



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**YENİ TİP 2-DİBENZİLAMİNOETOKSİL SÜBSTİTÜE, ASİTTE
ÇÖZÜNEBİLEN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

SEMA ŞENOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Metin ÖZER

İSTANBUL, 2019



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**YENİ TİP 2-DİBENZİLAMİNOETOKSİL SÜBSTİTÜE, ASİTTE
ÇÖZÜNEBİLEN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

SEMA ŞENOĞLU

(520416001)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Metin ÖZER

İSTANBUL, 2019

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans öğrencisi Sema ŞENOĞLU'nun "Yeni Tip 2-Dibenzilaminoetoksil Sübstitüe, Asetik Asitte Çözünebilen Metalli Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Spektroanalitik ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi " başlıklı tez çalışması, 20 Haziran 2019 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Metin ÖZER
Marmara Üniversitesi

(Danışman)



Prof.Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU
Marmara Üniversitesi

(Üye)



Doç. Dr. Gülşah GÜMRÜKÇÜ KÖSE
Yıldız Teknik Üniversitesi

(Üye)



ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.06.2019 tarih ve 2019/13-02 sayılı kararı ile Sema ŞENOĞLU'nun Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Bülent EKİCİ



TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanması, araştırılması, yürütülmesinde engin bilgi, birikim ve tecrübeleri ile yol gösterici ve destek olan; değerli ve saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Metin ÖZER'e; ilgisini ve önerilerini göstermekten kaçınmayan Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU'na teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamda, emeği geçen Sayın Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU'na, elde ettiğim moleküllerin MALDI spektrumlarının ölçümünde yardımcı olarak sonuçlarının yorumlanmasında değerli fikirlerini paylaşan Sayın Prof. Dr. Bekir SALİH'e, teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Eğitim dönemim boyunca maddi ve manevi hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen, çalışmalarımın motivasyon kaynağı bu hayattaki en büyük şansım olan; annem Ayşe ŞENOĞLU, babam Vedat ŞENOĞLU ve kardeşim Şükran ŞENOĞLU'na, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ.....	1
1.1.Ftalosiyanimler	1
1.1.1. Ftalosiyanimlerin tarihsel keşfi	1
1.1.2. Ftalosiyanimlerin yapısı	3
1.1.3.Ftalosiyanimlerin fiziksel özellikleri	4
1.1.4.Ftalosiyanimlerin çözünürlükleri.....	6
1.1.5. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri.....	6
1.1.6.Ftalosiyanimlerin spektroskopik özellikleri	7
1.2.Ftalosiyanimlerin Saflaştırılma Yöntemleri.....	9
1.3.Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri.....	10
1.4.Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları.....	12
1.4.1.Boyar madde olarak kullanılması	12
1.4.2.Katalizör	13
1.4.3.Sıvı kristal.....	14
1.4.4.Fotodinamik terapi.....	14
1.4.5.Optik veri depolama	16
1.4.6.Nonlinear Optik Cihazlar.....	17
1.5.Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Yöntemleri.....	18
1.5.1.Metalsiz ftalosiyanim(H ₂ Pc)sentezi	18
1.5.2.Metalli ftalosiyanimlerin sentezi	19
1.5.3.Diğer Ftalosiyanim Sentezi.....	20
1.6.Diğer Ftalosiyanim Türleri ve Özellikleri	21
1.6.1.Subftalosiyanimler (SubPc)	21
1.6.2.Sandviç tipi ftalosiyanim molekülleri.....	22
1.6.3.Süperftalosiyanim Makromolekülleri.....	23

2. DENEYSEL ÇALIŞMA	24
2.1 YAPILAN SENTEZ ÇALIŞMALARI	24
2.2.SENTEZLENEN BİLEŞİKLER	25
2.2.1.Ftalonitril bileşiğinin sentezi(1).....	25
2.2.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin nikel (II) kompleksi (2) Sentezi.....	30
2.2.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin kobalt (II) kompleksi (3) Sentezi.....	36
2.2.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalosiyenin mangan (II) kompleksi (4) sentezi.....	42
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	48
3.1. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumlarının İncelenmesi	48
3.1.1. 4-(2 (dibenzilamino)etoksi) ftalonitril (1) bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	48
3.1.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin nikel (II) (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu	48
3.1.3. (3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2 (dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin kobalt (II) (3) bileşiğinin FT-IR Spektrumu .	49
3.1.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin mangan (II) (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu	49
3.2. Elde Edilen Bileşiklerin UV-vis Spektrum Sonuçlarının İncelenmesi	50
3.2.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin nikel (II) (2) bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	50
3.2.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin kobalt (II) (3) bileşiğinin UV-vis spektrumu	50
3.2.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin mangan (II) (4) UV-vis spektrumu.....	51
3.3.Elde Edilen Bileşiklerin ¹H-NMR Sonuçlarının İncelenmesi	51
3.4. Elde Edilen Bileşiklerin Kütle Spektrumlarının İncelenmesi	52

**4. ÇALIŞMADA SENTEZLENEN VE İZOLE EDİLEN YENİ BİLEŞİKLERİN
AÇIK FORMÜLLERİ VE SONUÇLARI..... 54**



ÖZET

YENİ TİP 2-DİBENZİLAMİNOETOKSİL SÜBSTİTÜE, ASİTTE ÇÖZÜNEBİLEN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ftalosiyanimler, çekirdek döngüsünde azot içeren düzlemsel makrosiklik bileşiklerdir. Hem metal iyonu hem de sübstitüentler, ftalosiyanimlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu ayarlanabilir özellikler ve bunların 18π elektronik yapısı, yüksek termal ve optik özellikleri; ftalosiyanimleri, sensörler, elektrokromik sistemler, doğrusal olmayan optik malzemeler, boya tabanlı güneş pilleri, kanser terapisi ve diğer medikal uygulamalarda fotodinamik terapi maddeleri olarak, moleküler elektronik, yarı iletkenler ve sıvı kristaller gibi önemli bilimsel uygulamalarda işlevsel bileşikler haline getirir.

Ftalosiyanimlerin fiziksel özellikleri; merkezi metal iyonu, periferik olmayan pozisyonlardaki sübstitüentler ve merkezi atoma bağlanan ligandlarla değiştirilebilir. Farklı metal iyonlarının ftalosiyanim merkezine koordinasyon olasılığı ve çok sayıda farklı sübstitüentlerin bağlandığı düşünülürse, sınırsız sayıda yeni ftalosiyanim eldesi mümkündür. Elektrokataliz çevre dostu elektrik üretmek için kullanılabilir. Bununla birlikte, yakıt hücresi teknolojisinin yaygınlaşması, yüksek maliyetler ve sınırlı dirençle kısıtlı kalmaktadır. Platin ve platin alaşımları gibi bazı pahalı katalizörlerin, oksijen indirgeme reaksiyonu ve oksijen evrimi reaksiyonu üzerindeki en popüler elektrokatalizörler olduğu iyi bilinmektedir. Kataliz materyallerinin yüksek maliyeti ve eksikliğinden dolayı, çabalar son yıllarda değerli olmayan metal bazlı bileşiklere yoğunlaşmıştır. Geçiş metali N4 tipi şelat, ilk olarak 1964'te Jasinski tarafından oksijen elektrokatalizinde kullanıldığından, geçiş metali ftalosiyanimler ve porfirinler gibi çeşitli N4-makrosiklleri oksijen elektrokatalizinde kullanılabilir. Bu çalışmada, öncelikli olarak katalizör olarak kullanılmak üzere Ni, Co ve Mn metalleri ile koordine yeni tetrakis 2- (dibenzilamino) etoksil ikameli nikel (II), kobalt (II) ve manganez (II) ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Yeni ftalonitril ligand, katalizör olarak potasyum karbonat varlığında geri akış sıcaklığında asetonyitril içindeki 2- (dibenzilamino) etan-1-ol ve 4-nitroftalonitrilden hazırlandı. Bileşiklerin yapısal karakterizasyonu elementel analiz, FTIR, UV-vis ve MALDI-TOF Kütle spektroskopik metotları ile gerçekleştirildi.

SUMMARY

NOVEL, ACID-SOLUBLE, 2-DIBENZYLAMINOETHOXYL SUBSTITUED PHTHALOCYANINES; SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SOME PHYSICAL PROPERTIES

Phthalocyanines are planar macrocyclic compounds containing nitrogen in the nucleus cycle. Both metal ions and substituents have significant effects on the physical and chemical properties of phthalocyanines. Thanks to these adjustable features, their 18 π electronic structure, high thermal and optical properties; Phthalocyanines act as functional compounds in key scientific applications such as molecular electronics, semiconductors and liquid crystals as sensors, electrochromic systems, nonlinear optical materials, dye-based solar cells, cancer therapy and other medical applications as photodynamic materials.

Physical properties of phthalocyanines can be changed with the central metal ions and the substituents in the peripheral or nonperipheral positions. It is possible to obtain unlimited number of new Pcs if several different metal ions are coordinated to the center of the Phthalocyanine and a large number of different substituents are considered.

Electrocatalysis can be used to produce eco-friendly electricity. However, to become widespread of fuel cell technology remains restricted by high costs and limited resistance. It is well known that some expensive catalysts like platinum and platinum -alloys are the most popular electrocatalysts on oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction. Because of the high cost and shortage of catalysis materials, efforts are concentrated on non-precious metal-based compounds in recent years. Since a transition metal N4-type chelate had been used on oxygen electrocatalysis by Jasinski first in 1964, various N4-macrocycles such as transition metal phthalocyanines and porphyrins were used on oxygen electrocatalysis

In this study, first, the catalyst is included for various purposes, the new tetrakis 2-(dibenzylamino) ethoxyl-substitued nickel (II), cobalt (II) and manganese (II) phthalocyanines coordinated with Ni, Co and Mn metal ions. The new phthalonitrile ligand was prepared from 2-(dibenzylamino)ethan-1-ol and 4-nitrophthalonitrile in acetonitrile at reflux temperature in the presence of potassium carbonate as catalyst. The structural characterization of the compounds was carried out by elemental analysis, FTIR, UV-vis and MALDI-TOF Mass spectroscopic methods.

SEMBOLLER

A	: Absorbans
g	: Gram
Δ	: Isı
M	: Molarite
Mg	: Miligram
Π	: pi
$^{\circ}\text{C}$:Santigrat derece
λ	:Dalga Boyu
\AA	:Angstrom



KISALTMALAR

Ni	Nikel
Co	Kobalt
Mn	Mangan
MPc	Metalli ftalosiyenin
Pc	Ftalosiyenin
nm	Nanometre
dk	Dakika
Sa	Saat
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
UV	Ultraviole
UV-vis	Ultraviole/görünür bölge spektrumu
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	¹ H-Nükleer Magnetik Rezonans
M	Metal
PDT	Fotodinamik Terapi
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
DMAE	2-N,N-dimetilaminoetanol
TMS	Tetrametilsilan
MS	Kütle spektroskopisi
MALDI-TOF	Uçuş Zamanlı, Matriks Destekli Lazer İyonlaştırıcı
E.N	Erime noktası
DBU	1,8-diazabisiklo(5.4.0)undek-7-ene
SubPc	Subftalosiyenin
SuperPc	Süper ftalosiyenin
KBr	Potasyum bromür
HOMO	Highest occupied molecular orbital (En yüksek dolu

	molekül orbitali)
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital (En düşük boş molekül orbitali)
PDT	Fotodinamik Kanser Terapisi



Şekil Listesi

Şekil 1.1: İlk ftalosiyanın sentezi	1
Şekil 1.2: Ftalosiyanın sentezi yapılan merkez atomları	2
Şekil 1.3: Porfirin ve ftalosiyanınin moleküler yapısı	3
Şekil 1.4: α -MPc ve β -MPc kristal formu molekülleri	4
Şekil 1.5: Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı	5
Şekil 1.6: Metalli ve metalsiz Pc' lerin UV absorpsiyon pikleri	8
Şekil 1.7: MPc' lerin enerji diyagramı	8
Şekil 1.8: Oktasüstitüe Ftalosiyanın	10
Şekil 1.9: Kümelenmiş polimerik MPc	11
Şekil 1.10: Likit -kristal ftalosiyanın örneği	14
Şekil 1.11: Fotodinamik Terapi ile oluşan singlet oksijenin şematik gösterimi	15
Şekil 1.12: NLO Özellik Gösteren İndiyum Ftalosiyanın	17
Şekil 1.13: Süstitüe olmamış H2Pc'nin sentez şeması	18
Şekil 1.14: Ftalonitrilden MPc Eldesi	19
Şekil 1.15: Ftalikanhidritten MPc Sentezi	19
Şekil 1.16: CuPc Sentezi	20
Şekil 1.17: 1,3-Diiminoisoidolinden başlayarak metalsiz ftalosiyanın eldesi	20
Şekil 1.18: o-siyanobenzamitten metalsiz ftalosiyanın sentezi	21
Şekil 1.19: Subftalosiyanınlerden halka genişlemesi ile ftalosiyanın sentezi: i: 1-kloro- naftalen; ii: susuz DMSO, 80 0C, Ar(g)	22
Şekil 1.20: İki katlı ve üç katlı ftalosiyanın molekülleri	23
Şekil 1.21: Süperftalosiyanın	23
Şekil 2.1: 4-(2-(dibenzilamino)etoksi)ftalonitril (1) Sentezi	25
Şekil 2.2: 4-(2-(dibenzilamino)etoksi)ftalonitril bileşiğinin aromatik ve alifatik ¹ H- NMR spektrumları	27
Şekil 2.3: 4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalonitril (1) molekülünün ¹ H- ¹ H COSY-NMR spektrumu	28
Şekil 2.4: 4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalonitril(1) molekülünün FT-IR spektrumu ..	29
Şekil 2.5: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın nikel (II) kompleksi (2) sentezi	30
Şekil 2.6: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın nikel	

(II) kompleksi (2) bileşiminin FT-IR kütle spektrumu.....	32
Şekil 2.7: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın nikel (II) kompleksi (2) bileşiminin MALDI-TOF kütle spektrumu.....	33
Şekil 2.8: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın nikel (II) kompleksi (2) bileşiminin DMF’de $1,53 \times 10^{-6}$ M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu	34
Şekil 2.9: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın nikel (II) bileşiminin DMF çözücüsünde $1,7 \times 10^{-6} - 1,7 \times 10^{-5}$ M aralığında değişen konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu	35
Şekil 2.10: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın kobalt (II) kompleks (3) bileşiminin sentezi ..	36
Şekil 2.11: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın kobalt (II) kompleks (3) bileşiminin FT-IR spektrumu	38
Şekil 2.12: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın kobalt (II) kompleks (3) bileşiminin MALDI-TOF kütle spektrumu: Kullanılan mod: Reflektron	39
Şekil 2.13: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın kobalt (II) kompleks (3) bileşiminin DMF’de $2,31 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonundaki UV-vis spektrumu.....	40
Şekil 2.14: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın kobalt (II) kompleks (3) bileşiminin DMF’de $1,8 \times 10^{-7} - 1,8 \times 10^{-6}$ M değişen konsantrasyon aralığındaki UV-vis spektrumu ...	41
Şekil 2.15: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalosiyanın mangan (II) (4) bileşiminin sentezi	42
Şekil 2.16: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın mangan (II) kompleks (4) bileşiminin FT-IR spektrumu	44
Şekil 2.17: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalosiyanın mangan (II) (4) bileşiminin MALTI-TOF kütle spektrumu: Kullanılan mod: Reflektron	45
Şekil 2.18: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-	

(dibenzilamino)etoksi ftalosiyenin mangan (II) kompleks (4) bileşğinin DMF’de 7,87 x 10 ⁻⁶ M değişen konsantrasyon aralığındaki UV-vis spektrumu	46
Şekil 2.19: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2- (dibenzilamino)etoksi ftalosiyenin mangan (II) kompleks (4) bileşğinin DMF’de 2,31x10 ⁻⁷ -2,31x10 ⁻⁶ M arasında değişen konsantrasyon aralığındaki UV-vis spektrumu	47



TABLO LİSTESİ

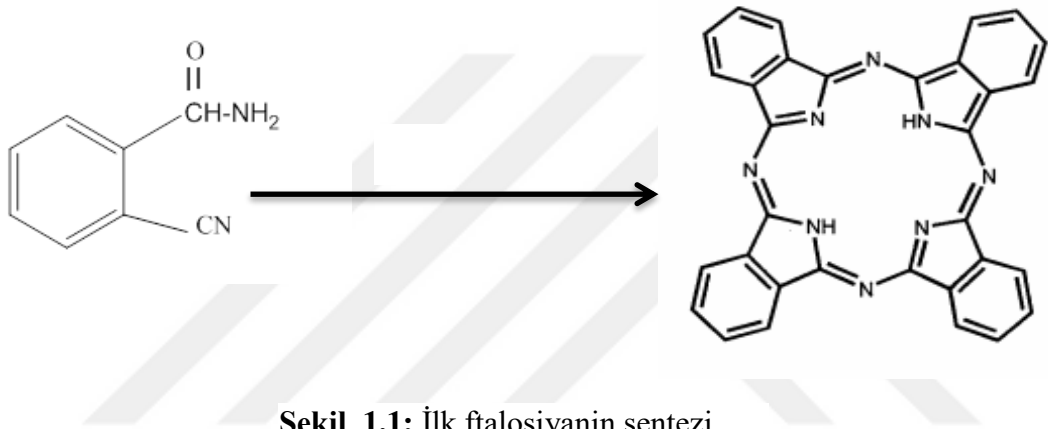
Tablo 2.1. 4-(2-(dibenzilamino)etoksi)ftalonitril (1) bileşiminin deneysel sonuçları	26
Tablo 2.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin nikel (II) kompleksi (2) bileşiminin deneysel sonuçları	31
Tablo 2.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin kobalt (II) kompleks (3) bileşiminin deneysel sonuçları	37
Tablo 2.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalosiyenin mangan (II) (4) bileşiminin deneysel sonuçları.....	43
Tablo 4.5. Sentezlenen yeni bileşiklerin açık formülleri.....	54
Tablo 4.6. Devam	55

1. GİRİŞ

1.1.Ftalosiyanimler

1.1.1. Ftalosiyanimlerin tarihsel keşfi

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılan ftalosiyanimler, ilk defa Londra’da 1907 yılında ftalimid ve asetik anhidritin yüksek sıcaklıktaki o-siyano benzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Çözünürlüğü oldukça düşük olan mavi renkli bu ürün, yüksek sıcaklıktaki reaksiyon ortamında çökmüştür [1].



H. De Diesbach ve E. Von Der Weid, Fribourg Üniversitesi’nde 1927 yılında benzenin nitril türevlerinin sentezi için, o-dibromobenzenle bakırsiyaniürün 200°C’ de tepkimeye sokulduğu sırada tesadüf olarak %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir. 1928 yılına gelindiğinde, Scottish Dyes Ltd. şirketinde çalışan kimyagerler, Dandridge, Thomas, Dunworth ve Drescher ftalik anhidridin amonyak ile belli koşullarda reaksiyonunda mavi renkli yan ürünlerin oluştuğunu gözlemlediler [2]. Reaksiyon sırasında emaye kaplı reaktörün hasarlı olan cam astarından sızan ftalimidin, reaktörün demir olan gövdesiyle karışan reaktanların yapmış olduğu kompleksin, elde edilen mavi renkli safsızlık olduğu belirlenmiştir. Bu buluşun ardından, Imperial College profesörü Linstead ve çalışma arkadaşları 1934 yılında ftalosiyanimlerin kimyasal yapıları ve özellikleri üzerine çeşitli çalışmalar yaparak ftalosiyanimlerin yapısını aydınlattılar. Aynı zamanda bu çalışmayı yapan grup,

1900'lü yılların ilk çeyreğinde, birden fazla ftalosiyanın metal komplekslerinin sentez metotlarını geliştirmiştir [3].

Robertson X-ışını difraksiyon (kırınım) analizlerini geliştirerek ftalosiyanın yapısının tam olarak aydınlatılmasını sağlamıştır [4]. Polisülfonat, 1935 yılında ilk kez üretilerek ve patenti alınarak piyasaya sürülen bir ftalosiyanın boyasıdır [5].

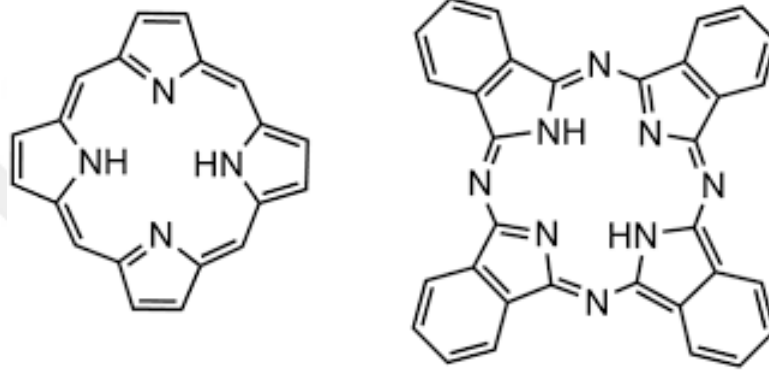
Ftalosiyanın merkezine farklı türde metaller koordine olarak, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı makrosiklik yapıları elde etmek mümkündür. Neredeyse tüm metaller ve bor, silisyum, germanyum gibi bazı metaloidler ve metal olmayan fosfor, farklı ftalosiyanın ligandı ile süstitüe olabilir [6].

The image shows a periodic table of elements. The central atoms for phthalocyanine synthesis are highlighted in grey. These include: H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg. Below the main table, the lanthanide and actinide series are shown in two rows: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr.

Şekil 1.2: Ftalosiyanın sentezi yapılan merkez atomları

1.1.2. Ftalosiyenin yapısı

Laboratuvar koşullarında sentetik olarak elde edilen ftalosiyenin makromolekülleri, sahip oldukları 18 π elektron düzeni ile doğada bulunan klorofil, hemoglobin gibi yapılarla benzerlik gösterirler. Bu doğal yapılarla ftalosiyenin moleküllerinin bir diğer ortak noktası ise porfirin yapısını içermeleridir. Ancak ftalosiyeninler sahip oldukları π konjugasyonu nedeni ile porfirinlere göre çözünürlükleri oldukça düşüktür [7].



Şekil 1.3: Porfirin ve ftalosiyenin moleküler yapısı

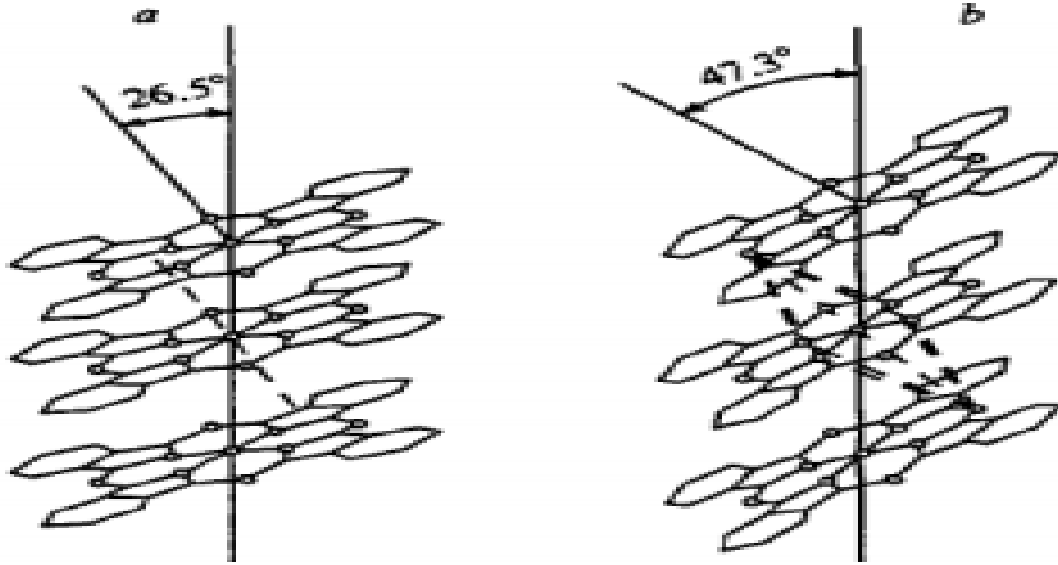
Ftalosiyenin molekülünde mezo pozisyonunda bulunan azot atomları bağ açılarının ve uzunluklarının oluşturdukları oyuk çapı 1,35 Å iken porfirin makromolekülünde bu değer 3,4 Å' dır. Yani ftalosiyenin molekülünün oluşturduğu bağ uzunlukları porfirin molekülüne kıyasla daha kısadır. Bu durum, ftalosiyenin molekülüne metal süstitüsyonunu kolaylaştırmıştır [8].

Ftalosiyenin molekülleri porfirin moleküllerine kıyasla yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla bozunmazlar. Molekül halkaları arasındaki yüksek agregasyon nedeniyle solventlerde çözünürlüğü azdır [9].

1.1.3.Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri

Genellikle izomorfik kristal yapısında bulunan süstitüe olmamış ftalosiyeninlerin α - ve β - olarak iki tip kristal formu bulunmaktadır [10]. Her iki yapı da düzlemsel moleküllerin üst üste istiflenme eğilimleri nedeniyle farklı organik solventlerdeki çözünürlükleri oldukça düşüktür [8].

β - formu, α - formuna kıyasla daha fazla bulunmakta olup, daha stabil yapıdadır. β - formu sentez sırasında organik solvent kullanılarak elde edilirken; α - formu sentez esnasında polar çözücüler kullanarak elde edilmektedir. Ayrıca α - yapısı derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyenin seyretilmesi ile de elde edilebilmektedir. β - yapısı; α -formundaki ftalosiyenin 200 °C veya bunun üzerinde sıcaklık değerlerinde ısıtılması ya da aromatik karakterli çözücülerle muamele edilmesiyle elde edilmektedir. α - ve β - formundaki bu yapıları, X- Işını difraksiyonu yöntemiyle ayırmamız mümkündür [11].

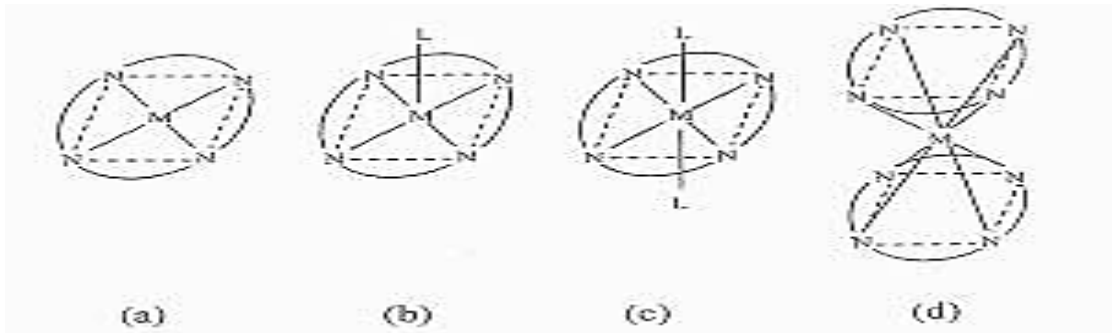


Şekil 1.4: α -MPc ve β -MPc kristal formu molekülleri

Birçok ftalosiyanin bileşiklerinin erime noktası bulunmamaktadır. Yüksek vakum altında 400-500 °C' de bozunma olmadan süblimleşirler [12]. Ftalosiyanin ile metal arasındaki bağ etkileşiminin kuvvetli olmasının yanı sıra aromatik halka içermesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda bozunmaları oldukça düşüktür [13].

CaCO₃ ve HNO₃ gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerin ftalosiyaninler ile reaksiyonları sonucu ftalosiyaninler ftalimide yükseltgenirler [14, 15].

Aynı zamanda metalli ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak görev almaktadırlar [12, 16]. Genellikle D_{4h} simetrisinde bulunan metalli ftalosiyanin makromolekülleri genellikle kara düzlemsel yapıda bulunmaktadır. Düzlemsellikten sapması 0.3 Å'dur. Farklı moleküllerin metale aksiyal ya da periferik konumda bağlanmasıyla dört koordinasyonlu kare düzlemsel (a), beş koordinasyonlu pramit (b), altı koordinasyonlu oktahedral ya da sekiz koordinasyonlu geometrik yapı özelliği göstermektedir [17]. Ftalosiyanin moleküllerinin renkleri yapıya bağlanan metal atomunun kimyasal özelliğine göre maviden yeşile farklı renk skalasında değişmektedir. Örneğin, ftalosiyanin molekülüne bağlanan Ni metalinde molekül açık yeşil renkte iken, kobalt ftalosiyanin türevleri kırmızımsı renktedir. Aynı zamanda molekülün kristal yapısı, süstitüentlerin yapıya bağlanma şekilleri de ftalosiyanin molekülünün rengini etkilemektedir [18]. Bakır ftalosiyanin alfa konumu, bakır ftalosiyaninin kendisinden daha açık yeşil renktedir.



Şekil 1.5: Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı

- Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu
- Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- Oktahedral, altı koordinasyonlu,
- Sekiz koordinasyonlu

1.1.4.Ftalosiyeninlerin çözünürlükleri

Ftalosiyenin komplekslerinin; periferel ve aksiyal konumlarına fenoksi, alkil, alkoksi gibi grupların bağlanması ile bir çok solventlerdeki çözünürlükleri artmaktadır [18, 19]. Pc makromoleküllerinin çözünürlüğünü etkileyen bir diğer etmen de ftalosiyenin moleküllerinin, moleküller arası çekim kuvvetleri ile üst üste yığılmasına neden olan agregasyondur. Agregasyonun artması ile ftalosiyenin kompleksinin çözünürlüğü azalmaktadır [20].

Ftalosiyenlere bağlanan süstitüentler, organik çözücülerdeki çözünürlüğü sınırlı olan bu makrosiklik yapıların elektrokromik yapısını değiştirmektedir. Bu etki nedeniyle halka sisteminin organik çözücülerdeki çözünürlüğünü artırır ve absorpsiyon dalga boyunun görünür bölge bandında olmasını sağlar [21].

Elektronikten tekstil sektörüne kadar geniş kullanım alanı bulan ftalosiyeninlerin periferel ve nonperiferel pozisyonlarına hacimli veya uzun zincirli grupların ilave edilmesi ile ftalosiyeninlerin çözünürlüğünü arttırmaktadır. Aynı zamanda farklı grupların süstitüe olması ile ftalosiyeninlerin birden fazla uygulama alanları için gerekli özelliklere sahip yeni malzeme üretilmektedir [22].

1.1.5. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninlerin merkezinde yer alan izoindol hidrojen atomlarının metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirebilmesi, metalsiz ftalosiyenin ürün verimine göre metalli ftalosiyeninlerin ürün verimini arttırmaktadır [23].

Ftalosiyenin molekülünün kimyasal özelliğini büyük ölçüde merkez atomu belirlemektedir. Metal iyonunun çapının $1,35 \text{ \AA}$ 'dan önemli derecede küçük ya da büyük olması ftalosiyenin molekülünün kararlılığını etkilemektedir.

Metal bağlı ftalosiyenin molekülleri alkali ve toprak alkali metallerini içeren elektrovalent metaloftalosiyeninler; elektrokovalent ftalosiyeninlere göre daha kararlı yapıda olan kovalent ftalosiyeninler olarak sınıflandırılabilirler [11].

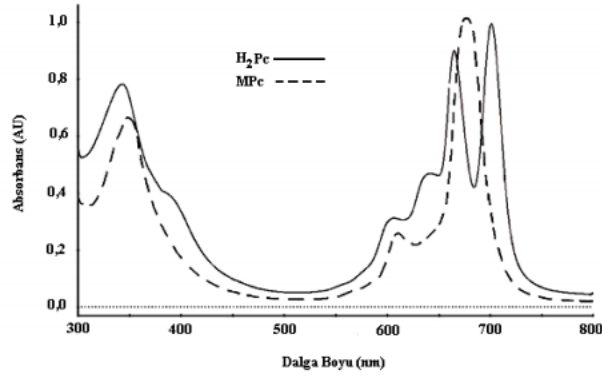
Metalloftalosiyeninler, metal ile ftalosiyenin molekülü arasındaki bağı kuvvetli olması nedeniyle organik asitlerde çözünmez iken, nitrik asit ile muamele edildiklerinde çözünmektedirler. Suda çözünmeyen ftalosiyenlere farklı grupların ilave edilmesiyle çözünürlüğü artırılır. Ftalosiyeninlerin hepsi potasyum permanganat, nitrik asit gibi yükseltgeyici reaktiflerle ftalamide ya da ftalik aside parçalanmaktadır. Aynı zamanda oksidasyon reaksiyonlarında da katalizör olarak görev alırlar.

Ftalosiyeninler, sülfolanabilmelerine karşın nitrik asit ile bozularak nitrolanamazlar [24]. Ftalosiyenlere bağlanan elektron çekici veya verici gruplara göre farklı özellikler taşımaktadır [25]. Ftalosiyenin halkası 18 π elektron sistemi ve 16 atomu ile Hückel Kuralına göre aromatik yapıdadır.

Ftalosiyenin makromolekülleri ısıya ve kimyasalların çoğuna karşı kararlı yapı göstermektedir. Bu moleküller süblimleşebilir ve kristallenebilir yapıda olması nedeniyle yüksek saflıkta ürün elde edilmesinde kullanılabilirler [26]. Doğada ve insan yapısında bulunan doğal porfirinlerin sentetik bir türevi olan ftalosiyeninler yüksek kristal yapıda kırmızımsı maviden, yeşile kadar değişik renklerde görülmektedir.

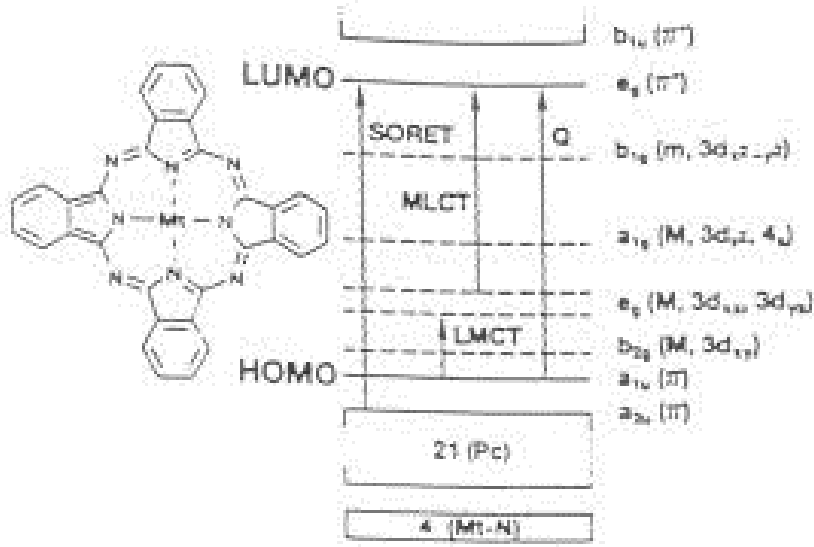
1.1.6.Ftalosiyeninlerin spektroskopik özellikleri

Farklı renklerde görülen Ftalosiyeninler geniş spektrum aralıklarında şiddetli absorpsiyon vermektedirler. Ftalosiyenin makromolekülleri karakteristik olarak Q ve Soret bandı (B bandı) gösteren iki ana band içermektedir. Q bantları 750-550 nm arasında görülürken Soret bantları 420-280 nm aralığında görülmektedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantları metalli veya metalsiz ftalosiyeninlerinin yapı karakterizasyonunun yapılmasında yol göstermektedir. Metalli ftalosiyeninler UV-vis spektrumunda şiddetli tek bir bant gözlemlenirken, metalsiz ftalosiyeninlerde ikiye yarılmış daha düşük şiddetli bir bant görülmektedir. D_{4h} simetrisinde bulunan metalli ftalosiyeninlerin D_{2h} simetrisinde olan metalsiz ftalosiyenine geçişi sırasında LUMO da bozulma olarak spektrumda yarıma görülmektedir [27].



Şekil 1.6: Metalli ve metallsiz Pc'lerin UV absorpsiyon pikleri

Ftalosiyanimlerde görülen Q bandı, temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyelerinde görülen elektron geçişlerindeki $\pi-\pi^*$ geçişinden ileri gelmektedir. Ftalosiyanimlerde görülen Soret bandında ise a_{2u} veya b_{2u} orbitalleri ile eg orbitali arasındaki geçişi sırasında oluşmaktadır. UV-vis spektrumunda yük transfer geçişlerinden kaynaklanan metal-ligant, ligant-metal pikleri de görülmektedir.



Şekil 1.7: MPc'lerin enerji diyagramı

Metalli ftalosiyanimlerde görülen düzlesel yapı nedeniyle agregasyon metallsiz ftalosiyanimlere oranlara daha fazla görülmektedir. Özellikle Co metali içeren metal ftalosiyanimde metalin boş d orbitali düzlemsel bir yapı oluşumuna neden olduğu için diğer metalli ftalosiyanimlere oranlara agregasyon görülmesi daha fazladır. Bu durumda Q bandı daha düşük dalga boyunda görülürken UV-Vis spektrumunda Soret bandını daha yüksek dalga boyunda görüntülememize neden olmaktadır.

Ftalosiyeninlerin karakterizasyonunun belirlenmesinde kullanılan IR spektrumunda ise -NH, - OH, -C=O gibi gruplara ait pikleri 4000-1300 cm⁻¹ aralığında görülürken, 909-650 cm⁻¹ aralığında aromatik gruplara ait pikler gözlemlenmektedir.

Metalli ftalosiyeninleri metalsiz ftalosiyeninlerden ayırt etmek amacıyla IR spektrumunda -NH bandı önem kazanmaktadır. Yaklaşık 3280 cm⁻¹ de gözlenen zayıf -NH bandı metalsiz ftalosiyeninlerde bulunurken; metalli ftalosiyeninlerde bulunmamaktadır.

1.2.Ftalosiyeninlerin Saflaştırılma Yöntemleri

Yüksek sıcaklığa ve asite dayanıklı olan non-süstitüe ftalosiyeninlerin saflaştırılması için derişik sülfürik asit içerisinde çözüp buzlu suda çöktürme işlemi uygulanabilmektedir.

Süstitüe olmamış ftalosiyeninler su ya da çözücü altında yıkanarak saflaştırılabilmektedirler. Farklı gruplar süstitüe edilerek çözünürlüğü artırılmış olan ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında organik bileşiklerin saflaştırılmasında kullanılan yöntemler uygulanmaktadır. Bu kapsamda aşağıda belirtilen saflaştırma yöntemlerini kullanabiliriz:

- Silika jelin ya da alüminanın absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi yöntemiyle,
- Ekstraksiyon ya da kristalizasyon yöntemiyle,
- Farklı organik çözücüler kullanılarak geri soğutucu altında basit yıkama işlemi ile,
- GPC (jel geçirgenlik kromatografisi) yöntemiyle,
- Amino süstitüe ftalosiyeninler derişik HCl çözeltisinde çözüldükten sonra seyreltik baz çözeltisinde çöktürme işlemi uygulanarak saflaştırılabilmektedir.

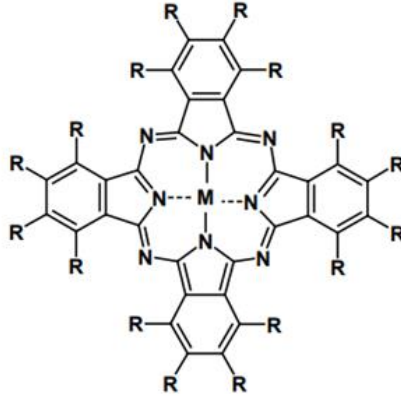
1.3.Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

Agregasyon, genellikle Van der Waals bağları tarafından geliştirilmiş ftalosiyenin halkalar gibi büyük düzlemsel moleküllerin su molekülleriyle temasının önlenmesi amacıyla oluşturulan çekici kuvvetler olarak tanımlanır.

Agregasyon, moleküllerin kolay saflaştırılmasını önler, çözünürlüğü azaltır ve fotokimyasal özelliklerinin baskılar. Agregasyon; Q bandının UV-Vis spektrumunda elde edilen absorpsiyon bandının yayvanlaşmasına, bölünmesine ve Q bandının artan Pc konsantrasyonu ile maviye kaymasına neden olur [28].

Bu özellikler, agregalardan elektronik seviyelerin eklendiğini göstermektedir. Elektron seviyelerinin örtüşmesi düşük singlet oksijen kuantumu vermesine neden olmaktadır.

Ftalosiyenin halkası üzerinde hacimli ikame ediciler süstitüe edilerek, agregasyonu (kümelenmeyi) önlemek mümkündür.

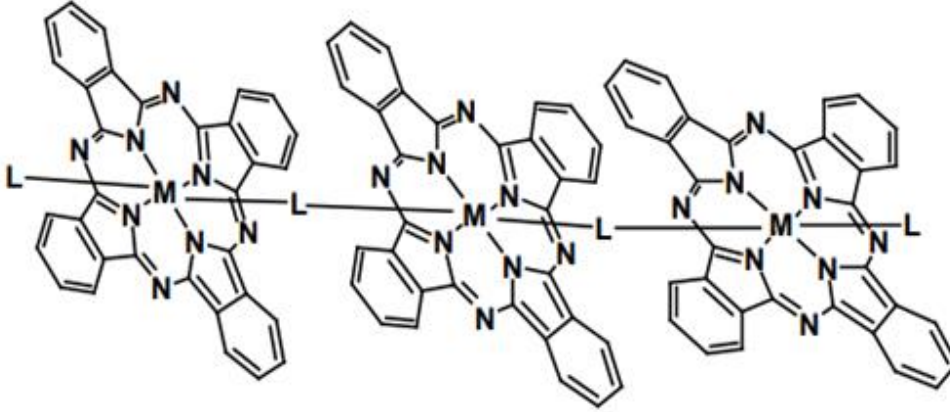


Şekil 1.8: Oktasüstitüe Ftalosiyenin

Yan zincirlerin sterik kalabalıklığı, molekülü düzlemsel hale getirir, böylece moleküllerin toplanmasını önler.

Ftalosiyenin moleküllerinin aksenal konumda ligandların eklenmesi agregasyonu önleyerek çözünürlüğünün artırılması farklı bir yöntemdir.

Aynı zamanda benzen halkalarına sülfonik asit gruplarının eklenmesi de ftalosiyanimlerde çözünürlüğün artırılması için kullanılan diğer bir yöntemdir. Pirazin, 4,4- bipyridin, piridazin ve pirimidin gibi N-verici ligandlar çeşitli metaloftalosiyanimlere eklenerek monomerik Pc türevleri elde edilmektedir.[29].



Şekil 1.9: Kümelenmiş polimerik MPc

1.4.Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Yirminci yüzyılın ilk yarısında ilk kez sentezlenen Pc'ler; öncelikli olarak mürekkeplerde, plastik ve metal yüzeylerde renklendirme olarak; kot pantolon ve diğer giysiler için boyalarda kullanılan önemli bir endüstriyel ürünlerdir. Yüksek optik stabilite, yarı iletkenlik ve mükemmel fotofiziksel özellikler gibi Pc'lerin diğer özellikleri, olası uygulamalarını ve dolayısıyla ticari kullanımlarını genişletmiştir. Pc'ler, kimyasal sensörlerde, elektrokromik görüntüleme cihazları, kanser tedavisi için fotodinamik reaktifler olarak, bilgi depolama sistemlerinde (optik bilgisayarlar okuma / yazma diskleri), kataliz ve elektrokataliz reaksiyonlarında ve sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında kullanılmaktadır.

1.4.1.Boyar madde olarak kullanılması

1935 yılında keşfedilen mavi renkli yüksek molar soğurma kapasitesine sahip bakır ftalosiyenin molekülü Manastır Mavisisi ismi ile tekstil endüstrisinde kullanılmak üzere üretilmeye başlanmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde; sülfolama çalışmaları ile kalıcılığı artırılarak tekstil sektörünün yanı sıra dolma kalem mürekkepleri, kağıt, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde de kullanılmaya başlanmıştır [30].

Günümüzde özellikle yüksek sıcaklıklara ve UV ışınlarına dayanıklı olması, adsorpsiyon özelliklerinin yüksek olması nedeniyle yağlı boyalarda ve plastiklerde pigment olarak kullanılmaktadır. Endüstride, maviden yeşile kadar birden çok tonda renkli tekstil baskılarının yapılmasında farklı metalle kordine edilmiş ftalosiyeninler kullanılmaktadır.

Tekstil sektörü için geliştirilen baskı reçinelerinde farklı sübstitüentler ve metaller bağlı ftalosiyeninlerin kullanımı zaman geçtikçe artmaktadır. Tekstil baskı mürekkepleri olarak kullanılan ftalosiyenin pigmentleri pat ya da hamur olarak adlandırılan, sulu dispersiyonlar halinde kullanılmaktadır.

Tekstilde boyamanın yanı sıra, iplik eğirmede yapılan boyamalarda da ftalosiyenin pigmentleri kullanılmaktadır. Kimyasallara karşı yüksek dayanım gösteren ftalosiyenin molekülleri vizkon, selüloz, naylon tipi ipliklerinde boyanmasında pigment olarak aynı zamanda koruyucu olarak kullanılmaktadır [31].

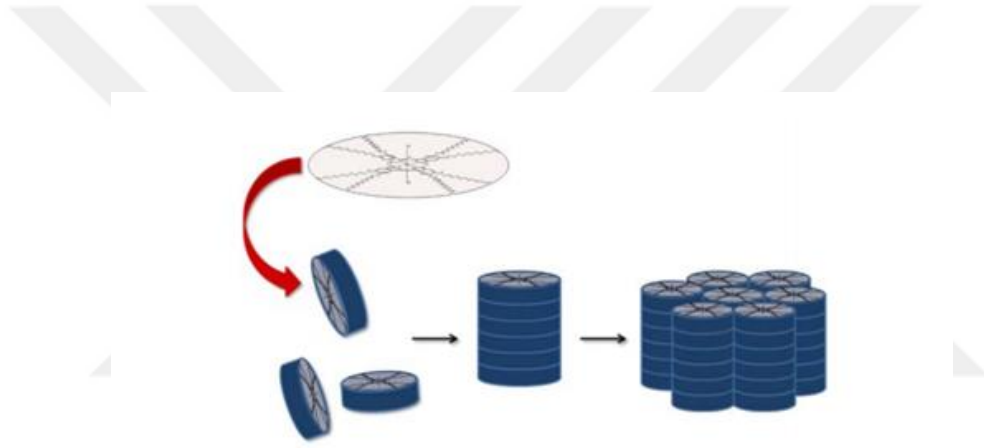
1.4.2.Katalizör

Redoks aktif özelliği bulunan metal iyonları içeren ftalosiyanın makromoleküllerinin birçok reaksiyonun hızını arttırdıkları bilinmektedir. Örneğin kobalt ftalosiyanın molekülü heterojen katalizör olarak karbondioksiti metanole elektrokimyasal olarak indirgemektedir. Metalli ftalosiyanın çözeltide katı fazda heterojen katalizör olarak kullanılması reaksiyon sonrası katalizörün ortamdaki kolaylıkla uzaklaştırılması ve geri kazanımı nedeniyle ilgi çekicidir.

Oksijenin indirgenmesi amacıyla kullanılan katalitik sistemler üzerinde çalışmalar yapılan metalloftalosiyanın, düşük maliyetli yakıt pillerinin üretiminde kullanılabilmesi amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Bu amaçla platin elektrodunun yerine kullanılacak alternatif olması öngörülmektedir. Bu amaçla Lever ve arkadaşlarının pirolitik grafitin MPC ile kaplayarak maliyetli olan platin metal elektrotlarına alternatif olarak kullanılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Birçok metalli ftalosiyanın, oksijenin hidrojen peroksite indirgenmesini katalizlemektedir.

1.4.3.Sıvı kristal

İki ya da daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin reaksiyonu ile izomer karışım halinde elde edilen asimetrik ftalosiyanınların birçoğu sıvı kristal özellik taşımaktadır. İletken zincirleri diskotik mezofazdan oluşturulabilen ve tek boyutlu iletken olma özelliği taşıyan sıvı kristal ftalosiyanınlar araştırmacılar tarafından ilgi çekmektedir. Geniş sıcaklık aralığında mezafoz özellik gösteren metalli veya metallsiz ftalosiyanınlar sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile süstitüe edilmiş yapıdadır. [12]

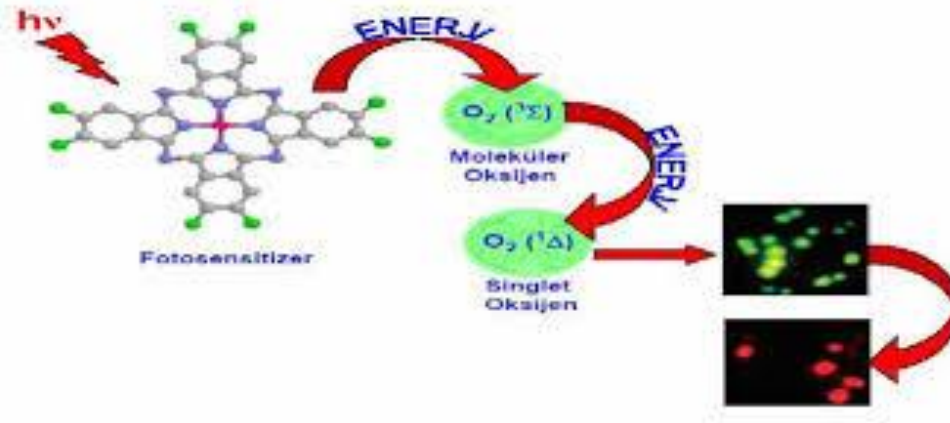


Şekil 1.10: Likit -kristal ftalosiyanın örneği

Sıvı kristal özellik taşıyan Pc genellikle, düzlemsel aromatik çekirdeklerin etrafında bir akışkan ortam yaratarak etkileşime giren birkaç lipofilik zincir içermesi farklı iki boyutlu simetrikler (heksagonal, tetragonal) ile düzenlenmiş sütunlu diskotik mezofazlara yol açmaktadır [32].

1.4.4.Fotodinamik terapi

PDT, minimal invaziv ve oldukça seçici antikanser terapötik teknik olarak kabul edilir. Fotosensör (PS), ışık ve oksijen olmak üzere üç temel bileşenden oluşmaktadır. Ftalosiyanınlar (Pcs) vücutta oral ya da intravenöz yolla uygulanır ve bir kez uyarılma gerçekleştirildiğinde reaktif oksijen üretilir (ROS) ve kanser dokusu geri dönüşümsüz olarak zarar görür [33].



Şekil 1.11: Fotodinamik Terapi ile oluşan singlet oksijenin şematik gösterimi

Fotodinamik terapide ışığa duyarlaştırıcı yapılar arasında porfirin türevleri ve Ftalosiyanın ailesinden elde edilen renkli boyalar büyük ilgi görmüştür [34]. Çinko Ftalosiyanın (ZnPc) in vitro ve in-vivo uygulamalarında yüksek foto-kimyasal stabilite göstermesi bu molekülün PDT’de foto uyarlaştırıcı olarak kullanılmasını sağlamıştır [35].

Fotodinamik etkinliği ve spektrumun kırmızı (630-730 nm) kısmındaki yüksek molar absorpsiyon katsayısı ($\epsilon \sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nedeniyle PDT için umut verici bir fotosensitizer sınıfıdır ve aktifleştirici ışığın doku penetrasyonunu artırır [36].

Genişletilmiş düz hidrofobik aromatik yüzeyleri sayesinde bu makrobisiklikler solüsyonda agregasyona neden olabilecek $\pi - \pi$ etkileşimi meydana getirmektedir. Işınlamadan sonra, ZnPc, 650-900 nm aralığında ROS üretir ve bu, hedef doku boyunca penetrasyona neden olur [37].

Etkinliği arttırmak için seçiciliği sağlamak ve diğer yandan hedef olmayan dokulara karşı sitotoksiteyi azaltmak için çeşitli ligandlar, antikorlar ve ilaç taşıyıcı sistemler kullanılır [38]. Tümörlerin bir PDT kombinasyonu vasıtasıyla tedavisi için, dört karboranil ünitesini taşıyan iki tetrasüstitüe edilmiş ZnPc'nin iyi ışığa duyarlılık verimine sahip olduğu literatür çalışmaları sonucu ulaşılmıştır [39]. Pcs'in düşük toksisitesi, bu boyları PDT uygulamaları için çok umut verici ajanlar yapar ışığa duyarlılaştırıcılar olarak [40].

Son on yılda, teorik çalışmalarda polimerik malzemelerin üretimi için organik ve organometalik bileşiklerin hazırlanmasında [41] ve biyolojik ve tıbbi araştırmalarda karbon ikame edilmiş karboranları içeren yeni malzemeler kullanılmıştır.

Metaloftalosiyanın (MPcs), görünür ışığın kırmızı bölgesinde yoğun olarak emilmeleri nedeniyle fotosensitizer olarak ümit vaat etmektedirler. Yüksek hassasiyetli kuantum verimi diamagnetic metalin eklenmesiyle yerine getirilebilir. Özellikle çinko, alüminyum ve silikon ftalosiyanın kompleksleri, PDT için iyi ışığa duyarlılık özelliklerine sahiptir [42].

1.4.5.Optik veri depolama

Mükemmel termal ve ışık stabilitesine sahip organik boyalar olarak ftalosiyanın bileşikleri, bir kez yazılan birçok optik kayıt materyali olarak birçok çalışmada incelenmiştir. Farklı ikame ediciler ve metalik iyonlar seçilerek, ince ftalosiyanın bileşikleri filminin emme bantları yarı iletken lazerlerin dalga boyları ile eşleştirilmiştir. Vakumlu süblimasyonlu ince vanadil ftalosiyanın (VOPc), tetra-pentiloksi ftalosiyanın vanadil (TPPcVO) ve tetra-nililoksi ftalosiyanın vanadil (TNPcVO) filmlerinin emme bölgelerinin 580 ila 850 nm arasında olduğu bulunmuştur. IR'ye yakın bölgede, VOPc'nin ince filmlerinin absorpsiyonu ve yansıtıcılığı sırasıyla %50 ve %20'den daha büyüktür. VOPc ince filminin statik optik kayıt testi, ışık kaynağı olarak bir He-Ne lazerini kullanarak yazma gücünün 200 ns yazma darbesi genişliği ile 10 mW'den az olduğunu gösterdi.

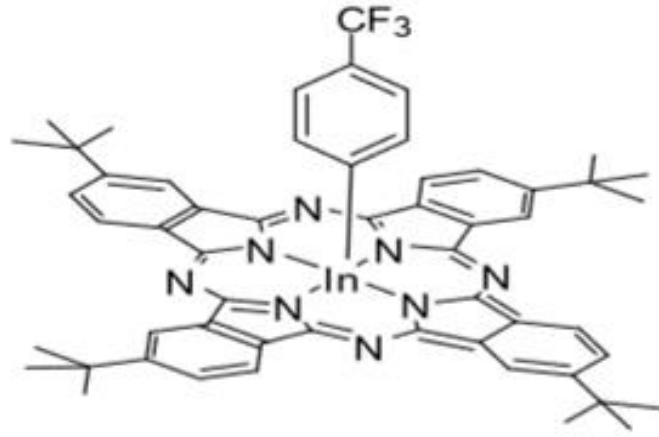
En aktif biçimde çalışılan medya, bir kez yazılan çokça okunan medyadır. Bilginin depolanması ve alınması, kayıt katmanının bir lazer ışınıyla ışınlama yoluyla tamamlandığından, kayıt materyalleri için korozyona ve oksidasyona karşı kararlılık gereklidir.

Başlangıçta, ticari bir kez yazma diskleri, depolama malzemesi olarak tellürü benimsemişlerdir. Metalik tellür tabakası nemli bir ortamda oksitlenerek depolanan bilgilerin kaybına neden olabilir. Organik boyaların bir kere yazılan hazır okuma malzemeleri olarak kullanılması araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Uzun bir depolama ömrü ve pratik optik depolama olarak yüksek okuma süreleri sağlayan ftalosiyanın uzun bilgi saklamaları nedeniyle optik veri depolamada kullanılabilir özelliktedirler [42]

Ftalosiyenin makromolekülleri film haline getirilerek noktasal süblimleşmesi sağlanır ve lazer ışınları sayesinde oluşan deliğin optik olarak algılanması sonucu okuma ve yazma işlemi gerçekleşir [43].

1.4.6. Nonlineer Optik Cihazlar

Günümüzde yarı iletken kuantum yapıları cihazlarında nonlineer optik cihazların kullanımının yaygın olmasının yanı sıra; konjuge makrohalkada delokalize π elektronlarının bulunduğu ftalosiyenli cihazlar da kullanılmaktadır. Ftalosiyenin molekülleri içerdikleri π elektronları nedeniyle yüksek nonlineerite gösterirler [44].



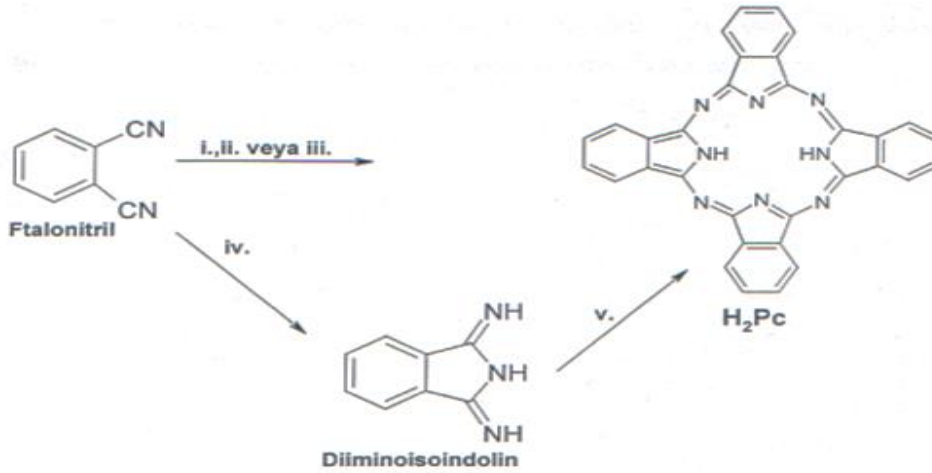
Şekil 1.12: NLO Özellik Gösteren İndiyum Ftalosiyenin

1.5.Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri

Nonsüstitüe Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

1.5.1.Metalsiz ftalosiyanın(H₂Pc)sentezi

Ftalosiyanın molekülleri endüstriyel olarak ftalik anhidritten veya ftalonitrilden başlayarak sentezlenebilmektedir. Ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) başlangıç maddesinden elde edilen ftalosiyanın molekülünün saflığının yüksek olması ve maliyetinin düşük olması nedeniyle tercih edilmektedir. Ftalonitrilden başlayarak H₂Pc (metalsiz Pc) molekülünün oluşturulması için birden fazla halka kapatma yöntemleri bulunmaktadır. Ftalonitrilin oda sıcaklığında Na ve Li varlığında amonyak ile reaksiyonu sonucu diisoinoindolün elde edilmiştir. Diiminoizoindolinin kaynar tetralin ya da süksinonitril ile reaksiyonu sonucu metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir [45]. Ftalonitrilin pentanol çözücü ortamında sodyum veya lityum n-pentaoksit ile 135-140 °C'de reaksiyonu sonucu ftalosiyanın molekülünün elde edilmesi mümkündür. Elde edilen metallo ftalosiyanınin derişik H₂SO₄ ile muamelesi sonucu metalsiz ftalosiyanın molekülü elde edilebilir [27]. Diğer bir yöntem de 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) veya 1,8- diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazlar kullanılarak yüksek verimle metalsiz Pc elde edilebilmektedir [46].



Şekil 1.13: Süstitüe olmamış H₂Pc'nin sentez

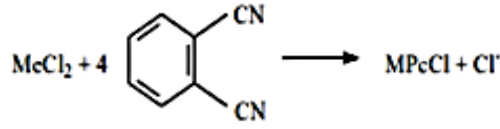
- i.) Lityum-pentanol, ii.) Hidrokinon ile reaksiyonu iii.) DBU ile pentanol reaksiyonu, iv.) NH₃, NaOCH₃, metanol, vb.) Yüksek kaynama noktasına sahip alkolde geri akış

1.5.2. Metalli ftalosiyanın sentezi

Ftalonitrilin DMAE içerisinde metal tuzları ile lityum metalinin tetramerizasyonu sonucu metalloftalosiyanın eldesi gerçekleştirilmiştir [19].

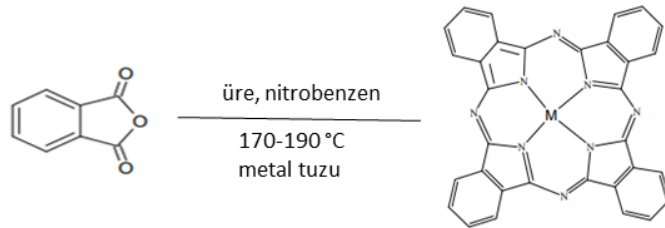
Metalli ftalosiyanın moleküllerinin sentez yöntemleri aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

1. Ftalonitril başlangıç maddesinin metal tuzları ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu ile,



Şekil 1.14: Ftalonitrilden MPc Eldesi

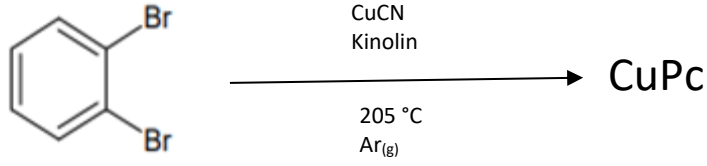
2. Ftalik anhidritin inert çözücü olan nitrobenzen içerisinde 170-190 °C'de amonyum molibdat veya metal tuzu ve üre ile reaksiyonu ile [47],



Şekil 1.15: Ftalikanhidritten MPc Sentezi

Metal siyanürler ile o-dihalojen içeren aromatik bileşiklerin sentezinden metalloftalosiyanın elde edilebilir,

3. 1,2-Dibromobenzenden'den kinolin gibi çözücü ortamında metal içeren ftalosiyanın elde edilebilir.

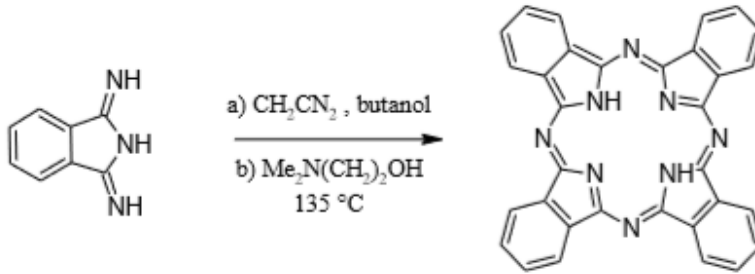


Şekil 1.16: CuPc Sentezi

1.5.3.Diğer Ftalosiyanın Sentezi

1.5.3.1.Diiminoizoindolin ve Türevlerinden Ftalosiyanın Eldesi

1,3-diiminoizoindolinin sıcak formamit içerisinde nikel klorür($NiCl_2$) tuzu ile muamele edilerek yaklaşık %96 verimle Ni metalloftalosiyanınin elde edilebildiğini Elvidge ve Linstead yaptıkları çalışma ile göstermişlerdir. Aynı zamanda kaynar tetralin gibi hidrojen donoru içeren nitril varlığında bütanol içinde de 1,3-diiminoizoindolinin reaksiyonu sonucu ftalosiyanın elde edilmektedir. Diğer bir yöntem olarak sıcak 2-N,N-dimetilaminoetanol içerisinde gerçekleşen reaksiyon ile metallsiz ftalosiyanın makro molekülü elde etmek mümkündür [48].

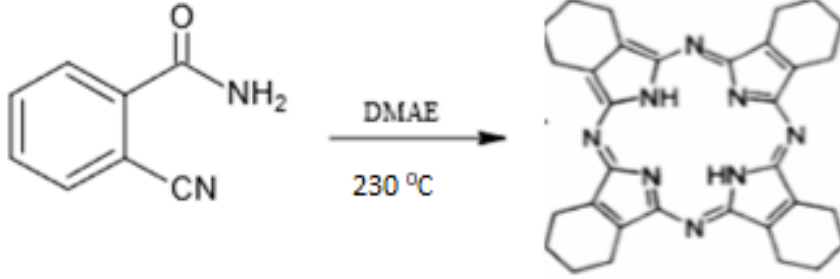


Şekil 1.17: 1,3-Diiminoisoindolinden başlayarak metallsiz ftalosiyanın eldesi

1.5.3.2.o-Siyanobenzamidin ftalosiyanın eldesinde kullanılması

1907 yılında o-siyanobenzamid molekülünün geri soğutucu altında etanol molekülü ile kaynatılması sırasında tesadüfi olarak daha sonraları ftalosiyanın olduğu anlaşılan mavi renkli molekül sentezi gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyanın molekülünün ilk sentez yöntemi olan bu yöntem daha sonra $230\text{ }^\circ\text{C}$ ve üzeri sıcaklıklarda magnezyum tuzları ile muamele edilerek metallo ftalosiyanın elde edilmiştir.

Bu yöntem substitüe olmamış ftalosiyanın sentezinde kullanılmaktadır. DMAE benzeri bazik solvent ortamında kaynatılması sonucu metallsiz ftalosiyanın elde edilmesi mümkündür [49].



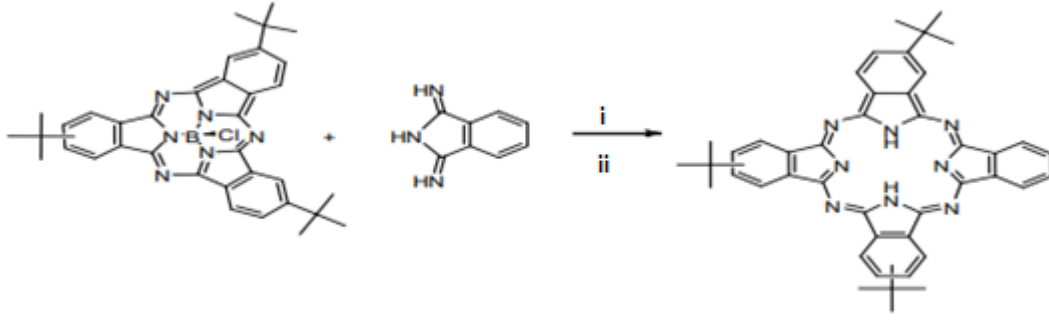
Şekil 1.18: o-siyanobenzamitten metallsiz ftalosiyanın sentezi

1.6. Diğer Ftalosiyanın Türleri ve Özellikleri

1.6.1. Subftalosiyanınlar (SubPc)

Ftalonitrilin bor triklorür ile reaksiyonundan meydana gelen SubPc'ler düzlemsel olmayan 14 π elektron düzlemine sahip yüksek absorbanlı molekülleridir. Parlak renkli bu aromatik makrosiklik bileşikler, optik özellikleri nedeniyle ışığa duyarlı cihaz yapımında kullanılabilirler. Subftalosiyanın moleküllerinden halka genişletme metodu ile farklı ftalosiyanınların elde edilmesi mümkündür. Bu yöntemde subftalosiyanın molekülleri argon gazı altında 80 °C'de susuz DMSO solventi ve 1-kloro-naftalen içerisinde 1,3 diimizoindolin ile reaksiyonundan farklı ftalosiyanın molekülü elde edilebilir [50].

Asimetrik substitüe ftalosiyanınların sentezinde kullanılan bu yöntem Kobayashi ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [51].

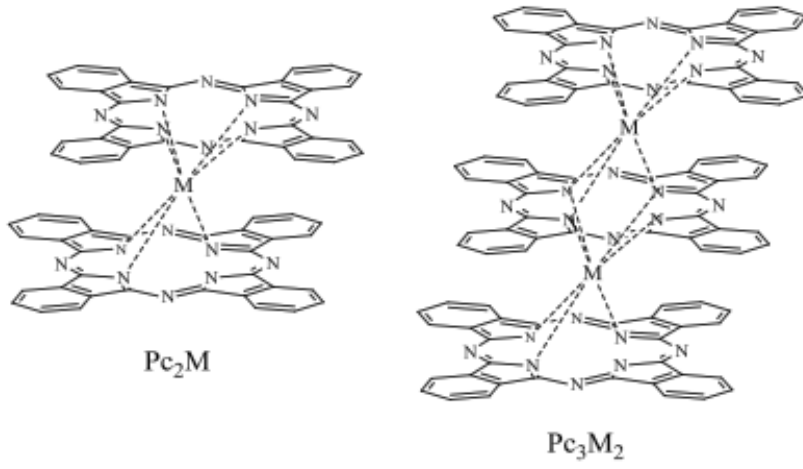


Şekil 1.19: Subftalosiyanimlerden halka genişlemesi ile ftalosiyanim sentezi: i: 1-kloro-naftalen; ii: susuz DMSO, 80 0C,Ar(g)

1.6.2.Sandviç tipi ftalosiyanim molekülleri

Genel olarak kare düzlemsel yapıya sahip kompleksler oluşturan ftalosiyanim molekülleri, yüksek koordinasyonlu metal molekülleri ile bağlanmaları durumunda kare piramit ya da oktahedral yapıya dönüşebilmektedirler. Bu amaçla nadir toprak elementlerinin yapıya koordine edilmesi ile sandviç türü ftalosiyanimler elde edilmektedir. Sandviç ftalosiyanimler çift katlı(Pc₂M) veya üç katlı kompleksler oluşturabilmektedir [52].

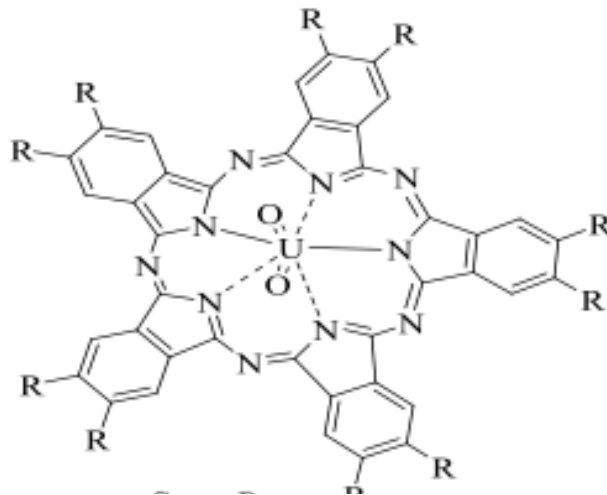
Elde edilmesinin zor olması ve yüksek radyoaktif özellikte olmaları nedeniyle çok az aktinit molekül sentezi yapılabilmektedir. Bu yapılar yarı iletken yapıdadır [53]. Sandviç Pc'ler lantanitlerin, titanyum veya indiyum gibi yüksek koordinasyon sayısına sahip metallerin tuzlarının yüksek sıcaklıkta ısıtılması sonucu 2 veya daha fazla Pc halkalarının kompleks oluşturmaları sonucu elde edilmektedir [54].



Şekil 1.20: İki katlı ve üç katlı ftalosiyanın molekülleri

1.6.3.Süperftalosiyanın Makromolekülleri

Süperftalosiyanın makromolekülleri 22π elektron düzenine sahip makrosiklik halkalardır. Genel olarak ftalosiyanın metal-azot bağı $1,85-2,05 \text{ \AA}$ iken, süperftalosiyanın uranil-azot bağı uzunluğu $2,5-2,6 \text{ \AA}$ arasında değişmektedir [55]. Beş izoindolin halkası içeren süperftalosiyanın ftalonitrilin uranil atomu varlığında oluşmaktadır. Bu bileşikler güneş pili ve fotodinamik terapide kullanılabilir [56].



Şekil 1.21: Süperftalosiyanın

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yapılan çalışmada elde edilen metalloftalosiyenin moleküllerinin elektronik spektrumları, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu FTIR-8300 (ATR ve KBr peleti) ve bir Shimadzu UV-1601 spektrofotometresinde ölçülmüştür. Elde edilen metal içerikli ftalosiyenin moleküllerinin elemental analizi CHNS-932 (LECO) kullanılarak yapıldı. Kütle spektrumları, bir tek atış lazer konfigürasyonu kullanarak her bir numune için 1000 lazer çekim uygulayan bir Smartbeam 3D 10kHz 355 nm Nd: YAG lazeri ile donatılmış Rapiflex MALDI-TOF-MS (Bruker Daltonics, Bremen-ALMANYA) cihazı kullanılarak yapıldı. Tüm MALDI-TOF-MS verileri pozitif iyon ve refletron modunda elde edildi. Kalibrasyon, numunelerin kütle spektrometrik analizinden önce, karışımında bulunan bir dizi peptitle (Bruker Daltonics Standardı) yapıldı.

MALDI numune hazırlanması

Numuneler için, MALDI matrisi, 2,5-dihidroksibenzoik asit, 10 mg/mL konsantrasyonda %0,1 trifloroasetik asit içeren H₂O-ACN-THF (10:45:45, v/v/v) içinde hazırlandı. Örnek çözeltileri (2 mg / mL ACN-THF-DMFA'da (48: 48: 4, v/v/v), ACN-THF-DMFA' da (50: 50: 2, v/v/v) numune çözeltiler hazırlandı. Sonra, 0.5 µL MALDI matrisi oda sıcaklığında kurutulduktan sonra MALDI plakası üzerine bırakıldı. 0.2 ml numune çözeltisi, bir spot hazırlama tekniği ile aynı noktaya ilave edilerek MALDI-MS içerisinde analiz edildi.

2.1 YAPILAN SENTEZ ÇALIŞMALARI

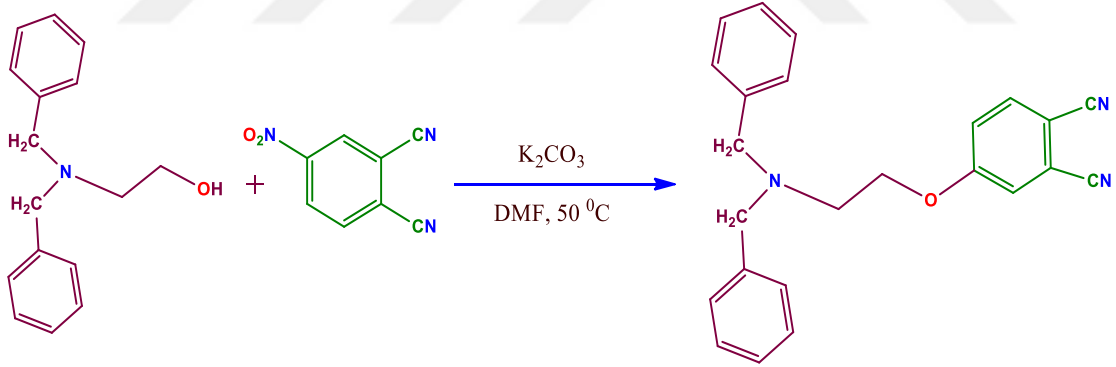
Bu tez çalışmamızda ftalosiyenin eldesinde kullanılmak üzere, 4-(2-(dibenzilamino)etoksi)ftalonitril bileşiğinin sentezi Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Analitik Kimya Laboratuvarında 2-(dibenzilamino) etan-1-ol ve 4-nitroftalonitrilin K₂CO₃ katalizörlüğündeki reaksiyonu ile elde edildi. Elde edilen yeni tip nitril molekülü kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. Bu yeni tip, ftalonitril türevli başlangıç maddesinin, uygun metal tuzları ile (Ni, Co, Mn) koordine edilmesi sonucu, farklı metalli ftalosiyenin kompleksleri elde edilmiştir. Bu moleküller, çözünürlük farklarından yararlanarak çözme-çöktürme yöntemiyle ve çeşitli solventlerle geri soğutucu altında yıkama yapılarak saflaştırılmıştır. İzole edilen ftalosiyenin yapıları, FT-IR, MALDI-TOF ve ¹H-NMR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

2.2.SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

2.2.1.Ftalonitril bileşiğinin sentezi(1)

3.86 g (0,016 mol) 2-(dibenzilamino) etan-1-ol, 2.77 g (0,016 mol) 4-nitroftalonitril ve K_2CO_3 karışımı DMF (40 ml) içeren 100 ml yuvarlak tabanlı bir balonda 24 saat boyunca geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon inert bir ortamda (vakum altında) gerçekleştirilerek, belirli zaman aralıklarında TLC (İnce Tabaka Kromatografisi) ile reaksiyonun ilerlemesi kontrol edildi. Soğutulan reaksiyon karışımı, soğuk suya (150 ml) döküldü.

Kremsi çökelti süzülerek, süzüntü pH'ı nötr olana kadar su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Ham ürün kloroform ile silika jel kolon kromatografisinde yürütülerek izole edildi. Ürünün saflığı İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ve erime noktası tayini gibi yöntemlerden yararlanılarak yapıldı. Molekül formülü $C_{24}H_{21}N_3O$; molekül ağırlığı 367,44 g/mol olarak bulundu. Erime noktası 180 °C ve verimi %75'dir.



Şekil 2.1: 4-(2-(dibenzilamino)etoksi)ftalonitril (1) Sentezi

Tablo 2.1. 4-(2-(dibenzilamino)etoksi)ftalonitril (**1**) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: $C_{24}H_{21}N_3O$

Erime Noktası: 180 °C

Verim: 4,36 g (%75)



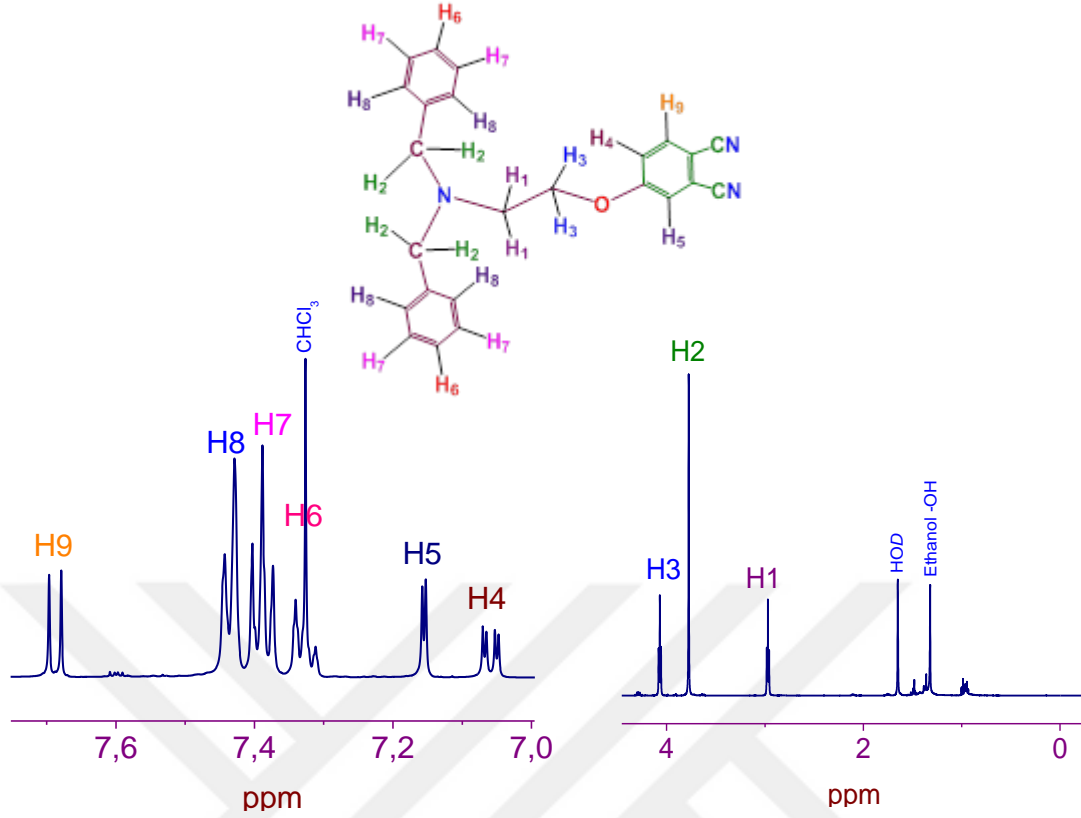
Çözünürlük: THF, MeOH, EtOH, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 ve Aseton

Molekül Ağırlığı: 367,44 g/mol

IR (ATR) $\bar{\nu}$, cm^{-1} : 3068 (Aromatik CH), 2941-2920 (Alifatik CH), 2232 ($C\equiv N$), 1602-1410 ($C=C$), 1230 ($C-O-C$).

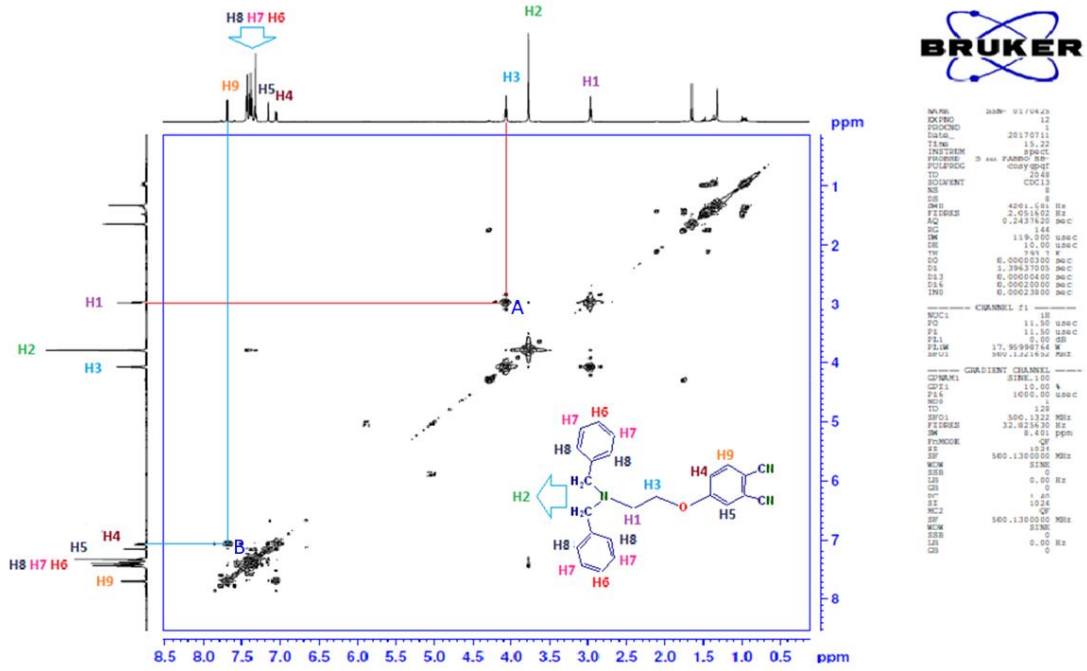
1H -NMR δ : $CDCl_3$: 2.96 (t, 2H, $-CH_2$ alifatik-H1), 3.77 (s, 4H, $-CH_3$ alifatik-H2), 4.07 (t, 2H, $-CH_2$ alifatik-H3), 7.06 (d, 1H, Ar-H4), 7.15 (s, 1H, Ar-H5), 7.33 (t, 2H, Ar-H6), 7.38 (t, 4H, Ar-H7), 7.43 (d, 4H, Ar-H8), 7.68 (d, 1H, Ar-H9)

Elementel Analiz: $C_{24}H_{21}N_3O$ (% Teorik): C, 78.45; H, 5.76; N, 11.44. Deneysel %C, 77.23; H, 5.73; N, 11.47



Şekil 2.2: 4-(2-(dibenzilamino)etoksi)ftalonitril (**1**) bileşiğinin aromatik ve alifatik ¹H-NMR spektrumları.

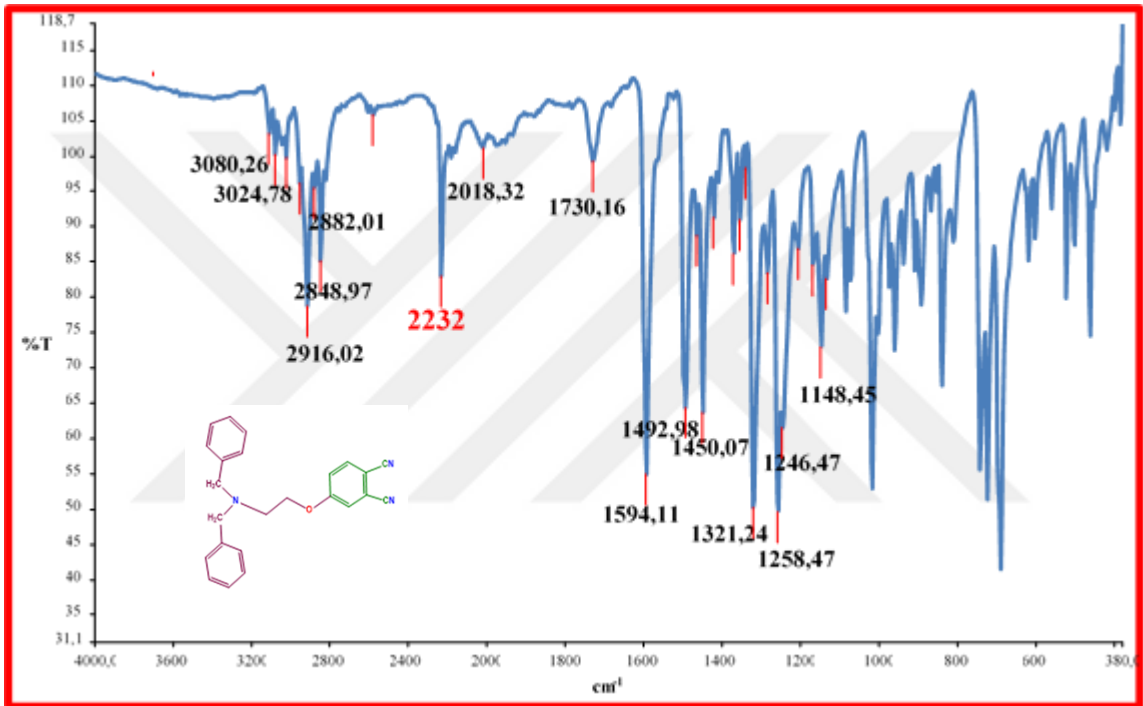
Başlangıç bileşiği 4-nitroftalonitril (**1**) CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu, önerilen yapı karakterizasyonu ile tatmin edici sonuçlar göstermiştir. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde alifatik H1, H2 ve H3 metilen (-CH₂-) protonları 2.96 ppm de triplet, 3.77 ppm de singlet ve 4.06 ppm de triplet pik göstermektedir. Aromatik bölgede H4 protonu 7.05 ppm de iki dublet piki; H8 protonu 7.43 ppm de dublet ve H9 protonları 7.68 ppm de dublet pik göstermiştir. Ayrıca, H7 ve H6 protonları sırayla 7.32 ve 7.38 ppm'de triplet pik gösterdi. Ek olarak, H5 için 7.15 ppm'de 2.56 Hz'lik bir bölünmeye sahip meta-etkileşimli, dubletin dubleti şeklinde bir çift bant gözlemlendi.



Şekil 2.3: 4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalonitril (1) molekülünün ^1H - ^1H COSY-NMR spektrumu

4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalonitril başlangıç molekülünün ^1H - ^1H COSY spektrumu, bu bileşiğin sentezinin ve izolasyonunun başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. Molekülün 2D NMR spektrumunda topografik diyagramın köşegeni üzerinde ve dışındaki noktali çizgilerle birleştirilmiş olan pikler ile hangi proton çiftinin etkileştiği belirlenmiştir. A ile işaretli nokta, H1-H3 protonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Bu, molekülün alkan kısmı üzerindeki (-CH₂-CH₂-) protonlarının eşleşmesine karşılık gelir. Tersiyer amin nitrojen atomuyla bağlanmış metilen protonları H2 durumunda, aynı kimyasal ortamda oldukları için aralarında etkileşim yoktur, bu nedenle iki H2 atomu 3.77 ppm'de singlet piki vermiştir. Benzer şekilde, B işaretli nokta, H4 ve H9 arasındaki bir birleşme etkileşimini gösterir. Bu, nitril sübtitüsyonlu benzen grubunda aromatik H4'ün 7.05 ppm'de aromatik H4'ün ve 7.68 ppm'de H9'un eşleşmesine karşılık gelir (Şekil 2.3).

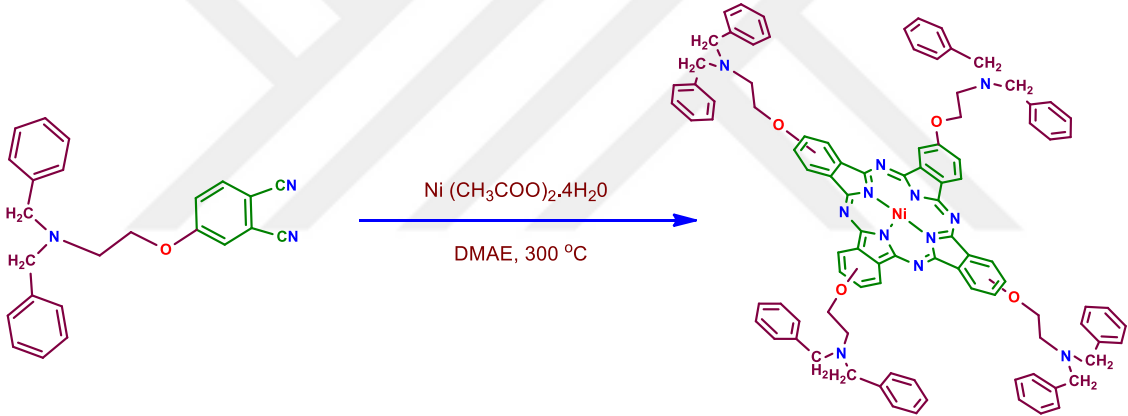
4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalonitril (**1**) molekülünün FT-IR spektrumu incelendiğinde **2232,90** cm^{-1} 'de nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$) gözlenmektedir. 3000 cm^{-1} civarında görülen **3080** cm^{-1} ve **3024** cm^{-1} 'deki pikler aromatik bölgedeki C-H gerilmesine aittir. 3000 cm^{-1} 'nin altındaki 2955, **2916** ve **2882** civarındaki pikler alifatik bölgedeki C-H titreşim bandıdır. **1258** cm^{-1} 'de görülen şiddetli pik ise yapıda yer alan C-O-C köprüsünün karakteristik pikidir. 1594-1321 cm^{-1} 'de görülen pikler aromatik halkadaki C=C gerilmesine aittir.



Şekil 2.4: 4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalonitril (**1**) molekülünün FT-IR spektrumu

2.2.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin nikel (II) kompleksi (2) Sentezi

0.22 g (0.58 mmol) 4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalonitril (1), 0.036 g (0.14 mmol) Ni(CH₃COO)₂·4H₂O ve 2 ml 2-(N,N-dimetilamino) etanol karışımı (DMAE) kapalı bir Schlenk cam tüpte 4 saat boyunca 300 °C'de kuru N₂ atmosferi altında karıştırılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımı suya dökülerek çöktüldü ve aseton ile yıkandı. Çökelti süzülerek sırasıyla geri soğutucu altında 24 saat boyunca sıcak su, metanol ve aseton ile yıkandı. Ham ürün, yaklaşık 3 ml DMF içinde çözülerek temizlendi ve daha sonra aseton ilave edilerek yeniden çöktüldü. Santrifüj yardımıyla çözücülerden ayrılan mavi renkli ürün kurutuldu. Bu ürünün verimi %43 olarak bulundu.



Şekil 2.5: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin nikel (II) kompleksi (2) sentezi

Tablo 2.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin nikel (II) kompleksi (2) bileşiminin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: $C_{96}H_{84}N_{12}NiO_4$

Erime Noktası: $>300\text{ }^{\circ}C$

Verim: 0.096 g (43%)

Renk: Mavi

Çözünürlük: THF, DMF ve DMSO

Molekül Ağırlığı: 1528,27 g/mol

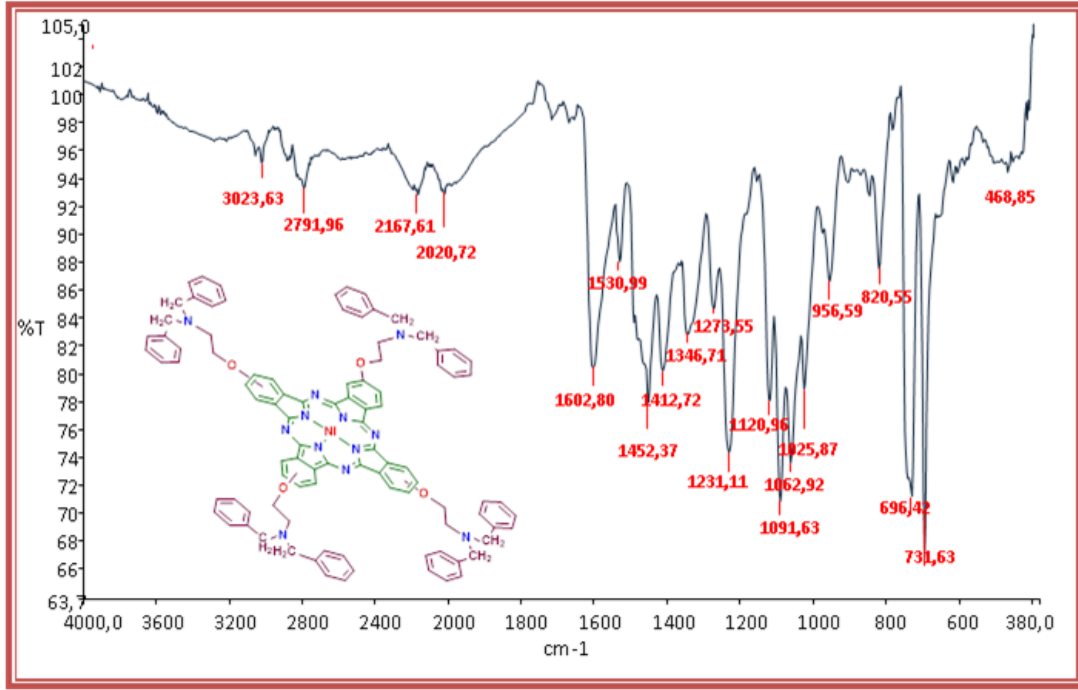
IR (ATR) $\bar{\nu}$, cm^{-1} : 3023 (aromatik C-H), 2938 (alifatik C-H), 1602-1412 (C=C), 1346 (C-H), 1231 (C-O-C).

UV-vis: (DMF, 1.53×10^{-6} M) λ max (log ϵ) (nm): 678 (5.69), 627 (4.91), 373 (5.30).

Elementel Analiz: $C_{96}H_{84}N_{12}NiO_4$ (% Teorik): C, 75.44; H, 5.54; N, 11.00
(% Deneysel): C, 74.83; H, 5.56; N, 11.07.

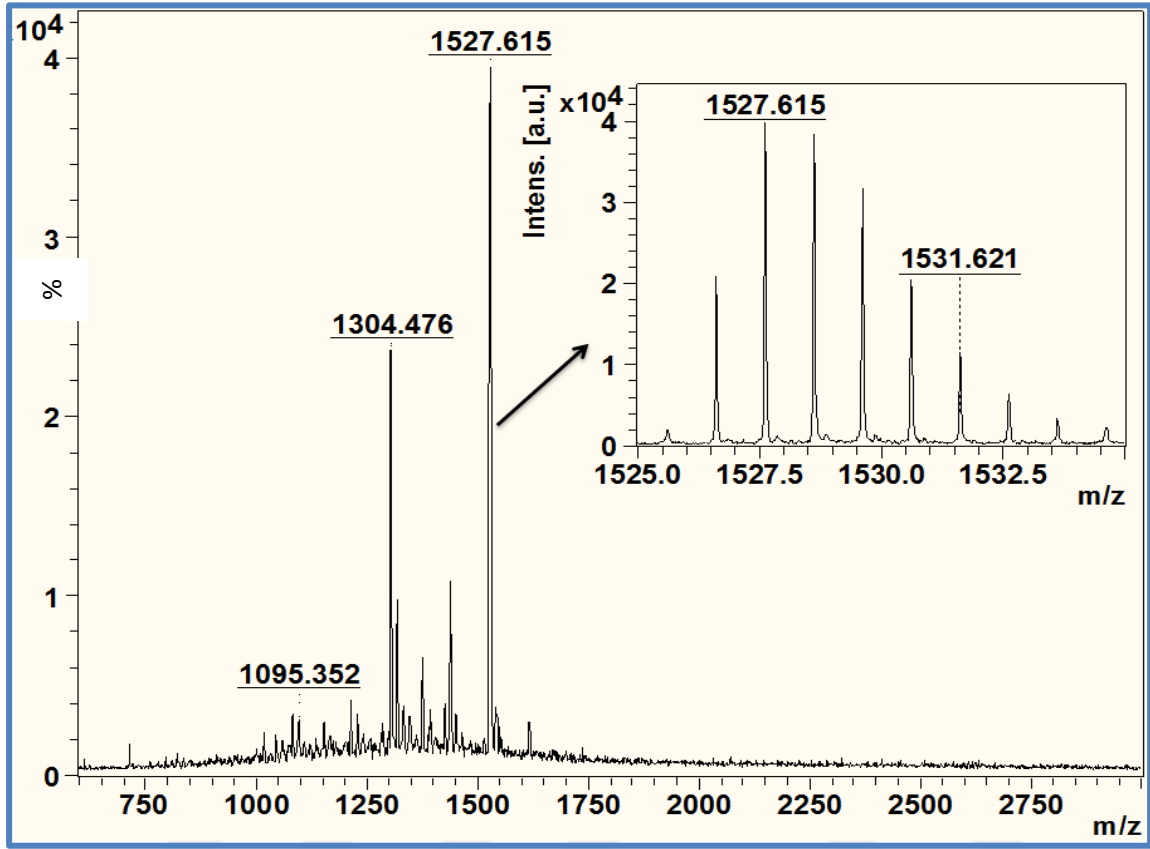
MS (MALDI-TOF), m/z: 1527.61 $[M]^+$

cm^{-1}



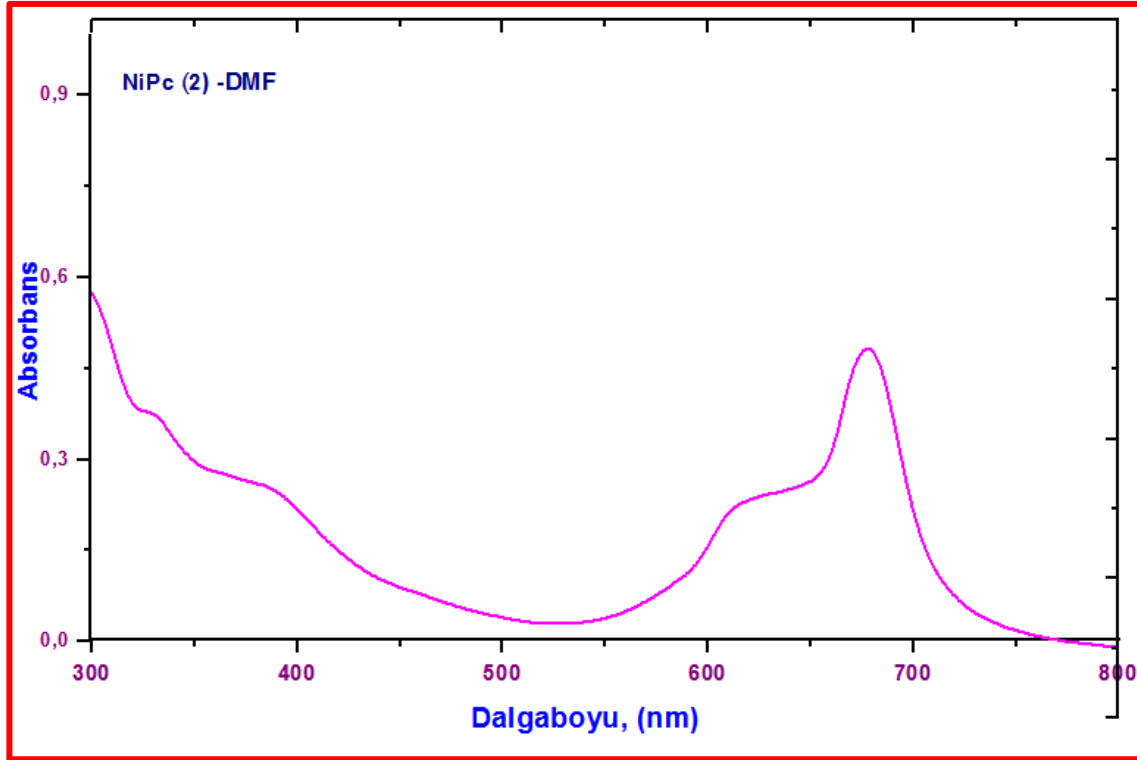
Şekil 2.6: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanin nikel (II) kompleksinin FT-IR kütle spektrumu.

NiPc (2) kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde, nitril türevinin (1) tetramerizasyon reaksiyonu sonucu IR spektrumunda 2232 cm^{-1} civarında görülen nitril bandının tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. 3023 cm^{-1} civarında görülen zayıf pik, aromatik C-H gerilmesini gösterirken; 3000 cm^{-1} 'in altında 2938 cm^{-1} civarında görülen pikler ise, alifatik C-H gerilmesine aittir. $1602\text{-}1412\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pikler ise aromatik C=C gerilmesine ait olduğu görülmüştür. C-O-C köprüsüne ait titreşim piki 1231 cm^{-1} civarında görülmüştür.



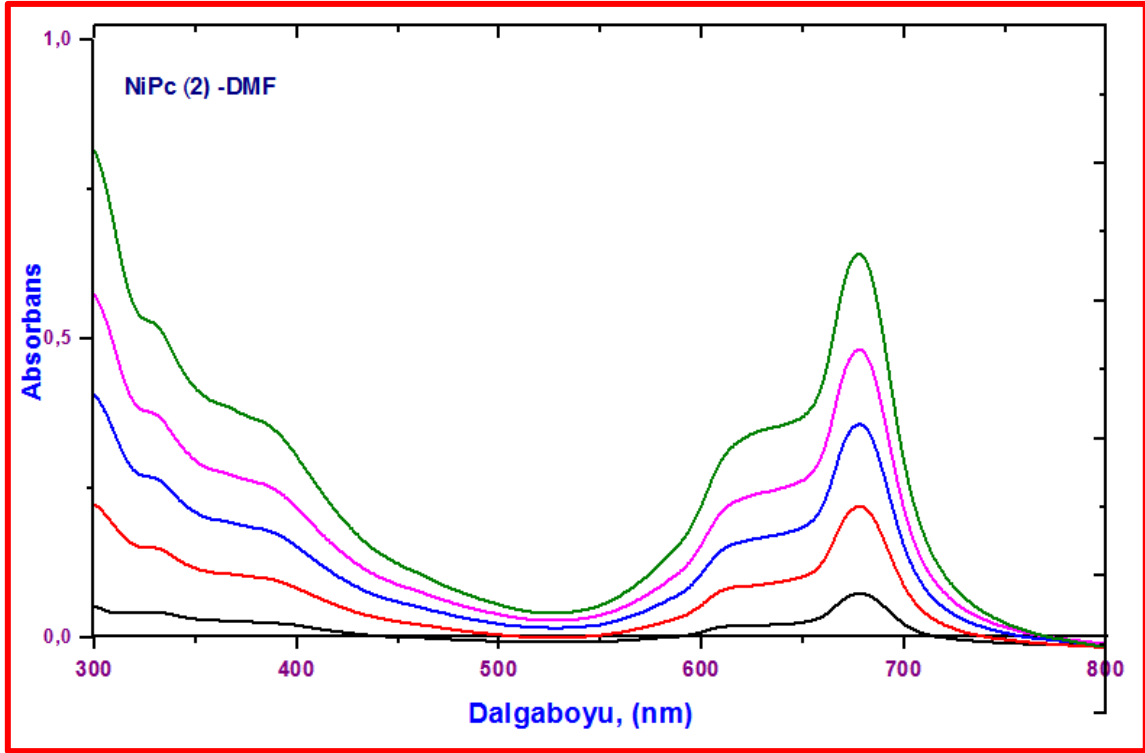
Şekil 2.7: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin nikel (II) kompleksi (2) bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.

Kullanılan matris: 2, 5-dihidroksi benzoik asit; MS (m/z): 1527.61 [M]⁺



Şekil 2.8: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin nikel (II) kompleksi (2) bileşiğinin DMF’de $1,53 \times 10^{-6}$ M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu

NiPc (2) kompleksinin DMF ‘de alınan $1,53 \times 10^{-6}$ M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu incelendiğinde 678 nm de Q; 627 nm’de vibrasyon ve 373 nm’de Soret (B bandı) bandlarını karakterize eden pikler gözlenmiştir. UV-vis grafiğinde bulunan maksimum dalga boylarına (λ_{max}) karşılık gelen $\log \epsilon$ değerleri; B bandı için 373 nm’de 5,30; vibrasyon değeri 627 nm’de 4,91 ve Q bandı ϵ değeri 678 nm’de 5,69 olarak bulundu. Elde edilen kompleksin UV-vis sonuçları ile uygunluk gösterdiği sonucuna varılmıştır.



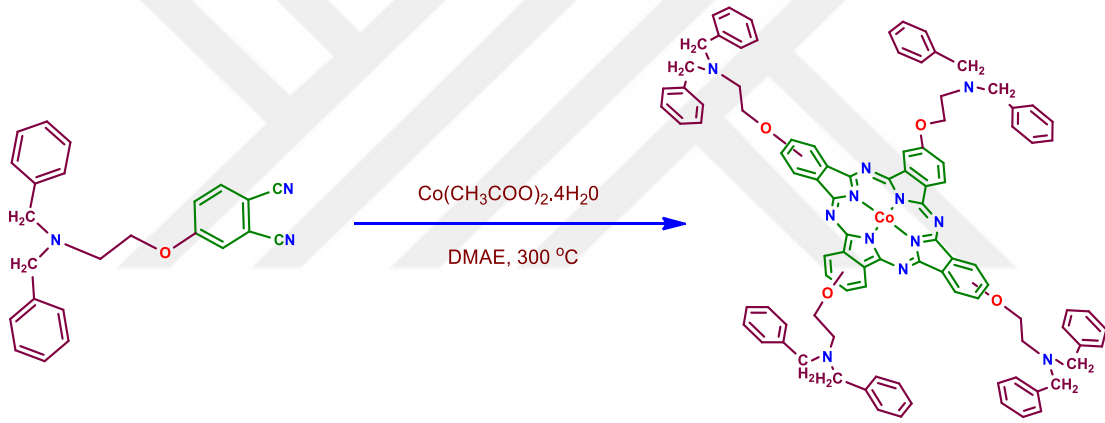
Şekil 2.9: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin nikel (II) bileşiğinin DMF çözücüsünde $1,7 \times 10^{-6}$ – $1,7 \times 10^{-5}$ M aralığında değişen konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu

NiPc (2) bileşiğinin DMF çözücüsünde $1,7 \times 10^{-6}$ – $1,7 \times 10^{-5}$ M aralığında değişen konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu Q, vibrasyon ve Soret (B bandı) karakterize pikleri sırasıyla 678, 627 ve 373 nm ‘de gözlenmiştir. Yapılan hesaplamalarda $\log \epsilon$ değerleri Q, vibrasyon ve Soret bandı için sırasıyla 5,69; 4,91 ve 5,30 olarak bulundu.

$A_Q/A_{\text{vibrasyon}}$ değeri yapılan seyreltme ve artan derişimle değiştiği ve bu değer 1,87-2,7 aralığında olduğu gözlenmiştir.

2.2.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin kobalt (II) kompleksi (3) Sentezi

0.20 g (0.56 mmol) 4- (2- (dibenzilamino) etoksi) ftalonitril (1), 0.035 g (0.14 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 2 ml 2- (N, N-dimetilamino) etanol karışımı (DMAE) kapalı bir cam tüp içinde 4 saat boyunca 300 °C'de kuru N_2 atmosferi altında karıştırılarak ısıtıldı. Elde edilen yeşil renkli ürün, öncelikle suya dökülerek çöktüldü ve daha sonra aseton ile yıkanarak çöktüldü. Çöktü süzüldü ve sırasıyla geri soğutucu altında 24 saat boyunca sıcak su, metanol ve aseton ile yıkandı. Ham ürün, yaklaşık 3 ml DMF içinde çözülerek temizlendi ve daha sonra aseton ilave edilerek yeniden çöktüldü. Santrifüj yardımıyla çözücünden ayrılan yeşil renkli ürün kurutuldu. Bu ürünün verimi %38 olarak bulundu.



Şekil 2.10: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin kobalt (II) kompleks (3) bileşiğinin sentezi

Tablo 2.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın kobalt (II) kompleks (3) bileşiminin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: $C_9H_8N_{12}CoO_4$

Erime Noktası: $>300^{\circ}C$

Verim: 0.035 g (%38)

Renk: Açık Yeşil

Çözünürlük: THF, DMF ve DMSO

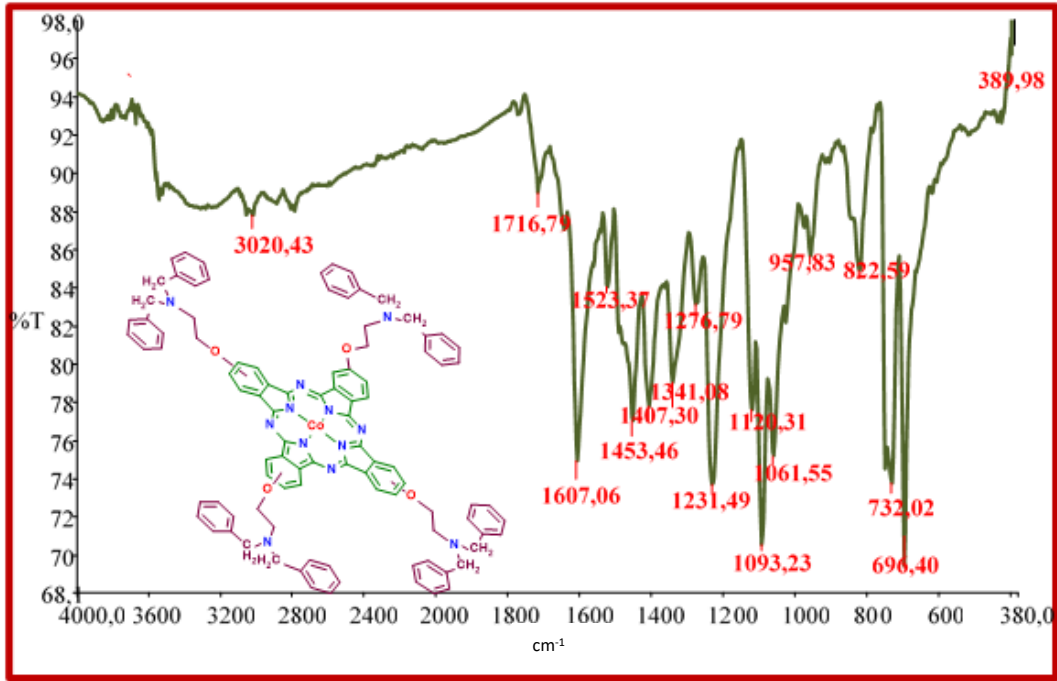
Molekül Ağırlığı: 1527,617 g/ mol

IR (ATR) $\bar{\nu}$, cm^{-1} : 3020 (aromatik C-H), 2943 (alifatik C-H), 1607-1407 (C=C), 1341 (C-H), 1211 (C-O-C).

UV-vis, (DMF, 2.31×10^{-6} M) λ max (log ϵ) (nm): 673 (5.52), 613 (4.94), 332 (5.37)

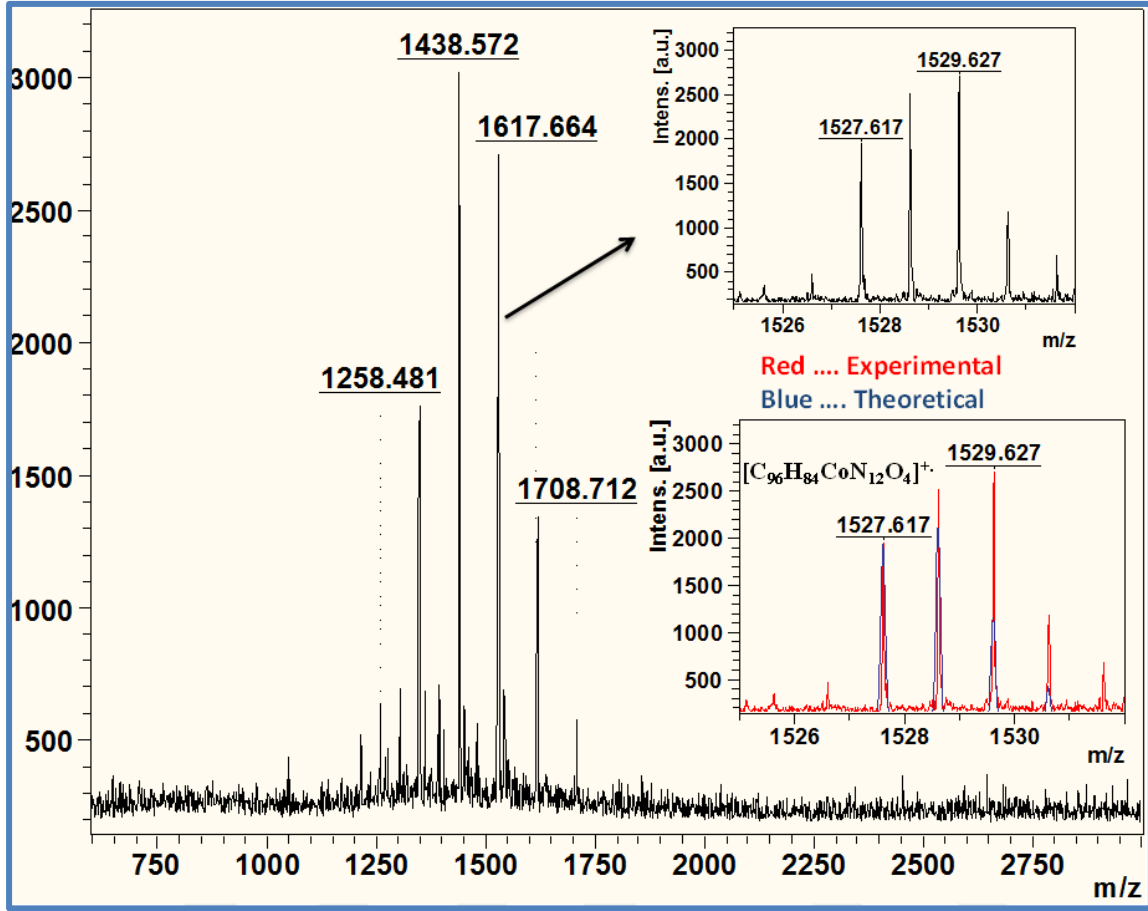
Elementel Analiz : $C_9H_8N_{12}CoO_4$ (% Teorik): C, 75.43; H, 5.54; N, 10.99 (% Deneysel): C, 75.47; H, 5.44; N, %10.81.

MS (MALDI-TOF), m/z: 1617.66 $[M]^+$, 1708.66 $[M+(CH_3)_2NCH_2OH+2H]^+$



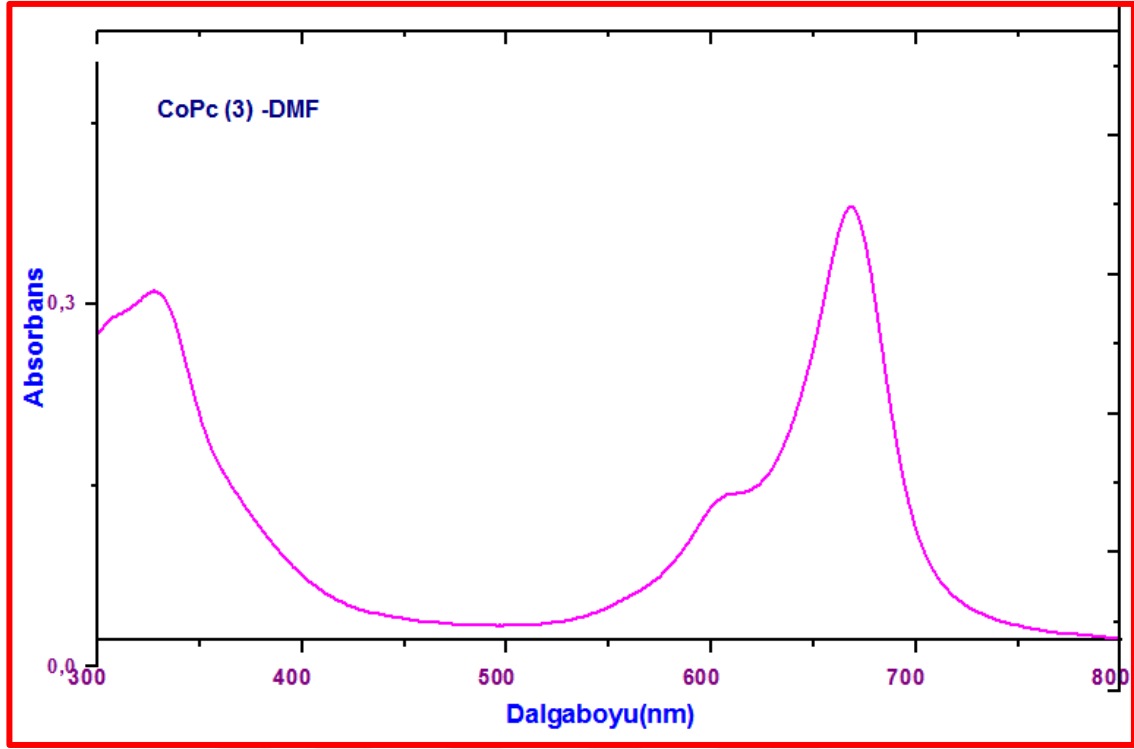
Şekil 2.11: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın kobalt (II) kompleks (3) bileşiğinin FT-IR spektrumu

CoPc (3) kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde, nitril türevinin (1) tetramerizasyon reaksiyonu sonucu IR spektrumunda 2232 cm^{-1} civarında görülen nitril bandının tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. 3020 cm^{-1} civarında görülen zayıf pik, aromatik C-H gerilmesini gösterirken; 3000 cm^{-1} 'in altında 2943 cm^{-1} civarında görülen pikler ise, alifatik C-H gerilmesine aittir. $1607\text{-}1407\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pikler ise aromatik C=C gerilmesine ait olduğu görülmüştür. C-O-C köprüsüne ait titreşim piki 1211 cm^{-1} civarında görülmüştür.



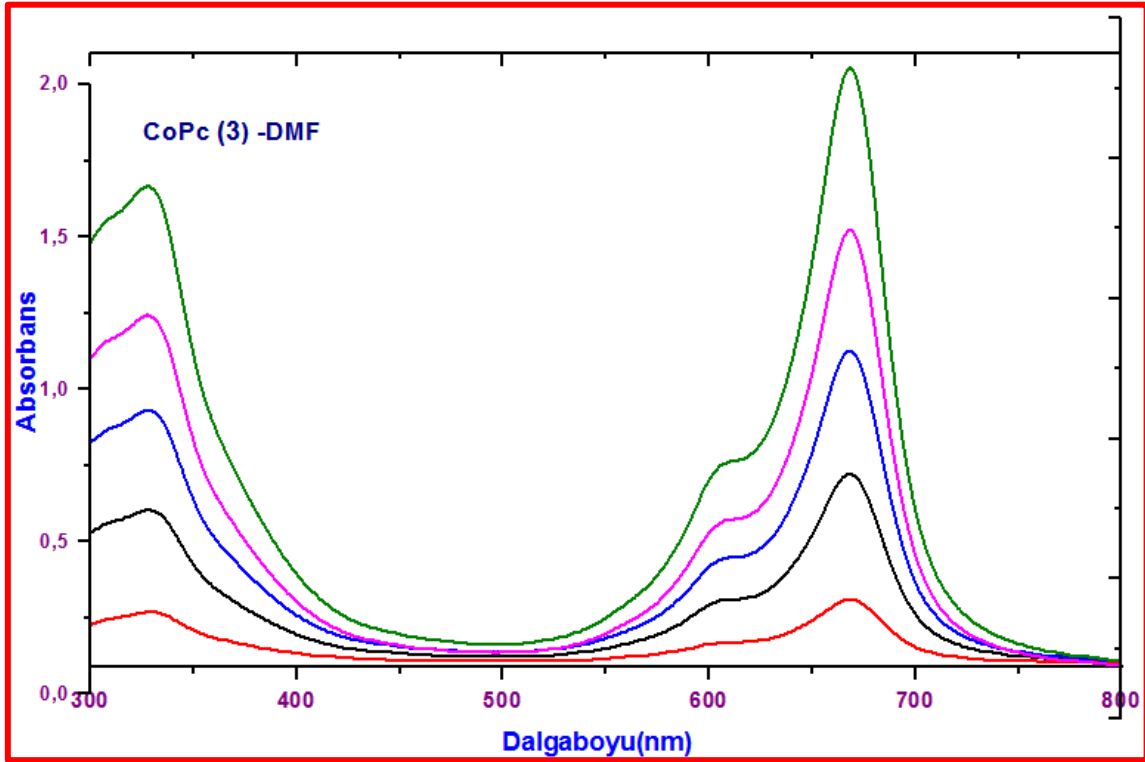
Şekil 2.12: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın kobalt (II) kompleks (3) bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu: Kullanılan mod: Reflektron

Kullanılan matris: 2, 5-dihidroksi benzoik asit; MS(m/z): 1617.66 $[M]^+$, 1708.66 $[M+(CH_3)_2NCH_2OH+2H]^+$



Şekil 2.13: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin kobalt (II) kompleks (3) bileşiğinin DMF’de $2,31 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonundaki UV-vis spektrumu

CoPc (3) kompleksinin DMF ‘de alınan aralığında değişen konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları incelendiğinde 673 nm de Q; 613 nm’de vibrasyon ve 332 nm’de Soret (B bandı) bandlarını karakterize eden pikler gözlenmiştir. UV-vis grafiğinde bulunan maksimum dalga boylarına karşılık gelen $\log \epsilon$ değerleri; B bandı için 332 nm’de 5,37; vibrasyon değeri 613 nm’de 4,94 iken Q bandı ϵ değeri 673 nm’de 5,52 olarak bulundu. Elde edilen kompleksin UV-vis sonuçları ile uygunluk gösterdiği sonucuna varılmıştır.



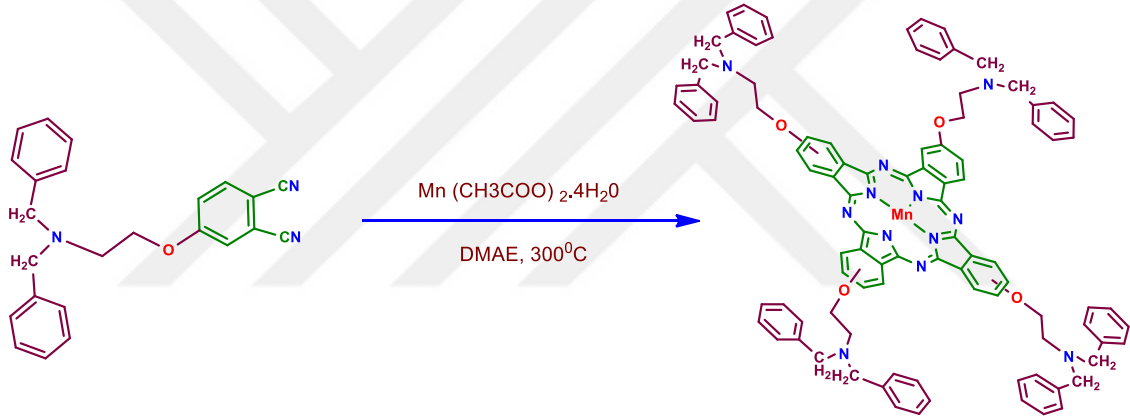
Şekil 2.14: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın kobalt (II) kompleks (3) bileşiğinin DMF’de $1,8 \times 10^{-7} - 1,8 \times 10^{-6}$ M değişen konsantrasyon aralığındaki UV-vis spektrumu

CoPc (3) bileşiğinin DMF çözücüsünde $1,8 \times 10^{-7} - 1,8 \times 10^{-6}$ M aralığında değişen konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu; Q, vibrasyon ve Soret (B bandı) karakteristik pikleri sırasıyla 673, 613 ve 332 nm’de gözlenmiştir. Yapılan hesaplamalarda $\log \epsilon$ değerleri Q, vibrasyon ve Soret bandı için sırasıyla 5,52; 4,94 ve 5,37 olarak bulundu.

$A_Q/A_{\text{vibrasyon}}$ değeri yapılan seyreltme ve artan derişimle değiştiği gözlenmiş ve bu değer 2,90-2,95 aralığında olduğu gözlenmiştir.

2.2.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalosiyenin mangan (II) kompleksi (4) sentezi

0.076 g (0.21 mmol) 4- (2- (dibenzilamino) etoksi) ftalonitril (1), 0.013 g (0.052 mol) Mn (CH₃COO)₂.4H₂O ve 2 ml 2- (N, N-dimetilamino) etanol karışımı (DMAE) kapalı bir cam tüp içinde 4 saat boyunca 300 ° C'de kuru bir N₂ atmosferi altında karıştırılarak ısıtıldı. Elde edilen yeşil renkli ürün, öncelikle suya dökülerek çökteldi ve daha sonra aseton ile yıkanarak çökteldi. Çöktelti süzüldü ve sırasıyla geri soğutucu altında 24 saat boyunca sıcak su, metanol ve aseton ile yıkandı. Ham ürün, yaklaşık 3 ml DMF içinde çözülerek temizlendi ve daha sonra aseton ilave edilerek yeniden çökteldi. Santrifüj yardımıyla çözücünden ayrılan kahve renkli ürün kurutuldu. Bu ürünün verimi %29 olarak bulunmuştur.



Şekil 2.15: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalosiyenin mangan (II) (4) bileşiğinin sentezi

Tablo 2.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalosiyanın mangan (II) (4) bileşiminin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: $C_9H_8N_{12}MnO_4$

Erime Noktası: $>300^{\circ}C$

Verim: 0.023 g (%29).

Renk: Kahverengi

Çözünürlük: THF, DMF ve DMSO

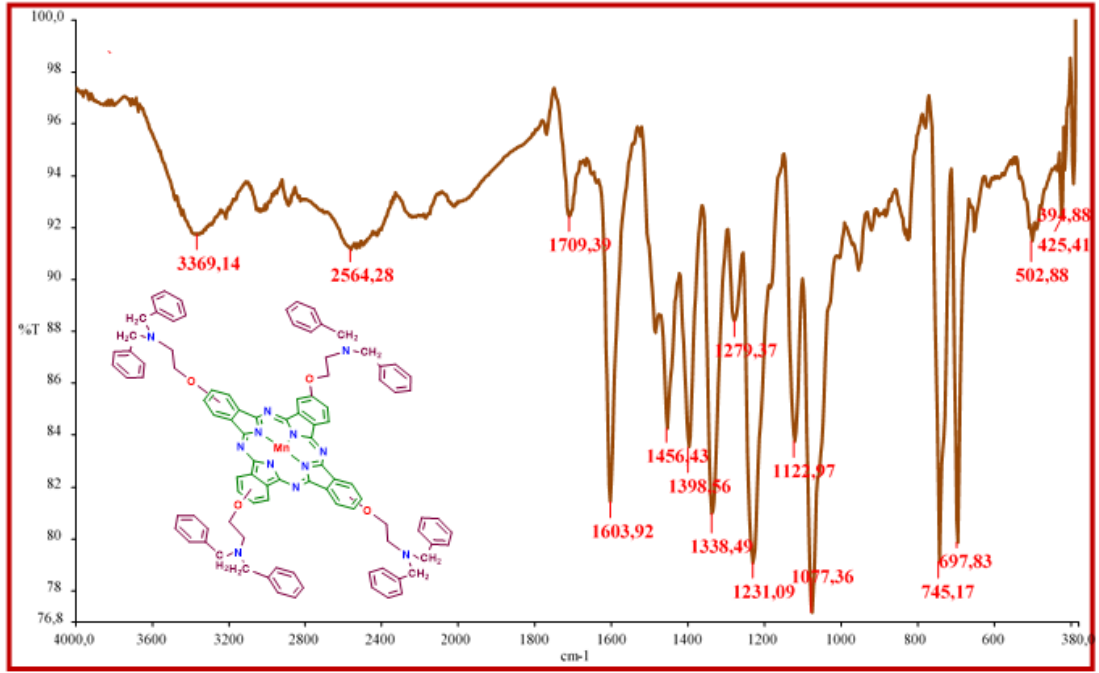
Molekül Ağırlığı: 1523,62 g / mol

IR (ATR) $\bar{\nu}$, cm^{-1} : 3023 (Aromatik C-H), 2945 (Alifatik C-H), 1603-1456 (C=C), 1338 (C-H), 1230 (C-O-C).

UV-vis, (DMF, 2.31×10^{-6} M) λ max (log ϵ) (nm): 730 (3.79). 605-690 (3,72).359 (4,34)

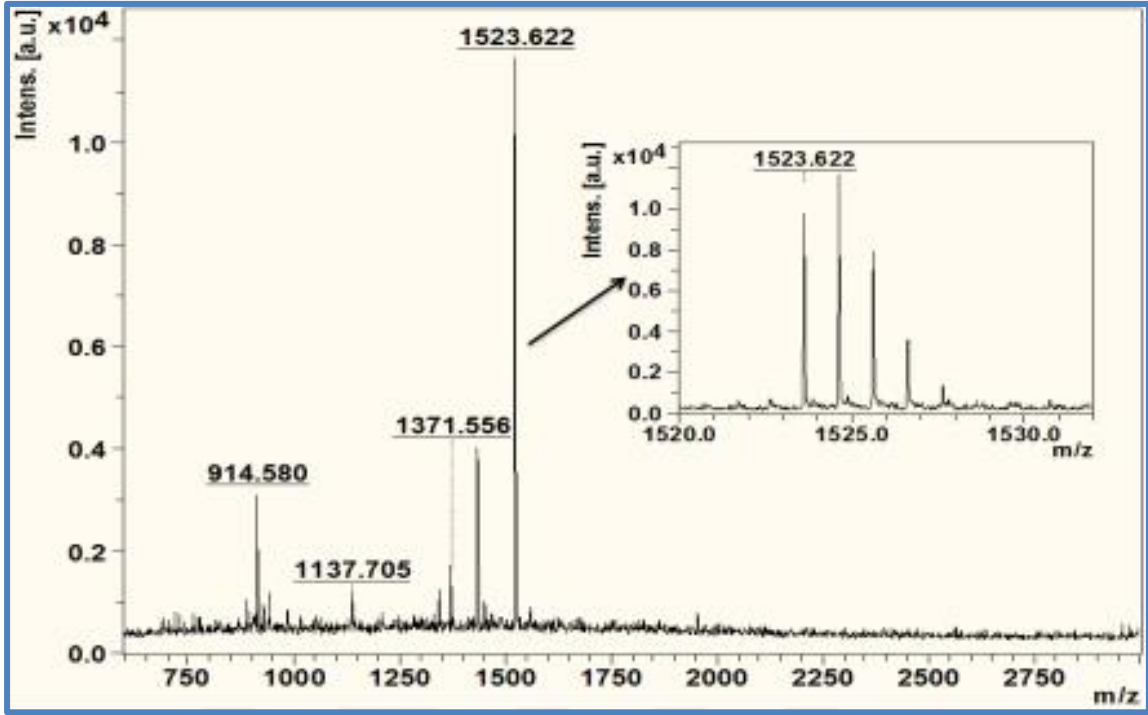
Elemental Analiz: $C_9H_8N_{12}MnO_4$: (% Teorik) C, 75.62; H, 5.55; N, 11.02. (Deneysel %): C, 75.58; H, 5.51; N, 11.05.

MS (MALDI-TOF), m/z: 1523,62[M]⁺



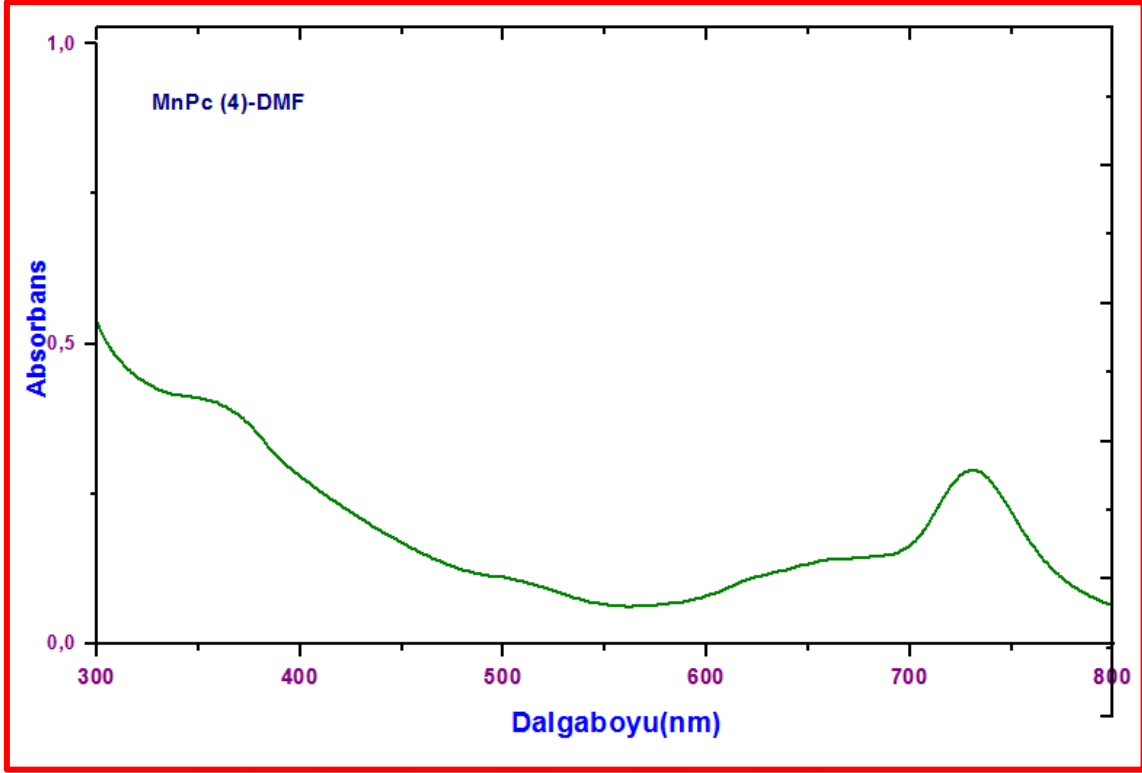
Şekil 2.16: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın mangan (II) kompleks (**4**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

MnPc (**4**) kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde, nitril türevinin (**1**) tetramerizasyon reaksiyonu sonucu IR spektrumunda 2232 cm^{-1} civarında görülen nitril bandının tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. 3023 cm^{-1} civarında görülen zayıf pik, aromatik C-H gerilmesini gösterirken; 3000 cm^{-1} 'in altında 2945 cm^{-1} civarında görülen pikler ise, alifatik C-H gerilmesine aittir. $1603\text{-}1456\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler ise aromatik C=C gerilmesine ait olduğu belirlenmiştir. C-O-C köprüsüne ait titreşim piki ise 1230 cm^{-1} civarında görülmüştür.



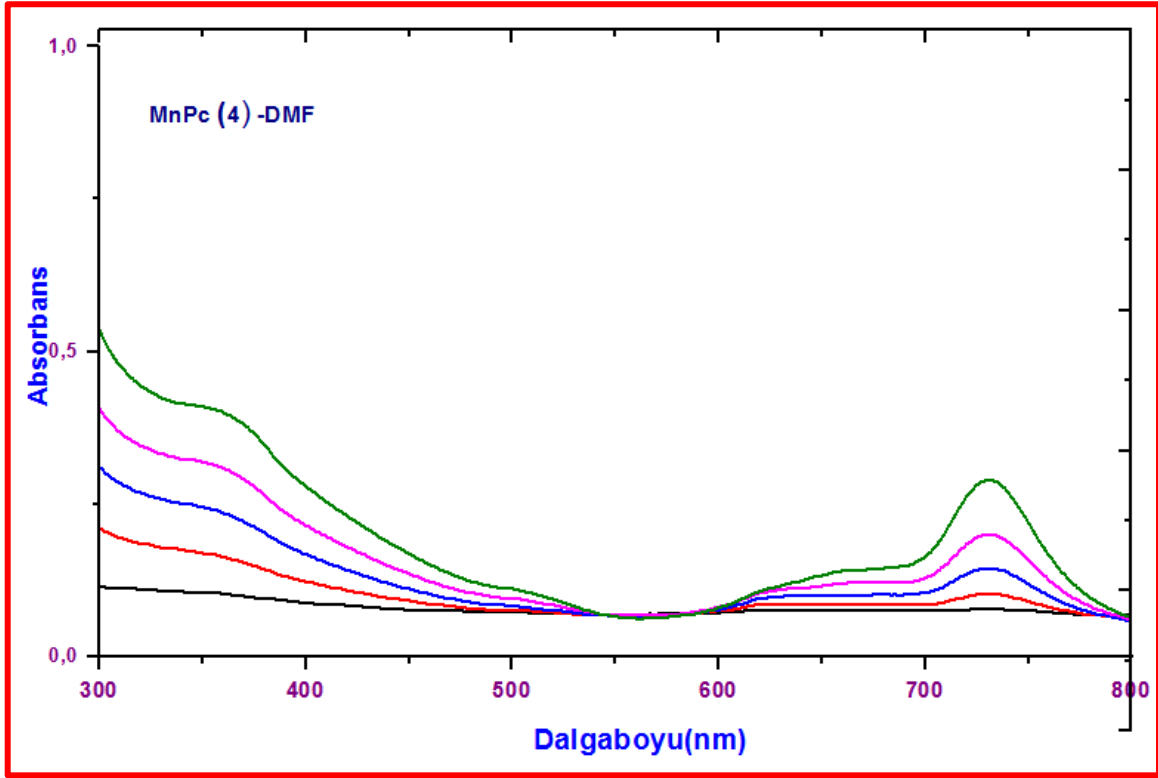
Şekil 2.17: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalosiyenin mangan (II) (4) bileşiminin MALDI-TOF kütle spektrumu: Kullanılan mod: Reflektron

Kullanılan matris: 2, 5-dihidroksi benzoik asit; MS(m/z): 1523,62[M]⁺



Şekil 2.18: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin mangan (II) kompleks (**4**) bileşiğinin DMF’de $7,87 \times 10^{-6}$ M değişen konsantrasyon aralığındaki UV-vis spektrumu

MnPc (**4**) kompleksinin DMF ‘de $2,31 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonundaki UV-vis spektrumları incelendiğinde 730 nm de Q; 605-690 nm aralığında vibrasyon ve 359 nm’de Soret (B bandı) bandlarını karakterize eden pikler gözlenmiştir. UV-vis grafiğinde bulunan maksimum dalga boylarına karşılık gelen $\log \epsilon$ değerleri; B bandı için 359 nm’de 4,34; vibrasyon değeri 605-690 nm aralığında 3,72 iken Q bandı ϵ değeri 730 nm’de 3,80 olarak bulundu. Elde edilen kompleksin UV-vis sonuçları ile uygunluk gösterdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.19: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin mangan (II) kompleks (**4**) bileşiminin DMF’de $2,31 \times 10^{-7}$ - $2,31 \times 10^{-6}$ M arasında değişen konsantrasyon aralığındaki UV-vis spektrumu

MnPc (**4**) kompleksinin DMF ‘de alınan $2,31 \times 10^{-6}$ - $2,31 \times 10^{-7}$ aralığında değişen konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları incelendiğinde 730 nm de Q; 605-690 nm arasındaki geniş bant ve 359 nm’de Soret (B bandı) bandlarını karakterize eden pikler gözlenmiştir. Yapılan hesaplamalarda log ϵ değerleri Q, vibrasyon ve Soret bandı için sırasıyla 3,80; 3,72 ve 4,34 olarak bulundu.

$A_Q/A_{\text{vibrasyon}}$ değeri yapılan seyreltme ve artan derişimle değiştiği gözlenmiş ve bu değer 1,66-2,73 aralığında olduğu gözlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında alkol türevli başlangıç maddesi kullanılarak nitril sentezi gerçekleştirilmiştir. 2-(dibenzilamino) etan-1-ol ile 4-nitroftalonitril karışımı DMF bulunan yuvarlak tabanlı balonda K_2CO_3 katalizörlüğünde vakum ortamında 24 saat boyunca karıştırılarak geri soğutucu altında başlangıç maddesi 4-(2 (dibenzilamino)etoksi) ftalonitril (**1**) sentezlendi. NiPc (**2**), CoPc (**3**) ve MnPc (**4**) kompleksleri, nitril başlangıç bileşiğinden başlayarak uygun metal tuzları ile 300 °C’de, schlenk tüpünde DMDA solventi varlığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak elde edilmiştir.

Bu komplekslerin yapıları; FT-IR, UV-vis, 1H -NMR ve MALDI-TOF kütle spektrofotometresi ile analiz edilmiştir.

3.1. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumlarının İncelenmesi

3.1.1. 4-(2 (dibenzilamino)etoksi) ftalonitril (**1**) bileşiğinin FT-IR Spektrumu

Başlangıç materyali, 4- (2-dibenzilamino) etoksi) ftalonitril (**1**) bileşiğinin spektrumu incelendiğinde, IR spektrumunda NO_2 bandının yaklaşık 1350 cm^{-1} ’de kaybolması ve 1230 cm^{-1} ’de yeni bir Ar–O–Ar bandının oluşması ile doğrulandı. FT-IR spektrumunda $2232,90\text{ cm}^{-1}$ ’de nitril ($C\equiv N$)piki gözlenmiştir. **3080** cm^{-1} ve **3024** cm^{-1} civarındaki pikler aromatik bölgedeki C-H; **2955**, **2916** ve **2882** civarındaki pikler alifatik bölgedeki C-H titreşim bandları ve **1258** cm^{-1} ’de görülen şiddetli pik ise yapıda yer alan C-O-C köprüsüne ait spektrumlardır. **1594 -1321** cm^{-1} ’de görülen pikler ise C=C gerilimine aittir.

3.1.2. 2(**3**), 9(**10**), 16(**17**), 23(**24**) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın nikel (II) (**2**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 2.4’de görülen (**2**) nolu bileşiğe ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3000 civarında gözlenen $3023,63\text{ cm}^{-1}$ de olan zayıf pik, aromatik grup C-H bağının gerilme titreşimine aittir. Ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda 3000 cm^{-1} ‘in altındaki **2791,96** cm^{-1} civarında çıkan pikler ise alifatik C-H titreşimine ait olduğu belirlenmiştir.

1602-1412 cm⁻¹'de gözlenen piklerin aromatik C=C bağının gerilmelerine aittir. **1231,11** cm⁻¹'de görülen pik ise C-O-C köprüsü titreşimine aittir. 2232 cm⁻¹'de gözlenen nitril grubuna ait bandın ftaosiyanin FT-IR spektrumunda kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu durum ftalosiyanin sentezinin tamamlandığını kanıtlamaktadır.

3.1.3. (3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2 (dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanin kobalt (II) (3) bileşiğinin FT-IR Spektrumu

Şekil 2.11'de görülen (3) nolu bileşiğe ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3000 civarında gözlenen **3020** cm⁻¹'de olan zayıf pik, aromatik grup C-H bağının gerilme titreşimine aittir. Ftalosiyanin bileşiğinin IR spektrumunda 3000 cm⁻¹'in altındaki, **2943** cm⁻¹ civarında çıkan pikler ise alifatik C-H titreşimine ait olduğu belirlenmiştir. **1602-1412** cm⁻¹'de gözlenen piklerin aromatik C=C bağının gerilmelerine aittir. 1211 cm⁻¹'de görülen pik ise C-O-C köprüsü titreşimine aittir. 2232 cm⁻¹'de gözlenen nitril grubuna ait bandın, ftaosiyanin FT-IR spektrumunda kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu durum ftalosiyanin sentezinin tamamlandığını kanıtlamaktadır.

3.1.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2 (dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanin mangan (II) (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 2.16'da görülen (4) nolu bileşiğe ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3000 civarında gözlenen **3023** cm⁻¹'de olan zayıf pik, aromatik grup C-H bağının gerilme titreşimine aittir. Ftalosiyanin bileşiğinin IR spektrumunda 3000 cm⁻¹'in altındaki, **2945** cm⁻¹ civarında çıkan pikler ise alifatik C-H titreşimine ait olduğu belirlenmiştir. **1603-1456** cm⁻¹'de gözlenen piklerin aromatik C=C bağının gerilmelerine aittir. **1230** cm⁻¹'de görülen pik ise C-O-C köprüsü titreşimine aittir. 2232 cm⁻¹'de gözlenen nitril grubuna ait bandın ftaosiyanin FT-IR spektrumunda kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu durum ftalosiyanin sentezinin tamamlandığını kanıtlamaktadır.

3.2. Elde Edilen Bileşiklerin UV-vis Spektrum Sonuçlarının İncelenmesi

3.2.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın nikel (II) (2) bileşiğinin UV-vis spektrumu

Şekil 2.8’ de görülen NiPc (2) bileşiğinin DMF ‘de alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde, Q, vibrasyon ve B(Soret bandı) olmak üzere 3 farklı karakteristik bant gözlenmiştir. NiPc’nin Q bandı 678 nm’de, vibrasyon bandı 627 nm’de gözlenmiştir. Ayrıca 373 nm’de Soret bandının spektrumu görülmüştür. Bulunan her bir karakteristik bandın maksimum dalga boylarına karşı molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) hesaplanmıştır. Bu değerler Q bandı için 678 nm’de $\log \epsilon$ değeri 5,69; vibrasyon bandı için 627 nm’de $\log \epsilon$ değeri 4,91 ve Soret bandı için 373 nm ‘de 5,30 olarak bulunmuştur. NiPc bileşiğinin UV-vis spektrumu incelendiğinde elde edilen veriler kompleksin yapısı spektrum ile uygunluk göstermektedir.

NiPc (2) kompleksinin DMF’de $1,7 \times 10^{-6}$ – $1,7 \times 10^{-5}$ M arasında değişen konsantrasyonların UV-vis spektrumları incelendiğinde; seyreltme ve artan derişimle $A_Q/A_{\text{vibrasyon}}$ değerinin değiştiği gözlenmiş ve bu değer, 1,87-2,7 aralığında bulunmuştur.

3.2.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanın kobalt (II) (3) bileşiğinin UV-vis spektrumu

Şekil 2.13’de görülen CoPc (3) bileşiğinin DMF ‘de alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde, Q, vibrasyon ve B(Soret bandı) olmak üzere 3 farklı karakteristik bant gözlenmiştir. CoPc’nin Q bandı 673 nm’de, vibrasyon bandı 613 nm’de gözlenmiştir. Ayrıca 332 nm’de Soret (B bandı) bandının spektrumu görülmüştür. Bulunan her bir karakteristik bandın maksimum dalga boylarına karşı molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) hesaplanmıştır. Bu değerler Q bandı için 673 nm ‘de $\log \epsilon$ değeri 5,52; vibrasyon bandı için 613 nm’de $\log \epsilon$ değeri 4,94 ve Soret bandı için 332 nm ‘de 5,37 olarak bulunmuştur. CoPc bileşiğinin UV-vis spektrumu incelendiğinde; kompleksin yapısı spektrum ile uygunluk göstermektedir. CoPc (3) kompleksinin DMF’de $1,8 \times 10^{-6}$ – $1,8 \times 10^{-5}$ M arasında değişen konsantrasyonların UV-vis spektrumları incelendiğinde; seyreltme ve artan derişimle $A_Q/A_{\text{vibrasyon}}$ değerinin değiştiği gözlenmiş ve bu değer 2,90-2,95 aralığında bulunmuştur.

3.2.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyanin mangan (II) (4) UV-vis spektrumu

Şekil 2.18' de görülen MnPc (4) bileşiğinin DMF 'de alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde, Q, vibrasyon ve B (Soret bandı) olmak üzere 3 farklı karakteristik bant gözlenmiştir. MnPc'nin Q bandı 730 nm'de, vibrasyon bandı 605-690 nm'de gözlenmiştir. Ayrıca 359 nm'de B bandının spektrumu görülmüştür. Bulunan her bir karakteristik bandın maksimum dalga boylarına karşı molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) hesaplanmıştır. Bu değerler Q bandı için 730 nm 'de $\log \epsilon$ değeri 3,80; vibrasyon bandı için 605-690 nm'de $\log \epsilon$ değeri ortalama 3,72 ve Soret bandı için 359 nm 'de 4,34 olarak bulunmuştur. MnPc bileşiğinin UV-vis spektrumu incelendiğinde elde edilen veriler kompleksin yapısı spektrum ile uygunluk göstermektedir.

MnPc (4) kompleksinin DMF'de $2,31 \times 10^{-6}$ - $2,31 \times 10^{-5}$ M arasında değişen konsantrasyonların UV-vis spektrumları incelendiğinde; seyreltme ve artan derişimle $A_Q/A_{\text{vibrasyon}}$ değerinin değiştiği gözlenmiş ve bu değer 1,66-2,73 aralığında bulunmuştur.

3.3.Elde Edilen Bileşiklerin ¹H-NMR Sonuçlarının İncelenmesi

4-(2-(dibenzilamino)etoksi)ftalonitril (1) bileşiğinin CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, alifatik bölgede görülen triplet ve singlet pikler H1, H2 ve H3 metilen (-CH₂-) protonlarına ait olup kimyasal kayma değeri sırasıyla 2.96 ppm, 3.77 ppm ve 4.06 ppm 'de görülmüştür. Aromatik bölge incelendiğinde iki dublet pikin gözlendiği 7,05 ppm değeri H4 protonuna aittir. 7,43 ppm'de görülen pik H8 protonuna ait iken 7,68'de gözlenen dublet pik H9 protonuna aittir. Aynı zamanda 7,32 ppm ve 7,38 pmm'de triplet pikler sırasıyala H7 ve H6 protonlarına aittir. Ayrıca 2,56 Hz'lik bir bölünmeye sahip H5 protonu için 7,15'de meta etkileşimli bir çift bant gözlenmiştir.

3.4. Elde Edilen Bileşiklerin Kütle Spektrumlarının İncelenmesi

2, 5-dihidroksi benzoik asit, iyi bir sinyal yoğunluğuna sahip olması nedeniyle her üç örnekte de MALDI matrisi olarak kullanıldı. Her bir kompleksin monoizotopik kütlesi, komplekslerin MALDI matrisini içeren numuneler bile olsa pozitif iyon modunda protonlanmış olmayan bir elektronu kaybederek radikal katyonik formda iyonlaştırıldığını gösterdi. Bu durum, komplekslerin radikal katyonik formlarının, MALDI-MS koşullarında lazerle ateşleme altında çok kararlı olduğunu göstermektedir. Diğer yandan, şekil 2.11 'de gösterilen kobalt kompleksi ve bu kompleksin radikalik katyonik formu durumunda protonlanmış iyonizasyon formu, ayrıca kompleksin moleküler iyon sinyallerinin izotopik dağılımı teorik ve deneysel formlarda gösterilmiştir.

Teorik ve deneysel spektrumun yoğunlukları ilk pik için (en düşük kütlede) aynı yoğunluğa sahip olduğunda spektrumunda görüldüğü gibi, ikinci ve izlenen piklerdeki deneysel sinyal yoğunlukları teorik sinyal yoğunluklarının üzerindedir.

Bu, MALDI-MS koşullarında hem iyonizasyonların (radikal katyonda hem de protonlanmış katyon formlarında) mümkün olduğunu, ancak deneysel ve teorik sinyallerin yoğunluğu karşılaştırıldığında radikal katyon formunda iyonlaşmanın mümkün olduğunu göstermektedir.

Diğer kritik gözlem, parçalanma veya bir fragmentin 91 Da kütleyle sahip olan benzil grubunu temsil eden komplekslerin moleküler iyonlarına yapışmasıdır. Bu fragmentasyon, komplekslere azot atomları yoluyla bağlı benzil gruplarından dolayı komplekslerin yan zincirinde gerçekleşti. Karbon ve azot arasındaki bağ enerjisi, komplekslerdeki diğer bağ enerjileri ile karşılaştırıldığında en azdır. Bu nedenle, bu bağ lazer enerjisi altında zayıftır. Öte yandan, CoPc 3, moleküler iyon sinyaline ek olarak 89 Da kütleyle sahip olan bir ve iki 2-dimetilaminoetanol ilavesi nedeniyle daha fazla iki tepe gösterdi. CoPc (2) kompleksi için MALDI-TOF spektrumundan elde edilen pikler 1617.66 [M]⁺, 1708.66 moleküler iyon piki ve [M+(CH₃)₂NCH₂OH+2H]⁺ dimetil amino etanol ürününe (adduct) karşılık gelen kütle değerlerini vermiştir.

Dimetil amino etanol için molekül kütlesi: 89.138 Da olduğu düşünülürse 2 tane dimetil amino etanol fragmentlerinin Pc yapısına eklendiği varsayılabilir. Co'ın 5. ve 6. koordinasyonunu kullanma eğilimindedir. MALDI- MS ölçümü esnasında yüksek enerji ile Pc halkasından benzil grubuna göre daha kolay ayrılan grup olan dimetil amino etanol grubunun ayrılması muhtemeldir. Molekülden ayrılan elektrofil özellikteki grup 5. ve 6. Koordinasyon yapma eğilimindeki Co metali ile koordinasyon yapmaktadır. $(1529,62)-(1258,48)=271,14$ Da. Bu değerde molekül ağırlığı 91,14 olan benzil grubundan 3 farklı molekül ağırlıklı izotoplarının Pc molekülünden ayrıldığı bilgisine ulaşılmaktadır.

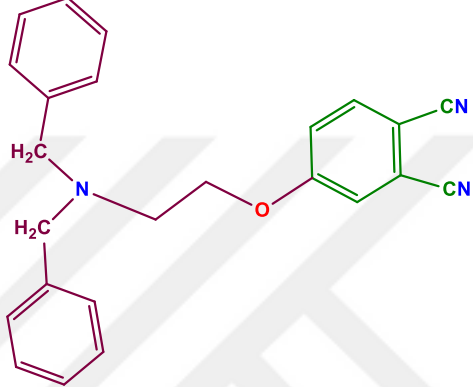
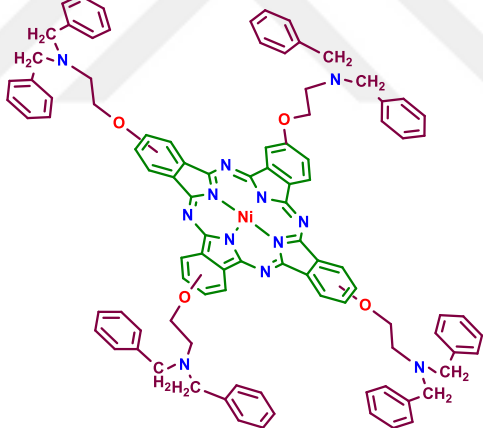
NiPc (3) kompleksinin MALDI-TOF spektrumunda gözlenen MS(m/z): 1527.61 [M]⁺ kütle değerini bulunmuştur.

MnPc (4) kompleksinin MALDI TOF spektrumunda gözlenen pik, MS(m/z): 1523,62[M]⁺ karşılık gelen kütle değerini vermiştir.

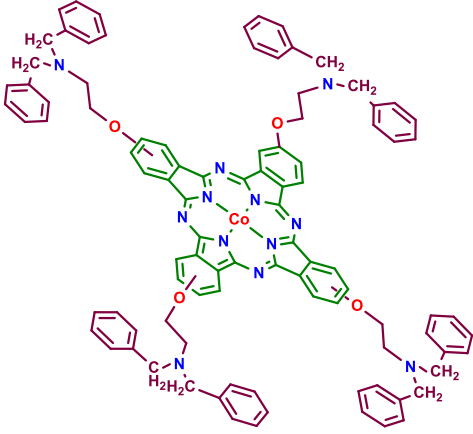
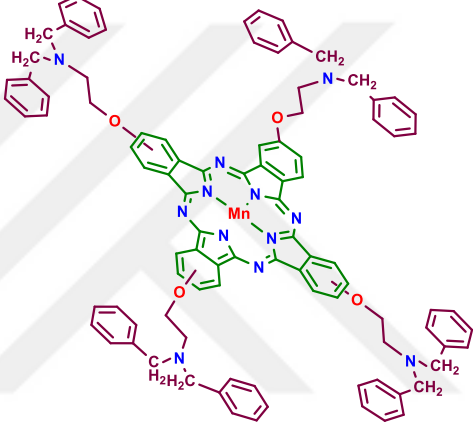
4. ÇALIŞMADA SENTEZLENEN VE İZOLE EDİLEN YENİ BİLEŞİKLERİN AÇIK FORMÜLLERİ VE SONUÇLARI

Çalışmada, alkol türevli başlangıç maddesinden başlayarak farklı metal tuzları ile yeni tip ftalosiyanın molekülleri elde edilmiştir. Solvent ve seyreltik asitlerde çözünürlüğü düşük olan bu komplekslerin çözünürlüklerinin artırılması hedeflenerek kullanım alanları genişletilmiştir.

Tablo 4.5. Sentezlenen yeni bileşiklerin açık formülleri

<p>4-(2-(dibenzilamino)etoksi)ftalonitril (1)</p>	
<p>2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-4-(2-(dibenzylamino)etoksi)ftalosiyanın nikel (II) (2)</p>	

Tablo 4.6. Devam

<p>2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino)etoksi) ftalosiyenin kobalt (II) kompleksi (3)</p>	 <p>The image shows the chemical structure of a Cobalt(II) complex. The central cobalt atom (Co) is coordinated to four nitrogen atoms of a phthalocyanine-like macrocyclic ligand. The ligand has four ethoxy chains attached to its periphery, each terminated with a dibenzylamino group (-N(CH2)2C6H5). The structure is drawn with green lines for the macrocycle and red lines for the ethoxy chains and their terminal groups.</p>
<p>2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -4-(2-(dibenzilamino) etoksi) ftalosiyenin mangan (II) kompleksi (4)</p>	 <p>The image shows the chemical structure of a Manganese(II) complex. The central manganese atom (Mn) is coordinated to four nitrogen atoms of a phthalocyanine-like macrocyclic ligand. The ligand has four ethoxy chains attached to its periphery, each terminated with a dibenzylamino group (-N(CH2)2C6H5). The structure is drawn with green lines for the macrocycle and red lines for the ethoxy chains and their terminal groups.</p>

KAYNAKÇA

1. Linstead, R., 212. *Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1934: p. 1016-1017.
2. Lo, P.-C., D.Y. Cheng, and D.K. Ng, Phthalocyanine synthesis in ionic liquids: Preparation of differently substituted phthalocyanines in tetrabutylammonium bromide. *Synthesis*, 2005. **2005**(07): p. 1141-1147.
3. Kulaç, D., 4-Nitrokatekol'den çıkarak yeni tip metalli ve metalsiz Ftalosiyeninlerin sentez ve özelliklerinin tayini. 2006.
4. Stuzhin, P.A. and G.K. Ol'ga, *Azaporphyrins: structure of the reaction centre and reactions of complex formation*. Coordination chemistry reviews, 1996. **147**: p. 41-86.
5. Erbil, H.Y., Türkiye'de tekstil boyarmaddeleri ve organik pigment üretimi imkanları. 1985: TÜBİTAK.
6. Özer, M., et al., Synthesis, Characterization, and Electrochemical and Electrical Properties of Novel Pentaerythritol-Bridged Cofacial Bismetallophthalocyanines and Their Water-Soluble Derivatives. *European journal of inorganic chemistry*, 2007. **2007**(22): p. 3519-3526.
7. Ziolo, R.F. and M. Extine, New alkali metal phthalocyanine (Pc) complexes. Structure of the quasi-multimacrocyclic K₂Pc (DMF)₄ and the KPcK template. *Inorganic Chemistry*, 1981. **20**(8): p. 2709-2711.
8. Stillman, M., et al., *Phthalocyanines: properties and applications*. by CC Leznoff and ABP Lever, VCH, New York, 1989. **1**: p. 133.
9. Özer, M., et al., Synthesis, characterization and catalytic activity of novel Co (II) and Pd (II)-perfluoroalkylphthalocyanine in fluoruous biphasic system; benzyl alcohol oxidation. *Applied Organometallic Chemistry*, 2009. **23**(2): p. 55-61.
10. Kobayashi, N. and A. Lever, Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 1987. **109**(24): p. 7433-7441.
11. Özgür, N., Alkil Zincirleri İle Sübstitüe Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi. 2012, Fen Bilimleri Enstitüsü.
12. Çerlek, H., Farklı sübstitüentler içeren kurşun ftalosiyeninler. 2005, Fen Bilimleri Enstitüsü.

13. Gürek, A.G., Tetratiya makrohalkaları içeren yeni tip ftalosiyaninler. 1996.
14. Lever, A.B.P. and C.C. Leznoff, *Phthalocyanines: properties and applications*. 1996: New York: VCH, 1989-c1996.
15. Gregory, P., *High-technology applications of organic colorants*. 2012: Springer Science & Business Media.
16. Thomas, A.L., Phthalocyanine research and applications. 1990: CRC Press.
17. Marks, T.J. and D.R. Stojakovic, Large metal ion-centered template reactions. Chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxocyclopentakis (1-iminoisoidolinato) uranium (VI) and its derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 1978. **100**(6): p. 1695-1705.
18. Wei, S., et al., Synthesis and properties of some novel soluble metallophthalocyanines containing the 3-trifluoromethylphenoxy moiety. *Dyes and Pigments*, 2003. **56**(1): p. 1-6.
19. Özer, M., et al., Synthesis, characterization and some properties of novel bis (pentafluorophenyl) methoxyl substituted metal free and metallophthalocyanines. *Polyhedron*, 2006. **25**(18): p. 3593-3602.
20. Özçeşmeci, İ., A.İ. Okur, and A. Gül, *New phthalocyanines bearing tetra (hydroxyethylthio) functionalities*. *Dyes and pigments*, 2007. **75**(3): p. 761-765.
21. Hanack, M., et al., *Separation of structural isomers of tetra-tert-butylphthalocyaninatonicel (II)*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1993(1): p. 58-60.
22. Albay, A., 4-Kloro-3-Nitrofenol süstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi. 2006.
23. Chiti, G., et al., Determination of tetracationic zinc (II) phthalocyanine derivative RLP068 in rabbit serum by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 2004. **809**(1): p. 167-174.
24. Robertson, J.M., 136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1935: p. 615-621.
25. Leznoff, C., et al. *Multinuclear phthalocyanines*. in *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. 1985. AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036.

26. Cook, M.J., et al., Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes with Q-band absorption in the far red or near infrared. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1988(8): p. 2453-2458.
27. Günay, İ., Süstitüe benzil alkol türevli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve spektroanalitik karakterizasyonu. 2015.
28. Eken Korkut, S., Yeni tip ftalosiyanınların sentezi. 2013.
29. Matlaba, P.M., Synthesis of zinc phthalocyanine derivatives for possible use in photodynamic therapy. 2002, Rhodes University.
30. Day, V.W., T.J. Marks, and W.A. Wachter, *Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis (2-iminoisoindoline)*. *Journal of the American Chemical Society*, 1975. **97**(16): p. 4519-4527.
31. Yaşa, G., Fotodinamik terapi amaçlı çözünür yeni ftalosiyanın sentezi. 2012.
32. Ganivet, C.R., Novel single molecule magntes and photosensitizers for molecular photovoltaics based on customized phthalocyanines. 2015, Universidad Autónoma de Madrid.
33. Şener, S., et al., Synthesis, characterization, and DFT study of novel metallo phtalocyanines with four carboranyl clusters as photosensitisers for the photodynamic therapy of breast cancer cells. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2019. **129**: p. 124-131.
34. Flak, D., et al., Hybrid ZnPc@ TiO₂ nanostructures for targeted photodynamic therapy, bioimaging and doxorubicin delivery. *Materials Science and Engineering: C*, 2017. **78**: p. 1072-1085.
35. Liu, J.-Y., et al., Effects of the number and position of the substituents on the in vitro photodynamic activities of glucosylated zinc (II) phthalocyanines. *Organic & biomolecular chemistry*, 2009. **7**(8): p. 1583-1591.
36. Zielichowska, A., et al., The photodynamic effect of far-red range phthalocyanines (AlPc and Pc green) supported by electropermeabilization in human gastric adenocarcinoma cells of sensitive and resistant type. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2015. **69**: p. 145-152.
37. Fabris, C., et al., Photosensitization with zinc (II) phthalocyanine as a switch in the decision between apoptosis and necrosis. *Cancer research*, 2001. **61**(20): p. 7495-7500.

38. Sibani, S.A., et al., *Photosensitiser delivery for photodynamic therapy. Part 2: systemic carrier platforms*. Expert opinion on drug delivery, 2008. **5**(11): p. 1241-1254.
39. Giuntini, F., et al., Synthesis of tetrasubstituted Zn (II)-phthalocyanines carrying four carboranyl-units as potential BNCT and PDT agents. Tetrahedron letters, 2005. **46**(17): p. 2979-2982.
40. Sobotta, L., et al., Photochemical studies and nanomolar photodynamic activities of phthalocyanines functionalized with 1, 4, 7-trioxanonyl moieties at their non-peripheral positions. Journal of inorganic biochemistry, 2016. **155**: p. 76-81.
41. Wang, C., et al., Synthesis and characterization of thermooxidatively stable poly (dimethylsilyleneethynylene) with o-carborane units. Reactive and Functional Polymers, 2011. **71**(8): p. 899-904.
42. Durmuş, M. and T. Nyokong, *Photophysicochemical and fluorescence quenching studies of benzyloxyphenoxy-substituted zinc phthalocyanines*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008. **69**(4): p. 1170-1177.
43. Gan, F., Some considerations of organic materials for high density optical disk data storage. Chinese Science Bulletin, 2000. **45**(6): p. 572.
44. Piechocki, C., et al., Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors. Journal of the American Chemical Society, 1982. **104**(19): p. 5245-5247.
45. Leznoff, C.C. and T.W. Hall, *The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support*. Tetrahedron Letters, 1982. **23**(30): p. 3023-3026.
46. Wöhrle, D., et al., A Simple Synthesis of 4, 5-Disubstituted 1, 2-Dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octasubstituted Phthalocyanines. Synthesis, 1993. **1993**(02): p. 194-196.
47. Boston, D.R. and J.C. Bailar Jr, Phthalocyanine derivatives from 1, 2, 4, 5-tetracyanobenzene or pyromellitic dianhydride and metal salts. Inorganic Chemistry, 1972. **11**(7): p. 1578-1583.
48. Sarıtaş, M., Bazı yeni kromoforik bor dipirin ligandlarının sentezi ve

- spektroskopik özelliklerinin incelenmesi. 2014, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
49. Leznoff, C.C., C.R. McArthur, and Y. Qin, Phthalocyanine-modified silica gels and their application in the purification of unsymmetrical phthalocyanines. *Canadian journal of chemistry*, 1993. **71**(9): p. 1319-1326.
 50. Balkaş, B.N., (2, 3-dimetoksi) fenoksi grupları içeren alfa ve beta süstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu. 2017.
 51. Kobayashi, N., et al., New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 1990. **112**(26): p. 9640-9641.
 52. Koçak, M.B., et al., *A New Double-Decker Lu (III) Diphthalocyanine with Eight Peripheral Benzo (15-crown-5) Units*. Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry, 2003. **33**(9): p. 1527-1533.
 53. Li, R., et al., Synthesis, characterization, and OFET properties of amphiphilic heteroleptic tris (phthalocyaninato) europium (III) complexes with hydrophilic poly (oxyethylene) substituents. *Inorganic chemistry*, 2007. **46**(26): p. 11397-11404.
 54. Odabaş, Z., et al., Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mononuclear and binuclear ball-type Zn (II) and Co (II) phthalocyanines substituted with 1a, 8b-dihydronaphtho [b] naphthofuro-[3, 2-d] furan-7, 10-diyl. *Polyhedron*, 2007. **26**(14): p. 3505-3512.
 55. McKeown, N., *The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesis*. The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines, 2003. **15**(98): p. 61-124.
 56. Furuyama, T., et al., *Superazaporphyrins: Meso-Pentaazapentaphyrins and One of Their Low-Symmetry Derivatives*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012. **51**(44): p. 11110-11114.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER:

Doğum Tarihi / Yeri :29.09.1992-İSTANBUL

EĞİTİM BİLGİLERİ:

2006-2010 Lise: Erkut Soyak Anadolu Lisesi – Ümraniye/İSTANBUL

2010-2015 Lisans: Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya-
İSTANBUL

2016-2019 Yüksek Lisans: Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Analitik Kimya- İSTANBUL