

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



D-MANNİTOL SÜBSİTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fırat YILDIRIM

Yüksek Lisans Tezi

KİMYAANABİLİM DALI

ŞUBAT 2025

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**D-MANNİTOL SÜBSİTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Tez Yazarı

Fırat YILDIRIM

Danışman

Prof. Dr. Ayşegül YAZICI

ŞUBAT 2025

ELAZIĞ

T.C.
FIRATÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: D-Mannitol Sübsititüe Metallî Ftalosiyâninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Yazarı: Fırat YILDIRIM

İlk Teslim Tarihi: 16.01.2025

Savunma Tarihi: 13.02.2025

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Prof. Dr. Ayşegül YAZICI Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ Marmara Üniversitesi, Fen Fakültesi	Onayladım
Üye:	Prof. Dr. Kenan KORAN Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza
Prof. Dr. Burhan ERGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım ‘‘D-Mannitol Sübsititüe Metalli Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Karakterizasyonu’’ Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

13.02.2025

Fırat YILDIRIM



ÖNSÖZ

Ftalosiyanimler ilk sentezlendiği günden günümüze kadar Nanoteknolojiden tıpa kadar birçok alanda kullanılmış ve kullanım alanları yeni sentezlerle gittikçe artmaktadır. Geniş kullanım alanı olan Ftalosiyanimlerin göstereceği özellikleri; merkez metal iyon ve/veya değişik köprü sübstütiye gruplar belirlerler. Bu çalışmanın amacı; D-mannitol grubu ihtiva eden ftalosiyanim türevlerini sentezleyerek yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemler kullanarak karakterize etmektir.

Bu çalışmanın hazırlanmasında her türlü yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Ayşegül YAZICI'ya, ayrıca tez çalışmam süresince hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen başta Dr. Öğr. Üyesi Fatih COŞKUN olmak üzere Prof. Dr. Kenan KORAN, Doç. Dr. Fatih BİRİYAN ve tüm Kimya Bölümü grubu çalışanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme üzerimdeki emeklerinden dolayı saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Fırat YILDIRIM
ELAZIĞ, 2025

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
EKLER LİSTESİ	xii
KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Ftalosiyanimler	2
2.2. Ftalosiyanimlerin Tarihçesi	2
2.3. Ftalosiyanimlerin Yapısı	3
2.4. Ftalosiyanimlerin Konumu ve Adlandırması	3
2.5. Metallsiz Ftalosiyanimler	4
2.6. Metalli Ftalosiyanimler	5
2.7. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri	6
2.8. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri	7
2.9. Ftalosiyanimlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Yöntemler	8
2.10. Ftalosiyanimlerin Çözünürlükleri	9
2.11. Ftalosiyanimler İle İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar	9
3. MATERYAL VE METOT	14
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	14
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	14
3.3. Gerçekleşen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler	14
3.3.1. [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril(1) Sentezi	14
3.3.2. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimatokobalt(II) (2) Sentezi	15
3.3.3. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimatobakır(II) (3) Sentezi	16
3.3.4. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimatoçinko(II) (4) Sentezi:	16
3.3.5. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanim dikobalt(II) (5) sentezi:	17
3.3.6. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanim dibakır(II) (6) sentezi:	18
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	19
4.1. [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril(1) Karakterizasyonu	19
4.2. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimatokobalt(II) (2) Karakterizasyonu	22
4.3. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimatobakır(II) (3) Karakterizasyonu	25

4.4. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko(II) (4)Karakterizasyonu	28
4.5. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi] diftalosiyanim dikobalt(II) (5) Karakterizasyonu	31
4.6. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi] diftalosiyanimdibakır(II) (6) Karakterizasyonu	34
5. SONUÇLAR.....	38
KAYNAKLAR	40
EKLER	43
ÖZGEÇMİŞ	



ÖZET

D-Mannitol Sübsititüe Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Fırat YILDIRIM

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

KimyaAnabilim Dalı

Şubat 2025, Sayfa: xiii +42

Çok yönlü ve kararlı bileşik grubu olan ftalosiyeninler tesadüfen yan ürün olarak elde edilişlerinden bu yana sayısız ftalosiyenin türevi sentezlenmiştir.

Renkleri koyu mavi ve koyu yeşilin tonları olan ftalosiyeninler dört iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır. Karedüzlemftalosiyenin halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ancak koordinasyon sayısı farklı olan ftalosiyenintürevleride vardır. Merkezdeki metal iyonu ve periferalsübsititüentler değiştirerek farklı kimyasal özellikli ftalosiyeninler elde etmek mümkündür. Buda yeni ftalosiyenin sentezlerinin artan öneme sahip olduklarını göstermektedir.

Bu tez çalışmasında ilk basamak ticari olarak temin edilen başlangıç maddeleri; 1,2:5,6-Di-O-izopropiliden-D-mannitol ve 4-nitroftalonitrilden çıkarak dinitril bileşiği sentezlendi. İkinci aşamada ise bu dinitril bileşiğinin kobalt, bakır ve çinko metalleriyle ayrı ayrı reaksiyonundan yeni mono ve top tipftalosiyeninler sentezlendi ve çalışmanın son aşamasında sentezlenen bileşiklerin yapıları her kademedede spektroskopik yöntemler (UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR ve MALDİ-TOF Kütle spektrometreleri) kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler:Ftalosiyenin, D-mannitol, Karakterizasyon

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of D-Mannitol Substituted Metallo phthalocyanines

Fırat YILDIRIM

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

February 2025, Pages: xiii + 42

Since phthalocyanines, a versatile and stable group of compounds, were obtained accidentally as a by-product, numerous phthalocyanine derivatives have been synthesized.

Phthalocyanines, which are shades of dark blue and dark green, are symmetrical macro rings composed of four iminoisoindoline units. The coordination number of the square-planar phthalocyanine ring is four. However, there are also phthalocyanine derivatives with different coordination numbers. It is possible to obtain phthalocyanines with different chemical properties by changing the central metal ion and peripheral substituents. This shows that new phthalocyanine syntheses are of increasing importance.

In this thesis study, the first stage, dinitrile compound was synthesized from commercially available starting materials; 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-D-mannitol and 4-nitrophthalonitrile. In the second stage, new mono and ball type phthalocyanines were synthesized from the reaction of this dinitrile compound with cobalt, copper and zinc metals separately and in the last stage of the study, the structures of the synthesized compounds were characterized at each stage using spectroscopic methods (UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR and MALDI-TOF Mass Spectrometers).

Keywords: Phthalocyanine, D-Mannitol, Characterization

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1.	Porfirin(A), porfirazin(B), tetrabenzo porfirin(C), ftalosiyanın(D) 3
Şekil 2.2.	Ftalosiyanınlerinperiferalvelnon-periferalkonumları 4
Şekil 2.3.	H ₂ Pc(Metalsiz ftalosiyanın) 5
Şekil 2.4.	MPC(Metalli ftalosiyanın) 6
Şekil 2.5.	Ftalosiyanınlerin geometrik yapısının şemasal olarak gösterimi 7
Şekil 3.1.	[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril 1reaksiyonu 15
Şekil 3.2.	2,10,16,24- tetrakis- [1,2-Bis (R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il) etan-1,2-dioksi] ftalosiyanınatokobalt (II) 2 reksiyonu..... 15
Şekil 3.3.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanınato bakır(II) 3reaksiyonu 16
Şekil 3.4.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanınato çinko(II) 4reaksiyonu..... 17
Şekil 3.5.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanın dikobalt(II) 5reaksiyonu 17
Şekil 3.6.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanın dibakır(II) 6reaksiyonu 18
Şekil 4.1.	[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril1bileşiği 19
Şekil 4.2.	[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril1bileşiği IR Spektrumu 20
Şekil 4.3.	[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril 1 bileşiği ¹ H-NMR Spektrumu (DMSO-d ₆)..... 21
Şekil 4.4.	[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril 1 bileşiği ¹³ C-APT NMRSpektrumu..... 21
Şekil 4.5.	[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril 1 bileşiğinin pozitif iyon reflektron mod MALDİ-TOF-MS spektrumu 22
Şekil 4.6.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalo siy ani natonobalt (II) 2 bileşiği 23
Şekil 4.7.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] fta losiyanınato kobalt(II) 2 bileşiğininIR Spektrumu..... 23
Şekil 4.8.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanınato kobalt(II) 2 bileşiğinin UV Spektrumu..... 24
Şekil 4.9.	[2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]-ftalosiyanınato kobalt(II)] 2 bileşiğinin pozitif iyon ve reflektronmod MALDİ-TOF-MS spektrumu 25
Şekil 4.10.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanınato bakır(II) 3 bileşiği 26

Şekil 4.11.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato bakır(II) 3 bileşiğinin IR Spektrumu	26
Şekil 4.12.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato bakır(II) 3 bileşiğinin UV Spektrumu	27
Şekil 4.13.	[2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]-ftalosiyanimato bakır(II)] 3 bileşiğinin pozitif iyon ve refletronmod MALDİ-TOF-MS spektrumu	28
Şekil 4.14.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko(II) 4 bileşiği	28
Şekil 4.15.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko(II) 4 bileşiği IR Spektrumu	29
Şekil 4.16.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko(II) 4 bileşiği UV Spektrumu	30
Şekil 4.17.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko(II) 4 bileşiği ¹ H-NMR Spektrumu	30
Şekil 4.18.	[2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]-ftalosiyanimato çinko(II)] 4 bileşiğinin pozitif iyon ve refletronmod MALDİ-TOF-MS spektrumu.....	31
Şekil 4.19.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanimato diko balt (II) 5 bileşiği	32
Şekil 4.20.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanimato diko balt (II) 5 bileşiği IR Spektrumu.....	32
Şekil 4.21.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanimato dikobalt(II) 5 bileşiği UV Spektrumu.....	33
Şekil 4.22.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanimato dikobalt (II) 5 pozitif iyon ve refletronmod MALDİ-TOF-MS spektrumu	34
Şekil 4.23.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanimato dibakır(II) 6 bileşiği.....	35
Şekil 4.24.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanimato dibakır(II) 6 IR Spektrumu	35
Şekil 4.25.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanimato dibakır(II) 6 UV Spektrumu	36
Şekil 4.26.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanimato dibakır(II) 6 pozitif iyon ve refletronmod MALDİ-TOF-MS spektrumu	37

TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1.	[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitrilbileşğininIRspektrum sonuçları	20
Tablo 4.2.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato kobalt(II) 2bileşğinin IR spektrumdan elde edilen sonuçlar	24
Tablo 4.3.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il) etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato kobalt(II) 2 bileşğinin UV spektrumdan elde edilen sonuçlar	25
Tablo 4.4.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato bakır(II) 3bileşğinin IR spektrumdan elde edilen sonuçlar	27
Tablo 4.5.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato bakır(II) 3 bileşğinin UV Spektrum sonuçları	27
Tablo 4.6.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko (II) 4bileşğinin IR spektrumdan elde edilen sonuçlar	29
Tablo 4.7.	2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko (II) 4 bileşğinin UV spektrumdan elde edilen sonuçlar	30
Tablo 4.8.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanimato dikobalt(II) 5 bileşğinin IR Spektrumundan elde edilen sonuçlar	32
Tablo 4.9.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanimato dikobalt(II) 5bileşğininUV Spektrumundan elde edilen sonuçlar	33
Tablo 4.10.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanimato dibakır(II) 6 bileşğininIR Spektrumundan elde edilen sonuçlar	36
Tablo 4.11.	{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanimato dibakır(II) 6 bileşğininUV Spektrumundan elde edilen sonuçlar	36

EKLER LİSTESİ

Sayfa

Ek- 1:	Çözünürlük Tablosu.....	43
--------	-------------------------	----



KISALTMALAR

Å	: Angstrom
CoPc	: Kobalt Ftalosiyenin
CuPc	: Bakır Ftalosiyenin
ZnPc	: ÇinkoFtalosiyenin
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
IR	: Kızılötesi (Infrared)
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyenin (Metallo Phthalocyanine)
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
Pc	: Ftalosiyenin (Phthalocyanine)
UV-VIS	: Morötesi-Görünür bölge

1. GİRİŞ

Çok yönlü ve kararlı bileşik grubu olan ftalosiyanimler bundan yaklaşık 120 yıl önce ilk olarak tesadüfen yan ürün olarak elde edilmiş, ancak yapıları bulunuşlarından 25 yıl sonra aydınlatılabilmektedir. Daha sonra ilk ticari üretimleri 1934 yılında başlamıştır.

Doğal olarak bulunan porfirinlere benzeyen ancak sentetik olarak elde edilen ftalosiyanimlerin yapısının kararlı olması halkadaki 18- π elektronlarının halka üzerine delokalizasyon olmalarıyla ilgilidir. Hückel kuralına göre ftalosiyanimler makro halkası 18- π elektron sistemiyle aromatik yapı kazanmasını sağlamıştır. Bu halkaya metal iyonu bağlanmasıyla nötr hale gelmiştir.

Renkleri koyu mavi ve koyu yeşilin tonları olan ftalosiyanimler simetrik bir yapıya sahiptirler. Ftalosiyanimin karedüzlem olan yapılarının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyanimlerin karapiramit veya oktahedral yapıya ulaşması yüksek koordinasyona yönelen metallerle olur. Lantanit ve aktinit serisi metaller, ftalosiyanim halkalarının oluşturduğu sandwich yapılarla bağlanır. Top tipi ftalosiyanim bileşiklerinde ise, birbirine yüz yüze duran iki ftalosiyanim etkileşimde bulunmasıyla dört köprülü bir yapı oluşur.

Ftalosiyanimlerin merkezinde bulunan metal iyonu değiştirilerek çok sayıda yeni ftalosiyanim türevleri elde edilebilir. Ftalosiyanimlerin merkez boşluğuna, uygun metal iyonları yerleşerek kimyasal özelliklerinde önemli bir rol oynar. 1,35 Å iyon çapına sahip metaller, halkanın boşluk çapından büyük ise sandwich tipi ya da top tipi ftalosiyanimler elde edilebilmektedir. Kullanılacak köprü maddeleri ve merkez metaller değiştirilerek değişik özelliklere sahip yeni maddelerin sayısız yeni ftalosiyanim türevleri sentezlenebilir [1-3]. Buda yeni ftalosiyanim sentezlerinin artan öneme sahip olduğunu göstermektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanimler

Rastlantılar sonucu hayatımıza giren ftalosiyanimin teriminin kelime anlamı yunan kökenli naphtha (kaya yağı) ve cyanine (koyu mavi) kelimelerinden türemiştir.

- Ftalosiyanimler; merkezde genellikle metal atomları bulunan ve bu metale bağı olan büyük, döngüsel organik halkalardan oluşur.
- Yapılarında genellikle dört adet azot içeren perifenil halka sistemi bulunmaktadır.
- Ftalosiyanimler çok yoğun mavi veya yeşil renkte olup, bu renk genellikle bileşiğin elektron yapısına ve aralarındaki pi bağlarının varlığına bağlıdır.
- Ftalosiyanimler, özellikle yüksek renk yoğunluğu ve ışık dayanıklı yapıları vardır.
- Peryodik sistemde metal atomlarıyla kompleks yapı oluşturmaktadır.
- Ftalosiyanimler reaksiyon hızını artırmak için katalizörler olarak da kullanılabilir.

2.2. Ftalosiyanimlerin Tarihçesi

1928 yılından boya üretimi yapan bir firma ftalokanhidritten ftalimid üretirken reaktördeki çatlaktan dolayı çelik kaplama bileşiklerle etkileşime girerek yemimavi-yeşil madde ortaya çıkmıştır [4]. Tesadüf sonucu elde edilen madde, daha sonrakie yapılan araştırmalar neticesinde ftalosiyanimin adı verilmiştir. 1934 yılında metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin yapısitam olarak aydınla kavuşmuştur[5,6].

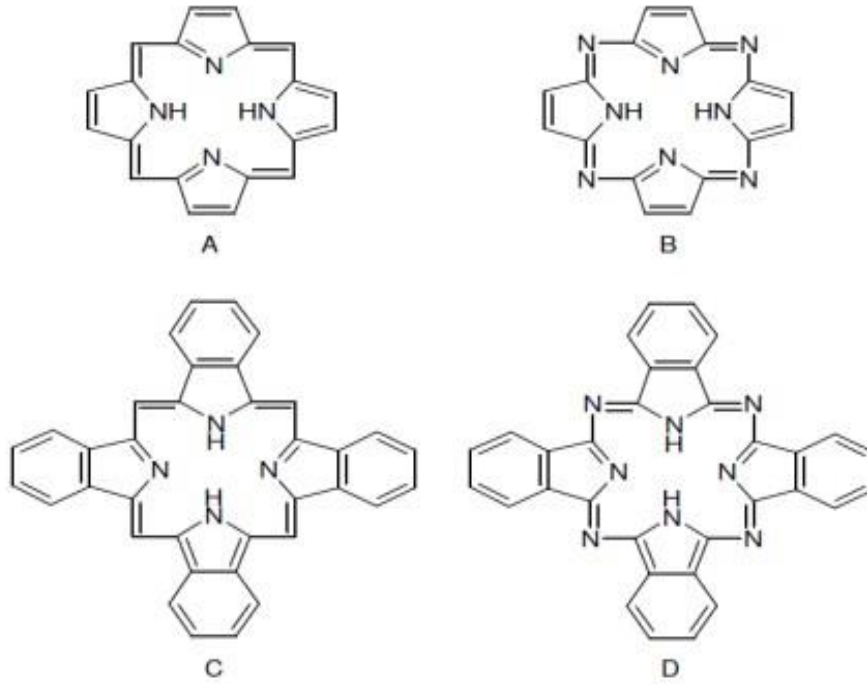
1930'larda, bazı araştırmacılar ftalosiyanimin türevlerinin dikkat çekici bir şekilde parlak ve kalıcı renkler ürettiğini fark ettiler. Özellikle bakır ftalosiyanimini (CuPc) ilk kez 1930'larda sentezlenmiştir ve bu bileşik, modern ftalosiyanimler için temel yapı taşı oluşturmuştur [7]. Ftalosiyanimin esasyapısı Robertson tarafından X-ışın kırınımı (difraksiyon) analizi kullanılarak aydınlatılmıştır[8].

Birçok metalli ftalosiyanimin, periyodik cetveldeki metal iyonlarının, yapısında metal bulunmayan ftalosiyanimin merkez konumdaki iki hidrojen atomunun yer değiştirilmesiyle meydana gelmektedir[9].

2.3. Ftalosiyanın Yapısı

Ftalosiyanın yapısında dört iminoizindolin bölümünde bulunmaktadır. Bu yapılar 18 π -elektron düzenine sahip merkezindeki boşluğa metal iyonu alabilecek makro halkadır. Tesadüfen keşfedilen ftalosiyanınlar, organik işlevsel maddelerin ve makrosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmuştur. Yapıları, merkezi bir metal atomunun etrafında düzenlenmiş dört adet benzen halkasının birleşiminden oluşan makro bir halkadan oluşur. Bu özellik, ftalosiyanınları hem kimyasal hem de optik açıdan oldukça özel kılar [10].

Ftalosiyanınların kimyasal yapısına örnek olarak yeşil yapraklı bitkilerdeki klorofil pigmenti ile kana kırmızı rengini veren ve hemoglobinin yapısındaki porfirinlere benzer makro moleküllerdir. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi Ftalosiyanınlar tipik bir özelliği oluşturduğu komplekslerin kare düzlem yapıda olmasıdır. Bu komplekslerin koordinasyon sayısı dörttür. Fakat kare piramit veya oktahedral yapılar elde edilmesi için yüksek koordinasyon sayısına yönelik metallerle muamele edilerek elde edilebilir.

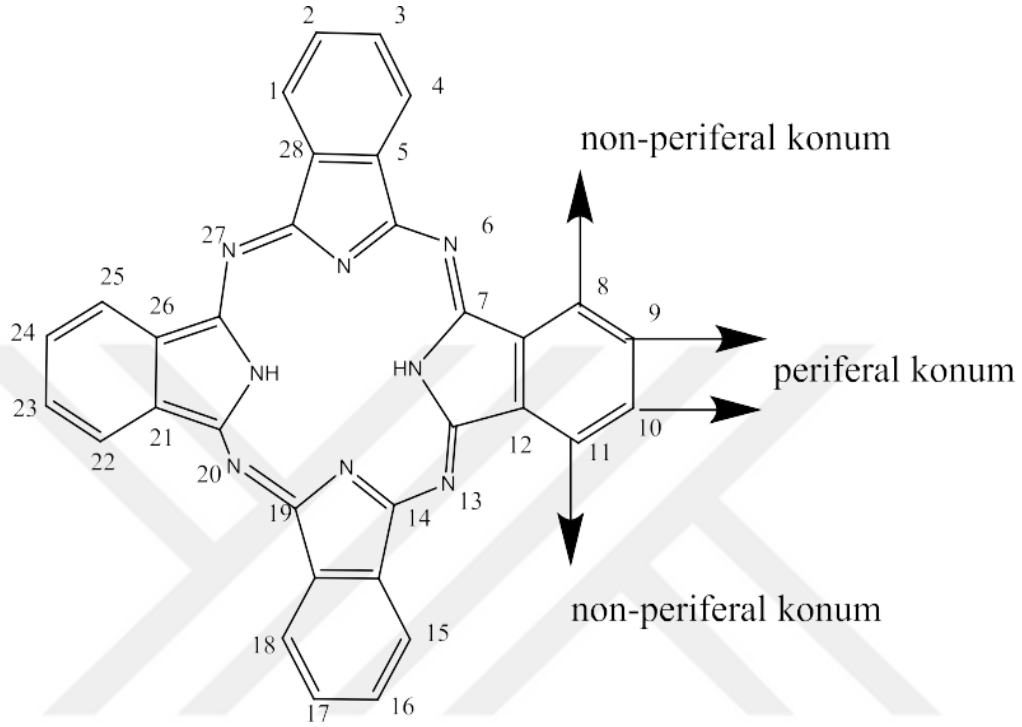


Şekil 2.1. Porfirin(A), porfirazin(B), tetrabenzo porfirin(C), ftalosiyanın(D)

2.4. Ftalosiyanınların Konumu ve Adlandırılması

Ftalosiyanınlarda metal atomu merkezinde yoksa “dihidrojenftalosiyanın” (H_2Pc) veya “ftalosiyanın” (Pc) olarak adlandırılmaktadır. Metalli ftalosiyanınlarda “MPC” olarak yazılır ve metal önce okunarak adlandırılır. Buna örnek olarak bakır ftalosiyanınının adı, bakır (Cu) metal atomunun adından türetilerek bakır ftalosiyanın olarak belirlenir. Metalin türü, molekülün

kimyasal reaktivitesini ve fiziksel özelliklerini etkiler, dolayısıyla doğru metalin belirtilmesi önemlidir. Top-tipi ftalosiyaninlerde ise adlandırma M_2Pc_2 veya MPc_2 (örneğin; Co_2Pc_2 veya $LuPc_2$) şeklinde olmaktadır. Ftalosiyaninler, kabul görmüş numaralandırma sistemi göre numaralandırılırlar.



Şekil 2.2. Ftalosiyaninlerin periferal ve non-periferal konumları

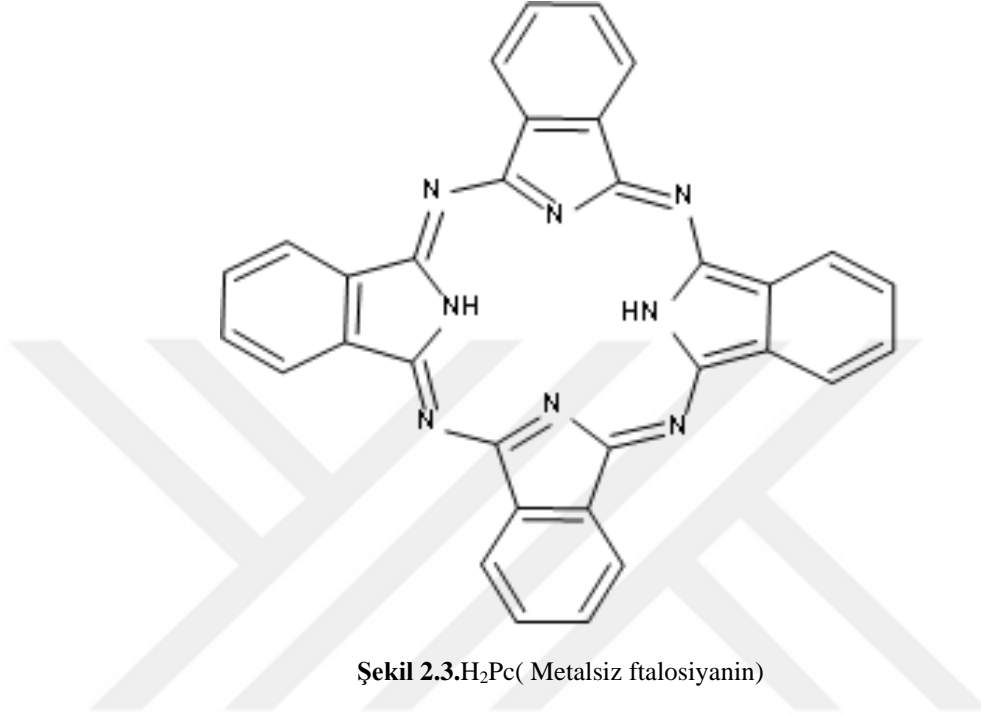
Ftalosiyaninler numaralandırılmasında Şekil 2.2’de görüldüğü gibi makrosiklik süstitüsyon için 16 uygun konumun dört benzen ünitesi üzerinde bulunmasıdır. Bu yapıda çevresel “p” (periferal) konumunda bulunanlar: 2,3,9,10,16,17,23,24 nolu karbon atomlarıdır. “np” (non-periferal) konumunda bulunanlar: 1,4,8,11,15,18,22,25 nolu karbon atomlarıdır. Buradaki karbon atomlarının konumlarına göre adlandırma yapılır [11].

2.5. Metalsiz Ftalosiyaninler

Metalsiz ftalosiyaninlerin Şekil 2.3’de ki gibi elde etmek için alkali ve toprak alkali metaller kullanılarak elde edilirler. Alkali ve toprak alkali ftalosiyaninler asitlere karşı duyarlıdır ve asidik protonlarla kolaylıkla yer değiştirirler. Bu ftalosiyaninleri asitle işleme sokularak metal iyonu kopar, yerlerine protonlar geçerek elde edilir.

Metalsiz ftalosiyaninler, ftalosiyanin yapısındaki merkezi metal atomunun bulunmadığı bileşiklerdir. Normalde, ftalosiyaninler bir metal atomunun etrafında düzenlenmiş dört adet benzen halkası içerir ve bu metal atomu, bileşiğin kimyasal ve optik özelliklerini belirler. Ancak,

metalsiz ftalosiyeninler, bu metalin eksik olduğu ve yalnızca organik bir yapıya sahip olan türevlere işaret eder. Bu bileşikler elde etmek için yapılan deneysel aşamada DBU (1,8-diazabisiklo [5.4.0]undek-7-en) gibi bazik katalizörler kullanılarak reaksiyon verimi artırılabilir [12-14].

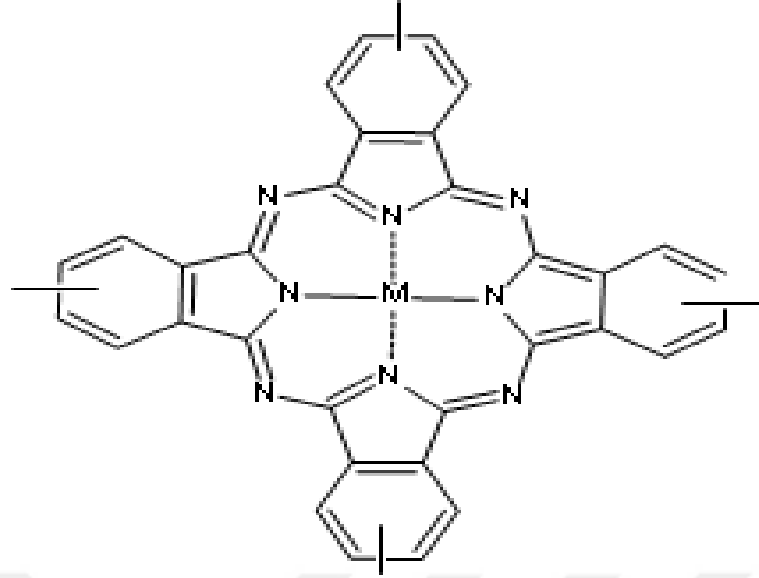


2.6. MetalliFtalosiyeninler

Ftalosiyeninlerin metalli olan yapısının elde edilmesinde ilk adım, ftalosiyenin ana yapısının sentezidir. Bu adım, genellikle bir ftalik anhidrit veya benzeri bir organik bileşiğin, bir amin ve oksitleyici bir bileşik ile reaksiyona girmesiyle başlar. Ftalosiyenin halkası oluştuğunda, yapıya metal eklemek için hazır bir yapı elde edilir.

Ftalosiyenin yapısının sentezinden önce kullanılan temel bileşikler: Ftalik anhidrit (C₈H₆O₃), Amin bileşikleri: Anilin (C₆H₅NH₂) gibi aminler, ftalosiyenin halkasını oluşturmak için kullanılabilir. Oksitleyici maddeler: Oksitleyici ajanlar, ftalosiyenin halkasının yapısal olarak oluşmasına yardımcı olur. Bu reaksiyonun sonunda, metalsiz ftalosiyenin yapılmış olur. Bu, metalin ilave edilmesi için hazır bir yapıdır.

Metalli ftalosiyeninler, ftalonitril veya diiminoisoindolin türevlerinin ve bir şablon etkisi gösteren metal iyonunun siklotetramerizasyonu yoluyla sentezlenebilir. Ayrıca, Şekil 2.4’de gösterilen MPc’yi metal tuzları, üre ile birlikte ftalik anhidrit veya ftalimid kullanarak sentezlemek mümkündür. [15,16].



Şekil 2.4. MPc(Metalli ftalosiyenin)

2.7. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninler merkezinde bulunan iminoisindolin hidrojen atomları, merkezinde metal bulunan ftalosiyenin oluşturmak için metal iyonlarıyla yer değiştirerek bu oluşuma olanak tanır.

Bu yapıların en belirgin kimyasal özelliği, aromatik yapı göstermeleridir. Yapılarındaki dört benzen halkası arasındaki bağlar, elektronların delokalize olmasını sağlar. Bu delokalizasyon, bileşiğin kimyasal stabilitesini artırır ve aromatik karakter kazandırır. Delokalize elektronlar, molekülün oldukça stabil ve reaktif olmayan olmasına yardımcı olur. Ftalosiyeninler, genellikle nötr bir pH değerinde oldukça stabil olmalarına rağmen, bazı reaksiyonlar asidik veya alkali ortamda başlatılabilir. Bu tür koşullarda, ftalosiyeninlerin kimyasal yapılarında değişiklikler olabilir.

Klornaftalen vekinolin gibi çözücülerde ısıtılarak kısmen de olsa çözünebilirler. Diğer yandan vakumda, 40-50°C sıcaklıkta bazı ftalosiyeninler inert ortamda, bozunmadan süblimleşebilir.

Ftalosiyeninler, yapısal olarak kararlı olmalarına rağmen bazı kimyasal modifikasyonlara da uğrayabilirler. Bu modifikasyonlar, ftalosiyeninlerin yeni türevlerinin sentezini mümkün kılar. Ftalosiyenin halkasına çeşitli yan gruplar eklenerek, bileşiğin özellikleri değiştirilebilir. Örneğin, metil, etil veya amino grupları eklenerek çözünürlük ve biyolojik uyum artırılabilir. Ftalosiyeninlerin, metal iyonları, farklı metal iyonlarıyla değiştirilebilir. Bu, bileşiğin katalitik aktivitesini veya optik özelliklerini değiştirebilir.

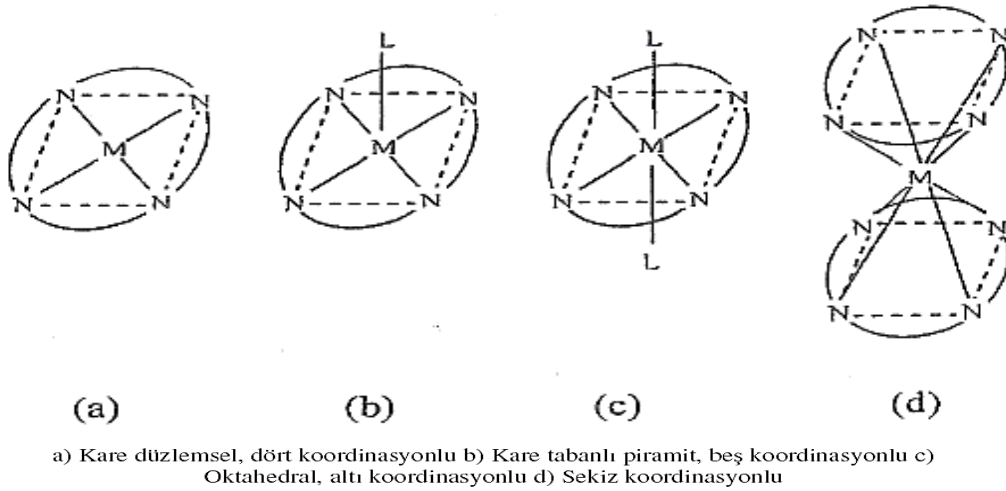
Metal iyonunun çapı ile oyuk çapının uyumlu olması ftalosiyeninlerin kararlı bir yapıya sahip olmasını sağlamıştır. Ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1.35°A'dur, bu da molekülün kolayca ayrılmasını sağlar.

Yükseltgenme basamağı üçten fazla olan metal iyonlarıyla ile ftalosiyaninkompleksleri elde edilebilir. Ftalosiyaninlerin kristalize yapısı merkezi simetriye sahip olan kare düzlem moleküllerinin varlığında olupiki hidrojen atomu veyanikel, platin, bakır gibi metallerle doldurulabilmektedir [17].

2.8. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninler, renkli, stabil ve çeşitli fiziksel özelliklere sahip organik bileşiklerdir. Renkleri, yüksek erime noktaları, zayıf çözünürlükleri ve elektriksel iletkenlikleri, onları pigmentler, fotokataliz, biyomedikal uygulamalar ve organik elektronik cihazlar gibi birçok alanda kullanışlı hale getirir. Ftalosiyaninlerin renkleri, kristal yapılarına bağlı olarak farklılık göstermektedir.[18]. α -formu ile termodinamiksel olarak kararlıyapıda olan β -formunda kristal yapıları bulunmaktadır.

Ftalosiyaninler, mavi tonlarından yeşil tonlarına kadar geniş bir renk yelpazesine sahip olmasında kimyasal yapısına bağlı olarak değişir. Kare düzlem yapısındaki ftalosiyaninlerin koordinasyon sayısı dördttür. 0.3°A düzlemsellikten sapma değeridir. Ftalosiyaninlerin birçoğu erime noktasına sahip değildir; bunun yerine, 500°C 'nin üzerinde yüksek vakum altında süblimleşirler. Bazı ftalosiyanin bileşiklerinin ise 900°C 'de bile vakum altında stabil kalabildiği gözlemlenmiştir [19].



Şekil 2.5. Ftalosiyaninlerin geometrik yapısının şemasal olarak gösterimi

Yapısında metal bulunduran ftalosiyaninler D_{4h} simetrisine sahiptir. Farklı moleküllerin aksenel olarak metal ile bağlanmasıyla Şekil 2.5'de gösterildiği gibi kare düzlemsel yapıdan beş koordinasyonlu piramit yapıya dönüştüğü gibi altı koordinasyonlu sistemlere dönüşmektedir. Değerliği iki olan geçiş metallerinin durumları, bu molekül ile aynı düzlemde yer alır [20].

2.9. Ftalosiyeninlerin Safılaştırılması İçin Uygulanan Yöntemler

Piyasada satılan metalli ftalosiyeninler genellikle % 100 saf değildir. Ftalosiyeninler, genellikle kimyasal sentez yoluyla elde edilen ve belirli uygulamalar için yüksek saflığa ihtiyaç duyan organik bileşiklerdir. Ftalosiyeninlerin saflılaştırılması, molekülün kimyasal saflığını artırmak, yan ürünleri ve safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla yapılır. Ftalosiyeninlerin saflılaştırılmasında kullanılan yöntemler, bileşiğin özelliklerine, çözünürlük özelliklerine ve fiziksel yapısına dayanarak seçilir. Bu yöntemler arasında fiziksel ve kimyasal yöntemler bulunur. Ftalosiyeninlerin saflılaştırılmasında kullanılan yöntemler, bileşiğin kimyasal yapısına ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak değiştir. Kristalizasyon, kolon kromatografisi, rekristalizasyon ve ekstraksiyon gibi yöntemler, ftalosiyeninlerin saflığının artırılmasında etkili araçlardır. Bu yöntemler, özellikle sanayide ve bilimsel araştırmalarda, yüksek saflıkta ftalosiyenin bileşenlerinin elde edilmesi için kritik öneme sahiptir.

Ftalosiyeninlerin saflılaştırılmasında kullanılan bazı yöntemler şunlardır:

1. Ftalosiyenin bileşiklerinin saflılaştırılması için en yaygın yöntemlerden biri kristalizasyondur. Bu yöntem, bileşiğin çözünürlük farklarından yararlanarak safsızlıkların ayrılmasını sağlar.
2. Kolon kromatografisi, bileşenlerin çözünürlük ve polarite farklarına göre ayrılmasını sağlar. Ftalosiyeninlerin saflılaştırılmasında kullanılan bu teknik, sıvı kromatografi yöntemiyle yapılır.
3. Sürekli distilasyon, çözücüyü buharlaştırmakla bileşiklerin saflılaştırılmasını sağlar. Ftalosiyeninlerin saflılaştırılmasında, özellikle çözücünün uzaklaştırılması için kullanılır.
4. Bu yöntemde, süperkritik sıvılar (özellikle CO₂) kullanılarak ftalosiyeninler saflılaştırılır. Süperkritik sıvılar, gaz ile sıvı arasındaki özellikleri gösterir ve çözünürlük özellikleri sayesinde safsızlıkların ayrılmasını kolaylaştırır.
5. Süperkritik sıvı, ftalosiyenin karışımına uygulanarak safsızlıklar uzaklaştırılır. Bu yöntem, özellikle çevre dostu bir seçenek olarak tercih edilebilir.
6. Ftalosiyenin bileşiklerinin saflılaştırılmasında, mekanik filtrasyon yöntemi de kullanılabilir. Bu, özellikle çökeltiler veya büyük safsızlıklar için etkili bir yöntemdir.
7. Bazı durumlarda, asidik veya bazik çözeltiler kullanarak safsızlıklar ayrılabilir. Bu, özellikle ftalosiyeninlerin polarite farklarına dayalı saflılaştırma için kullanılır.
8. Ftalosiyeninler, uygun çözücülerde çözünürken, çözünürlük farklarına dayalı olarak safsızlıklar ayrılabilir. Çözücünün buharlaştırılması, saf ftalosiyeninlerin elde edilmesini sağlar.
9. Sürekli filtrasyon, özellikle çok büyük miktarda ftalosiyenin bileşiği üretildiğinde tercih edilen bir saflılaştırma yöntemidir.

2.10. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri

Ftalosiyenler, organik çözücülerde düşük çözünürlük gösterir. Makro halkalarının çevresindeki pozisyonlara uzun alkil halkaları veya büyük gruplar eklenerek ya da merkezi atomlarına aksiyal ligandlar ilave edilerek ftalosiyenlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırılabilir. Bu süstitüentler, makrohalkalı yığınlar arasındaki mesafeyi artırarak çözümlerini kolaylaştırır. Süstitüe olmamış metal ftalosiyenlerinde bağlanma genellikle iki türde gerçekleşir: elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyenler genellikle Na, Li, K, Ca ve Ba gibi alkali ve toprak alkali metalleri içerir. Bu bileşikler organik çözücülerde çözünmemesine rağmen kovalent bağlara sahip olan bazı metal atomları (alkali ve toprak alkali metaller dışında) belirli organik çözücülerde, örneğin kloronaftalen ve kinolin gibi, çözünmektedir. Genel olarak yapılan araştırmalar, tetra süstitüe ftalosiyenlerin okta süstitüe benzerlerine kıyasla yüksek çözünürlük özelliği olduğunu göstermiştir. Bunun temel nedeni, dört farklı yapı izomerinin karışım olarak izole edilmesidir.

Yüksek çözünürlük özelliklerine sahip ftalosiyenlerin sanayi sektöründe kullanımı kolay ve ekonomik olduğundan, çözünür ftalosiyenlerin ticari değeri yüksektir [21].

2.11. Ftalosiyenler İle İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar

Saha Pallavi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada son 5 yılda (2017'den 2021'e kadar) bildirilen, kanser önleyici ilaçlar olarak işlev gören tüm silisyumftalosiyenin bileşiklerini içermektedir. Bu incelemede ele alınan tüm tahlil sonuçlarının ardından, PDT'deki SiPc türevleri, kanser önleyici tedavide yeni bir boyut açmıştır. Uygun dalga boyunda ışınlama uygulaması ile sitotoksik yanıtın başlaması, malign doku yıkımı üzerinde yeterli kontrol sağladığı görülmüştür [22].

Marie Halaskova ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada periferik grupların hacminin sulu ortamda agregasyonu açıkça engellenmediği kanıtlamıştır. Ancak PCS' ninamfililik karakteri lipit çift tabakalarına kolay gömülmesi sayesinde etkili monomerizasyonları laboratuvar ortamında mümkün kıldığı anlaşılmıştır [23].

Nazlı Farajzadeh ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada yeni bir tetra ikameli süstitüe ftalonitril ve bunun üç farklı ikame edici süstitüe grup (heksiloksi, klor ve dietilmalonil grupları) taşıyan metal ftalosiyenin türevlerinin hazırlanmasını sunmaktadır. Yeni sentezlenen bileşikler, biyolojik uygulamalar için verimli multidisipliner maddeler olarak yaygın şekilde kullanılabilir. Tüm bileşikler, mükemmel biyofilminhibisyonu sergilemiştir [24].

Andzhela Vladimirovna ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada çeşitli karbon substratlar üzerinde küçük bir paladyum içeriğine sahip bakır ve kobalt ftalosiyenlere dayalı bimetalik katalizörler - grafen oksit (GO), ultra-dağılmış elmaslar (UDD) ve karbon nanotüpler

(MWCNT) sentezlenmiştir. MWCNT'nin metal ftalosiyaninlerle katılanması işleminin, kusur oluşumu ile karbon malzemenin yüzeyinin düzeninde önemli bir değişikliğe yol açtığı gösterilmiştir[25].

Lindokuhle Cindy Nene ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada trifenilfosfin etiketli piridiloksi- (3) sentezi vemorfolino- (4) süstitüe PCS bu çalışmada bildirilmiş ve yapısal karakterizasyon çalışmaları PCS'nin yapılarını doğrulamıştır. Her iki PC de ışık veya ultrason veya solüsyonda kombine ışınlamalar altında ROS üretme yeteneğini göstermiştir. Işık ve ultrason kombinasyonu ışınlamaları, ışık ve ultrason tekli ışınlamalarına kıyasla daha iyi ROS oluşumu göstermiştir. Bu, kombinasyon ışınlamalarının mono ışınlamalardan daha iyi olduğunu göstermektedir. MCF-7 ve HeLa kanserli hücre üzerinde laboratuvar ortamında sitotoksikite çalışmaları yapılmıştır[26].

Zhenhu Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kurşun bazlı perovskite güneş pillerinin (PSC'ler) yakın kızılötesi (NIR) ışığında (> 800 nm) foto-yanıtının olmaması, güç dönüştürme verimliliklerinin (PCE) daha da geliştirilmesini sınırlamıştır. Burada dar bant aralıklı bir p-tipi ftalosiyanin türevi (Copper(II) 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis((4-(bis(4-metoksifenil)amino)fenil)etnil)ftalosiyanin –8TPAEPc), perovskite'nin fotovoltaik tepkisini 850 nm'ye uzatmak için NIR absorpsiyonlu sentezlenmiştir. 8TPAEPc'yi perovskite fotoaktif katmana kattıktan sonra, perovskite kristal kalitesi iyileştirilir, bu da onun iyi elektriksel iletkenliği ve daha az yüzey kusuru ile sonuçlanmıştır[27].

RG Morais ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada karbon nanotüpler, kobalt ve/veya demir ftalosiyaninlerin (sırasıyla CoPc ve FePc) dahil edilmesiyle oksijen indirgeme ve evrim reaksiyonlarına doğru modifiye edilmiştir. Elde edilen monometalik numuneler, her bir ftalosiyanin önemini değerlendirmek için farklı oranlarda fiziksel olarak karıştırılmıştır. FePc içeriğindeki artış, CoPc:FePc kütle oranını değiştirerek iki ilişkinin bulunduğu, oksijen indirgeme reaksiyonuna, özellikle sınırlayıcı akım yoğunluğuna ve reaksiyon mekanizmasına yönelik elektroaktiviteyi arttırdığı tespit edilmiştir [28].

Pawel Popielarski ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Ftalosiyaninlerin α 'dan β 'ya geçişine ve moleküler yapının yeniden düzenlenmesine yol açan nikel ve bakır ftalosiyaninlerin (NiPc ve CuPc) ısı işleminin OLED teknolojisinde kullanım açısından yapısal ve optik özelliklerine etkisi sunulmuştur. Bu değişikliğin çalışılan organik materyallerin fiziksel özelliklerini etkilediğini bulunmuştur. İncelenen NiPc ve CuPc ince tabakalarının fiziksel özelliklerinin her bir ftalosiyaninin polimorfik fazı ile yakından ilişkili olduğunu göstermiştir. Üretilen katmanların güneş pilleri, sensörler, ekranlar ve OLED'lerde kullanıma uygun olduğunu gösterilmiştir [29].

Wenyu Wu Klingler ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada yüksek oranda aromatik Pc tabanlı PS'ler üzerinde periferik kısımların adım adım işlevselleştirilmesi

araştırılmıştır. Takip eden optik mikroskobik ve sitotoksik çalışmalar, bu modifikasyonun etkisini ortaya çıkardı ve bir malonik ester fonksiyonelliğinin varlığının, bu Pc tabanlı ajan serisinde fotositotoksisite sağlamak için vazgeçilmez olduğunu ortaya koyduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, MLC31'in amfiprotik özelliği mitokondriyal membran ile interkalasyonu önemli ölçüde artırarak mitokondri hedefleme alımını iyileştirir. Hem hidrofilik hem de lipofilikperiferik gruplara sahip bu tür bir asimetrik tasarım, NIR ışık aracılı kanser tedavisi için oldukça aromatikPS'lerin PDT etkinliğini arttırmanın etkili bir yolu olarak hizmet edebilir olduğunu göstermiştir [30].

WangchaoChen ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada dört Çinko (II) ftalosiyanın (ZnPcs) türevi, ZnPH₁₃, ZnPH₁₄, ZnPH₁₅ ve ZnPH₂₂, Pc yapı iskelelerinin fenilbazlıperiferiksübstütüentleri üzerinde ayrıntılı moleküler terzilik ile dekore edilmiş sentezlenir ve katkısız delik taşıma malzemeleri (HTM'ler) olarak işlev görür) perovskite güneş pillerinde (PSC'ler). nihai güneş pili performansının, çevresel sübstütüent modifikasyonlarından kaynaklanan içsel elektronik ve yapısal etkiler yoluyla deşifre edilebileceğini ortaya koymaktadır. Dolayısıyla bu çalışma, yüksek performans ve kararlı PSC'ler için verimli ftalosiyanınHTM'lerinin gelişmiş moleküler yapısına ilişkin yeni anlayışlardan yararlanmasını sağlamaktadır [31].

Halise Yalazan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada3-(5-(3,5-dimetoksifenil)-1 taşıyan yeni ve yüksek oranda çözünür kobalt(II), bakır(II) ve manganez(III) ftalosiyanınler ((Pc -Co , Pc -Cu ve Pc -Mn) -fenil-4,5-dihidro-1 H -pirazol-3-il)fenol FT-IR, NMR, UV-Vis ve kütle spektroskopik yöntemlerle sentezlenip karakterize edilmiştir. Ayrıca bu ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal ve spektro elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Özellikle metal bazlı elektron transfer değişiklikleri, olası opto-elektrokimyasal uygulamalar için komplekslerin istenen özellikleri olan belirgin spektral ve renk değişikliklerine neden olduğu tespit edilmiştir [32].

LucianaBetzler de Oliveira de Siqueira ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Ftalosiyanınler, önemli singlet oksijen ve ROS oluşturmaları nedeniyle PDT'de vurgulanmayı hak eden PhS'lerdir. Ftalosiyanınler, fotodinamik arıtmanın seçiciliği için önemli bir özellik olan karanlıkta düşük toksisite gösterirler. Daha uzun dalga boylarını kullanarak daha derin dokularda ftalosiyanın aktivasyonuna olanak sağlayan upconversionnanosistemleri henüz üzerinde çalışılmamış ancak tedavi çözümleri sağlayabilecek bir sistem olarak öne çıkarmak mümkün olduğunu göstermiştir [33].

MengfeiWang tarafından yapılan bir çalışmada geçiş metali iyonları, özellikle ikinci ve üçüncü sıra geçiş metali iyonları ile ftalosiyanın (Pc) komplekslerine odaklanmakta ve bunların fotokimyasını spin-izinli singlet-singlet (S 0 -S 1) absorpsiyonu, spin- yasak tekli-üçlü (S 0 -T n) absorpsiyon, uyarılmış durum dinamikleri ve fotofonksiyonlardır. PCS'nin karakteristik

fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleriyle ilgili olarak geçiş metali iyonlarının rollerinin sistematik olarak anlaşılmasını sağlamak için kısa analizler sağlanmıştır. Bu inceleme, metal Pckomplekslerine dayalı çeşitli fotofonksiyonların tasarlanması için yön sağlamıştır [34].

Kader Tekintaş ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Sol-jel prosesi ile yeni 1,2,4-triazol bazlı Cu(II) ve Zn(II) ftalosiyanimodifiye TiO₂ nanopartiküller içeren hibrit organik-inorganik, fotokatalitiknanokompozit kaplamalar geliştirilmiş olup yüksek şeffaflığa sahip, renk değişimi olmayan ve aynı zamanda yüksek fotokatalitik aktivite sergileyen fotokatalitikhibritnanokompozit filmler elde edilmiştir [35].

Wengi Jiang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada İnvaziv olmayan bir kanser tedavi stratejisi olan fotodinamik terapi (PDT), gelecekteki klinik uygulamalarda geniş bir yer tutmuştur. Bu inceleme ile esas olarak yüksek dönüşüm verimliliği ve ek yenileyici özelliklerle karakterize edilen yeni fotosensitizörlerin (PS'ler) ilerlemelerini özetlemektedir. Ayrıca, kemoterapi, radyoterapi, immün terapi ve gen terapisi ile PDT tabanlı kombinasyon terapilerinin gelişimini ve bunların olağanüstü neoplastik ablasyon verimliliğini de göstermiştir [36].

Eleni Georgiopoulou ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada silikon ftalosiyanın diklorür (SiCl₂ Pc) yoğunlaştırma yöntemi kullanılarak β-siklodekstrin (β-CD) ve hidroksi-propil-β-siklodekstrin (HP-β-CD) içerisine başarıyla kapsüllenmiştir. Dinamik Işık Saçılması (DLS), sulu çözeltilerde orta düzeyde kararlılığa sahip çeşitli hidrodinamik çaplarda kompleksler göstermiştir. Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile yapısal karakterizasyonu, ftalosiyanın bir kısmının siklodekstrin boşluğu içerisinde yer aldığını göstermiştir. Hem fotofiziksel hem de fotokimyasal çalışmalar, ftalosiyanın siklodekstrinler içerisine kapsüllenmesinin sulu çözünürlüğünü arttırdığını göstermiştir. A431 kanser hücre hattına karşı yapılan fotodinamik çalışmalar, komplekslerin saf SiCl₂ Pc'den daha etkili olduğunu göstermiştir [37].

Alexandra I Zvyagina ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Yeni bir ftalosiyanın bazlı hibrit nanofilm, yüzey geliştirilmiş Raman spektroskopisi (SERS) algılaması için oksidatif bir platform olarak ilk kez başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Hibrit, çinko asetat metal kümesi tarafından aracılık edilen grafen oksitinin (GO) katı destekli tek tabakasıyla çinko(II) 2,3,9,10,16,17,23,24-Octa[(3',5'-dikarboksi)-fenoksi]ftalosiyanatın (ZnPc*) kendi kendine birleşmesiyle oluşturulmuştur. Atomik kuvvet mikroskobu, UV-vis ve floresan spektroskopileri, ZnPc*'nin moleküler yapısıyla birlikte bu basit koordinasyon motifinin, GO parçacıklarıyla aromatik istifleme yoluyla ışıkla uyarılmış üçlü durumun temas söndürmesini önlediğini doğrulamaktadır. Aktif oksijen ara maddelerinin spesifik göstergeleri olarak Sensor Green ve tereftalik asit ile floresan araştırması, hibrit nanofilmin görünür ışık altında seçici singlet oksijen üretimini başlattığını göstermektedir [38].

Ya-Chen Feng ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada etal porfirinler (MP) ve metal ftalosiyanimodifiye (MPc), hassas bir şekilde uyarlanmış yapısal ve elektronik özelliklere

sahiptir ve koordinasyon ortamları ve elektronik yapıları, katalitik performanslarını iyileştirmek için atomik ölçekte optimize edilebilir. Bu derlemede, MP ve MPC'nin elektrokimyasal katalizörler için model sistem olarak uygulamaları sistematik olarak özetlenmiştir. İlk olarak, MP ve MPC'nin yapısal özellikleri tanıtılmaktadır. Ardından, MP ve MPC'nin hem çözünür hem de çözünmez katalizörler olarak uyarlanması, üretilmesi ve modifikasyonu sunulmaktadır. İkame edicilerin, eksenel koordinasyonun ve karmaşık etkilerin etkisi vurgulanmaktadır [39].

Pandian Ganesan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada yüksek oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR), oksijen evrim reaksiyonu (OER) ve hidrojen evrim reaksiyonu (HER) performanslarına sahip, dünyada bol miktarda bulunan değerli olmayan metal koordineli çevre dostu katalizörlerin tasarımı ve yaratılmasına odaklanılmıştır. Maliyet etkin, verimli ve dayanıklı çift işlevli ORR ve OER elektrokimyasal katalizörünün geliştirilmesi, gelecekteki piller için önemli bir konudur. Şimdiye kadar, Pt ve Ir gibi değerli metaller sırasıyla ORR ve OER için verimli katalizörler olarak kullanılmıştır [40].

Çalışmanın Amacı

Ftalosiyanimler ilk sentezlendiği günden günümüze kadar Nanoteknolojiden tıpa kadar birçok alanda kullanılmış ve kullanım alanları yeni sentezlerle gittikçe artmaktadır. Geniş kullanım alanı olan Ftalosiyanimlerin göstereceği özellikleri; merkez metal iyon ve/veya değişik köprü sübstitüye gruplar belirlerler. Bu çalışmanın amacı; yapısında D-mannitol grubu ihtiva eden ftalosiyanimler sentezlemek ve yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemler kullanarak karakterize edilmesidir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. Soğutucular, beherler farklı ebatlarda balonlar, süzgeç kağıdı ve termometreler, huniler
2. FT-IR Infrared Spektrometresi (Ati Unicam Mattson 1000 Series)
3. Manyetik karıştırıcılar
4. NMR Spektrometresi (Bruker Marka 400 MHz'lik)
5. UV-VIS (PERKIN ELMER LS 55) spektrometresi cihazları kullanılmıştır.

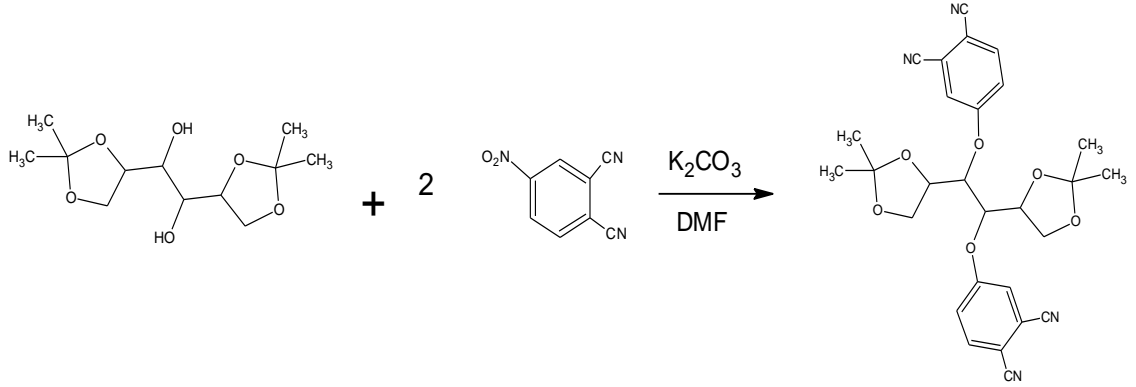
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. 1,2:5,6-Di-O-izopropiliden-D-Mannitol
2. 4-Nitroftalonitril
3. Potasyum karbonat (K_2CO_3)
4. DBU
5. Kobalt(II)asetat, $Co(CH_3COO)_2$
6. Çinko(II)asetat, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
7. Bakır(II)asetat, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
8. Argon gazı
9. KBR
10. Çözücü olarak; DMSO, metilalkol, etilalkol, DMF, aseton, kloroform, THF kullanıldı.

3.3. Gerçekleşen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler

3.3.1. [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril(1) Sentezi

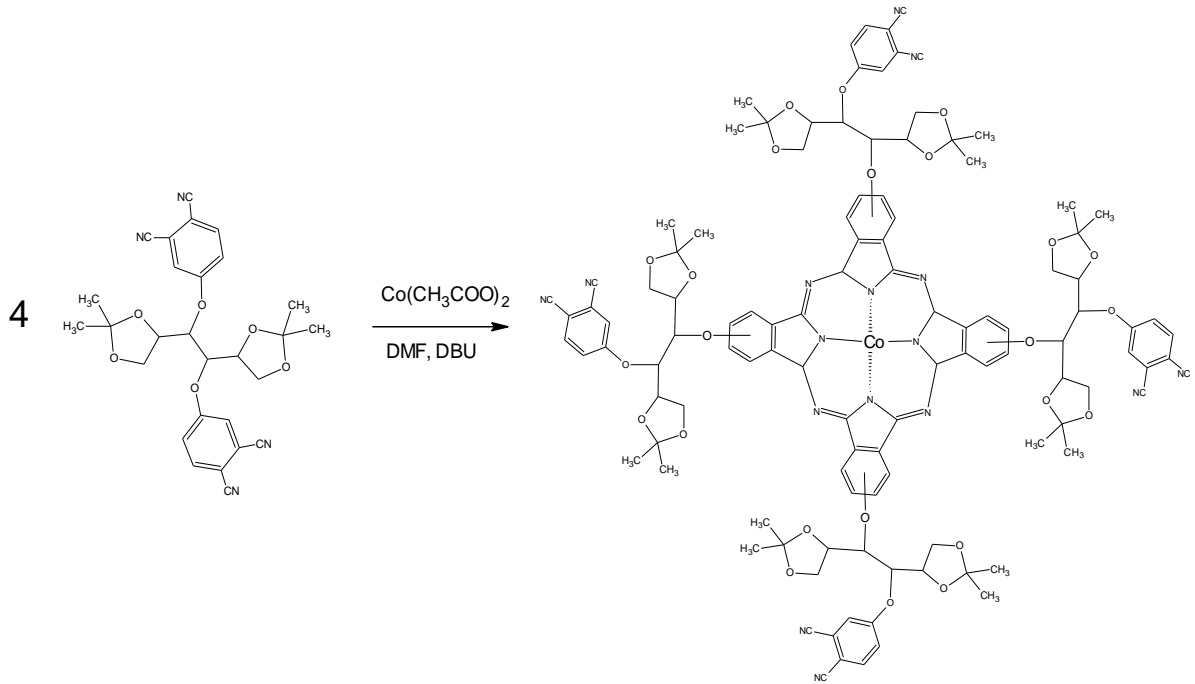
Gerçekleştirilecek reaksiyon için, uygun bir balona 20 mL kuru DMF eklendi. Daha sonra bu balona 1,2:5,6-Di-O-izopropiliden-D-Mannitol (**1**) (2.62 g, 10mmol) ve 4- nitroftalonitril (**2**) (3.46g, 20mmol) ilave edildi. Argon atmosferinde oda sıcaklığında 30dk karıştırıldıktan sonra susuz K_2CO_3 (4.14g, 30mmol) eşit miktarlar alınarak 4 defada ilave edilerek sıcaklık $70^\circ C$ 'ye çıkarıldı. Reaksiyon bu şartlarda 24 saat sonra sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı 300 mL buzlu suda çöktürüldü. Çöktürülen kırık beyaz çökelek, süzgeç kâğıdından süzülerek sıcak su ile yıkama yapıldı. Gerçekleşen reaksiyon Şekil 3.1'de gösterilmiştir. **Verim:** 4.14g 80%



Şekil 3.1. [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril 1 reaksiyonu

3.3.2. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]ftalosiyaninatokobalt(II) (2) Sentezi

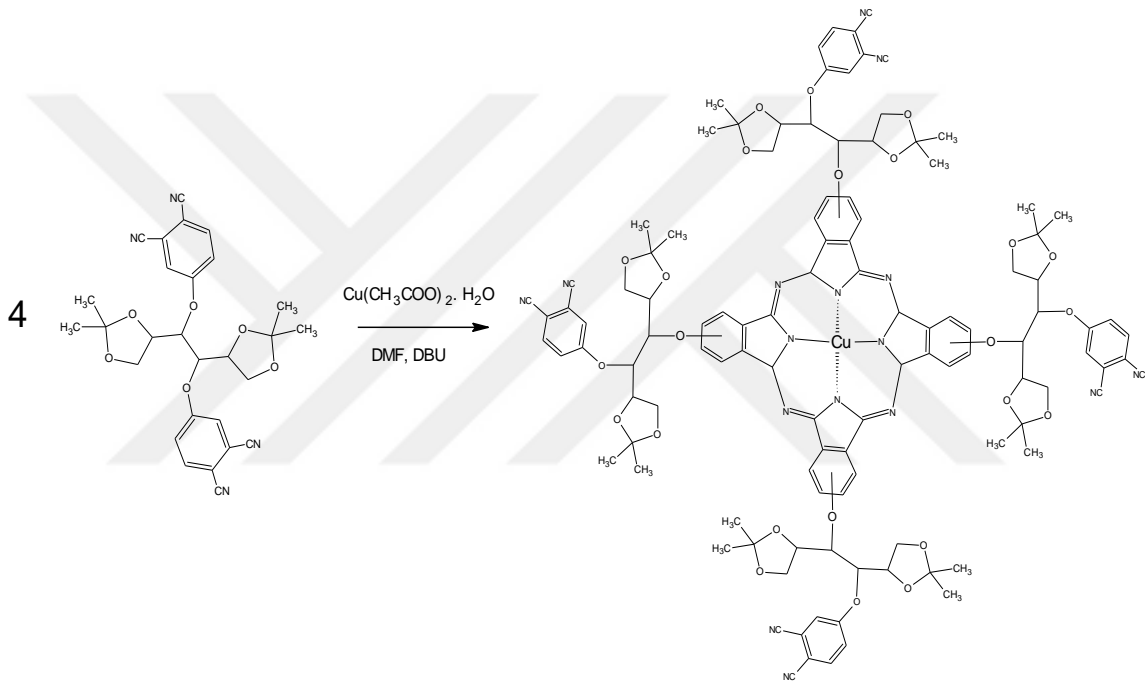
Gerçekleştirilecek reaksiyon için, uygun reaksiyon balonuna 10mL kuru DMF eklendi. Üzerine 1,2-(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi diftalonitril (0.514gr, 1mmol) ve kobalt(II)asetat (0.044g, 0.25mmol) 4:1 oranında eklenerek reaksiyon argon atmosferi altında 15 dk sürdürüldü. Reaksiyon karışımına 3 damla DBU ilave edilerek sıcaklık 80°C 'ye çıkartılarak geri akış ve argon örtüsü altında 72 saat devam ettirildi. Ortaya çıkan koyu yeşil renkli ürün 200 mL buz-su karışımında çöktürüldü. Gerçekleşen reaksiyon Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Verim: 0.57gr, % 27



Şekil 3.2. 2,10,16,24- tetraki s- [1,2-Bis (R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il) etan-1,2-dioksi] ftalosiyaninato kobalt (II) 2 reaksiyonu

3.3.3. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyaniyatobakır(II) (3) Sentezi

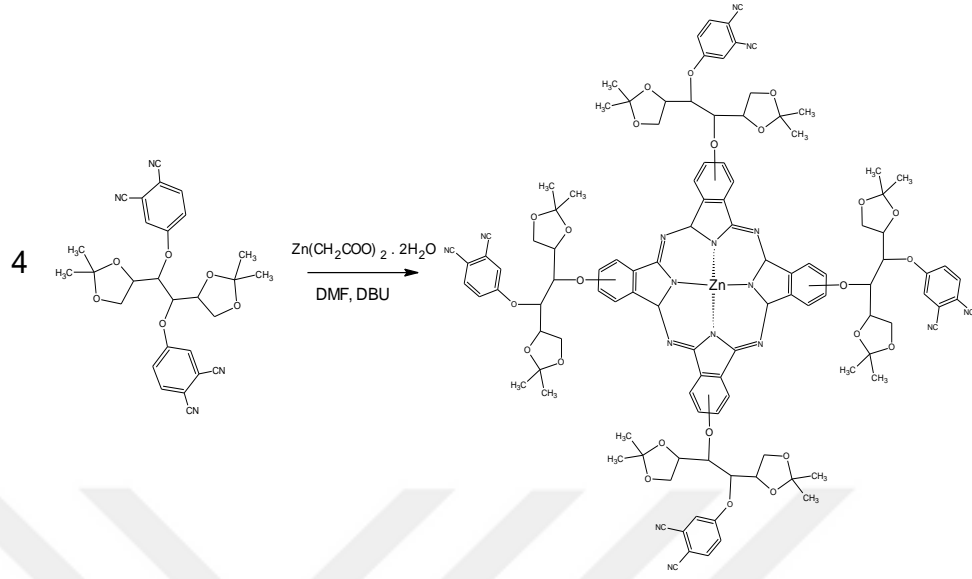
Gerçekleştirilecek reaksiyon için, 5mL kuru DMF alınarak uygun reaksiyon balonuna eklendi. Üzerine 1,2-(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il) etan-1,2-dioksi diftalonitril (0.26g, 0.5mmol) ve bakır (II) asetat (0.025g, 0.125mmol) 4:1 oranında eklenerek reaksiyon argon atmosferi altında 15 dk sürdürüldü. Reaksiyon karışımına 3 damla DBU ilave edilerek sıcaklık 80°C 'ye çıkarıldı. Reaksiyon bu şartlarda 96 saat devam ettirildi. Oluşan yeşil renkli ürün 200 mL buz-su karışımında çöktürüldü. Gerçekleşen reaksiyon Şekil 3.3'de gösterilmiştir. **Verim:** 0.437gr, % 38



Şekil 3.3. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyaniyatobakır (II) 3 reaksiyonu

3.3.4. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyaniyatocuinko(II) (4) Sentezi:

Gerçekleştirilecek reaksiyon için, uygun reaksiyon balonuna 15mL kuru DMF eklendi. Üzerine 1,2-(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi diftalonitril (0.514g, 1mmol) ve çinko(II)asetat (0.0548g, 0.25mmol) 4:1 oranında eklenerek reaksiyon argon atmosferi altında 15 dk sürdürüldü. Reaksiyon karışımına 3 damla DBU ilave edilerek sıcaklık 80°C 'ye çıkarıldı. Reaksiyon bu şartlar altında 96 saat devam ettirildi. Meydana gelen yeşil renkli ürün 200 mL buz-su karışımında çöktürüldü. Gerçekleşen reaksiyon Şekil 3.4'de gösterilmiştir. **Verim:** 0.607gr, % 26

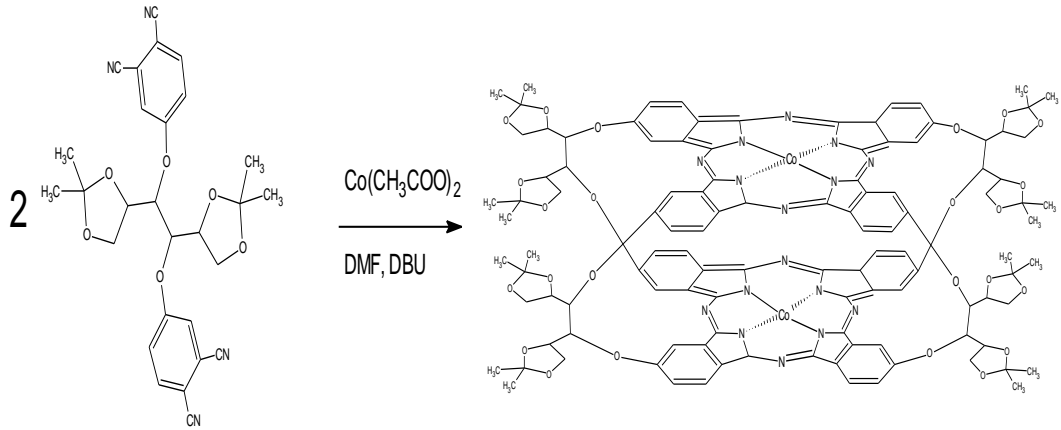


Şekil 3.4. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyaninato çinko (II) 4reaksiyonu

3.3.5. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanın dikobalt(II) (5) sentezi:

Gerçekleştirilecek reaksiyon için,5mL kuru DMF alınarak uygun reaksiyon balonuna eklendi. Üzerine1,2-(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksidifaltonitril(0.26gr,0.5mmol) ve kobalt(II)asetat (0.044gr, 0.25mmol) 2:1oranında eklenerek reaksiyon argon atmosferi altında 15 dk sürdürüldü. Reaksiyon karışımına 3 damla DBU ilave edilerek sıcaklık 80°C 'ye çıkarıldı. Reaksiyon bu şartlar altında 72 saat devam ettirildi. Oluşan yeşil renkli ürün 200 mL buz-su karışımında çöktürüldü. Gerçekleşen reaksiyon Şekil 3.5'de gösterilmiştir.

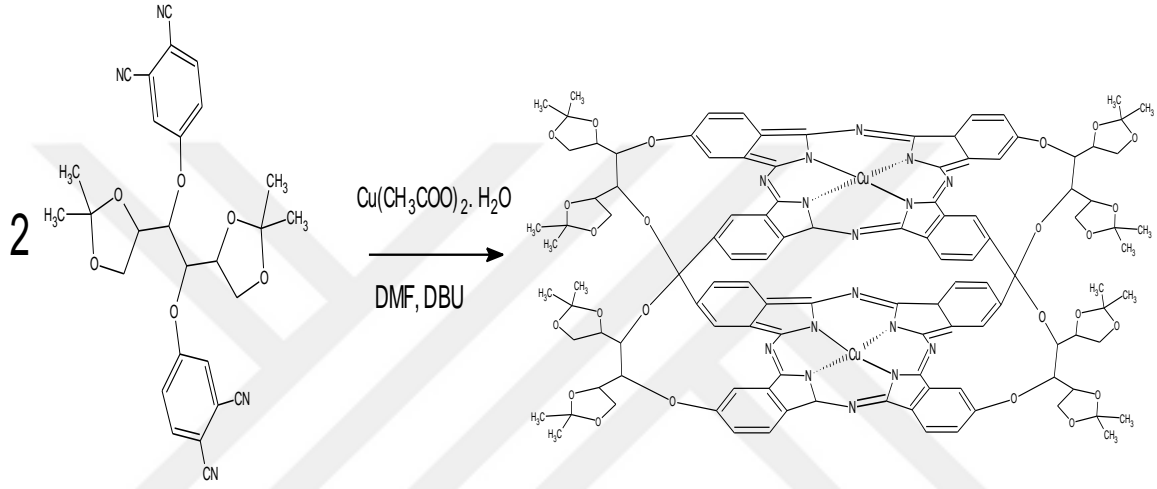
Verim:0.284gr, % 23



Şekil 3.5. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanın dikobalt(II) 5reaksiyonu

3.3.6. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanın dibakır(II) (6) sentezi:

Gerçekleştirilecek reaksiyon için, uygun reaksiyon balonuna 5mL kuru DMF eklendi. Üzerine 1,2-(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi diftalonitril (0.26g, 0.5mmol) ve bakır(II)asetat (0.05gr, 0.25mmol) 2:1 oranında eklenerek reaksiyon argon atmosferi altında 15 dk sürdürüldü. Reaksiyon karışımına 3 damla DBU ilave edilerek sıcaklık 80°C 'ye çıkarıldı. Reaksiyon bu şartlar altında 96 saat devam ettirildi. Oluşan yeşil renkli ürün 200 mL buz-su karışımında çöktürüldü. Gerçekleşen reaksiyon Şekil 3.6'de gösterilmiştir. **Verim:** 0.295gr, % 24



Şekil 3.6. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyanın dibakır(II) breaksiyonu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

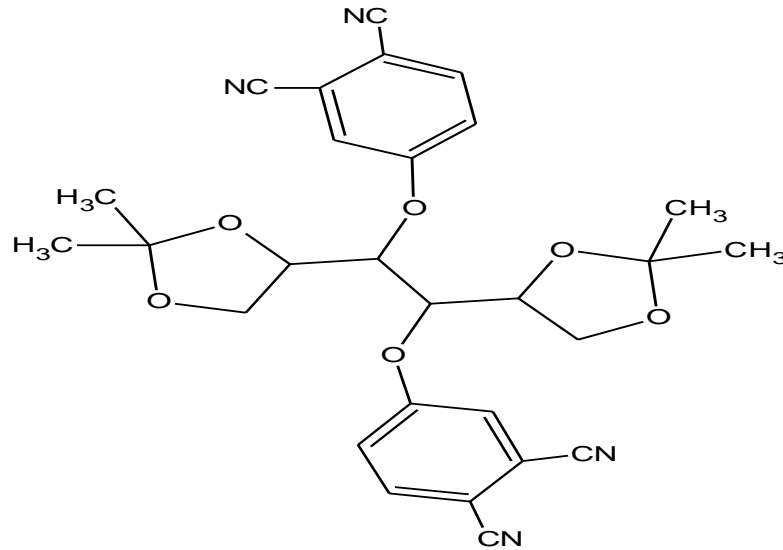
Yapılan bu çalışmada, ilk aşamada satın alınarak temin edilen 1,2:5,6-Di-O-izopropiliden-D-mannitol ve 4-nitroftalonitril ile reaksiyonundan 1,2-(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi diftalonitril **1** bileşiği elde edildi. Bir sonraki aşamada ise uygun metal tuzları ile elde edilen dinitril bileşiğinin **1** reaksiyona sokularak mono CoPc **2**, CuPc **3**, ZnPc **4**, ve top tipi metalloftalosyaninler Co₂Pc₂**5**, Cu₂Pc₂ **6** sentezlendi. Bu amaçla 1,2-(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi diftalonitril bileşiğinin **1** Co(CH₃COO)₂, Cu(CH₃COO)₂.H₂O ve Zn(CH₃COO)₂.2H₂O tuzlarıyla (4:1) oranında reaksiyonundan yeni mono tipi kobalt ftalosiyanın CoPc**2**, bakır ftalosiyanın CuPc**3** ve çinko ftalosiyanın ZnPc **4** elde edildi. Yine 1,2-(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi diftalonitril **1** bileşiğinin Co(CH₃COO)₂ ve Cu(CH₃COO)₂.H₂O tuzlarıyla (2:1) oranında reaksiyona sokularak top tipi homo dinükleer kobalt ftalosiyanın Co₂Pc₂**5** ve bakır ftalosiyanın Cu₂Pc₂**6** elde edildi.

Yapılan bu çalışmanın en son aşamasında ise UV-VIS; FT-IR; ¹H-NMR; ¹³C-NMR ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak elde edilen bu bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır. Önerilen yapılar ile elde edilen bileşiklerden alınan spektrumlar birbirilerini desteklemektedir.

Gerçekleştirilen bu analizlerden bulunan sonuçlara aşağıda sırasıyla verilmiştir.

4.1. [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril(**1**) Karakterizasyonu

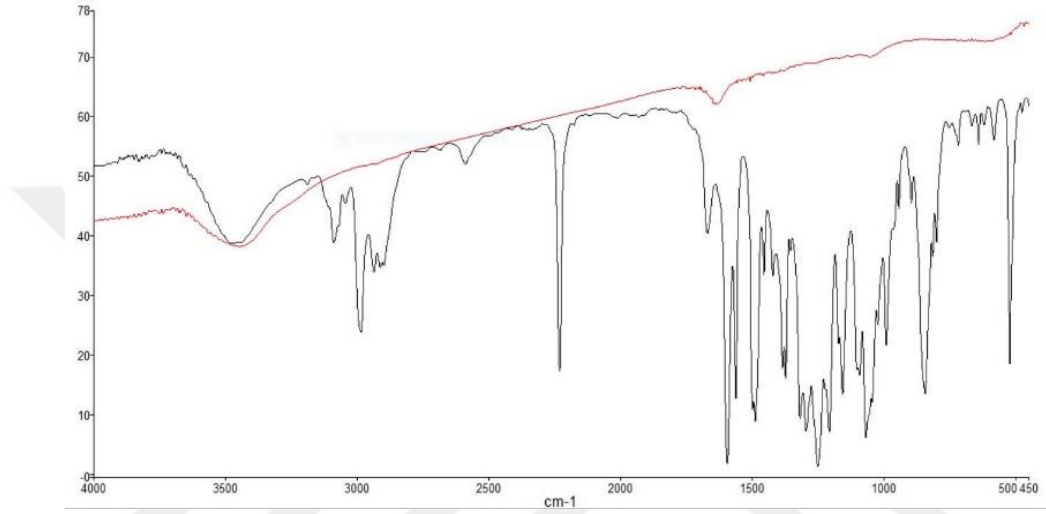
Oluşan bu bileşikte, başlangıç maddeleri 1,2:5,6-Di-O-izopropiliden-D-mannitol ve 4-nitroftalonitril kullanılmıştır. Bileşiğin açık formülü Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril **1** bileşiği

- Kapalı formülü:** C₂₈H₂₆O₆N₄
- Molekül Ağırlığı:** 514,54 gr/mol
- Renk:** Kırık beyaz
- Erime Noktası:** 160°C
- Verim:** 4.14g 80%
- Çözünürlük:** DMF, DMSO, Kloroform(Kısmen), Etanol(Kısmen)

a) **IR Spektrumu**



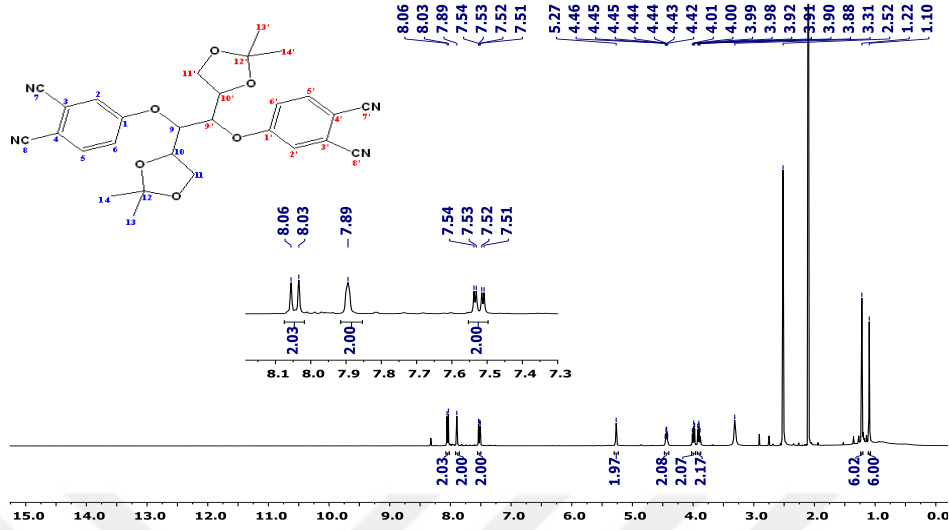
Şekil 4.2. [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril bileşiği IR Spektrumu

Yapı aydınlatma amacıyla alına IR spektrumlarından 1500-400 cm⁻¹ parmak izi bölgesi ile 4000-1300 cm⁻¹ arası “fonksiyonel grup” bölgesinde verilen iki pik önemlidir. 1 bileşiğinin IR spektrumları incelendiğinde 2231 cm⁻¹’de görülen -C≡N gerilme pikinin şiddetli çıkması ve 1350 cm⁻¹ ile 1530 cm⁻¹’de -NO₂ grubunun verdiği gerilme ve eğilme piklerinin yok olması önerilen yapı ile örtüşmektedir. Ayrıca 3500 cm⁻¹ civarında gözlenen geniş -OH piki pellet için kullanılan KBr’den gelmektedir. Şekil 4.2’de sadece kullanılan KBr’nin IR spektrumu da çizilmiştir. [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril bileşiğinin IR spektrumundan elde edilen sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril bileşiğinin IR spektrum sonuçları

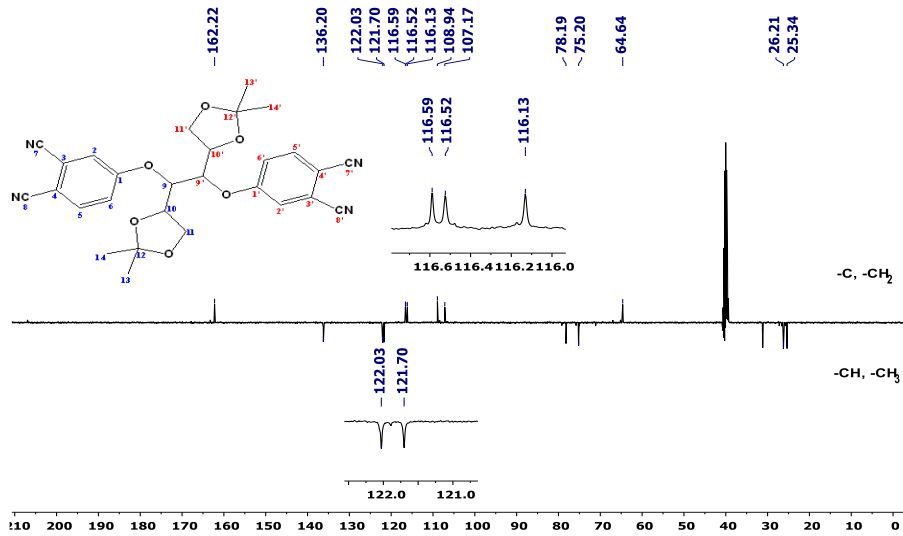
Dalgasayısı(cm ⁻¹)	Titreşimtürü
3090	Aromatik -CH gerilme piki
2906	Alifatik -CH gerilmesi
2231	-C≡N piki
1250	Ar-O-C gerilmesi
752	Ar-CH eğilmesi

b) NMR Spektrumu



Şekil 4.3. [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril 1 bileşiği ¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d₆)

Başlangıç bileşiğinin yapısında bulunan –OH protonlarının reaksiyon sonunda ürünün NMR spektrumunda gözlenmemesi reaksiyonun oluştuğunun ilk göstergesidir. Şekil 4.3’de ki spektrum sonuçları incelendiğinde bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda 2 ve 2’ olarak eşdeğer aromatik protonlar 2 protonluk pik singlet olarak 7.89 ppm’de gözlenmiştir. 5,5’ ve 6,6’ ile numaralandırılan 2 şer protonlu karomatik proton pikleri dublet olarak sırasıyla 8.03-8.06 ve 7.51-7.54 ppm’de gözlenmiştir. İntegral yüksekliklerinin yapı ile de bire bir örtüşmesi bileşiğin oluştuğu göstermektedir.

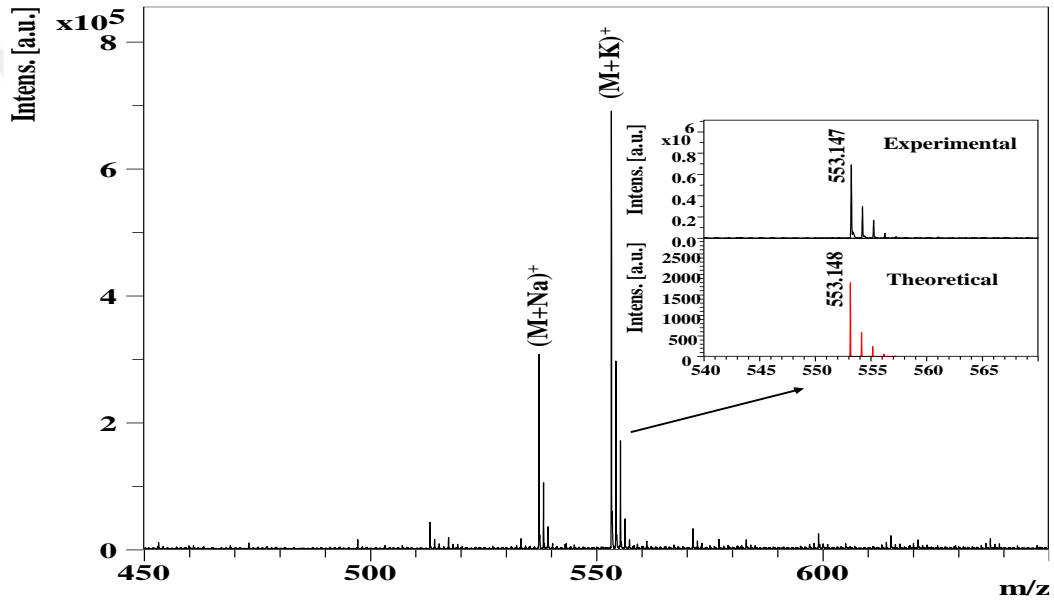


Şekil 4.4. [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril 1 bileşiği ¹³C-APT NMR Spektrumu

Elde edilen bu bileşikte yalnız primer, tersiyer ve kuarterner karbonların ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ ve $-\text{C}$) bulunması, ^{13}C -APT NMR spektrumları yapının aydınlatılmasında önemlidir. Şekil 4.4’de gösterilen spektrum sonuçlarına göre yapıda 6 farklı kuarterner karbon bulunmaktadır. Nitril gruplarının bağlı olduğu ve 3,3’ ve 4,4’ ile numaralandırılan karbon atomları sırasıyla sırasıyla 108.94 ve 107.17 ppm’de gözlenmiştir.

Başlangıç bileşiğin bağlanması ile oluşan 1,1’ olarak numaralandırılan $-\text{O}$ -Phipso karbon atomu 162.22 ppm’de gözlenmiştir. Hedef ürün bileşiğinin yapısındaki diğer aromatik karbon atomlarının ve alifatik karbon atomlarının varlığı, karbon sayılarının yapı ile uyumlu olması ve ^1H -NMR spektrumunu desteklemesi yapının oluştuğunu gösteren kanıtlardandır.

c) Kütle spektrumu

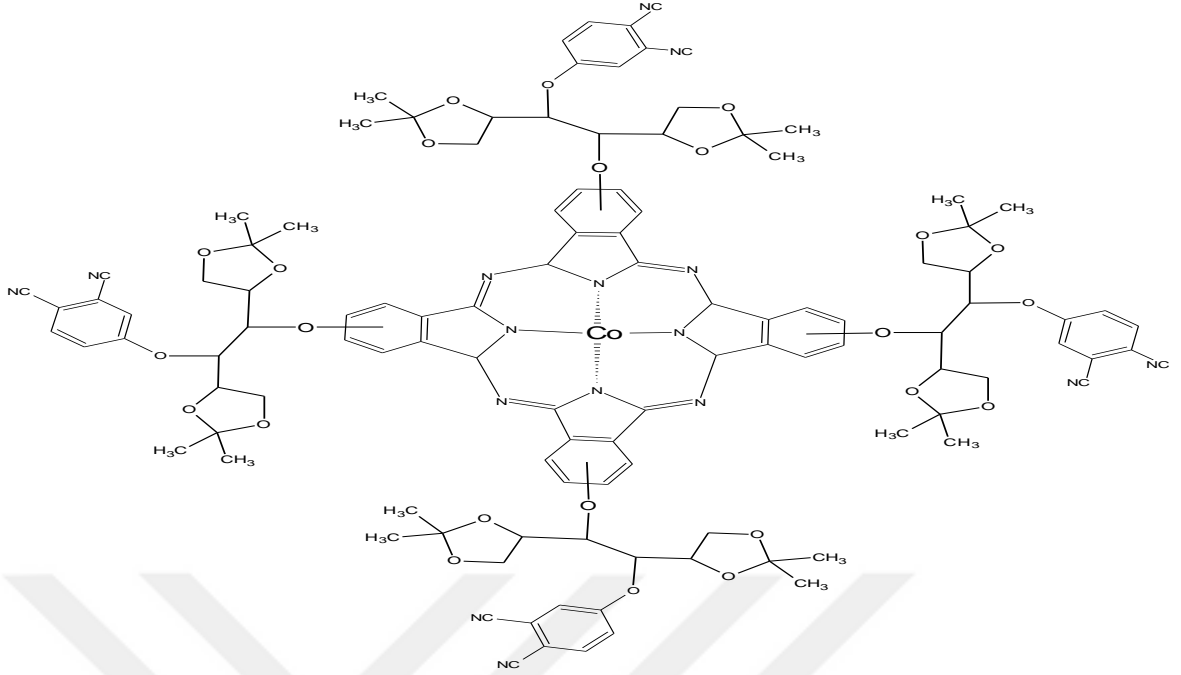


Şekil 4.5. [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] diftalonitril **1** bileşiğinin pozitif iyon reflektromod MALDİ-TOF-MS spektrumu

[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] diftalonitril bileşiği Şekil 4.5’de elde edilen maldi matrisinde bu maddenin pozitif iyon modunda sodyum ve potasyum eklentili formlarında iyonize olduğu gözlemlendi. Bu durum MALDİ-TOF-MS koşullarında bu dinitril bileşiğinin sodyum ve potasyum eklentili formlarının çok kararlı olduğunu gösterir.

4.2. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanatokobalt(II) (2) Karakterizasyonu

Bu bileşiğin sentezinde [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il) etan-1,2 - dioksi] diftalonitril (**1**) ile kobalt asetat kullanılmıştır. Bileşiğin açık formülü Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalo siy ani natono balt (II) 2 bileşiği

•**Kapalı formülü:** $C_{112}H_{104}O_{24}N_{16}Co$

•**Molekül Ağırlığı:** 2117.09 gr/mol

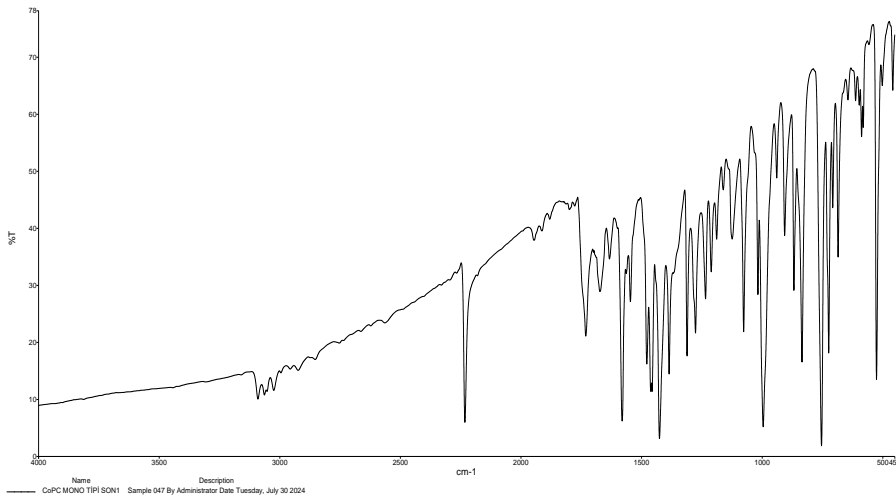
•**Renk:** koyu yeşil

•**Erimme Noktası:** >300°C

•**Verim:** 0.57g 27%

•**Çözünürlük:** DMF, DMSO, Asetonitril, THF

a) IR Spektrumu



Şekil 4.7. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4il)etan-1,2-dioksi] fta losiyanimato kobalt(II) 2 bileşiğinin IR Spektrumu

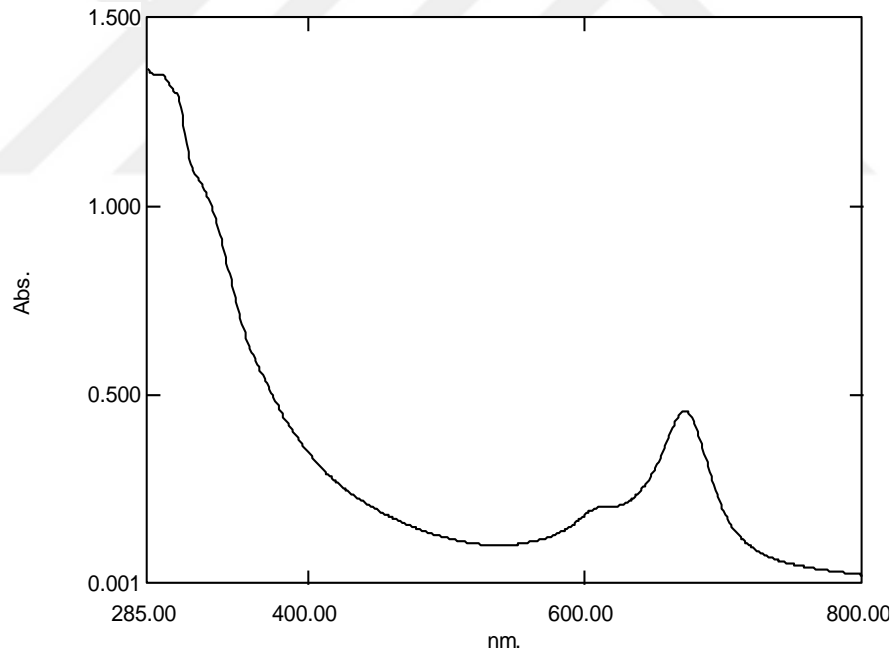
2 bileşiğine ait KBr tableti kullanılarak elde edilen IR spektrumu analiz edilmiştir. Şekil 4.7’de gösterilen 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato kobalt(II) 2 bileşiğinin IR Spektrumundan elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato kobalt(II) 2 bileşiğinin IR spektrumdan elde edilen sonuçlar

Dalga Boyu(cm^{-1})	Titreşim Türü
3020	Ar-CH eğilme piki
2981-2943	Alifatik-CH gerilmepiki
2233	-C \equiv N gerilme piki
1731	-C=O gerilmepiki
1615	Aromatik-C=C gerilme piki

Burada karakteristik olarak beklenen 2233 cm^{-1} gözlenen -C \equiv N pikidir. Spektrumda görülen geniş -OH piki pelet için kullanılan KBr’den gelmektedir.

b) UV Spektrumu



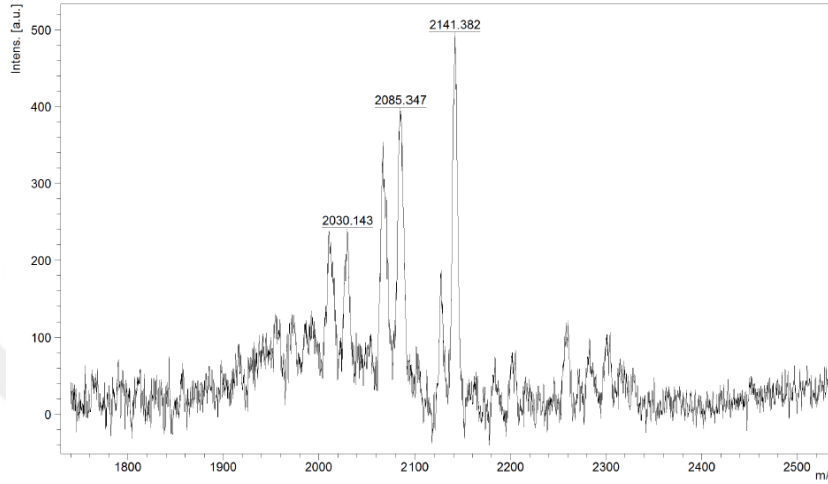
Şekil 4.8. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato kobalt(II) 2 bileşiğinin UV Spektrumu

CoPc bileşiğinin Şekil 4.8’de ki DMF’de ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) elde edilen UV/Vis spektrumunun incelendiğinde 677 nm Q-bandı, 326 nm’de B-bandı görülmektedir. Ayrıca omuz agregasyonu 613 nm olarak ölçülmüştür. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il) etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato kobalt(II) 2 bileşiğinin UV spektrumdan elde edilen sonuçlar Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il) etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato kobalt(II) 2 bileşiminin UV spektrumdan elde edilen sonuçlar

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	logε
QBandı	677	0,441	1,34
Agregasyon	613	0,205	1,01
Bbandı	326	1,045	1,72

c) Kütle Spektrumu

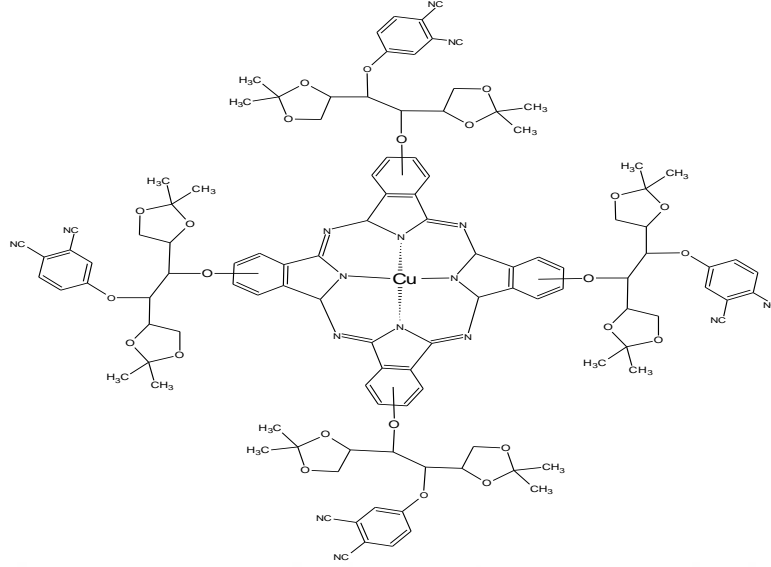


Şekil 4.9. [2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]-ftalosiyanimato kobalt(II)] 2 bileşiminin pozitif iyon ve reflektromod MALDI-TOF-MS spektrumu

[2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]-ftalosiyanimato kobalt (II)] 2 bileşiminin molekül ağırlığı 2117,09 g/mol olan bu bileşimin Şekil 4.9'da verilen MALDI-TOF MS spektrumu incelendiğinde $[M+H+Na]^+$ iyon piki 2141,382 de gözlenmiştir.

4.3. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimatobakır(II) (3) Karakterizasyonu

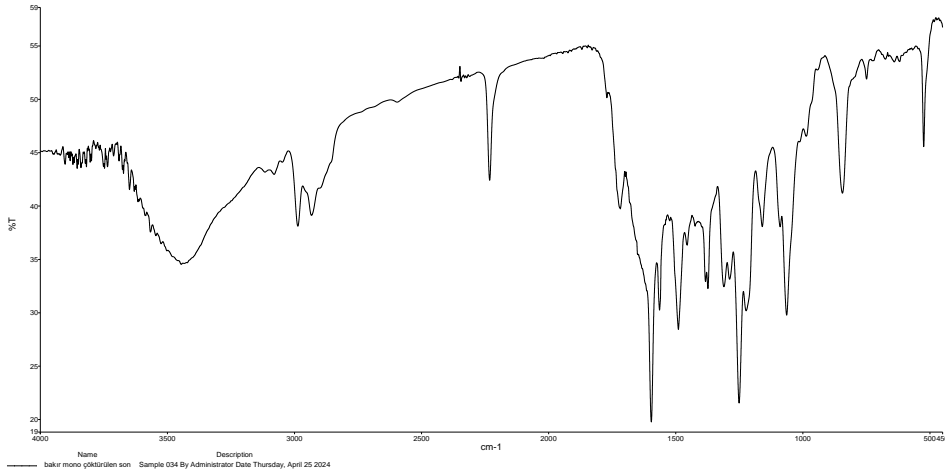
Bu bileşimin sentezinde [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] diftalonitril (1) ile bakır asetat kullanılmıştır. Bileşimin açık formülü Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyaninato bakır(II) 3 bileşiği

- Kapalı formülü:** $C_{112}H_{104}O_{24}N_{16}Cu$
- Molekül Ağırlığı:** 2121,70 gr/mol
- Renk:** yeşil
- Erime Noktası:** $>300^{\circ}C$
- Verim:** 0.437gr, % 38
- Çözünürlük:** DMF, DMSO, Asetonitril, THF

a) IR Spektrumu



Şekil 4.11. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyaninato bakır(II) 3 bileşiğinin IR Spektrumu

3 bileşiğine ait KBr tableti kullanılarak elde edilen IR spektrumu analiz edilmiştir. Şekil 4.11'de gösterilen 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]

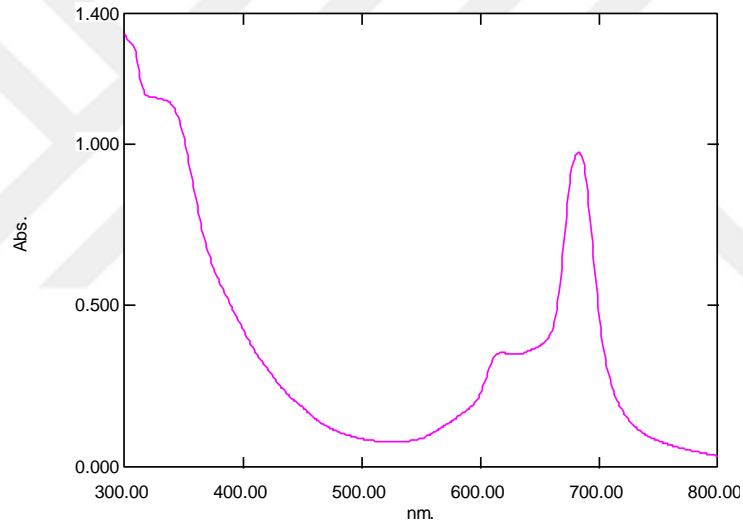
ftalosiyaninato bakır(II) **3** bileşiğinin IR Spektrumundan elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyaninato bakır(II) **3** bileşiğinin IR spektrumdan elde edilen sonuçlar

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2986-2934	Alifatik-CH gerilmesi
2231	-C≡N gerilmesi
1719	-C=O gerilmesi
1596	Aromatik-C=C gerilmesi
1250	Ar-O-C gerilmesi

Burada karakteristik olarak beklenen 2231 cm⁻¹ gözlenen -C≡N pikidir. Spektrumda görülen geniş -OH piki pelet için kullanılan KBr'den gelmektedir.

b) UV Spektrumu



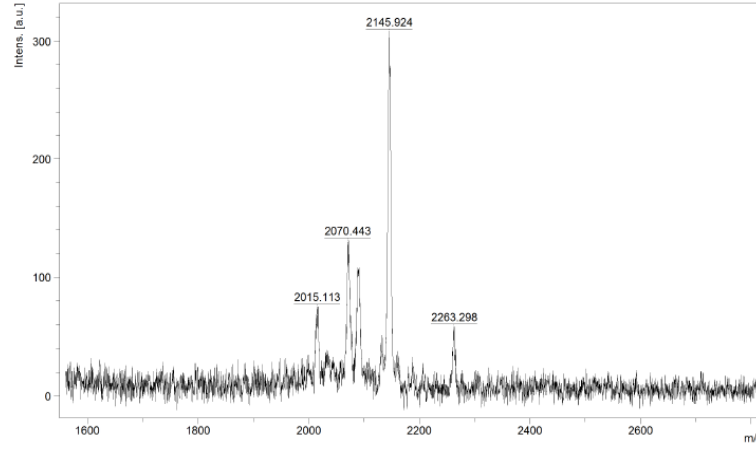
Şekil 4.12. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyaninato bakır(II) **3** bileşiğinin UV Spektrumu

Tablo 4.5. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyaninato bakır(II) **3** bileşiğinin UV Spektrum sonuçları

	Dalgaboyu(nm)	Absorbans	logε
QBandı	685	0,996	1,37
Agregasyon	620	0,363	0,96
BBandı	340	1,137	1,45

CuPc bileşiğinin Şekil 4.12'de ki DMF'de (4×10^{-5} M) elde edilen UV/Vis spektrum ölçümlerinde 685 nm'de Q-bandı, 340 nm'de B-bandı görülmektedir. Ayrıca 620 nm'deki omuz agregasyona aittir. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyaninato bakır(II) **3** bileşiğinin UV Spektrum sonuçları Tablo 4.5'de verilmiştir.

c) Kütle Spektrumu

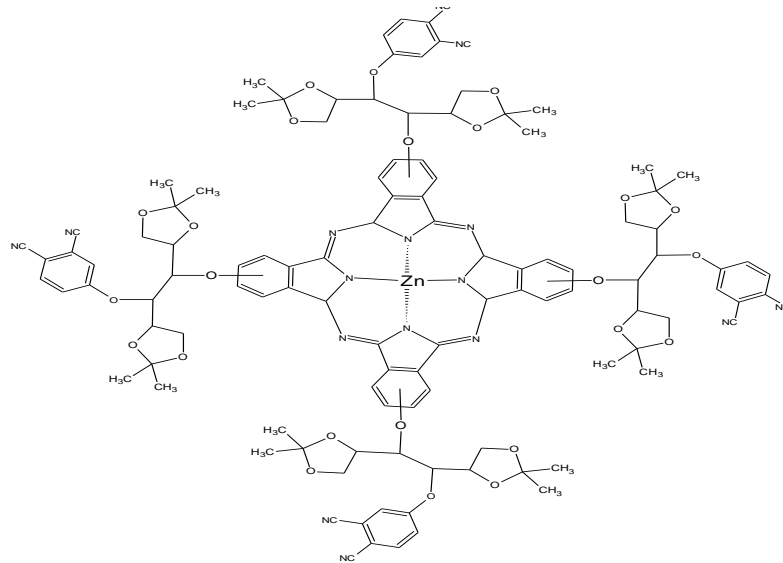


Şekil 4.13. [2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]-ftalosiyanimato bakır(II)] **3** bileşiğinin pozitif iyon ve refletronmod MALDI-TOF-MS spektrumu

[2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]-ftalosiyanimato bakır (II)] **3** bileşiğinin molekül ağırlığı 2121,70 g/mol olan bu bileşiğin Şekil 4.13'de ki MALDI-TOF MS spektrumu incelendiğinde $[M+Na]^+$ iyon piki 2145,924 de gözlenmiştir.

4.4. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko(II) (**4**) Karakterizasyonu

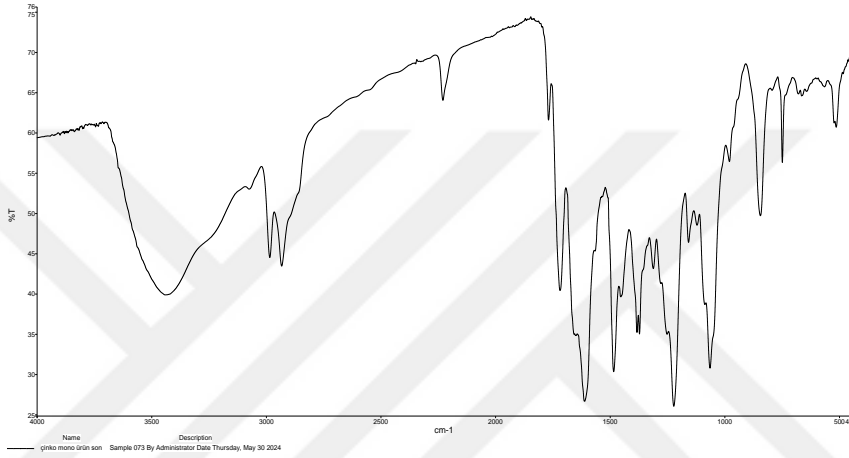
Bu bileşiğin sentezinde [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] diftalonitril (**1**) ile çinko asetat kullanılmıştır. Bileşiğin açık formülü Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko(II) **4** bileşiği

- Kapalı formülü:** C₁₁₂H₁₀₄O₂₄N₁₆Zn
- Molekül Ağırlığı:** 2123,54 gr/mol
- Erime Noktası:** >300°C
- Renk:** yeşil
- Verim:** 0.607gr, % 26
- Çözünürlük:** DMF, DMSO, Asetonitril, THF

a) IR Spektrumu



Şekil 4.15. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko(II) **4** bileşiği IR Spektrumu

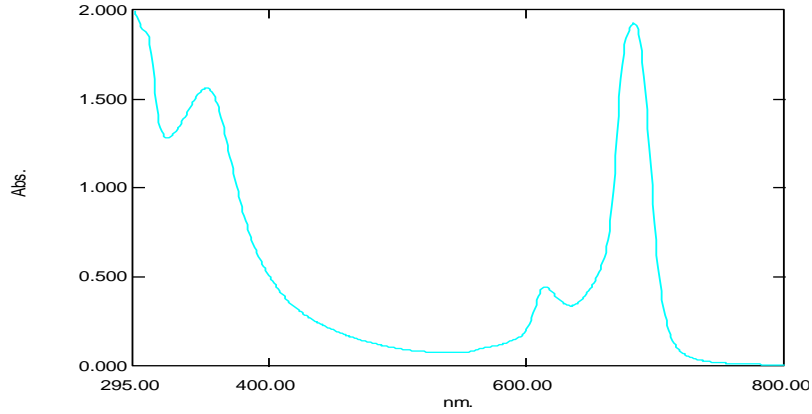
4 Bileşiğine ait KBr tableti kullanılarak elde edilen IR spektrumu analiz edilmiştir. Şekil 4.15’de gösterilen 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko(II) **4** bileşiği IR Spektrumundan elde edilen sonuçlar Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko (II) **4** bileşiğinin IR spektrumdan elde edilen sonuçlar

Dalga Boyu(cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2986-2931	Alifatik-CH gerilme piki
2228	-C≡N gerilmesi
1716	-C=O gerilmesi
1612	Aromatik-C=C gerilmesi
1224	Ar-O-C gerilmesi

Yapıdaki -C≡N piki 2228cm⁻¹ de gözlenmektedir. Spektrumda görülen geniş -OH piki pelet için kullanılan KBr’den gelmektedir.

b) UV Spektrumu



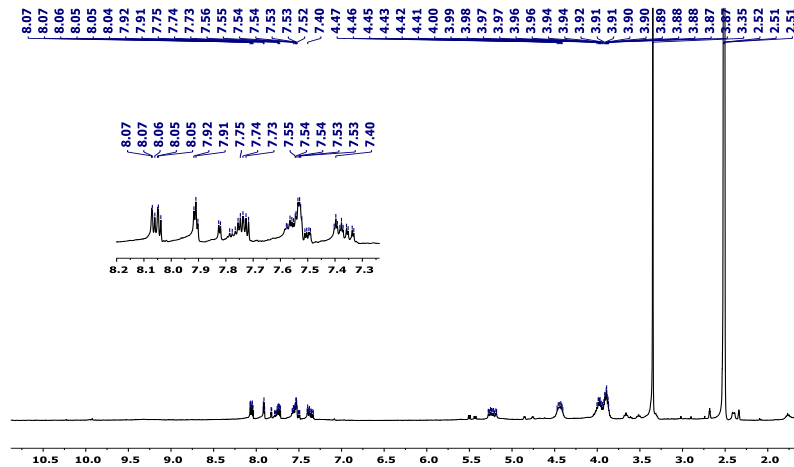
Şekil 4.16. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko(II) **4** bileşiği UV Spektrumu

Tablo 4.7. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko (II) **4** bileşiğinin UV spektrumdan elde edilen sonuçlar

	Dalgaboyu(nm)	Absorbans	logε
QBandı	685	1,996	1,70
Agregasyon	616	0,466	0,69
BBandı	354	1,61	1,60

ZnPc bileşiğinin Şekil 4.16'da ki DMF'de (4×10^{-5} M) elde edilen UV/Vis spektrumu incelendiğinde 685 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi sonucu Q-bandı gözlenirken, 354 nm'de $n \rightarrow \pi^*$ geçişi sonucu B-bandı görülmektedir. Ayrıca 616 nm'deki omuz agregasyona aittir. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko (II) **4** bileşiğinin UV spektrumdan elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'de verilmiştir.

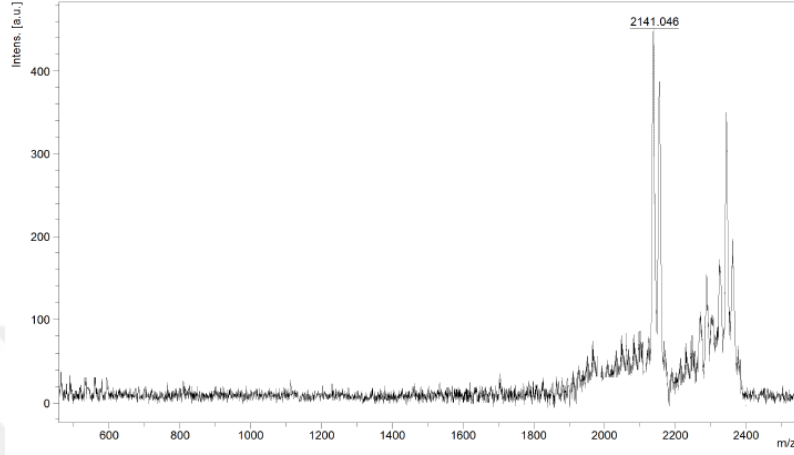
c) NMR Spektrumu



Şekil 4.17. 2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi] ftalosiyanimato çinko(II) **4** bileşiği $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

ZnPc bileşiminin DMSO-d₆ alınan Şekil 4.17'de ki ¹H-NMR Spektrumu incelendiğinde; makrosiklik yapısı nedeniyle oluşan dia manyetik halka kayması sonucu yapıdaki aromatik protonların sinyallerinin düşük alana kaydığı görülür.

d) Kütle Spektrumu

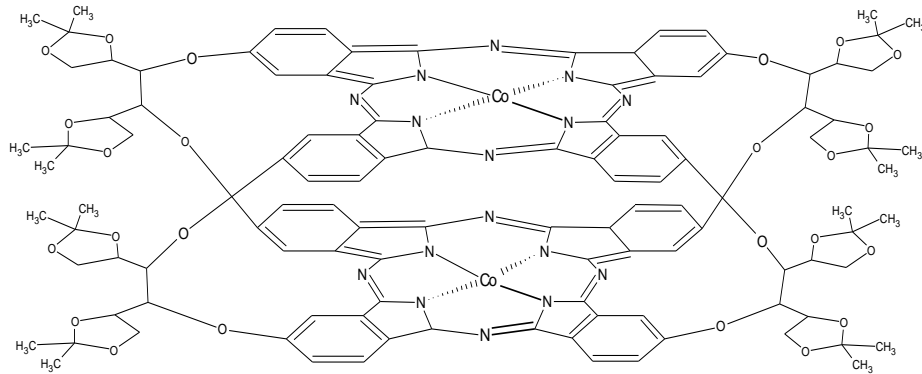


Şekil 4.18. [2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]-ftalosiyaninato çinko(II)] **4** bileşiminin pozitif iyon ve reflektromod MALDI-TOF-MS spektrumu

[2,10,16,24-tetrakis-[1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]-ftalosiyaninato çinko (II)] **4** bileşiminin molekül ağırlığı 2123,54 g/mol iken bu bileşimin Şekil 4.18'de ki MALDI-TOF MS spektrumu incelendiğinde [M+H₂O]⁺ iyon piki 2141,046 de gözlenmiştir.

4.5. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi] diftalosiyanin dikobalt(II) (**5**) Karakterizasyonu

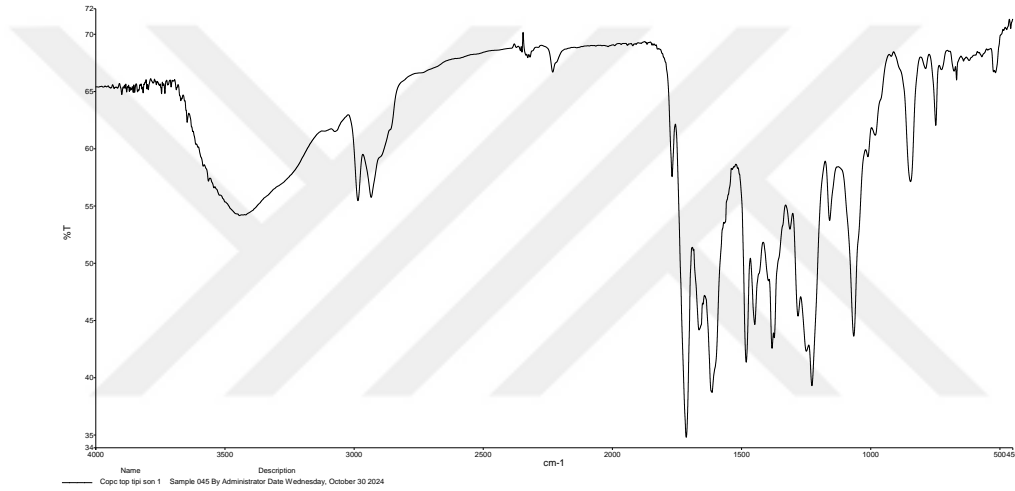
Bu bileşimin sentezinde [1,2-Bis (R - 2,2 – dimetil - 1,3 – dioksalan - 4il)etan - 1,2 - dioksi] diftalonitril (**1**) ile kobalt asetat kullanılmıştır. Bileşimin açık formülü Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin di kobalt (II) 5 bileşiği

- Kapalı formülü:** C₁₁₂H₁₀₄O₂₄N₁₆Co₂
- Molekül Ağırlığı:** 2176.02gr/mol
- Renk:** koyu yeşil
- Erime Noktası:** >300°C
- Verim:** 0.284 gr, %23
- Çözünürlük:** DMF, DMSO, Asetonitril, THF

a) IR Spektrumu



Şekil 4.20. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dikobalt (II) 5 bileşiği IR Spektrumu

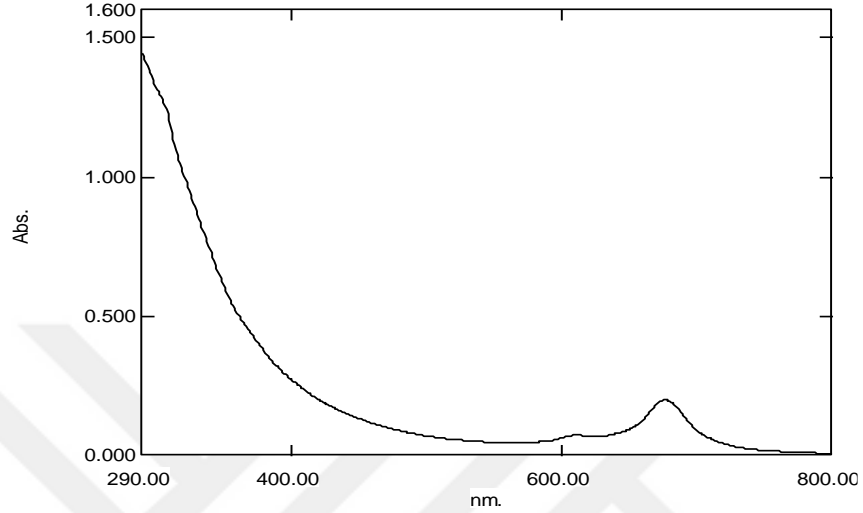
5 bileşiğine ait KBr tableti kullanılarak elde edilen IR spektrumu analiz edilmiştir. Şekil 4.20'de gösterilen {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dikobalt(II) 5 bileşiğinin IR Spektrumundan elde edilen sonuçlar Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dikobalt(II) 5 bileşiğinin IR Spektrumundan elde edilen sonuçlar

Dalga Boyu(cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2981-2943	Alifatik-CH gerilmepiki
1770	-C=O gerilmepiki
1615	Aromatik-C=C gerilme piki
1226	Ar-O-C gerilmepiki

Burada beklenen en önemli pik 2230cm^{-1} civarında gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ piklerinin yapı top haline döndükten sonra gözlenmemesidir. Bu durumda yapıyı desteklemektedir. Spektrumda görülen geniş -OH piki pelet için kullanılan KBr 'den gelmektedir.

b) UV Spektrumu



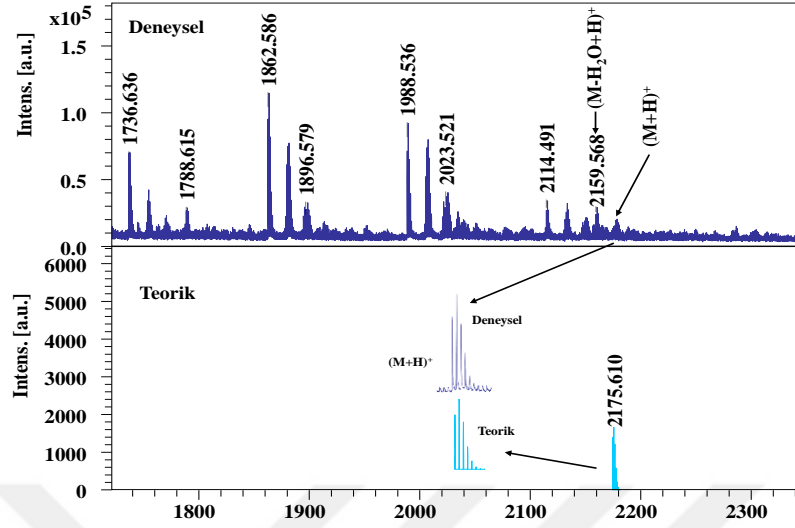
Şekil 4.21. $\{2',10',16',24'\text{-}[1,2\text{-Bis}(\text{R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1})\text{etan-1,2-dioksi}]\text{diftalosiyanın dikobalt(II) 5 bileşiği UV Spektrumu}$

Tablo 4.9. $\{2',10',16',24'\text{-}[1,2\text{-Bis}(\text{R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1})\text{etan-1,2-dioksi}]\text{diftalosiyanın dikobalt(II) 5 bileşiğinin UV Spektrumundan elde edilen sonuçlar}$

	Dalga boyu (nm)	Absorbans	$\log\epsilon$
QBandı	678	0,191	0,68
Agregasyon	614	0,07	0,24
BBandı	306	1,273	1,50

Co_2Pc_2 bileşiğinin Şekil 4.21'de ki DMF'de (4×10^{-5} M) elde edilen UV/Vis spektrum ölçümlerinde 678 nm Q-bandı, 306 nm'de B-bandı görülmektedir. Ayrıca 614 nm'deki omuz agregasyona aittir. $\{2',10',16',24'\text{-}[1,2\text{-Bis}(\text{R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1})\text{etan-1,2-dioksi}]\text{diftalosiyanın dikobalt(II) 5 bileşiğinin UV Spektrumundan elde edilen sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiştir.}$

c) Kütle Spektrumu

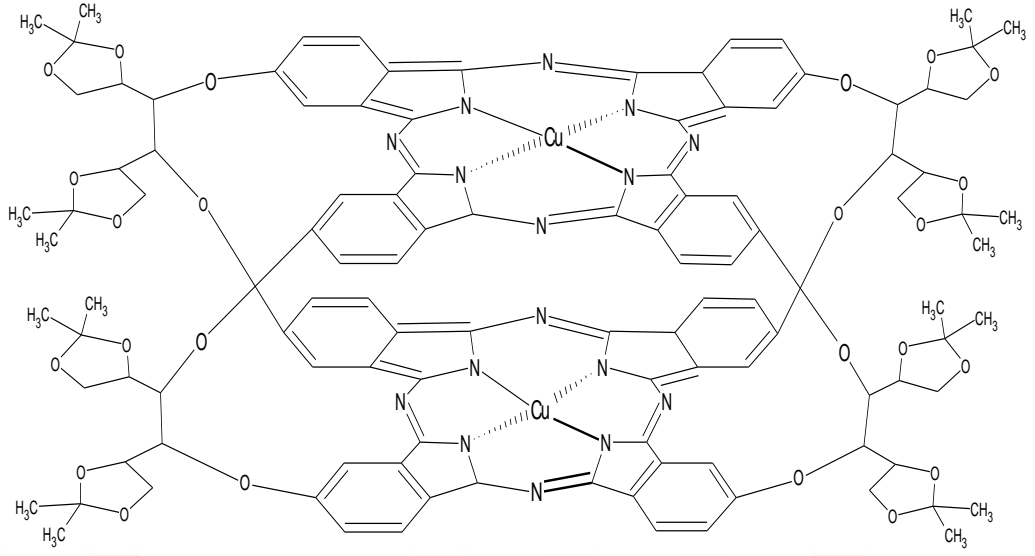


Şekil 4.22. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dikobalt (II) 5 pozitif iyon ve reflektromod MALDI-TOF-MS spektrumu

{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dikobalt (II) 5 bileşiğinin Şekil 4.22'de ki MALDI-TOF MS spektrumunda 2159,568 de $[M+H_2O+H]^+$ iyon piki ve 2175,610 da ise $[M+H]^+$ moleküler iyon piki gözlenmektedir. 2175,610 daki moleküler iyon pikini teorik değerde desteklemektedir. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dikobalt (II) 5 bileşiğinin molekül ağırlığı 216,02 g/mol dür.

4.6. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenindibakır(II) (6) Karakterizasyonu

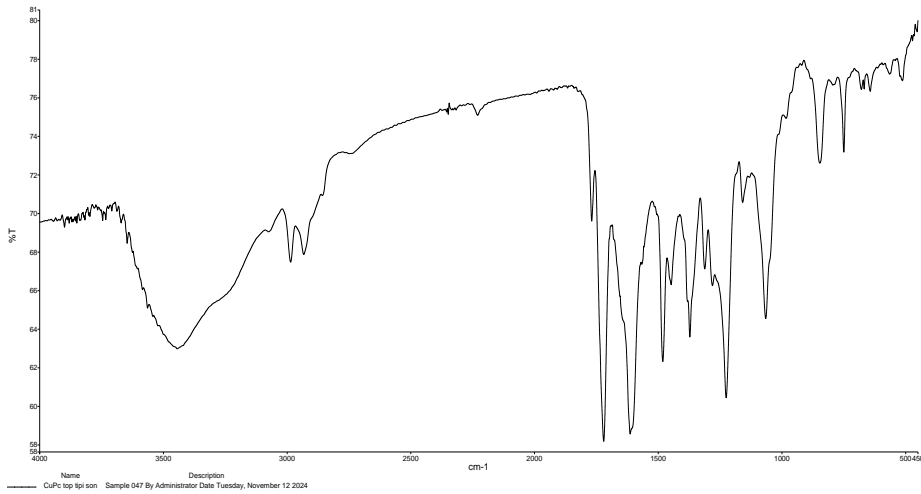
Bu bileşiğin sentezinde [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il) etan-1,2-dioksi] diftalonitril (1) ile bakır asetat kullanılmıştır. Bileşiğin açık formülü Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.23. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksolan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dibakır(II) 6 bileşiği

- **Kapalı formülü:** C₁₁₂H₁₀₄O₂₄N₁₆Cu₂
- **Molekül Ağırlığı:** 2185,25 gr/mol
- **Erime Noktası:** >300°C
- **Renk:** koyu yeşil
- **Verim:** 0.295 gr, % 24
- **Çözünürlük:** DMF, DMSO, Asetonitril, THF

a) IR Spektrumu



Şekil 4.24. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksolan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dibakır(II) 6 IR Spektrumu

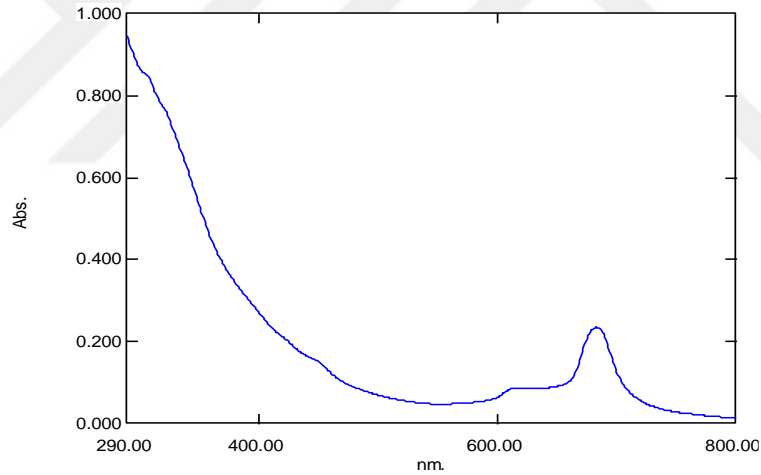
6 bileşiğine ait KBr tableti kullanılarak elde edilen IR spektrumu analiz edilmiştir. Şekil 4.24’ de gösterilen {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dibakır(II) **6** IR Spektrum sonuçları Tablo 4.10’da verilmiştir.

Tablo 4.10. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dibakır(II) **6** bileşiğininIR Spektrumundan elde edilen sonuçlar

Dalga Boyu(cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2988-2936	Alifatik-CH gerilmepiki
1717	-C=O gerilmepiki
1612	Aromatik-C=C gerilme piki
1226	Ar-O-C gerilmepiki

Sentezlene bu top tipi Cu₂Pc₂ bileşiğinin IR spektrumunda da diğer bileşiklerde 2330 cm⁻¹ civarında gözlenen -C≡N piki kaybolarak önerilen yapıyı doğrulamaktadır. Spektrumda görülen geniş -OH piki pelet için kullanılan KBr’den gelmektedir.

b) UV Spektrumu



Şekil 4.25. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dibakır(II) **6** UV Spektrumu

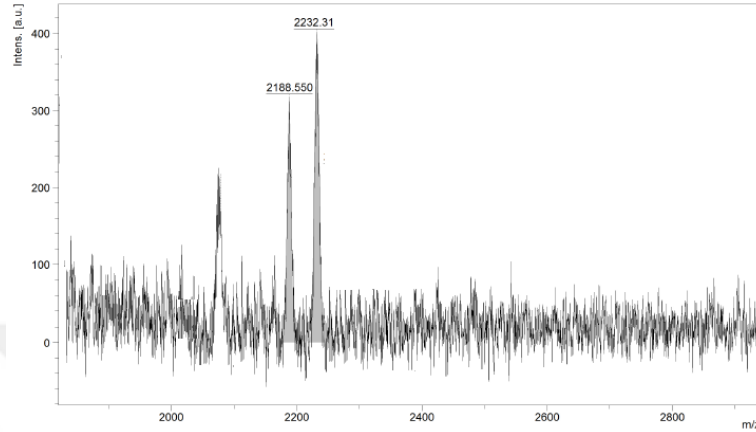
Tablo 4.11. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dibakır(II) **6** bileşiğininUV Spektrumundan elde edilen sonuçlar

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	logε
QBandı	681	0,185	0,67
Agregasyon	614	0,07	0,24
BBandı	308	1,25	1,49

Cu₂Pc₂ bileşiğinin Şekil 4.25’de ki DMF’de (4×10⁻⁵ M) elde edilen UV/Vis spektrum ölçümlerinde Q-bandının 681 nm’de,B-bandı ise 614 nm’de görülmektedir. Ayrıca

308nm'deki omuz agregasyona aittir. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dibakır(II) **6** bileşiminin UV Spektrumundan elde edilen sonuçlar Tablo 4.11'de verilmiştir.

c) Kütle Spektromu



Şekil 4.26. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dibakır(II) **6** pozitif iyon ve reflektromod MALDI-TOF-MS spektrumu

{2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dibakır(II) **6** bileşiminin Şekil 4.26'da ki MALDI-TOF MS spektrumu incelendiğinde 2188,5 ve 2232,31 de pikler gözlenmiştir. {2',10',16',24'-[1,2-Bis(R-2,2dimetil-1,3dioksalan-4:1)etan-1,2-dioksi]diftalosiyenin dibakır(II) **6** bileşiminin molekül ağırlığı 2185,25 g/mol dür.

5. SONUÇLAR

Mannitol suda kolayca çözünen, ilaç olarak da kullanılan, sakaroza benzer tatlı bir tada sahip, beyaz kristal toz halinde bir şeker alkolüdür. Bu tezde 1,2:5,6-Di-O-izopropiliden-D-Mannitol türevi halkaya periferel süstitüent olarak bağlanmıştır.

Bu çalışmada ticari olarak temin edilen 1,2:5,6-Di-O-izopropiliden-D-Mannitol ve 4-nitroftalonitrilden çıkarak nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril bileşiği sentezlendi. Daha sonra bu dinitril bileşiğinin ayrı ayrı metal tuzları $\{Co(CH_3COO)_2, Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ve $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O\}$ ile siklotetramerizasyonu ile öncelikle mononükleer CoPc **2**, CuPc **3** ve ZnPc **4** ve homo dinükleer top tipi Co_2Pc_2 **5**, Cu_2Pc_2 **6** ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Sentezler çözücü ortamında geri akış sağlanarak argon atmosferinde literatüre göre yapılmıştır[41]. Dinitril bileşiği yüzde 80 verimle elde edilirken koyu yeşil renkli **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, bileşiklerinin verimleri sırasıyla %27, %38, %26, %23, %24 olarak bulundu.

Sentezlenen maddelerin saflaştırılması çeşitli çözücülerde yıkanarak ve silika jelden geçirilerek yapıldı. Elde edilen maddelere ait çözünürlük tablosu Ek-1 de verilmiştir.

İlk basamakta sentezlenen başlangıç molekülü [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril bileşiğinin erime noktası $160^{\circ}C$ 'dir. Ancak sentezlenen ftalosiyanimlerin erime noktaları $300^{\circ}C$ 'nin üzerinde olduğundan ölçülemedi.

Bileşikteki karakteristik titreşim bantlarını infrared spektroskopisi yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. IR spektrumlarında (KBr peletle alınan) beklenen değişiklik dinitril **1** bileşiği $2231 cm^{-1}$ de gözükürken $-C \equiv N$ piki top tipi ftalosiyanimlerde kaybolmuştur. Fakat mononükleer CoPc, CuPc ve ZnPc bileşiklerinin yapısında $-C \equiv N$ olduğu için pik kaybolmamıştır.

Ftalosiyanimlerin UV/Vis spektrumlarında belirgin renkleri ve zengin π elektronlarından dolayı karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Bunlardan biri görünür bölgede 720-500 nm arasında $\pi - \pi^*$ geçişleri sonucu Q-bandı ve diğeri UV bölgesinde 420-320 nm arasında $n - \pi^*$ geçişleri sonucu ortaya çıkan B-bandı (soret bandı) absorpsiyon bantlarıdır. Bu iki güçlü bölgede gözlenmesi gereken bantlar sentezlenen bileşiklerin **2**, **3**, **4**, **5** ve **6** UV spektrumlarında gözlemlendi. Sentezlenen ftalosiyanimlerin DMF de elde edilen UV/Vis spektrumlarında $\pi - \pi^*$ geçişine karşılık gelen Q bandları **2**, **3**, **4**, **5** ve **6** için sırasıyla 677, 685, 685, 678 ve 681 nm de gözlenirken hesaplanan $\log \epsilon$ değerleri 1.34, 1.37, 1.70, 0.68 ve 0.67'dir. Ölçülen spektrumlardan $n - \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen B-bandları ise **2**, **3**, **4**, **5** ve **6** bileşikleri için sırasıyla 326, 340, 354, 306 ve 308 nm de görüldü ve bu bantlar için hesaplanan $\log \epsilon$ değerleri 1.72, 1.45, 1.60, 1.50 ve 1.49 bulundu. Yine bu spektrumlarda 600 nm civarındaki omuzlar agregasyona aittir. Agregasyon ftalosiyanimlerin dikkat edilmesi gereken özelliklerinden biridir. Çünkü

agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı üst üste istiflenmesi sonucu oluşur ve agregasyonda çözücü de büyük önem taşır.

Yapı aydınlatması amacıyla dötero DMSO'dan elde edilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelenmiştir. Sentezlenen **1** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde yapıdaki proton sayılarının beklenen proton sayılarıyla uyumlu olduğu ayrıca $^{13}\text{C-APT-NMR}$ spektrumunda ise yapıdaki karbon sayılarının önerilen yapıyla uyumlu olduğu görülmüştür. ZnPc bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda makrosiklik π -sisteminden dolayı aromatik proton sinyalleri geniş multipler şeklinde ve düşük alanda görülmektedir. . Spektrumlarda agregasyona bağlı merkezi halka protonları geniş kayma gösterir. Sentezlenen diğer [CoPc **2**, CuPc **3**, Co₂Pc₂ **5** ve Cu₂Pc₂ **6**] bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları paramanyetik yapıları nedeniyle alınamadı.

Kütle spektrum sonuçları molekül yapısı hakkında önemli bilgi verirken, hem molekül kütlelerinin hem de molekül formülünün bulunmasına yardımcı olur. Başlangıç maddesi [1,2-Bis(R-2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4il)etan-1,2-dioksi]diftalonitril bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ve $[\text{M}+\text{K}]^+$ pikleri gözlemlendi. Bu bileşiğin molekül ağırlığı 514,54 g/mol iken $[\text{M}+\text{K}]^+$ iyon piki 553,147 de gözlemlendi. Mono tipi ftalosiyanimlerde MALDI-TOF MS kütle spektrumlarında CoPc için 2141,38 de $[\text{M}+\text{H}+\text{Na}]^+$ iyon piki gözlenirken CuPc spektrumunda 2145,92 de $[\text{M}+\text{Na}]^+$ iyon piki gözlemlendi. ZnPc spektrumunda ise 2145,54 de $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$ iyon piki gözlemlendi. Top tipi ftalosiyanimlerin MALDI-TOF MS spektrumları incelendiğinde Co₂Pc₂ için $[\text{M}+\text{H}]^+$ iyon piki 2175,61 de gözlenirken Cu₂Pc₂ bileşiğin spektrumunda ise 2188,5 ile 2232,31 de pikler gözlemlendi.

Sonuç olarak, sentezlenen bileşiklerin önerilen yapıları karakterizasyon yöntemlerinin sonuçları ile uyumludur.

KAYNAKLAR

- [1] Hakeima, O.A., Diab, H.A., Adams, J. (2015). Preparation and characterization Of UV Curable-Encapsulated phthalocyanine blue Pigment, *Progress In Organic Coatings* 84, 70-78 .[Http:// Dx. Doi. Org/10.1016/J.Porgcoat.2015.02.007](http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.02.007)
- [2] Canlıca, M. (2020). Photo-Physico-Chemical properties Of 1,3-Benzenediol-Substituted Face-To-face phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta*. 511, 119830. [https:// Doi. Org/ 10.1016 /J.İca. 2020. 119830](https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119830)
- [3] Nanji, N., Nwaji, N., Mack, J., Nyokong, T. (2021). Ball-Type phthalocyanine sandr educed grahene oxide nanoparticles As Separate and combined corrosion inhibitors Of Aluminium In Hcl, *Journal Of Molecular Structure*. 1236, 130279. [https://Doi.Org/10.1016/J.Molstruc.2021.130279](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130279)
- [4] Gregory P., 2000, J. Porphyrins Phthalocyanines, Industrial applications of phthalocyanines, 4, 432
- [5] Linstead, P., Lowe, R., *J. Chem. Soc.*, 1934. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters, 1031.
- [6] Linstead, P., *J. Chem. Soc.*, 1934. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters, 1016.
- [7] Thomas, A. L., 1990. Phthalocyanine Research And Applications, CRC Press, Florida.
- [8] Leznoff, C.C. And Lever, A.B.P., 1996. Phthalocyanines: Properties And Applications, 4, VCH, New York.
- [9] Bağdır, B., “Yeni Ftalosiyanın Sentezi Ve Karakterizasyonu”, (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, (2006)
- [10] Sessler, J.L. And Tomat, E., 2007. Transition Metal Complexes Of Expanded Porphyrins, *Acc Chem. Res.* 40: 371-379.
- [11] Sesalan, F.U. And Okur, A.İ., 1999. Synthesis And Characterization Of Novel Phthalocyanines With Four 17-Membered Diazadithiamonooxa Macrocycles, *Synthesis And Reactivity In Inorganic And Metal-Organic Chemistry*. 29: 1525.
- [12] Hanack, M., Renz, G., Ströhle J., Schmid, S., Synthesis And Characterization Of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato)İron Compound And Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, 1991; 56:3501-3509.
- [13] Kim, S.J., Matsumoto, M., Shigehara K., Synthesis And Electrical Properties Of One- Dimensional Octacyanometallophthalocyanine (M:Fe,Co), *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2000; 41:36-144.
- [14] Kobayashi, N., Lever, A.B.P., Cation Or Solvent İnduced Süper Molecular Phthalocyanine Formation: Crown Ethers Substituted Phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987; 109:7433-7441.
- [15] Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R., Leznoff, C.C., Synthesis Of 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkylphthalocyanines And The Effects Of Concentration And Temperature On Their 1H-NMR Spectra, *J. Org. Chem.*, 1996; 61:3034-3040.
- [16] Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertaş, M., Bekaroğlu, Ö., Synthesis And Characterization Of Metal-Free And Metal Derivatives Of A Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1988; 401-406.
- [17] Gürek, A. G., “Tetratiya-Makrohalkaları _Çeren Yeni Tip Ftalosiyanınlar”, (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, (1996)
- [18] Robertson J. M., 1935, *J. Chem. Soc.*, 615.
- [19] Kılıçaslan, M.B., “Trisiklik Grup Taşıyan Yeni Ftalosiyanın Ve Metal Kompleksinin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, (Yüksek Lisans Tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi, (2003)
- [20] Bağdır, B., “Yeni Ftalosiyanın Sentezi Ve Karakterizasyonu”, (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, (2006)

- [21] Seven, Ö., 2007. Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir Grup Ftalosiyanın Türevinin Sentezlenmesi Ve Fotokatalitik İşlemlerde Kullanılmaları, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [22] Saha, P., Das, S., K. Indurthi, H., K. Sharma, D., (2022). Advancement In Use Of Siliconphthalocyaninederivativesforcancertreatment”, Dyesandpigments, Cilt 206, 110608
- [23] Halaskova, M., Kostelansky, Filip., Demuth, J., Hlbocanova, I., Miletin, M., Zimcik, P., Machacek, M., Novakovav., (2022). Amphiphiliccationicphthalocyaninesforphotodynamictherapy Of Cancer”, Chempluschem, Cilt 87, E202200133
- [24] Farajzadeh, N., Özdemir, Tolu G., Bayıraltuntas, Z., Burkut Koçak, M., (2022). Biologicalproperties Of Hexadeca-Substituted Metal Phthalocyaninesbearingdifferentfunctionalgroups”, Journal Of Inorganicbiochemistry, Cilt 234, 111888
- [25] Bulanova, A.V., Shafigulin, R. V., Vinogradov, K.Y., Tokranova, E.O., Martynenko, E.A., Vostrikov, S.V., Podlipnov V.V., (2022). Effect Of Modifying carbon materials with Metal Phthalocyanines and palladium On Their catalytic Activity In ORR”, Catalysts, Cilt 12, 1013
- [26] Nene, L.C., Magadla, A., Nyokong, T., (2022). Enhanced mitochondria destruction On MCF-7 And helacell lines In Vitro using triphenyl-Phosphonium-Labelled phthalocyanines In Ultrasound-Assisted photodynamic therapy activity”, Journal Of Photochemistry & Photobiology, B: Biology, Cilt 235, 112553
- [27] Zhang, Z., Liu, H., Wang, S., Bao, H., Zhang, F., Li, X., (2022). Extended near-Infrared photovoltaic responses Of Perovskite Solar Cells by P-Type phthalocyanine derivative”, Advanced functional materials, Cilt 32, 202208539
- [28] Morais, R.G., Rey-Raap, N., Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., (2022). Fe, Co, N-Doped carbon nanotubes As Bifunctional oxygen electrocatalysts”, Applied surface science, Cilt 572, 151459
- [29] Popielarski, P., Mosinska, L., Skowronski, L., Szczesny, R., Figàv., Naparty, M., Derkowska-Zielinska, B., (2022). Influence Of Heat treatment On Surface, Structural and Optical Properties Of Nickel and copper phthalocyanine thin films”, International Journal Of Molecular sciences, Cilt 23, 11055
- [30] Klingler, W.W., Giger, N., Schneider, L., Babu, V., König, C., Spielmann, P., Wenger, R.H., Ferrari, S., Spingler, B., (2022). Low-Dose near-Infrared light-Activated mitochondria-Targeting photosensitizers for PDT Cancer therapy”, International Journal Of Molecular sciences, Cilt 23, 9525
- [31] Chen, W., Zhang, H., Sun J., Ghadari, R., Zhang, Z., Pan, F., Lv, K., Sun, X., Guo, F., Shi, C., (2021). Molecular tailor-Making Of Zinc phthalocyanines As Dopant-Free Hole-Transporting materials for efficient and stable perovskite Solar Cells”, Journal Of Power sources, Cilt 505, 230095
- [32] Yalazan, H., Kantekin, H., Budak, Ö., Koca, A., (2022). Non-Peripheral tetramethoxy tetrapyrrole bearing copper, copper and manganese phthalocyanines: Syntheses, Electrochemistry and spectroelectrochemistry”, Journal Of Organometallic chemistry, Cilt 973-974, 122405
- [33] Siqueira, L.B.O., Matos, A.P.D.S., Silva, M.R.M., Pinto, S.R., Santos-Oliveira, R., Ricci-Júnior, E. (2022). Pharmaceutical nanotechnology applied to phthalocyanines for the promotion Of antimicrobial photodynamic therapy: A literature review”, Photodiagnosis and photodynamic therapy, Cilt 39, 102896
- [34] Wang, M., Ishii, K., (2022) Photochemical properties Of Phthalocyanines with transition Metal Ions”, Coordination chemistry reviews, Cilt 468, 214626
- [35] Tekintaş, K., Kesmez, Ö., Bekircana, O., Saka, E. T., (2022). Preparation, Characterization and photocatalytic activity Of Novel 1,2,4-Triazole Based Cu(II) and Zn(II) Phthalocyanines modified TiO₂ Nanoparticles”, Journal Of Molecular structure, Cilt 1248, 131405
- [36] Jiang, W., Liang, M., Lei, Q., Li, G., Wu, S., (2023). The Current Status Of Photodynamic Therapy In Cancer Treatment”, Cancers, Cilt 15, 585
- [37] Georgiopoulou, E., Kavetsou, E., Alexandratou, E., Detsi, A., Politopoulos, K., (2024). Cyclodextrins As Nanocarriers Of Hydrophobic Silicon Phthalocyanine Dichloride For The

- Enhancement Of Photodynamic Therapy Effect”, Journal Of Biomaterials Applications, Cilt 1-19,39644183
- [38] Zvyagina, A., I., Şiryaeva, O., A., Afonyushkina, E., Y., Kapitanova, O., O., Averin, A., A., Kormşikov, I., D., Martynov, A., G., Gorbunova, Y., G., Veselova, I., Kalinina, M., A.,(2024). Graphene Oxide/Zinc Phthalocyanine Selective Singlet Oxygen Visible-Light Nanosensor For Raman-Inactive Compounds”, Small Methods, Cilt 10, 2401420
- [39] Feng, Y., C., Wang, X., Wang, D.,(2024).Metal Porphyrins And Metal Phthalocyanines As Designable Molecular Model Electrocatalysts”,Materials Chemistry Frontiers, Cilt 8, 228-247
- [40] Ganesan, P., Ishihara, A., Staykov, A., Nakashima, N.,(2023).Recent Advances İn Nanocarbon-Based Nonprecious Metal Catalysts Foroxygen/Hydrogen Reduction/Evolution Reactions And Zn-Air Battery”,Bulletin Of The Chemical Society Of Japan, Cilt 96, 429-443
- [41] Yazıcı, A., Dalbul, N., Altındal, A., Salihc, B., Bekaroglu, Ö.,(2014).Ethanol Sensing Property Of Novel Phthalocyanines Substituted With3,4-Dihydroxy-3-Cyclobuten-1,2-Dione”,Sensors And Actuators B: Chemical, Cilt 202, 14-22

