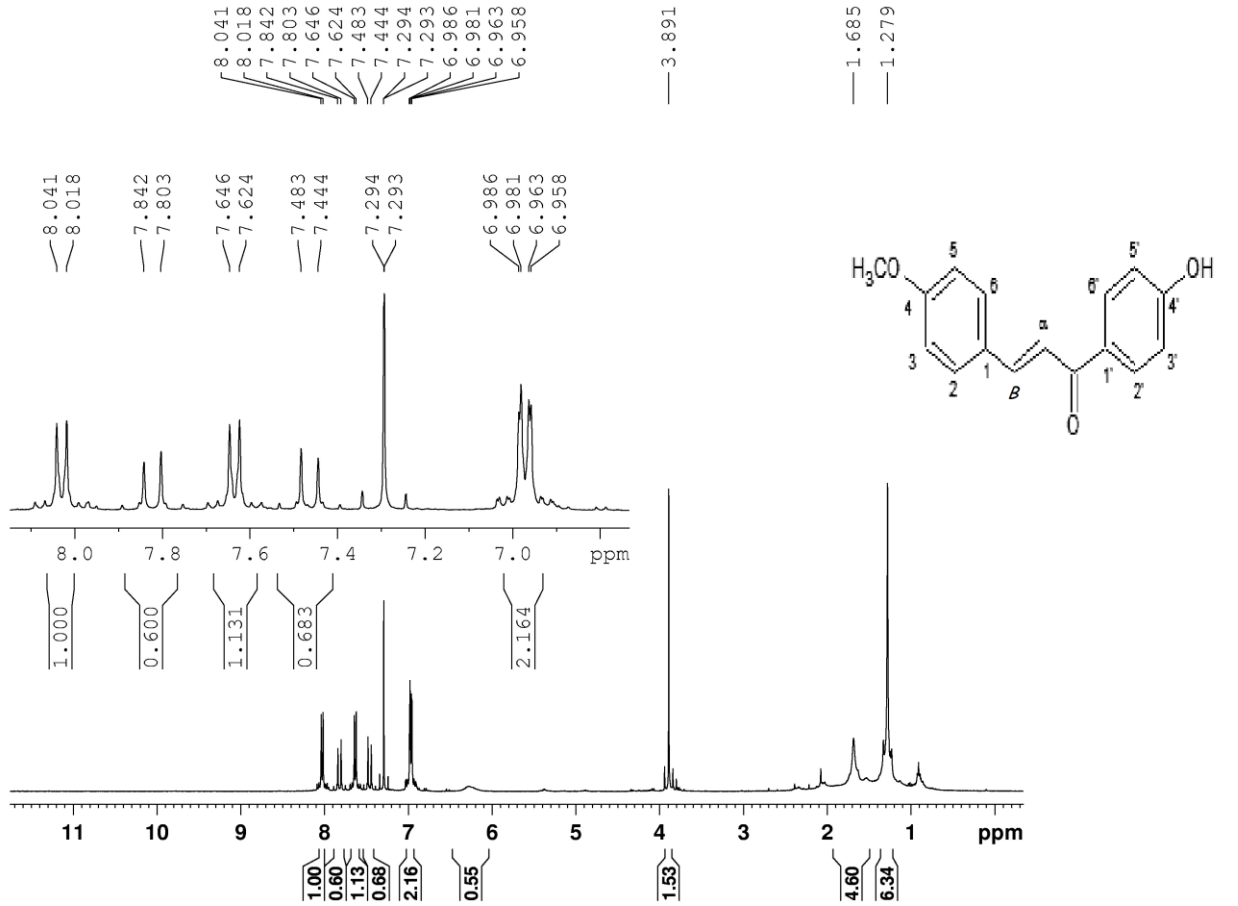


Şekil 5.1. (1) Bileşiğinin IR spektrumu

Tablo 5.1. (1) Bileşiğinin IR spektrum verileri

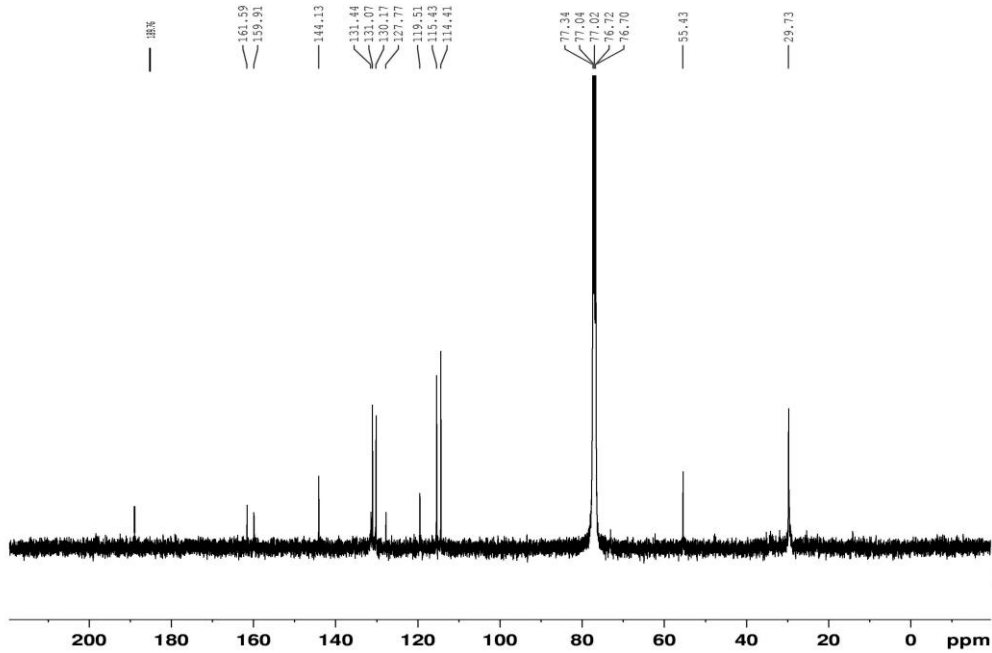
Dalga Sayısı ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Titreşim Türü
3128 cm^{-1}	Ar-OH gerilme piki
3025-3050 cm^{-1}	Ar-CH gerilme piki
2971, 2938 cm^{-1}	Metoksi grubuna ait -CH gerilme pikleri
1647 cm^{-1}	Karbonil grubuna ait -C=O gerilme piki
1601,1565,1511 cm^{-1}	Ar-C=C- gerilme pikleri
1223 cm^{-1}	Metoksi grubuna ait C-O gerilme pikleri

(1) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5.2), 3.89 ppm'deki singlet pik metoksi ($-\text{OCH}_3$) grubuna aittir. 7.483-7.444 ppm'deki dublet pik (J_t : 15.6 Hz) α -protonuna, 7.842-7.803 ppm'deki dublet pik (J_t : 15.6 Hz) ise β -protonuna aittir. 6.963-6.958 ppm'deki dublet pik C_3 ve C_5 protonlarına ve 8.041-8.018 ppm'deki dublet pik C_2 ve C_6 protonlarına aittir. 6.986-6.981 ppm'deki dublet pik C_3 ve C_5 protonlarına, 7.646-7.624 ppm'deki dublet pik ise C_2 ve C_6 protonlarına aittir. Ayrıca spektrumda 6.25 ppm'de çıkan 1 protonluk yayvan pikin OH protonuna ait olduğu düşünülmektedir. Çözücü olan Kloroform-d'ye ait pik ise 7.29 ppm'de gözlenmektedir. 0.8-2.1 ppm aralığında çıkan piklerin yapıda bulunan safsızlıklara ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 4-metoksibenzaldehite ait aldehit protonunun ve 4'-hidroksiasetofenon bileşiğine ait alifatik $-\text{CH}_3$ protonlarının gözlenmemesi ve integral yüksekliklerinin yapıdaki H sayılarına uygun olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 5.2. (1) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

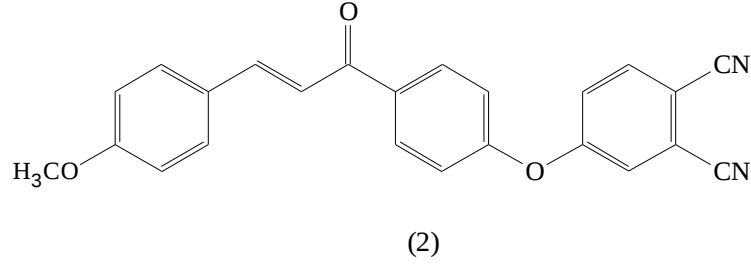
(1) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.3), 189.76 ppm'deki pik C=O grubunun C atomuna, 55.43 ppm'deki pik OCH_3 grubundaki C atomuna, 119.51 ppm'deki pik α -karbon atomuna ve 144.13 ppm'deki pik ise β -karbon atomuna aittir. 110-162 ppm aralığında ise aromatik halkadaki C'lara ait pikler görülmektedir: 115.43 ppm'deki pik C_3 ve C_5 atomlarına, 131.44 ppm'deki pik C_2 ve C_6 atomlarına, 161.59 ppm'deki pik C_4 atomuna, 131.07 ppm'deki pik ise C_1 atomuna aittir. 114.41 ppm'deki pik C_3 ve C_5 atomlarına, 130.17 ppm'deki pik C_2 ve C_6 atomlarına, 159.91'deki pik C_4 atomuna ve 127.77 ppm'deki pik C_1 atomuna aittir. ^{13}C -NMR spektrumunda, 4-metoksibenzaldehite ait aldehit C'unun ve 4-hidroksiasetofenon bileşiğine ait metoksi C'unun gözlenmemesi ve C sayılarının yapıya uygun olması bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. 77.34-76.70 ppm'de çıkan pikler ise çözücü olan Kloroform-d'ye aittir. Ayrıca 29.73'de çıkan pikin yapıdaki safsızlıktan kaynaklandığı düşünülmektedir.



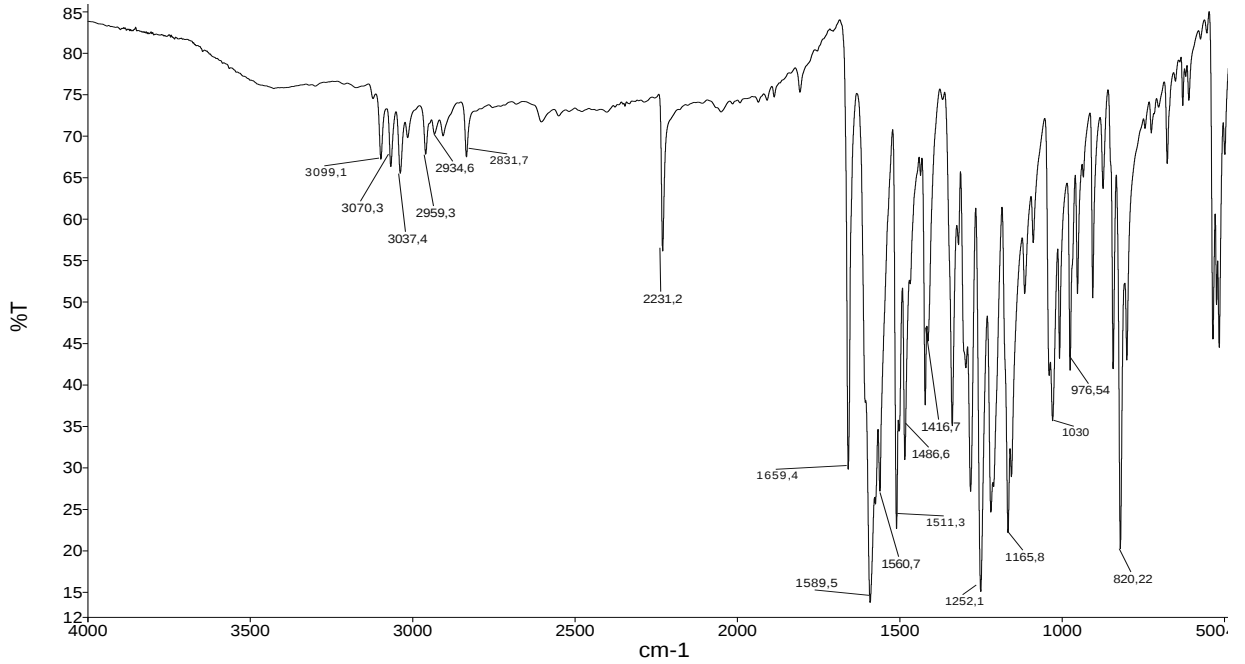
Şekil 5.3. (1) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.2. 4-{4-[(2E)-3-(4-Metoksifenil)prop-2-enil]fenoksi}ftalonitril (2) Bileşiğinin Karakterizasyonu

(2) Bileşiğine ait spektroskopik sonuçlar (FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları) sırasıyla Şekil 5.4, Şekil 5.5. ve Şekil 5.6’da verilmiştir.



(2) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5.4), yapıya ait karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait pik 2231 cm^{-1} ’de görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler $3099\text{--}3037\text{ cm}^{-1}$ aralığında, OCH_3 grubundaki alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2959 ve 2831 cm^{-1} ’de, karbonil grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ gerilme piki 1659 cm^{-1} ’de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1589 , 1561 ve 1511 cm^{-1} aralığında, Ar-O-Ar eterik gerilme piki 1252 cm^{-1} ve Ar-O- CH_3 gerilme piki 1166 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Bunun yanı sıra başlangıç bileşiği olan 4-nitroftalonitrildeki NO_2 grubuna ait 1354 cm^{-1} ve 1538 cm^{-1} ’de çıkan karakteristik piklerin kaybolması da yapının oluştuğunu göstermektedir.

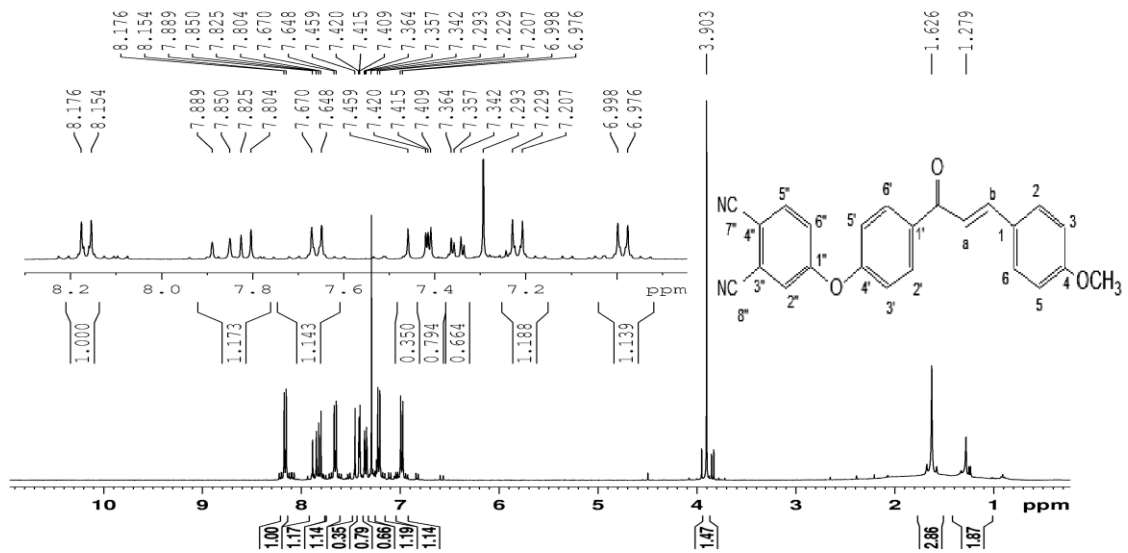


Şekil 5.4. (2) Bileşiğinin IR spektrumu

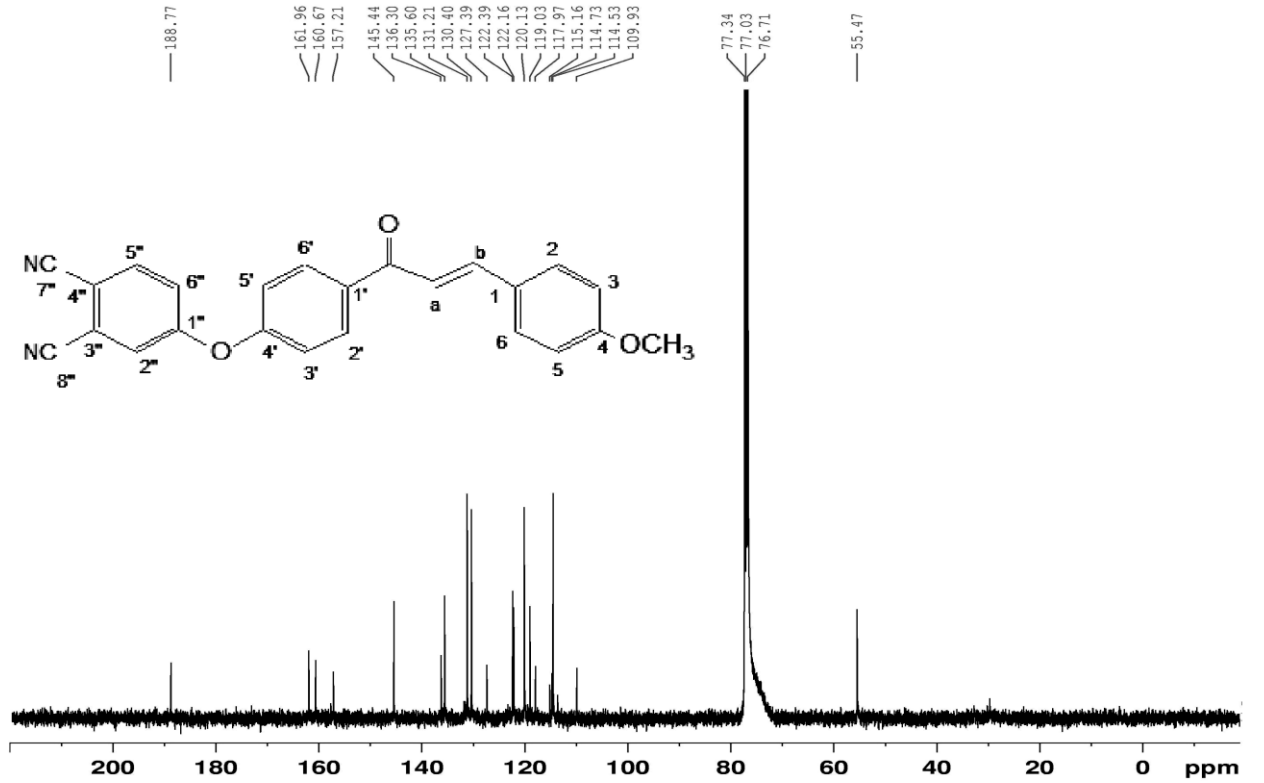
Tablo 5.2. (2) Bileşiğinin IR spektrum verileri

Dalga Sayısı (ν cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3099-3037 cm ⁻¹	Ar-C-H gerilme pikleri
2959, 2831 cm ⁻¹	Metoksi grubuna ait -C-H gerilme pikleri
2231 cm ⁻¹	-C≡N gerilme piki
1659 cm ⁻¹	Karbonil grubuna ait -C=O gerilme piki
1589,1561,1511 cm ⁻¹	Aromatik -C=C gerilme pikleri
1252 cm ⁻¹	Ar-O-Ar eterik gerilme piki
1166 cm ⁻¹	Metoksi grubuna ait C-O gerilme pikleri

(2) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5.5), 3.903 ppm'deki singlet pik OCH₃ grubundaki CH₃ protonlarına aittir. 7.459-7.420 ppm'deki dublet pik (J_t : 15.6 Hz) α -protonuna, 7.889-7.850 ppm'deki dublet pik (J : 15.6 Hz) ise β protonuna aittir. 7.2-8.15 ppm aralığındaki multiplet pikler aromatik halka protonlarına aittir: 6.998-6.976 ppm'deki dublet pik C₃ ve C₅ protonlarına, 7.670- 7.648 ppm'deki dublet pik C₂ ve C₆ protonlarına aittir. 7.229-7.207 ppm'deki dublet pik C_{3'} ve C_{5'} protonlarına, 8.176-8.154 ppm'deki dublet pik C_{2'} ve C_{6'} protonlarına aittir. 7.415-7.409 ppm'deki pik C_{2''} protonuna, 7.825-7.804 ppm'deki dublet pik C_{5''} protonuna ve 7.364-7.342 ppm'deki dublet pik ise C_{6''} protonuna aittir. Spektrumda 7.293 ppm'de çıkan pik çözücü olan Kloroform-d'ye aittir. 1.279 ve 1.626 ppm'de çıkan pikler ise yapıda bulunabilecek safsızlıklara ait olabilir.

**Şekil 5.5. (2) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu**

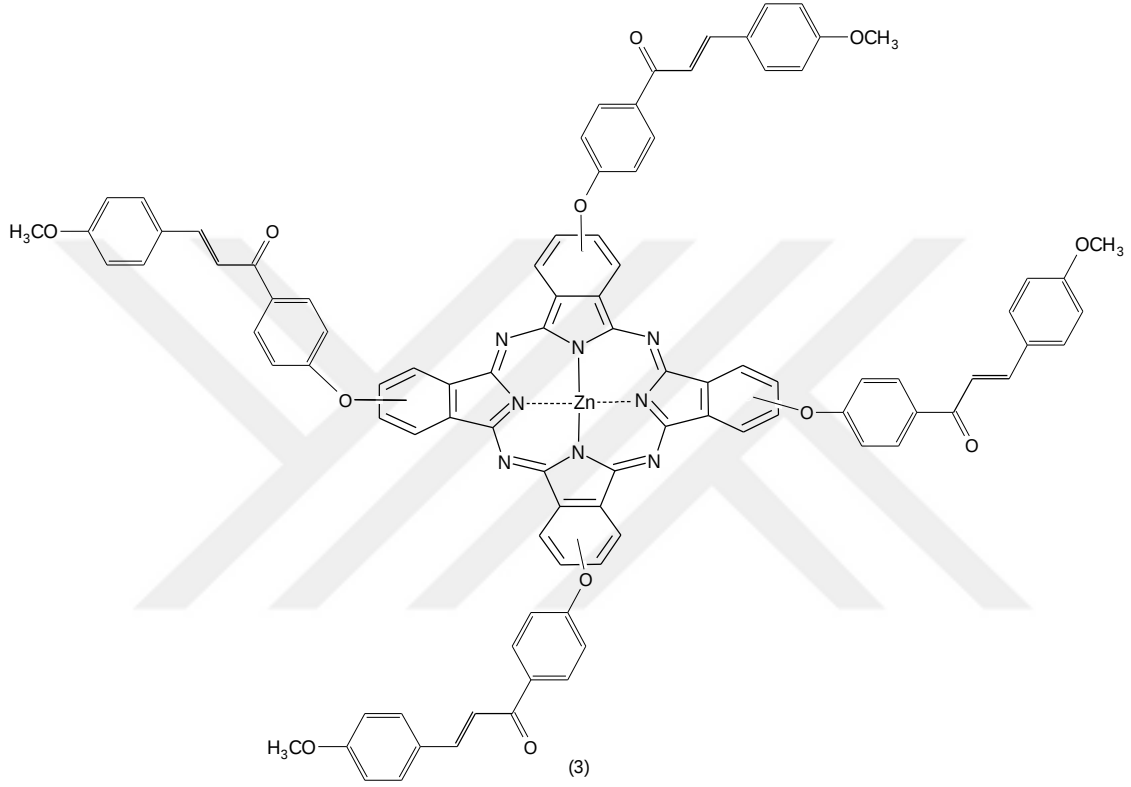
(2) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.6), 188,76 ppm'deki pik $-\text{C}=\text{O}'$ deki C atomuna aittir. 55.47 ppm'deki pik metoksi grubu C atomuna, 122.39 ppm'deki pik α protonuna, 145.44 ppm'deki pik β protonuna, 115.16 ppm'deki pik C_3' ve C_5' atomlarına, 131.21 ppm'deki pik C_2' ve C_6' atomlarına, 160.67 ppm'deki pik C_4' atomuna, 135.60 ppm'deki pik C_1' atomuna, 114.53 ppm'deki pik C_3 ve C_5 atomlarına, 130.40 ppm'deki pik C_2 ve C_6 atomlarına, 127.39 ppm'deki pik C_1 atomuna, 161.96 ppm'deki pik C_4 atomuna, 157.21 ppm'deki pik C_1'' atomuna, 122.16 ppm'deki pik C_2'' atomuna, 120.13 ppm'deki pik C_3'' atomuna, 109 ppm'deki pik C_4'' atomuna, 136.30 ppm'deki pik C_5'' atomuna, 114.73 ppm'deki pik C_6'' atomuna, 119.03 ppm'deki pik C_7'' atomuna, 117.97 ppm'deki pik C_8'' atomuna aittir. 77 ppm'deki pikler çözücü olan Kloroform'a aittir.



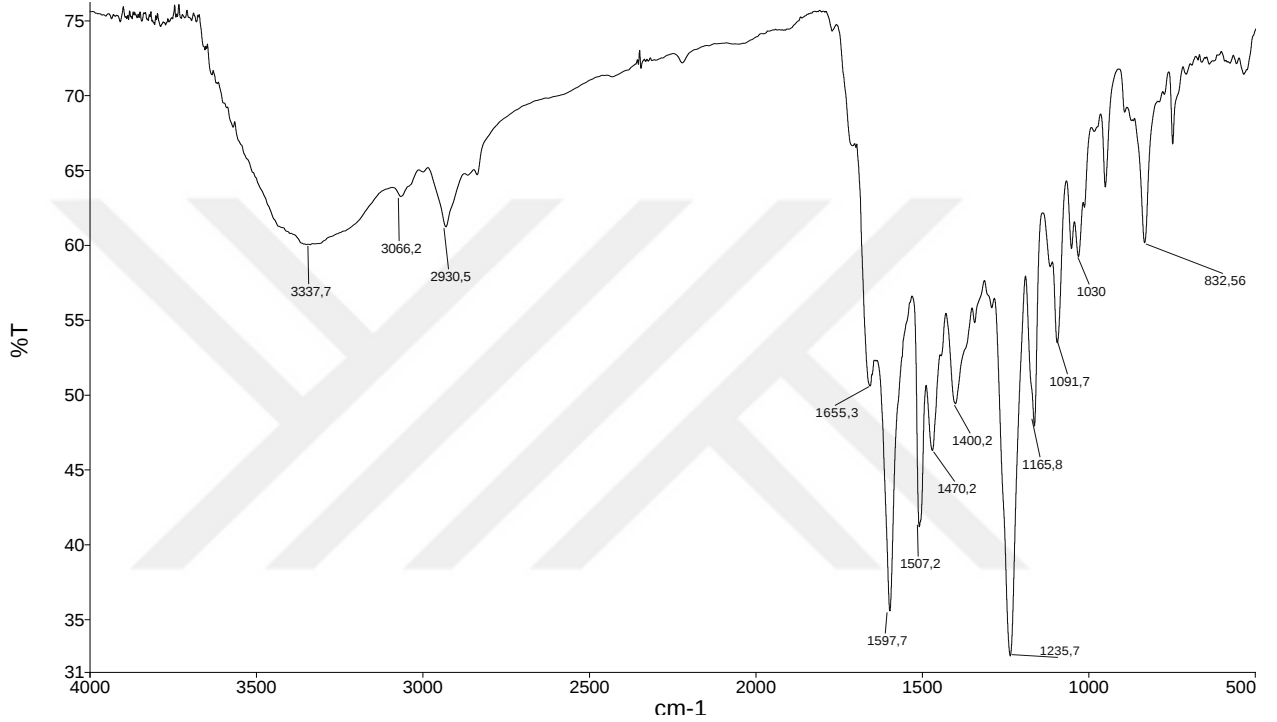
Şekil 5.6. (2) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.3. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2enoil]fenoksi}ftalosiyanimato Çinko(II) (3) Bileşiğinin Karakterizasyonu

(3) Bileşiğine ait spektroskopik sonuçlar (FT-IR, ¹H-NMR ve UV/Vis spektrumları) sırasıyla Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da verilmiştir.



(3) Bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 5.7), yapıya ait karakteristik veriler Tablo 5.3’de verilmiştir. Spektrumda 3337 cm^{-1} ’de görülen OH gerilme pikinin örnekteki nemden kaynaklandığı söylenebilir. (2) Bileşiğinde 2230 cm^{-1} civarında görülen karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme pikinin (3) bileşiğinde görülmemesi yapının karakterize edilmesinde önemlidir.

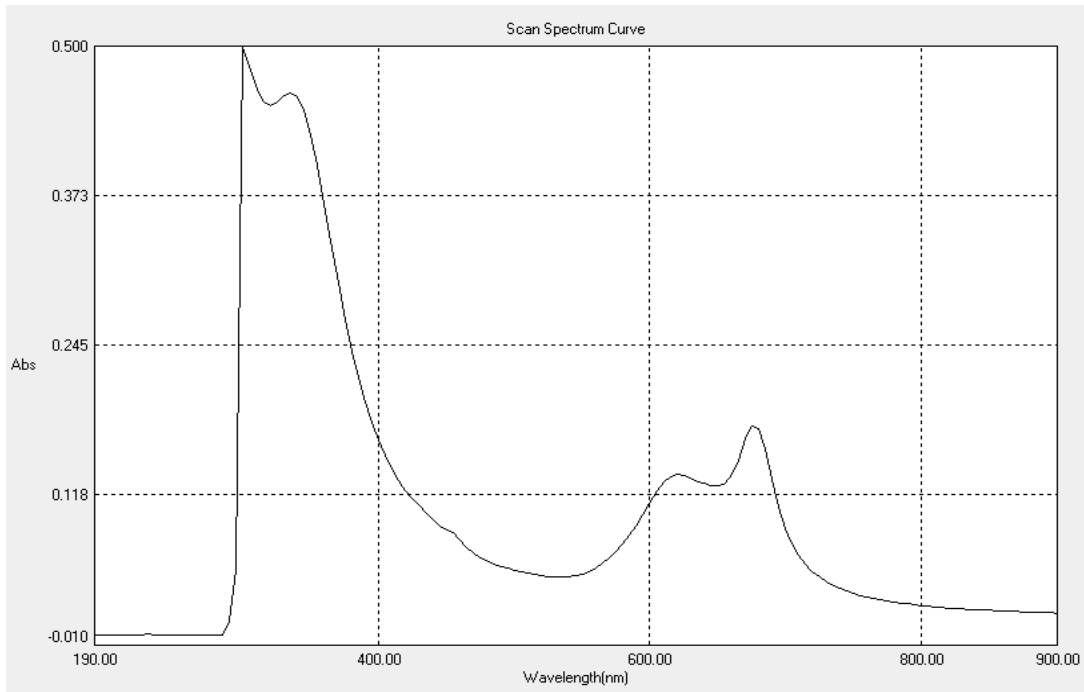


Şekil 5.7. (3) Bileşiğinin IR spektrumu

Tablo 5.3. (3) Bileşiğinin IR spektrum verileri

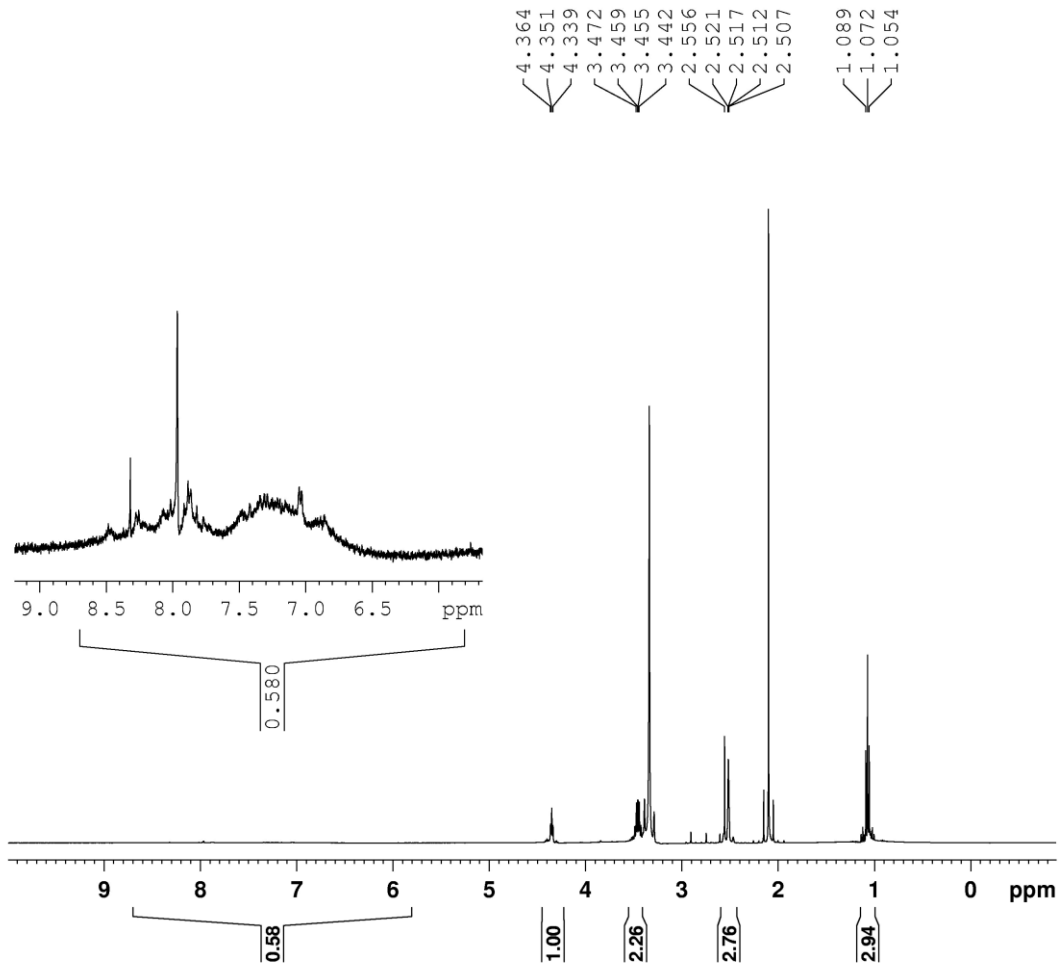
Dalga Sayısı (v cm^{-1})	Titreşim Türü
3066 cm^{-1}	Ar-C-H gerilme piki
2930 cm^{-1}	Metoksi grubuna ait -C-H gerilme piki
1655 cm^{-1}	-C=O gerilme piki
$1597\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$	Aromatik -C=C gerilme pikleri
1235 cm^{-1}	Ar-O-Ar gerilme piki
1166 cm^{-1}	Ar-O-CH ₃ grubuna ait C-O gerilme piki

(3) Bileşiğinin DMF çözücüsü kullanılarak 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisi ile alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde, 665 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 358 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Çinko(II) metalli ftalosiyanın bileşiğine ait olan 665 nm dalga boyunda gözlenen keskin Q bandı yapıya çinko(II) metalinin bağlandığını kanıtlamaktadır. Ayrıca agregasyon sonucu 614 nm’de bir omuz piki görülmektedir.



Şekil 5.8. (3) Bileşiğinin UV/Vis spektrumu.

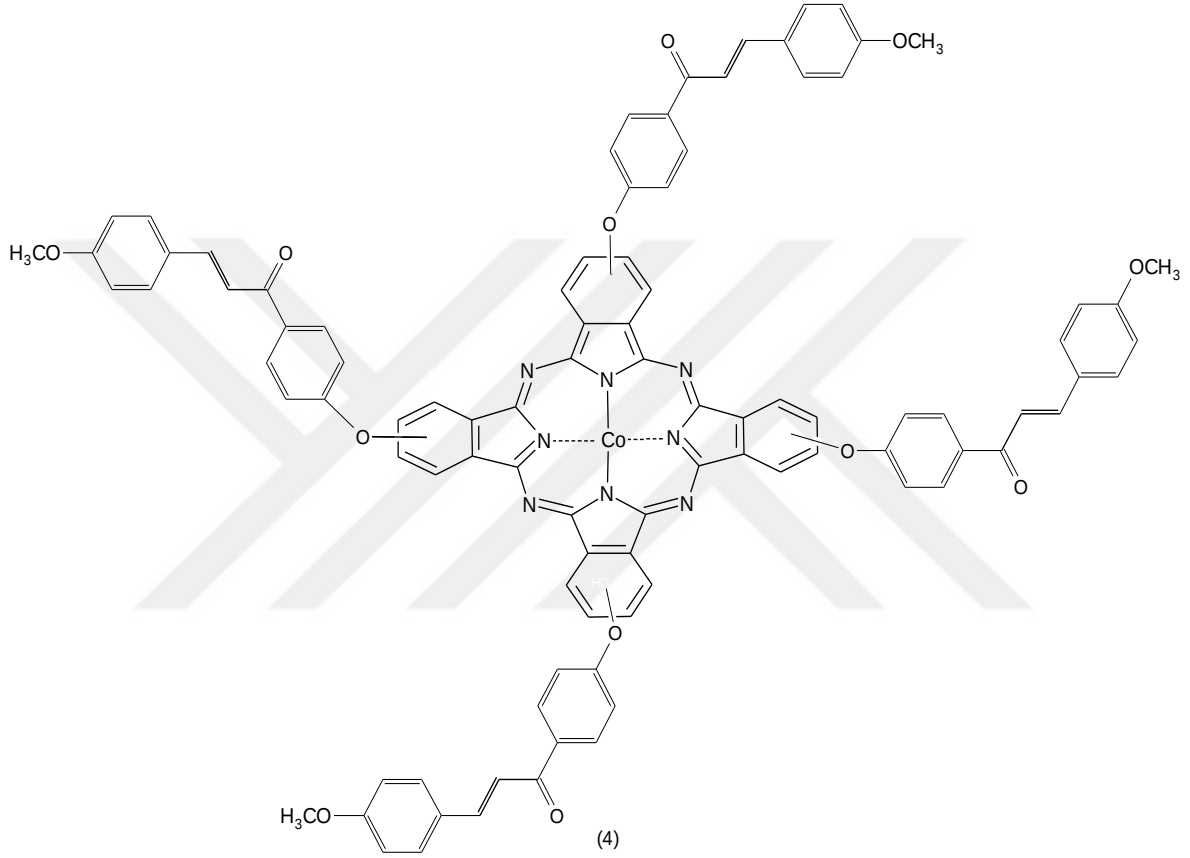
Ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, makrosiklik yapısından dolayı geniş diamanyetik halka kayması gözlenir. Bu sebepten dolayı ftalosiyaninlerin aromatik protonlarında sinyaller düşük manyetik alanda ortaya çıkar. Yapıya bağlı eksenel ligantların protonları yüksek alana doğru kayma gösterir. Bu kaymalar makrosiklik protonların pozisyonu ile bağlantılıdır. Sentezlenen **(3)** bileşiğinin DMSO- d_6 çözücüsü ile alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 7.0-8.5 ppm arasındaki multiplet pikler yapıdaki atomatik protonlara aittir. Başlangıç maddesi ile karşılaştırıldığı zaman aromatik proton piklerinin yüksek manyetik alandan düşük manyetik alana kayma yaptığı gözlenmiştir.



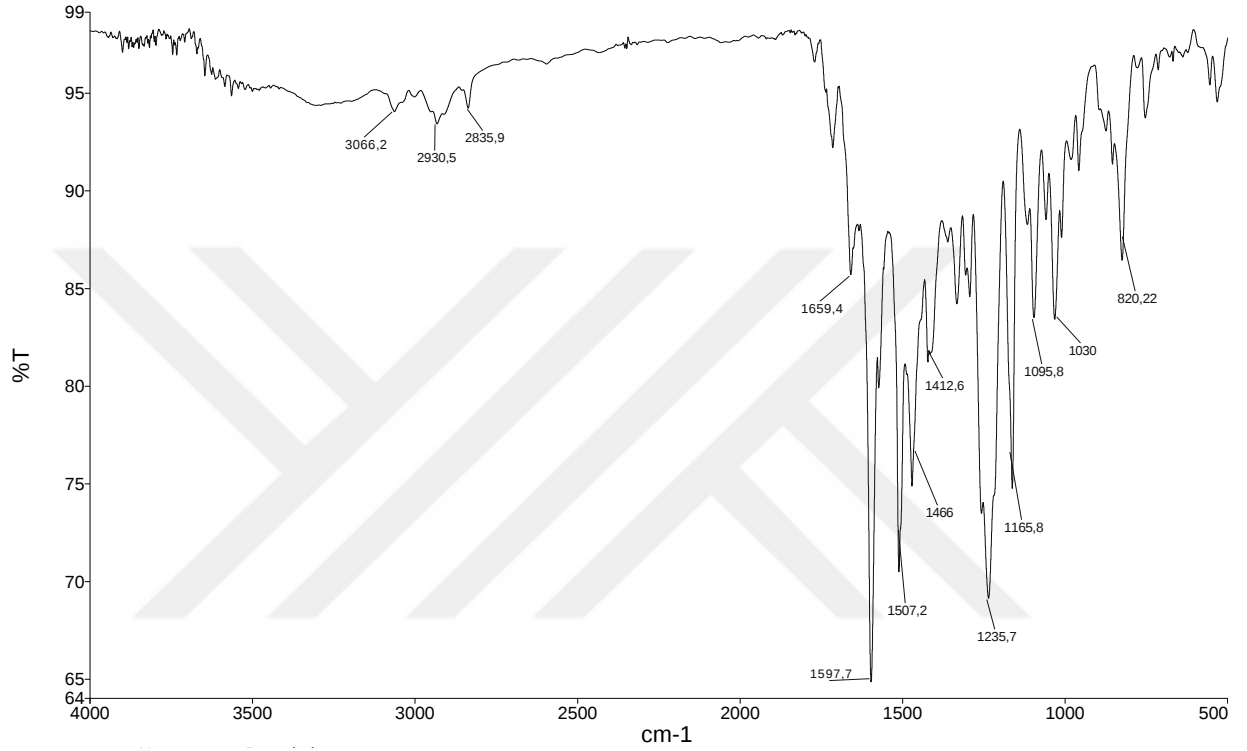
Şekil 5.9. (3) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- D_6)

5.1.4. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2-enil]fenoksi}ftalosiyanimato Kobalt(II) (4) Bileşiminin Karakterizasyonu

(4) Bileşimine ait spektroskopik sonuçlar (FT-IR ve UV/Vis spektrumları) sırasıyla Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de verilmiştir.



(4) Bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 5.10), yapıya ait karakteristik değerler Tablo 5.4’de verilmiştir. Spektrumda 3300 cm^{-1} ’de görülen OH gerilme pikinin örnekteki nemden kaynaklandığı söylenebilir. (2) Bileşiğinde 2230 cm^{-1} civarında görülen karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme pikinin (4) bileşiğinde görülmemesi yapının karakterize edilmesinde önemlidir.

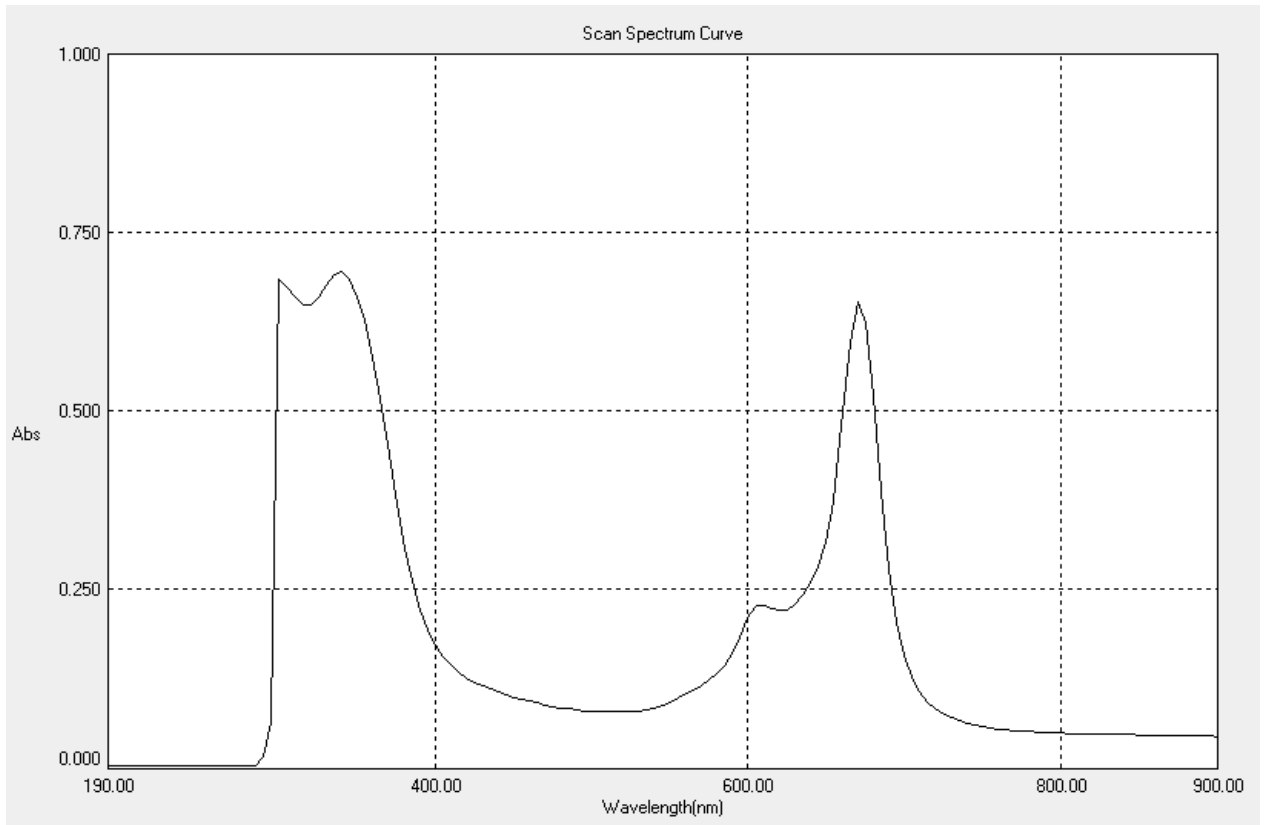


Şekil 5.10. (4) Bileşiğinin IR spektrumu

Tablo 5.4. (4) Bileşiğinin IR spektrum verileri

Dalga Sayısı ($\nu\text{ cm}^{-1}$)	Titreşim Türü
3066 cm^{-1}	Ar-CH gerilme piki
2930 cm^{-1} , 2836 cm^{-1}	Metoksi grubuna ait -C-H gerilme pikleri
1659 cm^{-1}	-C=O gerilme piki
$1597\text{-}1412\text{ cm}^{-1}$	Aromatik -C=C gerilme pikleri
1235 cm^{-1}	Ar-O-Ar gerime piki
1166 cm^{-1}	Ar-O-CH ₃ grubuna ait C-O gerilme piki

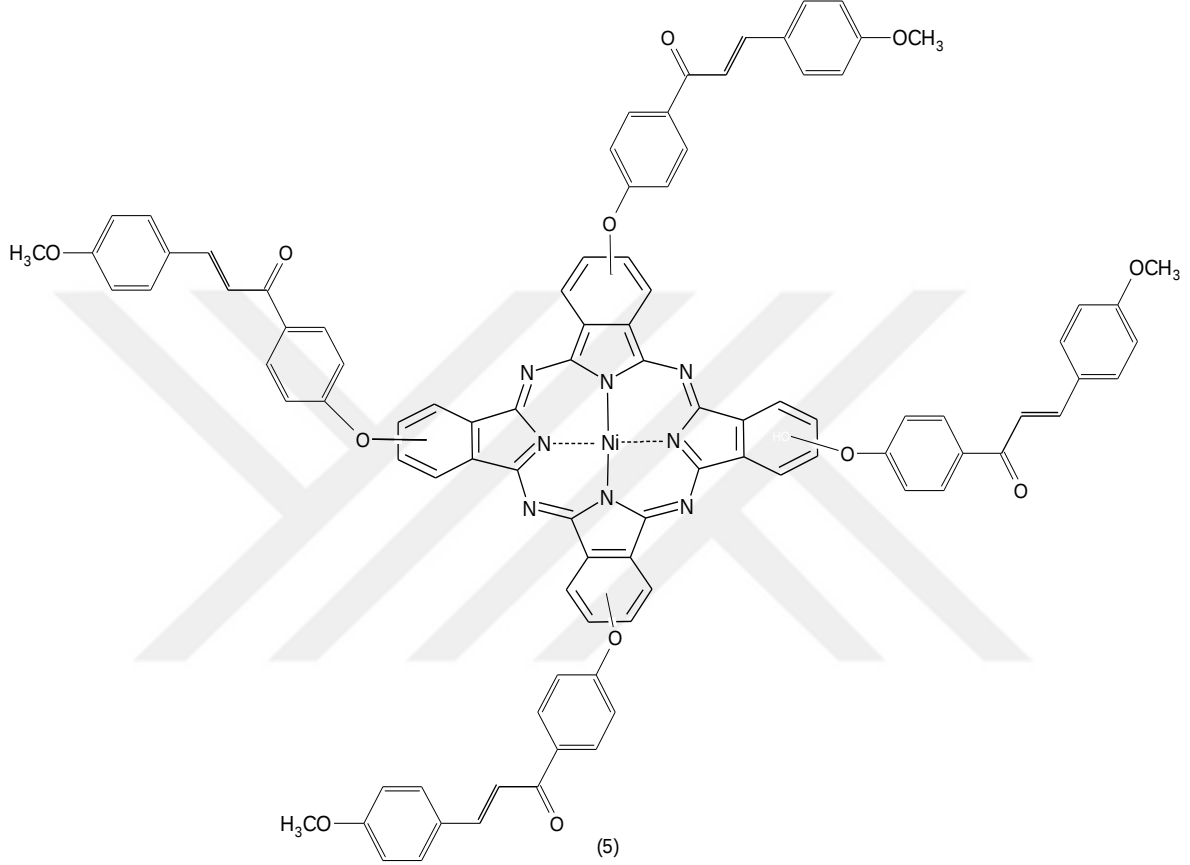
(4) Bileşiminin DMF çözücüsü kullanılarak 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisi ile alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde, 673 nm’de Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 350 nm’de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Kobalt(II) metalli ftalosiyanın bileşiğine ait olan 673 nm dalga boyunda gözlenen keskin Q bandı yapıya kobalt(II) metalinin bağlandığını kanıtlamaktadır. Ayrıca agregasyon sonucu 604 nm’de bir omuz piki görülmektedir



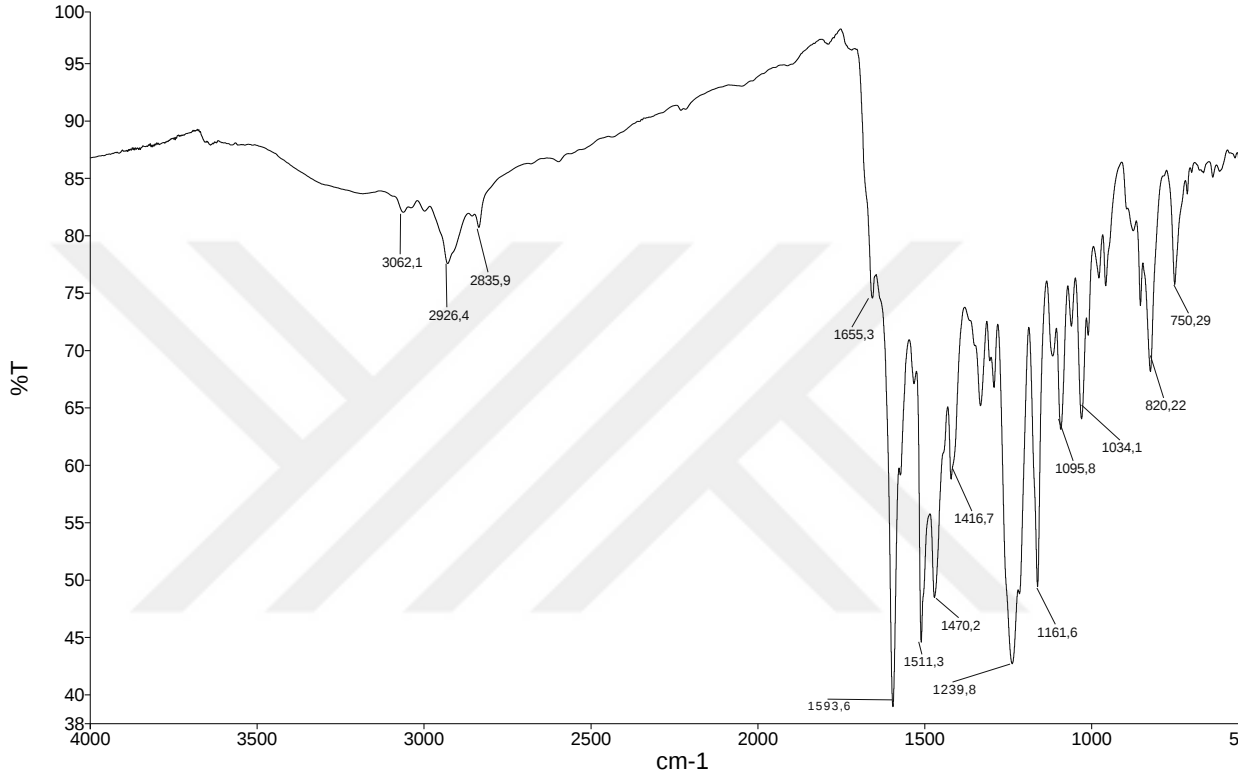
Şekil 5.11. (4) Bileşiminin UV/Vis spektrumu.

5.1.5. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2-enil]fenoksi}ftalosiyanimato Nikel(II) (5) Bileşiminin Karakterizasyonu

(5) Bileşiğine ait spektroskopik sonuçlar (FT-IR, ¹H-NMR ve UV/Vis spektrumları) sırasıyla Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’de verilmiştir.



(5) Bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 5.12), yapıya ait karakteristik değerler Tablo 5.5’de verilmiştir. Spektrumda 3420 cm^{-1} ’de görülen OH gerilme pikinin örnekteki nemden kaynaklandığı söylenebilir. (2) Bileşiğinde 2230 cm^{-1} ’de görülen karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme pikinin (5) bileşiğinde görülmemesi yapının karakterize edilmesinde önemlidir.

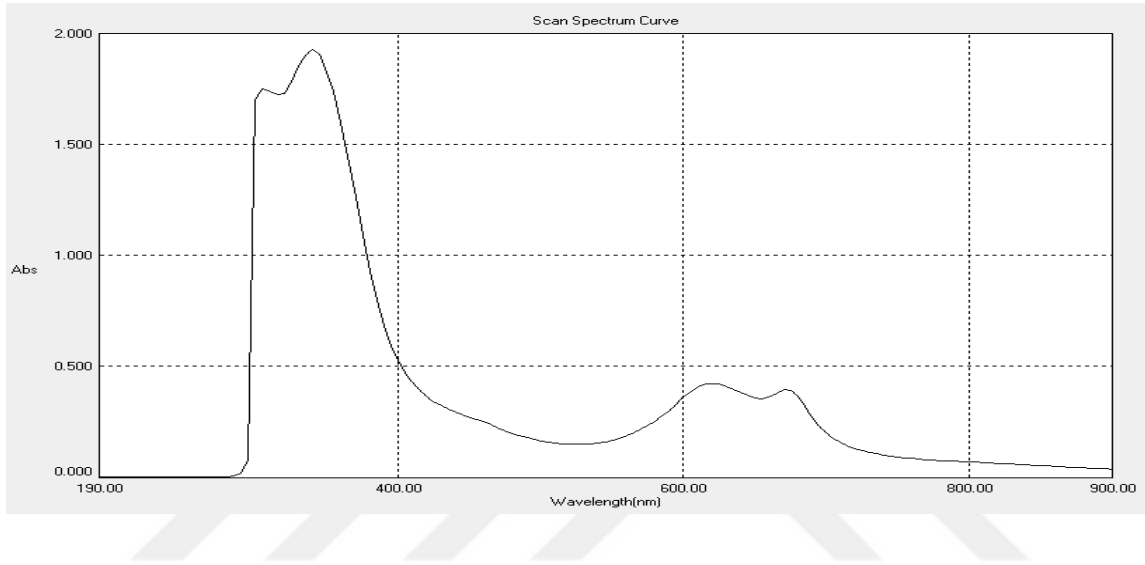


Şekil 5.12. (5) Bileşiğinin IR spektrumu

Tablo 5.5. (5) Bileşiğinin IR spektrum verileri

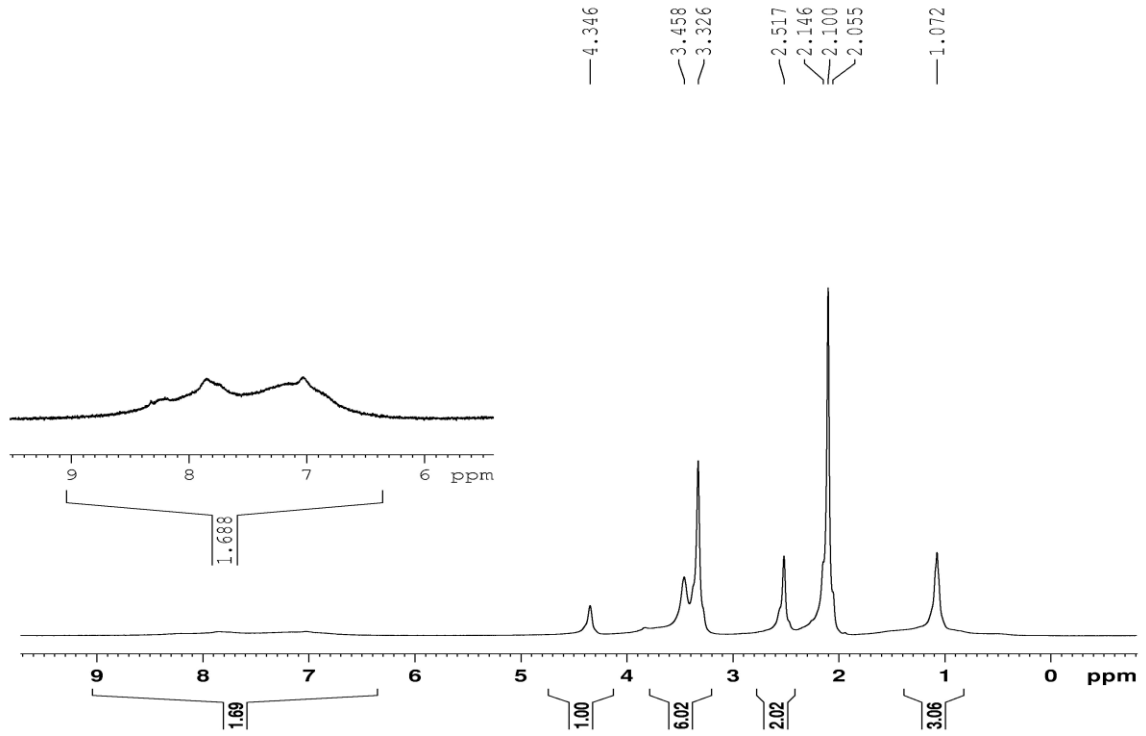
Dalga Sayısı (v cm^{-1})	Titreşim Türü
3062 cm^{-1}	Ar-CH gerilme piki
2926 cm^{-1} , 2836 cm^{-1}	Metoksi grubundaki -C-H gerilme pikleri
1655 cm^{-1}	-C=O gerilme piki
$1593 - 1416\text{ cm}^{-1}$	Aromatik -C=C gerilme pikleri
1240 cm^{-1}	Ar-O-Ar gerilme piki
1161 cm^{-1}	Ar-O-CH ₃ grubuna ait C-O gerilme piki

(5) Bileşiminin DMF çözücüsü kullanılarak 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisi ile alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.13), 688 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 355 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Nikel(II) metalli ftalosiyanin bileşiğine ait olan 688 nm dalga boyunda gözlenen keskin Q bandı yapıya nikel(II) metalinin bağlandığını kanıtlamaktadır. Ayrıca agregasyon sonucu 610 nm’de bir omuz piki görülmektedir.



Şekil 5.13. (5) Bileşiminin UV/Vis spektrumu

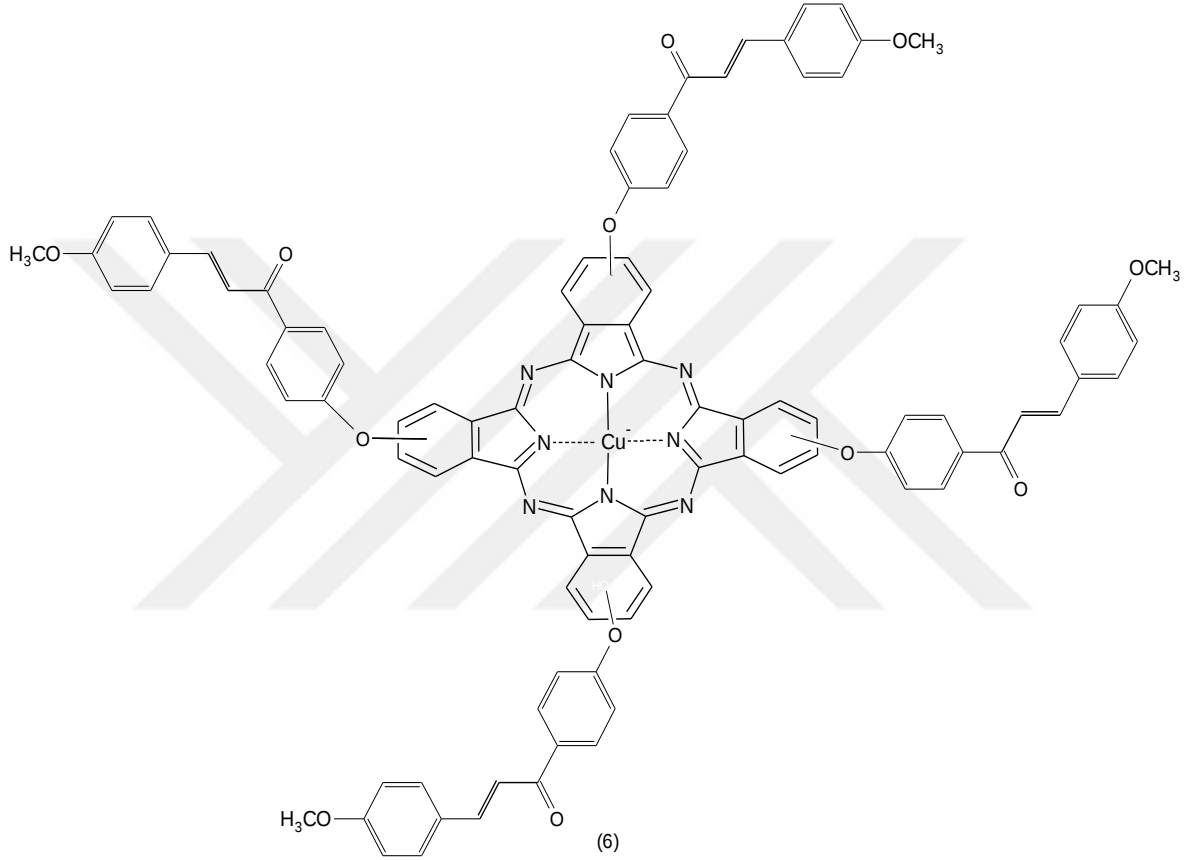
(5) Bileşiğinin DMSO-d₆ çözücüsü ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.14), 7.40-8.3 ppm arasındaki multiplet pikler yapıdaki atomatik protonlara aittir. 1-4.5 ppm aralığındaki piklerin ise yapıda bulunabilecek bazı safsızlıklardan kaynaklandığı söylenebilir.



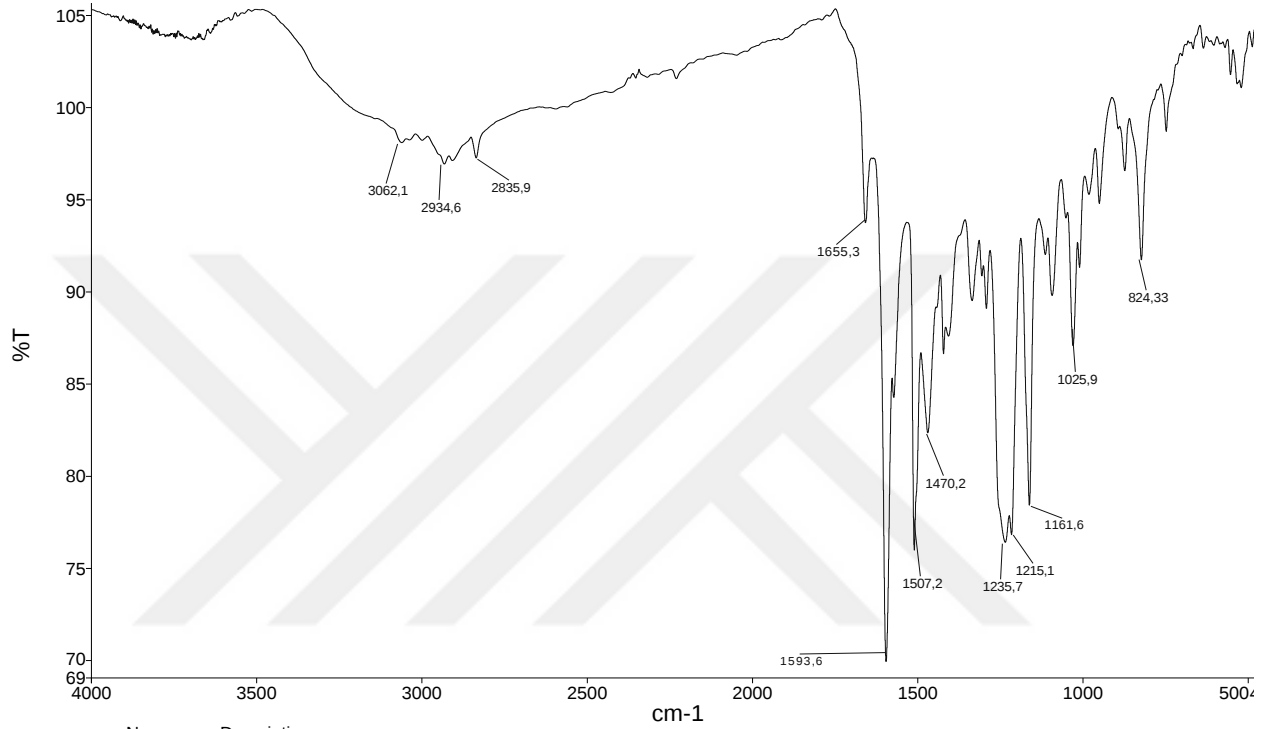
Şekil 5.14 (5) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

5.1.6. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(4-metoksifenil)prop-2-enil]fenoksi}ftalosiyanimato Bakır(II) (6) Bileşiğinin Karakterizasyonu

(6) Bileşiğine ait spektroskopik sonuçlar (FT-IR ve UV/Vis spektrumları) sırasıyla Şekil 5.15 ve Şekil 5.16’da verilmiştir.



(6) Bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 5.15), yapıya ait karakteristik değerler Tablo 5.6’da verilmiştir. Spektrumda 3300 cm^{-1} civarında görülen OH gerilme pikinin örnekteki nemden kaynaklandığı söylenebilir. (2) Bileşiğinde 2230 cm^{-1} civarında görülen karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme pikinin (6) bileşiğinde görülmemesi yapının karakterize edilmesinde önemlidir.

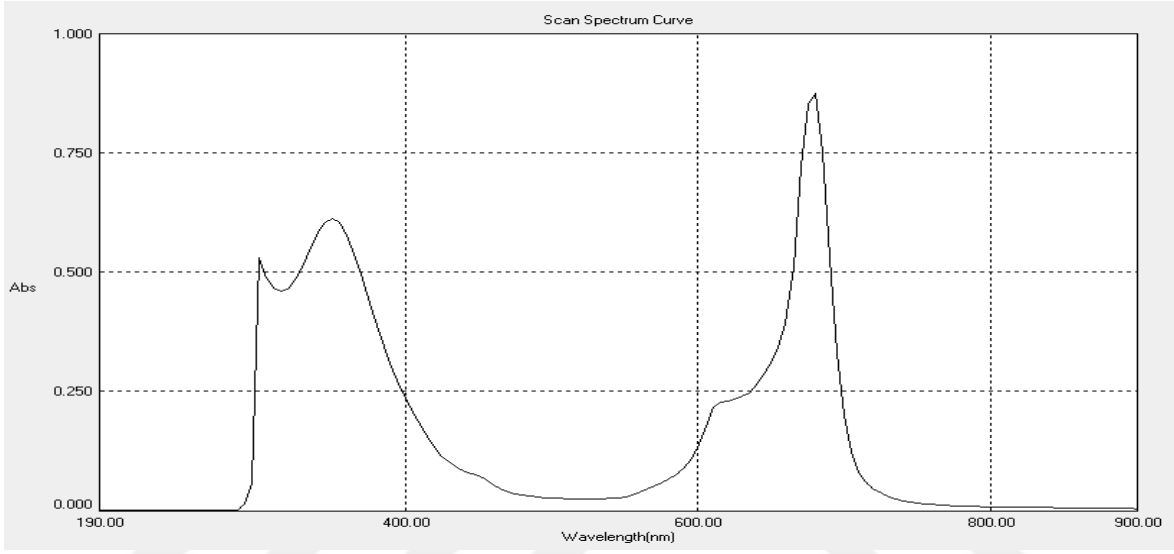


Şekil 5.15. (6) Bileşiğinin IR spektrumu

Tablo 5.6. (6) Bileşiğinin IR spektrum verileri

Dalga Sayısı (v cm^{-1})	Titreşim Türü
3062 cm^{-1}	Ar-CH gerilme piki
2934 cm^{-1} , 2836 cm^{-1}	Metoksi grubundaki -C-H gerilme pikleri
1655 cm^{-1}	-C=O gerilme piki
$1507\text{--}1416\text{ cm}^{-1}$	Aromatik -C=C gerilme pikleri
1236 cm^{-1}	Ar-O-Ar grubunun gerilme pikleri
1162 cm^{-1}	Ar-O-CH ₃ grubuna ait C-O gerilme piki

(6) bileşğinin DMF çözücüsü kullanılarak 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisi ile alınan UV–Vis spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.16), 683 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 350 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Bakır(II) metalli ftalosiyanin bileşğine ait olan 683 nm dalga boyunda gözlenen keskin Q bandı yapıya bakır(II) metalinin bağlandığını kanıtlamaktadır. Ayrıca agregasyon sonucu 615 nm’de bir omuz piki görölmektedir.



Şekil 5.16. (6) Bileşğinin UV/Vis spektrumu

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, yeni kalkon süstitüe metalli ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiş ve karakterizasyon işlemleri spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Metalli ftalosiyanin bileşiklerinin sentezinde, ‘katı katıya ısıtma’ yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin klasik sentez yöntemlerine göre bazı avantajları bulunmaktadır. Reaksiyonun çözücüsüz ortamda, kısa sürelerde ve yüksek verimlerle gerçekleşmesini sağlayan ve çevreye duyarlı olduğu belirtilen bu yöntemin, son zamanlarda Pc bileşiklerinin sentezinde tercih edilir hale geldiği görülmektedir.

Sentezlenen bileşikler çeşitli saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırılmıştır. Sentezlen yeni ftalosiyanin bileşiklerinin (3-6), çeşitli organik çözücülerle yıkama suretiyle yapılan saflaştırma işlemi sırasında karşılaştığımız en dikkat çekici durum, bu ftalosiyanin bileşiklerinin bazı yaygın organik çözücülerde (kloroform ve aseton gibi) gösterdikleri yüksek çözünürlüğü olmuştur. Bu nedenle, saflaştırma işleminde bu yöntemin kullanılması uygun yıkama çözücüsü bulma konusunda kısıtlamalar meydana getirdiği için tercih edilememiştir. Ancak etanolde çözünmediği için, sıcak etanol ile yıkama işlemi yapılmıştır.

Bileşiklerin yapıları, FT-IR, UV/Vis, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen spektroskopik verilerin önerilen yapılarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. (1) ve (2) Bileşiklerinin ^1H -NMR spekturumlarına bakıldığında, yapılan saflaştırma işlemlerine karşın 0.5-2.0 ppm aralığında görülen piklerin yapıda bulunabilecek bazı organik safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Metalsiz ftalosiyanin bileşiği, 4-metoksi kalkon süstitüe ftalonitril bileşiğinin (2), DBU varlığındaki halkalaşma reaksiyonundan hem çözücülü ortamda hem de “katı-katıya ısıtma” tekniği kullanılarak sentezlenmeye çalışılmıştır. Denenen iki farklı yöntemde de reaksiyonun meydana geldiğini düşündüren ftalosiyaninlere özgü yeşil renk gözlemlenmiştir. Ancak UV/Vis spekturumları incelendiğinde, metalsiz ftalosiyanin bileşiklerinin karakteristik piki olan 600-750 nm aralığında çıkan çift bandın görülmemesi, yapının kayda değer miktarda oluşmadığını düşündürmektedir.

Metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşikleri, aynı başlangıç maddeleri ve aynı koşullar altında üretilmeye çalışılmış ancak metalsiz ftalosiyanin bileşiği (H_2Pc) kayda değer miktarda (saflaştırma işlemleri sırasında saf olarak yeterli miktarda elde

edilememiştir) sentezlenememiştir. Buna neden olarak, ortamda **template etki** gösterecek metal iyonu bulunmadığı için halkalaşma reaksiyonunun çok zor olması nedeni ile çok düşük verimle gerçekleşmiş olabileceği söylenebilir.

Periferal konumlarda 4-metoksikalkon süstitüe yeni metalli ftalosiyanin bileşiklerinin sentezleri ve özelliklerinin araştırılması ile, birçok kullanım alanına sahip ftalosiyanin bileşikleri dünyasına yeni katkılar sağlanabiliceği düşünülmektedir. Çeşitli spektroskopik ve biyolojik aktiviteye sahip kalkon grupları içeren yeni tip ftalosiyanin bileşiklerinin sentez çalışmalarını içeren bu tezin, bu konu ile ilgili ilerde yapılacak bilimsel çalışmalara katkı sağlayacak nitelikte olduğu söylenebilir.



KAYNAKLAR

- [1] **Braun, A. and Tcherniac, J.**, 1907. Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709-2714.
- [2] **Stuzhin, P.A. and Khelevina, O. G.**, 1996. Azaporphyrins: Structure of the reaction center and reactions of complex formation, *Coor. Chem. Rev.*, **147**, 41-86.
- [3] **Linstead, R.P. and Lowe, A.**, 1934. Phthalocyanines Part I . A new type of synthetic colouring matters, *J. Chem. Soc.*, 1016-1017.
- [4] **Thomas, A. L.**, 1990. Phthalocyanine Research and Applications, *CRC Press*, Florida
- [5] **Casstevens, M.K., Samoc, M., Pflieger, J. and Prasad, P.N.**, 1990. Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir-Blodgett and evaporated films of phthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, **92(3)**, 2019-2024.
- [6] **Duro, J. A. and Torres, T.**, 1993. Synthesis and aggregation properties in solution of a new octasubstituted copper phthalocyanines {2,3,9,10,16,17,23,24-octakis-[(diocetylaminocarbonyl) methoxy] phthalocyaninato}, *Chem. Ber.*, **126**, 269-271.
- [7] **Bekaroglu, Ö.**, 1996. Review: Phthalocyanines containing macrocycles, *Appl.Organometallic Chem.*, **10**, 605-622.
- [8] **Boscornea, C., Tomas, St., Hinescu, L.G., Tarabasuna-Milhaila, C.**, 2001. Semiconducting polymers based on tetraizoindeole, *Journal of Materials Processing Technology*, **119**, 344-347.
- [9] **Leznoff C.C., Lever A.B.P.**, 1989. Synthesis of Metal-Free Substituted Phthalocyanines, *Phthalocyanines Properties and Applications*, **1**, pp.436.
- [10] **Roberts G.G., Petty M.C., Baker S., Fowler M.T., Thomas N.J.**, 1985. Electronic devices incorporating stable phthalocyanine Langmuir-Blodgett films, *Thin Solid Films*, **132**, 113-123.
- [11] **Ben-Hur E., Henderson, B.W. Douhherty, T.J.**, 1992. Photodynamic Therapy. Basic Principles and Clinical Applications, *New York, Marcel Dekker*.
- [12] **Enikolopyan N.S., Bogdanova K.A., Karmilova L.V., Askarov K.A.**, 1985. Catalysis by metalloporphyrins of reactions involving oxidation by molecular oxygen and oxygen-containing compounds, *Usp. Khim.*, **54**, 369-395.
- [13] **Rosenthal J.**, 1991. Phthalocyanines as photodynamic sensitizers. I., *Photochem. Photobiol.*, **53**, 859-879.
- [14] **Zhou R., Josse F., Göpel W., Öztürk Z.Z. and Bekaroğlu Ö.**, 1996. Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors, *Appl. Organometallic Chem.*, **10**, 557-577.
- [15] **Gerasymchuk Y.S., Volkov S.V., Chernii V.Ya., Tomachynski L.A., Radzki St.**, 2004. Synthesis and spectral properties of axially substituted zirconium (IV) and hafnium (IV) water soluble phthalocyanines in solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, **380**, 186–190.

- [16] **Rao, Y.K., Fang, S. H., Tzeng, Y. M.**, 2004. Differential effects of synthesized 2'-oxygenated chalcone derivatives: Modulation of human cell cycle phase distribution, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **12**, 2679-2686.
- [17] **Buolamwini, J.K., Addo, J., Kamath, S., Patil, S., Mason, D., Ores, M.**, 2005. Small molecule antagonists of the MDM2 oncoprotein as anticancer agents, *Current Cancer Drug Targets*, **5**, 57-68.
- [18] **Herencia F., Ferrandiz M. L., Ubeda A., Dominguez J. N., Charris J.E., Lobo G. M., Alcaraz, M. J.**, 1998. Synthesis and anti-inflammatory activity of chalcone derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **8**, 1169-1174.
- [19] **Satyanarayana M., Tiwari P., Tripathi B. K., Srivastava A. K., Pratap R.**, 2004. Synthesis and antihyperglycemic activity of chalcone based aryloxypropanolamines, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **12**, 883-889.
- [20] **Byrne, G. T., Linstead, R. P. and Lowe, A. R.**, 1934. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide, *J. Chem. Soc.*, 1017-1022.
- [21] **Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines—Properties and Applications, **3**, VCH, New York.
- [22] **Erk, P. and Hengelsberg, H.**, 2003. The Porphyrin Handbook, Applications of Phthalocyanines, Vol.19, p.137, Eds. Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R., Academic Press, Elsevier, San Diego, California.
- [23] **Neil B. McKeown**, 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, p.1-144, Cambridge University Press, Cambridge.
- [24] **De Diesbach, H. and von der Weid, E.**, 1927. Derivatives of cumidinic and pyromellitic acids, *Helv. Chim. Acta*, **10**, 886.
- [25] **Sobbi, A.K., Wöhrle, D. and Schlettwein, D.J.**, 1993. Photochemical stability of various porphyrins in solution and ss thin-film electrodes, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. II*, **3**, 481-488.
- [26] **Mc Keown, N.B.**, 1988. Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.
- [27] **Sakamoto, K. and Ohno-Okumura, E.**, 2009. Syntheses and functional properties of phthalocyanines, *Materials*, **2**, 1127-1179.
- [28] **Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G., and Richoux, M.C.**, 1982. Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen, *Coord. Chem. Rev.*, **44**, 83-126.
- [29] **Charlesworth, P., Trusscott, T.G., Brooks, R.C., and Wilson, B.C.**, 1994. The photophysical properties of a ruthenium-substituted phthalocyanines, *J. Photochem and Photobiol.*, **3**, 277.
- [30] **Wöhrle, D., Meyer, G., and Wahl, B.**, 1980. Polymere phthalocyanine und ihre vorstufen, 1. Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1,2,4,5-tetracyanbenzol, *Makromol. Chem.*, **181**, 2127-2135.
- [31] **Suito, E. and Uyeda, N.**, 1963. Transformation and growth of a copper phthalocyanine crystal in organic suspensions, *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, **193**, 97-111

- [32] **Semenov, S. G. and Bedrina, M. E.**, 2009. Highly symmetrical phthalocyanines and perfluorophthalocyanines: The Quantum-Chemical study, *Russian Journal of General Chemistry*, **79**, 1741-1747.
- [33] **Ukei, K.**, 1973. Lead phthalocyanine, *Acta Crystallographica*, **29**, 2290-2292.
- [34] **Marks, T.J. and Stojakovic, D.R.**, 1978. Large metal ion centered template reactions. Chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolinato)uranium(VI) and its derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, **100**, 1695–1705.
- [35] **Freyer, W., Mueller, S. and Teuchner, K.**, 2004. Photophysical properties of benzoannelated metal-free phthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **163**, 231–240.
- [36] **Tokumaru, K.**, 2001. Photochemical and photophysical behaviour of porphyrins and phthalocyanines irradiated with violet or ultraviolet light, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **5**, 77–86.
- [37] **Mack, J. and Stillman, M.J.**, 2001. Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations, *Coordination Chemistry Reviews*, **219**, 993–1032.
- [38] **Nyokong, T.**, 2010. Electronic spectral and electrochemical behavior of near infrared absorbing metallophthalocyanines, in functional phthalocyanine molecular materials structure and bonding, **135**, 45–87, Eds. Jiang, J., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [39] **Sielcken, O.E., van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W. and Nolte, R.J.M.**, 1987. Sythesis and aggregation behavior of hot containing phthalocyanine and crown ether subunits, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4261–4265.
- [40] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M. ve Bekaroglu, Ö.**, 1988. Synthesis and characterization of crown-ether containing, metal-free and metallo novel soluble phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 401–406.
- [41] **Schuttle, W. J., Sluyters-Rehbach, M., and Sluyter, H.**, 1993. Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6069–6073.
- [42] **Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.-J. and Nolte, R.J.M.**, 1995. Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether-substituted phthalocyanines: Toward molecular wires and molecular ionoelectronics, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9957–9965.
- [43] **Snow, A.W.N. and Jarvis, L.**, 1984. Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanine compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4706.
- [44] **Sakamoto, K. and Ohno, E.**, 1998. Electrochemical characterization of soluble cobalt phthalocyanine derivative, *Dyes and Pigments*, **37**, 291–306.
- [45] **Wöhrle, D. and Preußner, E.**, 1985. Synthesis and analytical characterization of polymers from benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid derivatives, *Makromol.Chem.*, **186**, 2189–2207.

- [46] **Dulog, L., Gittinger, A., Roth, S. And Wagner, T.,** 1993. Synthesis and characterization of poly[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(dodecyloxycarbonyl)phthalocyaninatogermoxane], *Macromolecular Chemistry And Physics*, **194**, 493-500.
- [47] **Clarkson, G. J., Hassan, B. M., Maloney, D. R. M. and Mckeown, N.B.,** 1996. Thermotropic and lyotropic mesophase behavior of some novel phthalocyanine centered poly(oxyethylene)s, *Macromolecules*, **29**, 1854-1856.
- [48] **George, R. D., Snow, A. W., Shirk, J. S. and Barger, W. R.,** 1998. The alpha substitution effect on phthalocyanine aggregation, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **2(1)**, 1-7.
- [49] **Idelson, E.M.,** 1967. Substituted phthalocyanine dye developers and their use in multicolor diffusion transfer processes, *U.S Patents*, No: US 3482972 A (DE1817190 A1), dated 23.12.1967, 3, 482, 972.
- [50] **Sharp, H. J. and Lardon, M.,** 1968. Methods of interpretation of tetravalent niobium electron resonans spectra in solution and glasses., *J. Phys. Chem.*, **72**, 3230.
- [51] **Wöhrle, D., Meyer, G. und Wahl, B.** 1980. Polymere phthalocyanine und ihre vorstufen, Teil 1. Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1,2,4,5-tetracyanobenzol, *Macromol. Chem.*, **181**, 2127-2135.
- [52] **Cook, M.J., Dunn, A.J., Howe, S.D., Thompson, A.J. ve Harrison, K.J.,** 1988. Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes with Q-band bbsorption in the far red or near infrared, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2453-2458.
- [53] **Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R.,** 2006. The Porphyrin Handbook: Applications of Phthalocyanines, **19**, Academic Press, San Diago.
- [54] **Thomas, A.L.,** 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton, Florida.
- [55] **Steinbach, F., and Zobel, M.,** 1978. Metal phthalocyanines used as catalysts in gas phase reactions, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **111**, 113-123.
- [56] **Hanack, M., Polley, R., Knecht, S. and Schlick, U.,** 1995. Reaction of Cyanogen with Cobalt Phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, **34**, 3621.
- [57] **Kobayashi, N. and Lever, A.B.P.,** 1987. Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.* , **109**, 7433-7441.
- [58] **Blower, M.A., Bryce, M.R. and Devonport, W.,** 1996. Synthesis and aggregation of a phthalocyanine symmetrically functionalized with 8 tetrathiafulvalene units, *Adv. Mat.*, **8**, 63-64.
- [59] **Li, Y.J. , Sun, R.G. , Lu, A. , Fan, Y. , Kiang, D.P. and Zhang, L.G.,** 1994. Preparation and characterization of C60 and C60-phthalocyanine derivative alternate layer Langmuir-Blodgett films, *Thin Solid Films*, **248**, 83- 85.
- [60] **Marais, J.P.J., Ferreira, D. and Slade, D.,** 2005. Stereoselective synthesis of monomeric flavonoids, *Phytochemistry*, **66**, 2145-2176.
- [61] **Rupe, H., Wasserzug, D.,** 1901. Notizen über chromophore gruppierungen, *Journal Chemischen Berichte*, **34**, 3527.

- [62] **Vibhute, Y.B., Bassar, M.A.**, 2003. Synthesis and activity of a new series of chalcone as antibacterial agents, *Indian Journal of Chemistry*, **42**, 202-205.
- [63] **Kalirajan, R., Sivakumar, S.U., Jubie, S., Gowramma, B., Suresh, B.**, 2009. Synthesis and biological evaluation of some heterocyclic derivatives of Chalcones, *International Journal of Chem. Technical Research*, **1**(1), 27–34.
- [64] **Jeong, J.W. , Kwon, Y., Han, Y.S. , and Park, L.S.**, 2005. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **443**, 59–68.
- [65] **Zhang, L.Z., Li, Y., Liang, Z.X., Yu, Q.S. and. Cai, Z.G.**, 1999. New crosslinked polymer systems with high and stable optical nonlinearity, *React. Funct. Polym.* **40**, 255.
- [66] **Mizoguchi, K., Hasegawa, E.**, 1996. Photoactive polymers applied to advanced microelectronic devices, *Polym. Adv. Technol.*, **7**, 471–477.
- [67] **Song, D.M., Jung, K.H., Moon, J.H., Shin, D.M.**, 2002. Photochemistry of chalcone and the application of chalcone-derivatives in photo-alignment layer of liquid crystal display, *Opt. Mater.*, **21**, 667.
- [68] **Allen, N.S., Khan, L., Edge, M., Billings, M., Vercs, J.**, 1998. Studies on UV and thermally radical induced cross-linked polymer networks as charge-transport layers in electrophotographic coating applications, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **116**, 235.
- [69] **Trenor, S.R., Shultz, A.R., Love, B.J., Long, T.E.**, 2004. Coumarins in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds, *Chem. Rev.*, **104**, 3059.
- [70] **Sander, J., Schweinsberg, F., and Menz, H.P.**, 1968. Untersuchungen über die Entstehung carcinogener Nitrosamine im Magen. *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie*, **349**, 1691-1697.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Elazığ'da doğdum. İlköğretimi Kocaeli'de ortaöğretim ve liseyi Elazığ'da okudum. 2006 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ne girerek 2010 yılında lisans eğitimimi tamamladım. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında tezli yüksek lisans öğrenimime başladım. 2012 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümünü kazandım ve 2015 yılında mezun oldum. İzmir'de özel bir firmada gıda mühendisi olarak görev yapmaktayım.

Asuman ERTEM