

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**4-(4-(2-FENİLPROPAN-2-İL)FENOKSİ) SUBSTİTUENTLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN : Cihan DURMUŞ
DANIŞMAN : Prof. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ

VAN-2017

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**4-(4-(2-FENİLPROPAN-2-İL)FENOKSİ) SUBSTİTUENTLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Cihan DURMUŞ

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **FYL-2016-5160** no'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ danışmanlığında, Cihan DURMUŞ tarafından sunulan “**4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) substituentli ftalosiyaninlerin sentezi ve bazı özelliklerinin araştırılması**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/ oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr. Mehmet SÖNMEZ

İmza:

Üye : Prof. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ

İmza:

Üye : Doç.Dr.Mehmet GÜLCAN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih vesayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Cihan DURMUŞ

ÖZET

4-(4-(2-FENİLPROPAN-2-İL)FENOKSİ) SUBSTİTUENTLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

DURMUŞ, Cihan
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ
Mart 2017, 53 Sayfa

Bu çalışmada, yeni başlangıç maddesi **3**, Kumil fenol **1** ile 4-nitroftalonitril **2**'in bir nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile hazırlandı. Yeni 4-(4-(2-phenylpropan-2-yl)phenoxy) substituentli metallo ve metalsizftalosiyanimler [M: Zn(II), Co(II), Ni(II) ve 2H] **4-7** ftalonitril türevi **3**'ün siklotetramerizasyonu ile sentezlendi. Periferik konumlarda 4-(4-(2-fenilpropan-2-il)fenoksi) substituentli grupları taşıyan bu yeni ftalosiyanim bileşikleri aseton, tetrahidrofuran, diklorometan, dikloroetan ve DMF de çözünmektedir. Yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, FTIR, ¹H-NMR, ve UV/Vis teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bu yeni bileşiklerin agregasyon ve fotodegradasyon özellikleri de incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Agregasyon, Fotodegradasyon, Ftalosiyanimler, Karakterizasyon, Kompleks, Sentez.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES OF 4-(4-(2-PHENYLPROPAN-2-YL)PHENOXY) SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

DURMUŞ, Cihan
M. Sc., Thesis Chemistry Science
Supervisor: Prof. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ
March 2017, 53 pages

In this study, a new starting material **3** was prepared by a nucleophilic displacement reaction of cumyl phenol **2** with 4-nitrophthalonitrile **1**. Novel metallo and metal free phthalocyanines [M: Zn(II), Co(II), Ni(II) and 2H] **4-7** with 4-(4-(2-phenylpropan-2-yl)phenoxy) substituents were synthesized by cyclotetramerization of phthalonitrile derivative **3**. New phthalocyanines bearing substituted 4-(4-(2-phenylpropan-2-yl)phenoxy) on periphery moiety are perfectly soluble in acetone, tetrahydrofuran, dichloromethane, dichloroethane and dimethylformamide. The structures of the newly synthesized compounds were characterized by elemental analysis, FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and UV/Vis techniques. The aggregation and photodegradation properties of these new compounds were also investigated.

Keywords: Aggregation, Characterization, Metallophthalocyanine, Photodegradation, Phthalocyanines, Synthesis.



ÖN SÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

Yüksek Lisans tez konusu olarak bu çalışma, metalli ve metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılmasını içerir. Ayrıca bu bileşiklerin agregasyon ve fotodegradasyon özellikleri de incelenmiştir.

Bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, ilim yolunda bana ışık olan, maddi manevi her zaman desteğini hissettiğim değerli danışmanım ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı hocam Sayın Prof. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Arş. Gör. Beyza CABİR'e teşekkür ederim.

Bu tez Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'nın FYL-2016-5160 no'lu projesiyle desteklenmiştir.

2017

Cihan DURMUŞ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler.....	1
1.2. Ftalosiyanimler.....	2
1.2.1. Ftalosiyanimlerin sentezi.....	4
1.2.1.1. Metalsiz ftalosiyanimler (H ₂ Pc).....	4
1.2.1.2. Metalli ftalosiyanimler (MPc).....	6
1.3. Ftalosiyanimlerin Saflaştırılma Yöntemleri.....	7
1.4. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları.....	8
1.5. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri.....	10
2. KAYNAK BİLDİRİMLERİ.....	12
2.1. Polimer Ftalosiyanimler.....	14
2.2. Dendrimerik Ftalosiyanimler.....	15
2.3. Subftalosiyanimler.....	16
2.4. Multinükleer Metalloftalosiyanimler.....	17
2.5. Çözünür Ftalosiyanimler.....	19
2.6. Asimetrik Ftalosiyanimler.....	20
2.7. Simetrik Ftalosiyanimler.....	21
2.8. Ftalosiyanimler ile Nanopartikülleri Arasındaki Etkileşim.....	23
2.9. Ftalosiyanimlerin Fotokatalitik Olarak Kullanılması.....	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25

	Sayfa
3.1. Materyal.....	25
3.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	25
3.1.2. Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar.....	25
3.2. Yöntem	25
3.3. Sentez Çalışmaları	26
3.3.1. 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalonitril (3)	26
3.3.2. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalosiyanoato) çinko (II) (4)	27
3.3.3. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalosiyanoato) kobalt (II) (5)	28
3.3.4. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalosiyanoato) nikel (II) (6)	29
3.3.5. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) phthalocyanin (7)	30
4. BULGULAR	32
4.1. Sentez	32
4.2. Ftalosiyanoato Komplekslerinin Fotodegradasyon Özellikleri	35
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	38
KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Yeni sentezlenen bileşiklerinin (4-7) UV-Vis Spektral değerleri	32
Çizelge 4.2. Yeni sentezlenen bileşiklerinin (3-7) elementel analiz değerleri	33
Çizelge 4.3. Yeni sentezlenen bileşiklerin (3-7) analitik ve fiziksel değerleri.....	33
Çizelge 4.4. Yeni sentezlenen bileşiklerin (3-7) IR Spektrum değerleri.....	34
Çizelge 4.5. Yeni sentezlenen bileşiklerinin(3,4,6,7) ¹ H-NMR spektrum değerleri.....	35



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Porfirin, tetrabenzoporfirin, porfirazin ve ftalosiyanın yapıları	2
Şekil 1.2. Metalsiz bir ftalosiyanın molekülünün numaralandırılması.....	3
Şekil 1.3. Ftalosiyanın bileşiğinin periferel ve non periferel konumları	4
Şekil 1.4. Substitüe H ₂ Pc 'nin sentez şeması.....	5
Şekil 1.5. Simetrik metalli ftalosiyanın genel sentez yöntemleri.....	6
Şekil 1.6. Metalloftalosiyanın basitleştirilmiş enerji diagramı	11
Şekil 2.1. Polimer ftalosiyanın örneği	15
Şekil 2.2. Çekirdekte bir çinko porfirin içeren dendrimer.....	16
Şekil 2.3. Subftalosiyanın 1(monomer), 2(dimer) ve 3(trimer) yapıları	17
Şekil 2.4. Multinükleer ftalosiyanın örnekleri.....	18
Şekil 2.5. Çözünür ftaosiyanın örneği	19
Şekil 2.6. Asimetrik ftalosiyanın örnekleri , (a) ve (b)	21
Şekil 2.7. Simetrik bir ftalosiyanın örneği.....	22
Şekil 2.8. ZnPcS ₄ un hidrofillik ve anyonik karakteri	22
Şekil 2.9. Gümüş nanopartikülleri ve çinko tetraamino ftalosiyanın arasındaki etkileşimin şematik gösterimi	23
Şekil 2.10. Görünür ışık ışınlama altında olduğu gibi hazırlanmış CoTPc-ATP hibrit malzemeler olarak önerilen fotokatalitik mekanizması.	24
Şekil 3.1. 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalonitril (3) ın sentezi	27
Şekil 3.2. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalosiyano) çinko (II) 4 kompleksi	28
Şekil 3.3. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalosiyano) kobalt (II) 5 kompleksi	29

Şekil	Sayfa
Şekil 3.4. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalosiyanoato) nikel (II) 6 kompleksi	30
Şekil 3.5. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) phthalocyanin 7 kompleksi	31
Şekil 4.1. CHCl ₃ çözücüsünde çinko (II) Pc (4) in fotodegradasyon. Konsantrasyon = 1.0 x 10 ⁻⁵ M. (Q bandı absorbansının zamana karşı gösterilmesi).	35
Şekil 4.2. CHCl ₃ çözücüsünde kobalt (II) Pc (5) in fotodegradasyon. Konsantrasyon = 1.0 x 10 ⁻⁵ M. (Q bandı absorbansının zamana karşı gösterilmesi).	36
Şekil 4.3. CHCl ₃ çözücüsünde nikel (II) Pc (6) in fotodegradasyon. Konsantrasyon = 1.0 x 10 ⁻⁵ M. (Q bandı absorbansının zamana karşı gösterilmesi).	36
Şekil 4.4. CHCl ₃ çözücüsünde metalsız Pc (7) in fotodegradasyon. Konsantrasyon = 1.0 x 10 ⁻⁵ M. (Q bandı absorbansının zamana karşı gösterilmesi).	37
Şekil 5.1. (4) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	40
Şekil 5.2. (5) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	41
Şekil 5.3. (6) bileşiğinin UV- Vis spektrumu.	42
Şekil 5.4. (7) bileşiğinin UV- Vis spektrumu.....	43
Şekil 5.5. (4) bileşiğinin THF daki elektronik spektrumu.....	44
Şekil 5.6. (5) bileşiğinin THF daki elektronik spektrumu.....	45
Şekil 5.7. (6) bileşiğinin THF deki elektronik spektrumu.....	46
Şekil 5.8. (7) bileşiğinin THF deki elektronik spektrumu.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
cm	Santimetre
g	Gram
mg	Miligram
ml	Mililitre
mmol	Milimol
°C	Santigrat Derece
Pc	Ftalosiyenin
H₂Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
M	Metal

Kısaltmalar	Açıklama
EtOH	Etil alkol
DMF	Dimetil Formamid
DMSO	Dimetil Sülfoksit
IR	Infrared Spektrumu
HOMO	En yüksek dolu molekül orbitali
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
LOMO	En düşük boş molekül orbitali
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
THF	Tetrahidrofuran
DBU	1,8 diaza bisiklo[5.4.0]undek-7-ene
UV	Ultraviyole ışınları



1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Doğal olarak bulunmayan ancak sentezlenen bir bileşik olan ftalosiyanın (Pc) bileşikleri, ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gas Company (Londra)'da çalışırken asetik asit ve ftalimit'den orto-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Bu bileşiğin kimyasal yapısı ise Linstead ve grubunun 1934 yılında yapmış olduğu çalışmalar sonucunda izah edilebilmiştir (Linstead,1934).

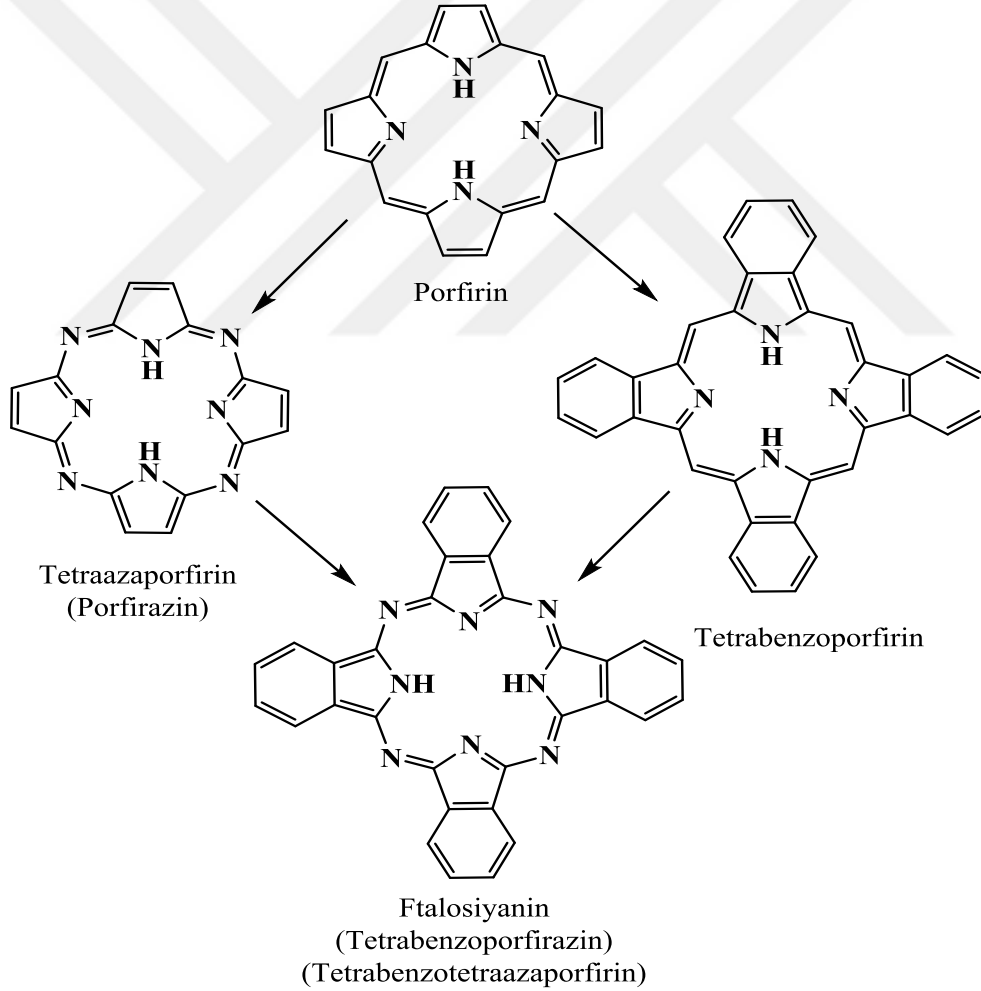
Ftalosiyaninler, hemen hemen tüm geçiş elementleri ile kompleks bileşikler oluşturabilen bir yapıya sahiptir. Bu sebeple çeşitli kompleksleri yapılmış ve çok sayıda farklı substituentler ile türevlendirilmiştir. 1930-1950 yılları arasında ftalosiyaninlerin polimorfizm, katalitik, yükseltgenme ve indirgenme, iletkenlik, magnetik özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır (Dede, 2014).

İlk keşfinden itibaren boya ve pigment olarak kullanılmaya başlanmıştır. Çok geçmeden bu bileşiğin özellikleri araştırılmıştır. Teknolojik öneminin fark edilmesi ile yeni ftalosiyanın türevlerinin sentezi artmıştır. Gelişmeler ışığında farklı kullanım alanlarında uygulamalar bulmuştur. Buna örnek vermek gerekirse matbaa, tekstil, plastik gibi alanlarda boya olarak kullanılmaktadır. Sağlık sektöründe ise fotodinamik terapi amaçlı kullanımı üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Malzeme biliminde akıllı malzemeye olan ihtiyaç hergün artmaktadır. Buna bağlı olarak ftalosiyaninlerin yeni türevleri sentezlenerek yeni özellikler keşfedilmeye çalışılmaktadır. Aynı zamanda bu yeni bileşiklere yeni hedefler kazandırmak üzerine araştırmalar yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasında 4-(4-(2-fenilpropan-2-il)fenoksi) substituentli metalli ve metallsiz ftalosiyaninler sentezi ve bazı özellikleri araştırılmıştır.

1.2. Ftalosiyeninler

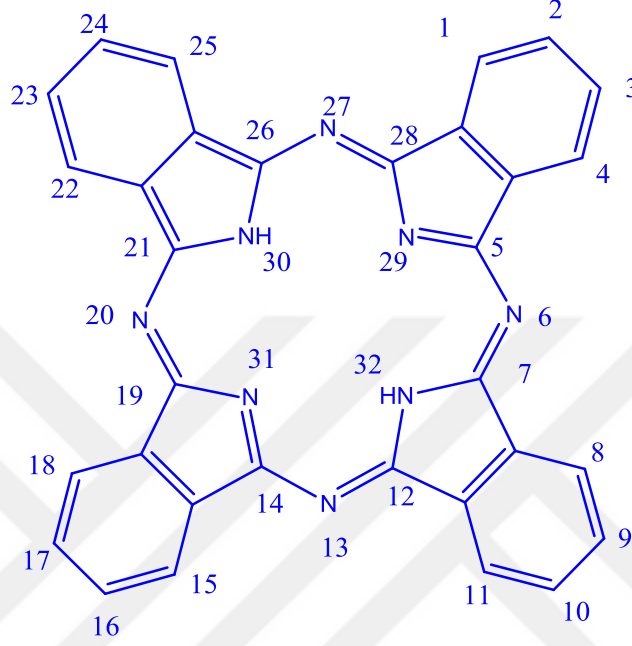
Ftalosiyenin bileşikleri koordinasyon kimyası içinde önemli bir yer tutmaktadır. Ftalosiyeninler 18π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır. Bu 18π elektron yapısına bağlı olarak ilginç özellikler göstermektedir. Yapısal olarak doğada bulunmayan tamamen sentetik yollardan sentezi gerçekleştirilen ftalosiyeninler doğal olarak bulunan klorofil ve hemoglobin (Şekil 1.1) gibi porfirin içeren yapılarla benzerlik taşımaktadır. Porfirinlerle aralarındaki temel fark; dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Bu yüzden ftalosiyenin genellikle tetrabenzotetraaza porfirin olarak adlandırılır (Extine ve Ziolo, 1981).



Şekil 1.1. Porfirin, tetrabenzoporfirin, porfirazin ve ftalosiyenin yapıları.

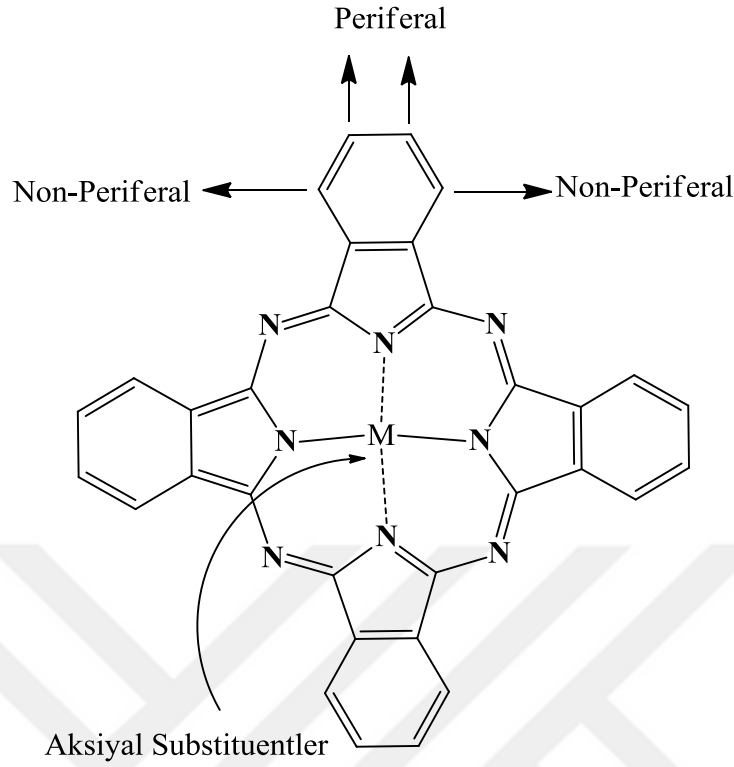
Ftalosiyenin bileşiği 4-iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrosiklidir.

Metalsiz bir ftalosiyenin molekülünün numaralandırılması aşağıdaki şekilde yapılabilir.



Şekil 1.2. Metalsiz bir ftalosiyenin molekülünün numaralandırılması.

Ftalosiyeninler genel olarak ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden elde edilirler. Bu başlangıç maddelerinden istenilen modifikasyonda metali ya da metalsiz ftalosiyenin bileşikleri elde edilebilir. Ayrıca bu başlangıç maddelerine periferel, non-periferel konumlara uygun gruplar takılarak ve aksiyal konumlara farklı metaller bağlanarak çok çeşitli ftalosiyenin türevlerini sentezlemek mümkün olmaktadır.



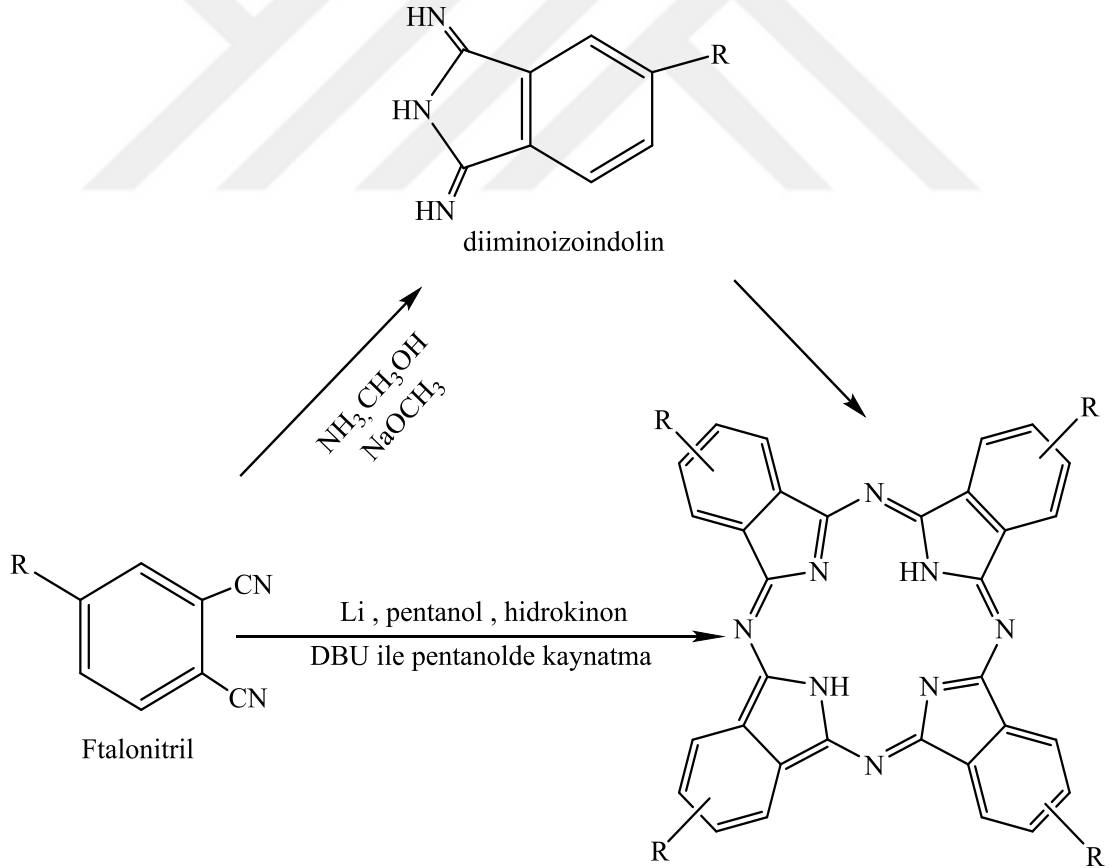
Şekil 1.3. Ftalosiyanın bileşiminin periferel, non periferel ve aksiyal konumları.

1.2.1. Ftalosiyanın Sentezi

1.2.1.1. Metallsiz Ftalosiyanın

Ftalosiyanın yapısal olarak metalli veya metallsiz olarak sentezlenebilmektedir. Metallsiz ftalosiyanın, halka yapısında metalin bulunmadığı ftalosiyanın ifade etmek için kullanılır. Metallsiz ftalosiyanın sentezinde ürün verimi metalli ftalosiyanıninkine göre daha düşüktür. Çünkü metalli ftalosiyanın sentezinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin artmasını sağlar. Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan izoindolin hidrojen atomları metal iyonu ile yer değiştirerek metalli ftalosiyanın oluşumunu sağlar. Genellikle 1,3 – diiminoizindolinin veya ftalonitrilin siklotramerizasyonu ile metallsiz ftalosiyanın elde edilebilir. Bazen de metalli ftalosiyandan metal çıkarılması ile elde edilebilir. Bu metotlardan bazıları şöyle sıralanabilir:

- Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoizoindoline dönüştürülmesi ve bu bileşikten metallsiz ftalosiyanın elde edilmesi.
- Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile metallsiz ftalosiyanın eldesi (Gürsoy, 1999).
- Ftalonitrilin pentanol içerisinde çözünmüş Li metali çözeltisiyle geri akış altında oluşan elektrovalent metaloftalosiyanın komplekslerinin reaksiyon karışımına proton verici HCl, su veya metanol gibi maddeler ilave edilerek metal çıkarılması ile metallsiz ftalosiyanın eldesi.
- Ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyon için etkili maddeler olan DBU (1,8 diaza bisiklo[5.4.0]undek-7-ene) gibi nükleofilik engelleyici olmayan kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyondan metallsiz ftalosiyanın eldesi.



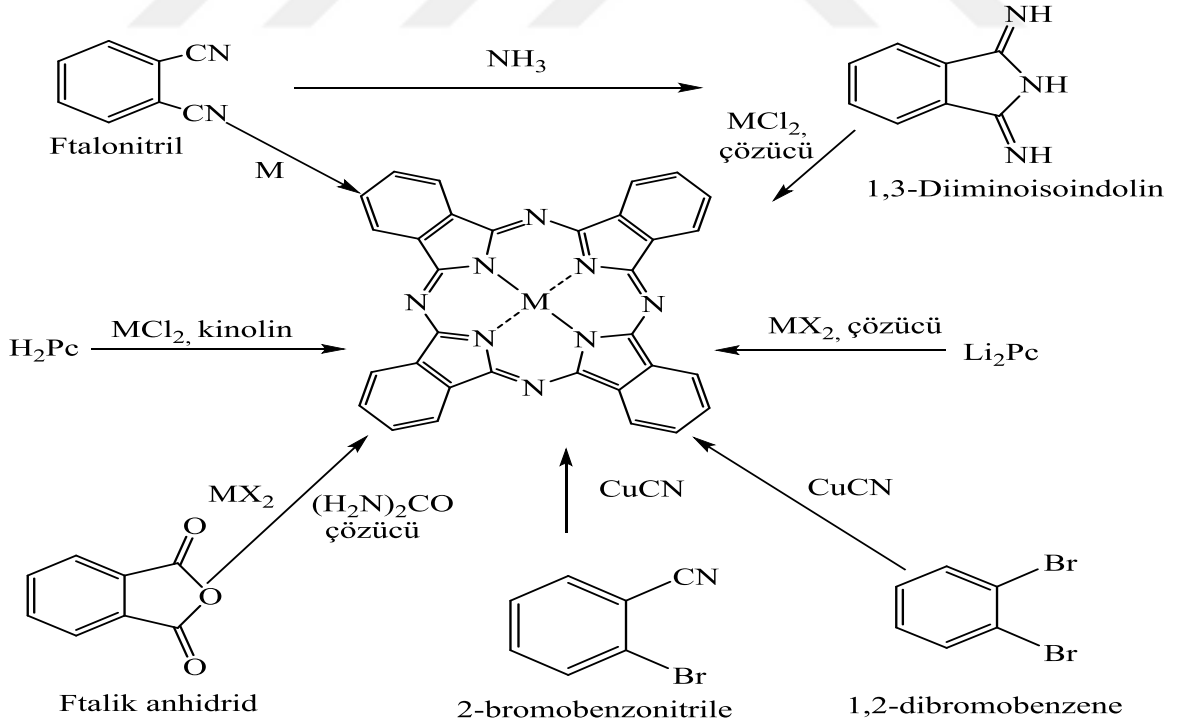
Şekil 1.4. Substitüe H_2Pc ' nin sentez şeması.

1.2.1.2. Metalli Ftalosiyanimler

Metalli ftalosiyanimler metalsizlere göre daha kolay ve daha iyi verimle elde edilebilirler. Ftalonitril ya da diiminoizindolin ile kalıp (template) etkisi gösteren metal iyonunun siklotetramerizasyon reaksiyonundan;

- Metalsiz ftalosiyanim, LiPc ve metal tuzu (örneğin $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$) arasındaki reaksiyonla metal ilavesi veya uygun şartlarda metalin başka bir metal ile yer değiştirmesiyle,
- o-Dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından,
- Metal tuzu ve bir azot kaynağı (üre) varlığında inert çözücü içinde ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünlerinin reaksiyonundan sentezlenebilir (Clifford ve ark., 1989; Leznoff ve ark., 1989).

Bu sentez yöntemlerinin hepsinde reaksiyon birden çok basamakta yürümekte ve metalsiz ftalosiyanimlerin çoğunun organik çözücülerde çözünmemesi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirmektedir. Simetrik metalli ftalosiyanimlerin genel sentez yöntemleri aşağıda verilmiştir:



Şekil 1.5. Simetrik metalli ftalosiyanimlerin genel sentez yöntemleri.

1.3. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe grup içermeyen ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun çözünürlüğünün az olması kristallendirme ve kromatografik yöntemlerin kullanılmasını sınırlandırmaktadır. Ftalosiyenin bileşiklerinde geleneksel saflaştırma yöntemlerinin kullanılabilirliği ise ftalosiyenin bileşiğinin kuvvetli asitlere ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılığına bağlıdır. Süstitüe ftalosiyeninler için kullanılabilen saflaştırma yöntemleri şöylece sıralanabilir (Karataş, 2015):

- Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyeninleri elde etmek üzere çözünmeyen süstitüe ftalosiyeninleri uygun çözücülerde yıkama
- Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen süstitüe ftalosiyeninlerin çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve çözücünün uçurulması ya da ekstrakte edilmiş süstitüe ftalosiyeninlerin yeniden kristallendirilmesi
- Derişik sülfürik asitte çözdükten ve süzdükten sonra soğuk suda veya buzda yeniden çöktürme
- Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirme
- Normal, vakum ya da flaş metodlarını kullanarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirme
- Amino süstitüe ftalosiyeninleri derişik HCl ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra seyreltik bazla çöktürme
- Jel geçirgen kromatografisi
- Süblimasyon yöntemleri
- İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) saflaştırma teknikleri kullanılmaktadır.

1.4. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyenin bileşikleri birçok kullanım alanına sahip olmasına rağmen geleneksel olarak ilk kullanıldığı en önemli alanlardan bir tanesi boya ve pigmentir.

Günümüzde bakır ftalosiyenin 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline gelmiştir. Bunun yanı sıra yazıcı mürekkebi, kâğıt için direkt boya ve pamuk için reaktif boya olarak, tekstilde, plastik, naylon ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılırlar (McKeown, 1998; Şen, 2005; Ma, 2016).

Ftalosiyeninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli süstitüentler ile modifiye edilmesinden dolayı sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir. Ftalosiyeninlerin bazı türevleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör özellikleri göstermektedirler (Ağırtaş, ve ark., 2015). Ftalosiyeninlerin iyonofor olarak kullanıldığı gümüş-seçici elektrotların hazırlanmasıyla ilgili çalışmalar da mevcuttur. Fluorosubstituted ftalosiyeninler NH_3 ve H_2 gibi indirgeyici gazlara karşı duyarlı olduğu Klyamer ve arkadaşları tarafından verilmektedir (Klyamer, ve ark., 2016).

Ftalosiyeninler yüksek oranda konjuge makrohalkaların içindeki iki boyutlu delokalize π elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlinearite gösterirler. Nonlineer optiklerin gelişimi elektronik bilgisayarların teorik limitlerinin aşılmasına imkan sağlamıştır (Piechocki ve ark., 1982; Kobayashi, 2001).

Sıvı kristal maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedir. Ancak onları sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadır. Sıvı kristal ftalosiyeninlere olan ilgi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden kaynaklanmaktadır (Gökçe, 2013). Ftalosiyeninlerin sıvı kristal görüntüsünün bir örneği aşağıda verilmiştir.

Ftalosiyeninler çok iyi kimyasal kararlılık göstermelerinden yarı iletken diod lazerleri için ve ilk kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında uygun malzemelerdir. İnce bir film haline getirilen

ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma sistemi ile malzemeyi süblimleştirerek ortaya delikler oluşturur. Ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir (Zengin, 2013).

Fotodinamik terapi (PDT), kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile yapılabileceği alternatif bir tedavi yoludur. PDT'nin temelinde, belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir fotohissedici bulunmaktadır (Duchi ve ark.,2016). Kullanılacak olan ilaç (fotohissedici) kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Tercih edilen ilaç yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır. PDT'de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır. Çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki etmektedir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip, sağlıklı hücrelere en az zararı veren kanserli hücreleri ise yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktır (Kalkan, 2007).

Ftalosiyaninler pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedirler. Uygun metaller ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadırlar (Shaabani ve ark., 2014). Bu yöntem, Merox işlemi olarak bilinir ve yöntemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metali ftalosiyanin bağlanmakta ve silikajelden oluşan kolloidal tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler (Sorokin ve ark., 2011).

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadırlar.

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan elektrokromik

ftalosiyaninler, nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanin bileşikleridir. LnPc2 genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, LnHPc2 formülü ile gösterilen mavi renkli diğer bir ürüne geçilebilir (Moussavi ve ark., 1988).

1.5. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

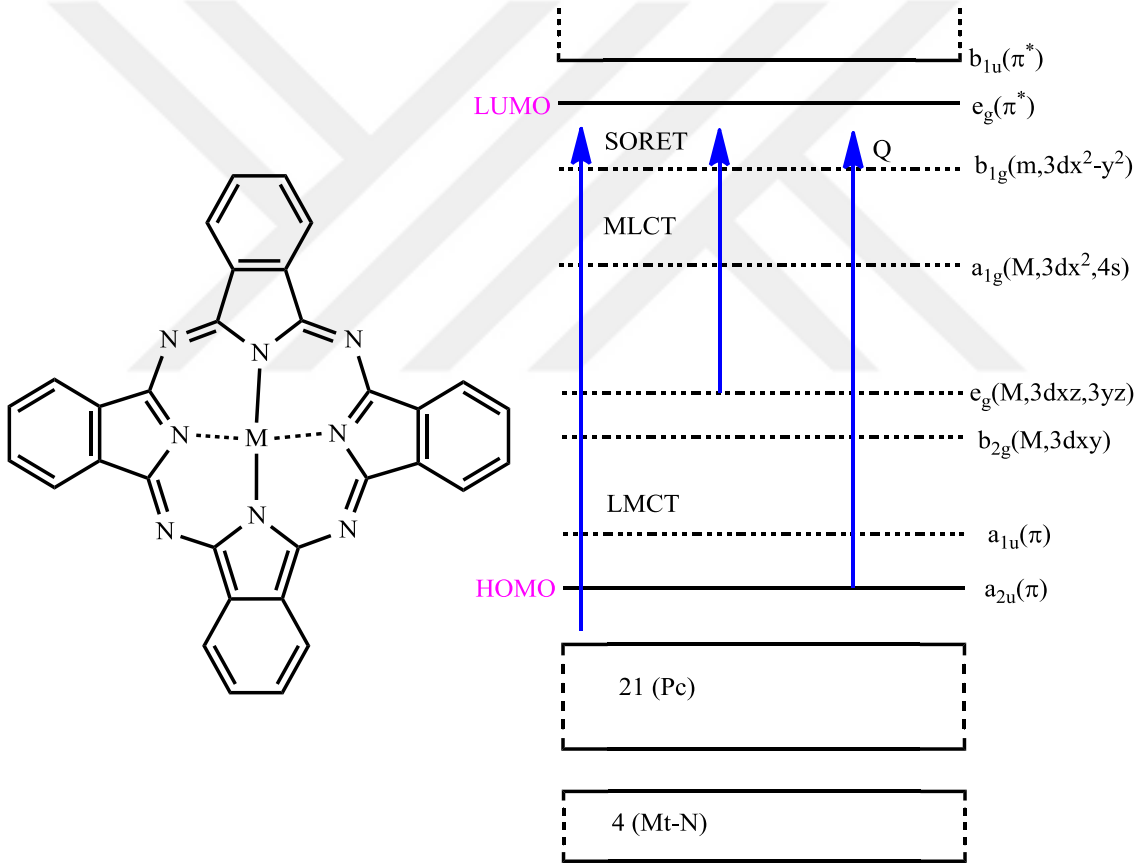
Ftalosiyaninlerin ¹H-NMR spektrumunda, makrosiklik π sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır (Lever, 1965).

Ftalosiyaninlerin IR ve Far-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyaninin iç kısmındaki 3280 cm⁻¹ de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı metallo ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metallo ftalosiyaninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır. Ftalosiyaninler sülfonil substitüentlerinin yönelmesiyle, substitüe olmayan ve o-substitüe olanlara göre yakın IR'de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir (Merey ve Bekaroğlu, 1999; Karataş,2015).

Ftalosiyaninlerin kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının kararlılığı ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metallo ftalosiyaninlerin spektrumları başlıca [M(Pc)]⁺ ve [M(Pc)]⁺² molekül iyonlarını gösterirler.

Doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan ftalosiyaninler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir (Sobbi ve ark., 1993). Elektron zenginliği π den kaynaklanan çok keskin renkli olan ftalosiyaninler görünür ve ultraviole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler (Leznoff ve ark., 1989). Metallo ftalosiyaninlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı Şekil 1.9. de gösterilmektedir. Şekilde metal iyonunun 1s, üç adet p ve beş adet d (toplam 9 adet) orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4 σ hibrit orbitali ve makrohalkanın 40 π orbitali kullanılarak basit bir

LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji şeması hakkında şunlar söylenebilir. Metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan σ - orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π -orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1,6 Ev'luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s-kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur. Ftalosiyaninlerin Q ve soret bandlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s), substitüsyonlara, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır (Dabak, 1996).



Şekil 1.6. Metalloftalosiyaninlerin basitleştirilmiş enerji diagramı.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Ftalosiyanimler ilk olarak 1907 yılında keşfedilmiş. 1935 yılında yapısı aydınlatılmış, ilginç fiziksel ve kimyasal özellikleri olan bileşiklerdir. Ftalosiyanimler sahip oldukları özelliklerden dolayı geniş bir uygulama alanına sahiptir. Ftalosiyanim bileşiklerini ilginç yapan özelliklerden bazıları şöyle sıralanabilir:

- Ftalosiyanimler kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Çoğunun erime noktası yoktur. Havada 400-500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce dekompoze olmaz. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalamide parçalanarak makrohalka bozunur (Gürek, 1996).
- Ftalosiyanimler 18 π ($4n+2$) elektron konjuge sistemine sahiptir (Garcia ve ark., 1998). UV bölgesinde 18 π elektronu sisteminin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan 600-700 nm'de Q Bandı ve 300-350 nm'de B Bandı gösterirler. Bu konjuge sistem ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklerin oluşmasına neden olmaktadır.
- Birçok metal iyonları ile metalli ftalosiyanim kompleksleri sentezlenmiştir. Değişimler makrohalka üzerinde hem farklı merkez iyonlarının girişiyle hem de halka üzerine fonksiyonel grupların sübtitüe olmasıyla yapılabilir. Ayrıca diğer bir heterohalkaya bir veya daha fazla izoindol biriminin uygun sübtitüsyonu ftalosiyanim analoglarını meydana getirir (Garcia ve ark., 1998).
- Ftalosiyanimler birçok uygulama potansiyeli olan bileşiklerdir. Ftalosiyanimler hem büyük hem de düzlemsel olduğu için moleküller kolayca kümelenirler. Bu nedenle ftalosiyanimler su veya organik solventlerde zayıf çözünürler. Ftalosiyanimlerin çözünürlüğünün düşük olması bir dezavantajdır. Ftalosiyanim iskeletinin çevresel pozisyonlarına hacimli veya uzun zincirli gruplar ilavesiyle çözünürlük arttırılabilir (Ağırtaş, 2008).
- Ftalosiyanimler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse ftalosiyanim sentezi mümkün değildir. Ayrıca

ftalosiyanin sentezi için gerekli diğer bir şart da karboksil ya da siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır (Gürek, 1996).

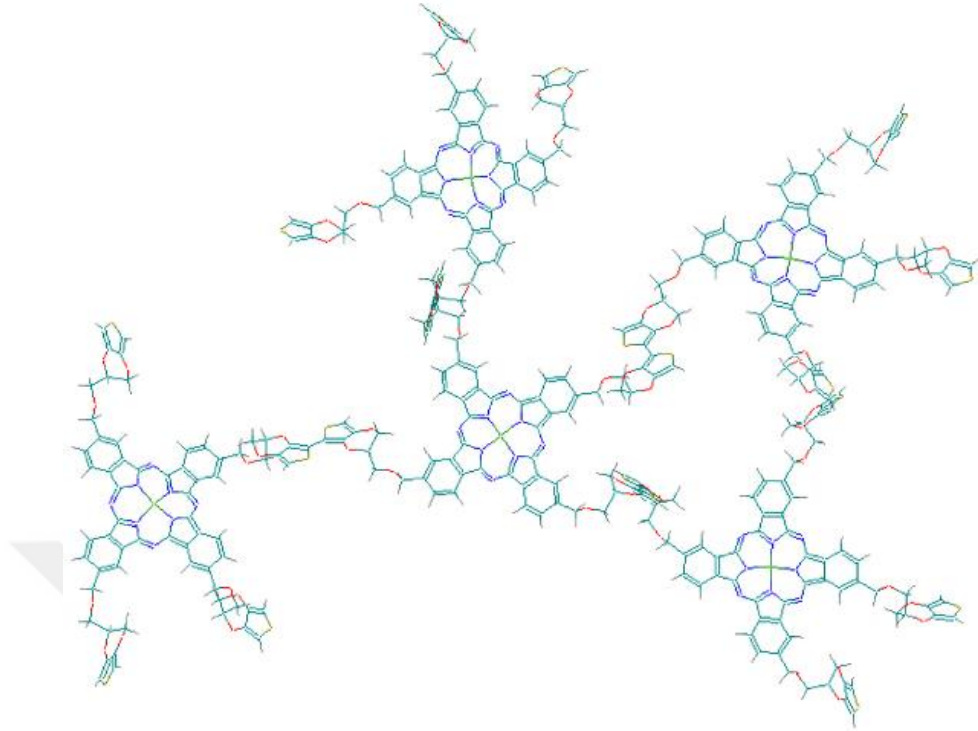
- Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoizindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere kıyasla daha düşüktür (Gürek, 1996).
- Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan iminoizindolinin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar. Ftalosiyaninin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır.
- Metallo ftalosiyaninlerin genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani “elektrovalent ftalosiyaninler” genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyaninler elde edilir. İkinci tip “kovalent ftalosiyanin” kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500°C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi metal ile ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın çok sağlam olmasıdır (Gürek, 1996).
- Ftalosiyaninlerin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å'dur. Metalin iyon çapı bu değerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyaninden kolayca ayrılabilir (Gürek, 1996).
- Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir (Gürek, 1996).

Ftalosiyeninlerin boyar madde ve pigment, katalizör, elektrokromik, optik veri depolama, kimyasal sensör, sıvı kristal, fotodinamik terapi gibi önemli kullanım alanı olan bu bileşikler teknolojik ürünler sınıfına girmektedir. Bu amaçla pek çok farklı substitüe guruplar içeren ve literatürde farklı şekillerde yer alan oldukça fazla sayıda ftalosiyenin türevi bulunmaktadır. Son zamanlarda sentezlenen bazı ilginç türler aşağıda verilmektedir.

2.1. Polimer Ftalosiyeninler

Polimer yapıdaki ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyenin türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzdaki ftalosiyeninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyenin türlerine oranla oldukça azdır. Bu yöntem ile elde edilen makromoleküller 200'e kadar makrosiklik birim içerebilir. Eğer ftalosiyenin makrosiklik periferasına uygun gruplar takılırsa yüksek çözünürlük gösterebilir (Torre ve ark., 2010).

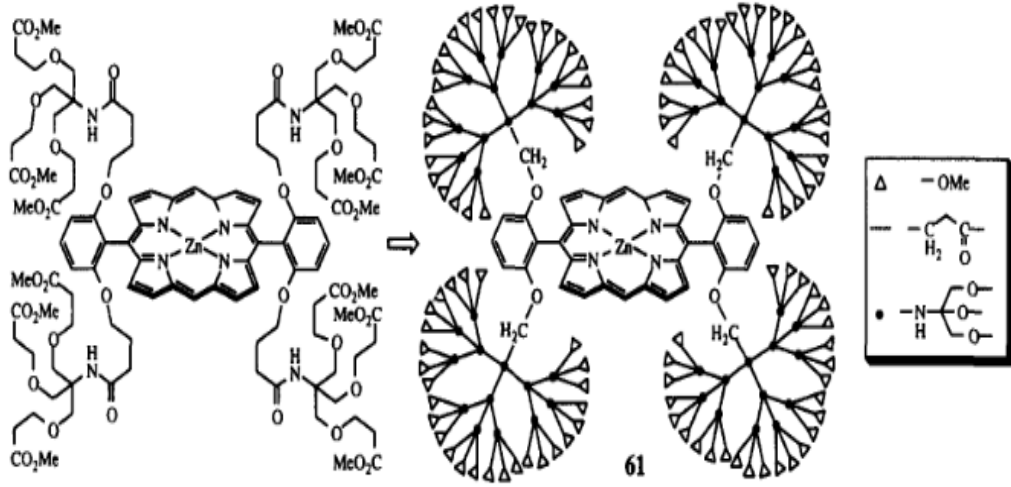
Polimerik ftalosiyeninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden sokslet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Solis ve arkadaşının çalışmasından bir polimer ftalosiyenin örneği aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Polimer ftalosiyanın örneği

2.2. Dendrimerik Ftalosiyaninler

Dendrimerler, bir merkez içeren, tekrarlanan birimlerden oluşan ve belli bir molekül ağırlığı olan makromoleküllerdir (Kobayashi, 1999 ; Brewis, ve ark., 2000; Brewis ve ark., 2003). On yıldan fazla bir süredir, yeni dendrimerlerin sentezi aktif araştırma alanlarından biridir ve farklı fonksiyonel merkez içeren türleri ilgi çekmektedir. Ftalosiyanın içeren dendrimerler, şeffaf, sağlam ve camsı katılar oluşturma kabiliyetine de sahiptirler. Katı fazdaki moleküler dizilim, ftalosiyanın halkasına bağlı dendritik uçların büyüklüğü, sayısı ve pozisyonuyla kontrol edilir (Brewis ve ark., 1998; McKeown, 1999). Chow ve arkadaşları tarafından belirtilen çekirdekte çinko porfirin içeren bir dendrimer örneği aşağıdaki şekilde verilmiştir.

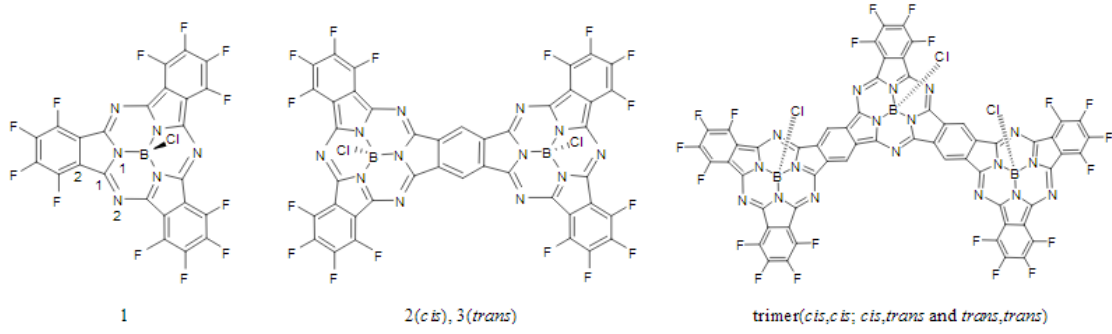


Şekil 2.2. Çekirdekte bir çinko porfirin içeren dendrimer

2.3. Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler üç izoindol biriminin bor atomu ile birleşmeleri sonucu oluşan bileşiklerdir. İlk defa Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir (Zyskowski ve ark., 2000). Subftalosiyaninler delokalize olmuş $14-\pi$ elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon piklerini verirler.

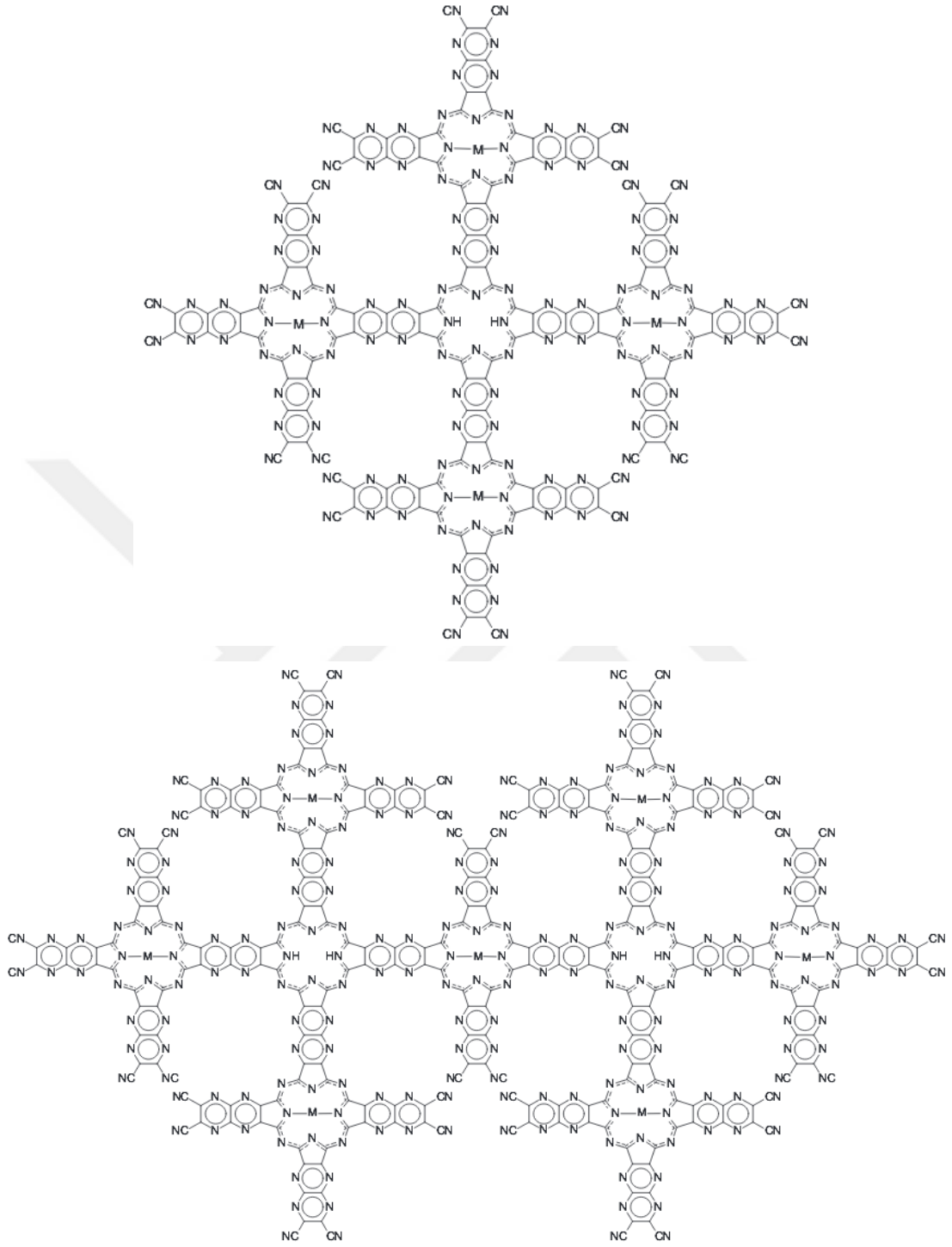
Subftalosiyaninler metalli ftalosiyaninlere göre organik çözücülerde çok iyi çözünürler. Aşağıda bir subftalosiyanin örneği verilmiştir (Yang ve ark., 2005).



Şekil 2.3. Subftalosiyenin 1(monomer), 2(dimer) ve 3(trimer) yapıları.

2.4. Multinükleer Metalloftalosiyenler

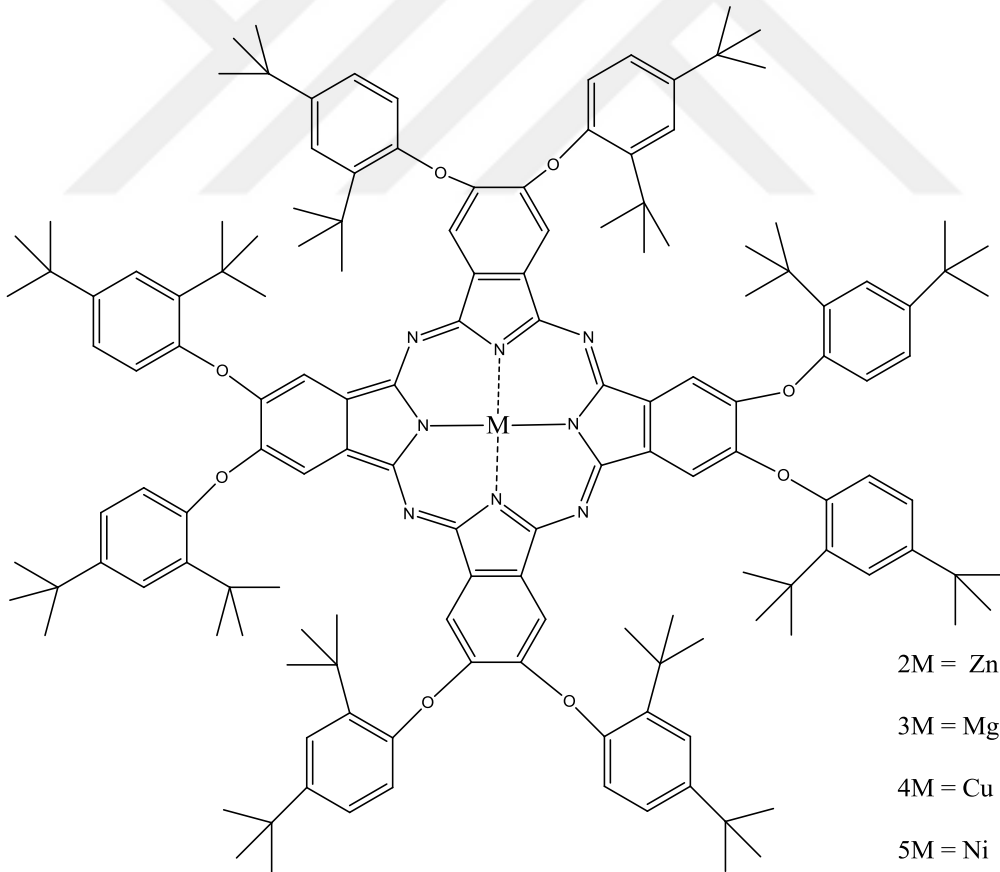
Çok çekirdekli ftalosiyenlere literatürlerde sıkça rastlanmaktadır. Bu tür ftalosiyenler ilk olarak taç eterlerin ftalosiyenlere bağlanmasıyla sentezlenmiştir. Bunlar taç eterli, tetraaza-makrohalka içeren, uzun zincir alkaliler, alkiltiya substituentli, dendrimerik, supramoleküler, triazin, asimetrik ve simetrik, polimerik, dimerik yapıda sentezi içermektedir. Donzello ve ark. tarafından gösterilen multinükleer ftalosiyen örnekleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.4. Multinükleer ftalosiyanin örnekleri.

2.5. Çözünür ftalosiyaninler

Ftalosiyanın bileşikleri için önemli olan çözünürlük, bu bileşiklerin kullanım alanlarını sınırlayan en etkili faktörlerden biridir. Bu sebeple ftalosiyanın çekirdeği etrafındaki periferik konumların uzun zincir ya da büyük hacimli gruplar içermesi veya metali ftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine imkân verilmesi durumunda artırılabilir. Genelde tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, oktasübstitüe analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin karışımı halinde elde edilmesidir. Şekil 2.8’ de iyi bir çözünürlüğü olan bir ftalosiyanın örneği verilmiştir (Ağırtaş, 2008).

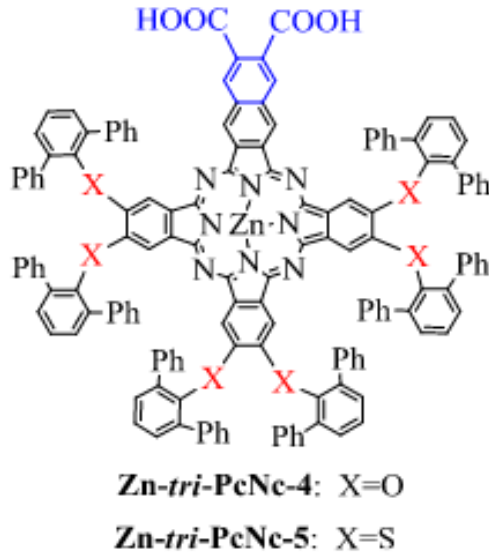


Şekil 2.5. Çözünür ftalosiyanın örneği.

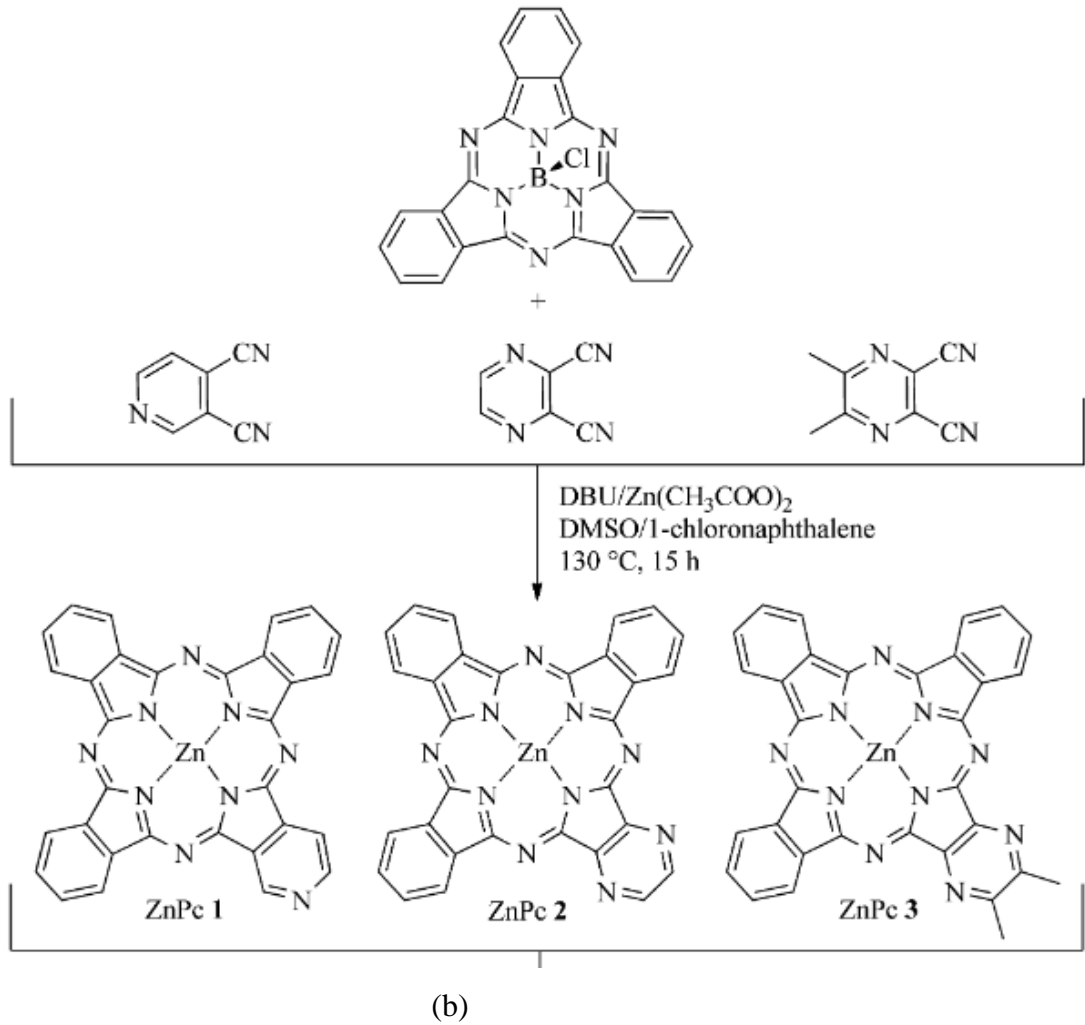
2.6. Asimetrik Ftalosiyanimler

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyanimler, periferik pozisyonlardaki substitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadır. Aşağıdaki metotlara göre sentezlenebilirler:

Birçok asimetrik ftalosiyanim sentezi ile ilgili örnek literatürde mevcuttur. (Şekil 2.6 (a)) da bir asimetrik ftalosiyanim örneği bulunmaktadır (Yu ve ark., 2015). (Şekil 2.6 (b)) de ise başka bir örnek bulunmaktadır (Tempesti ve ark., 2011).



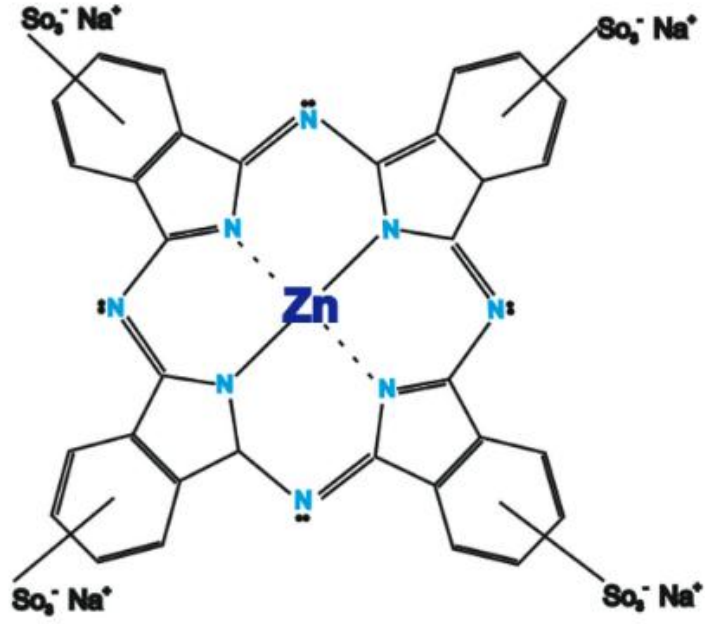
(a)



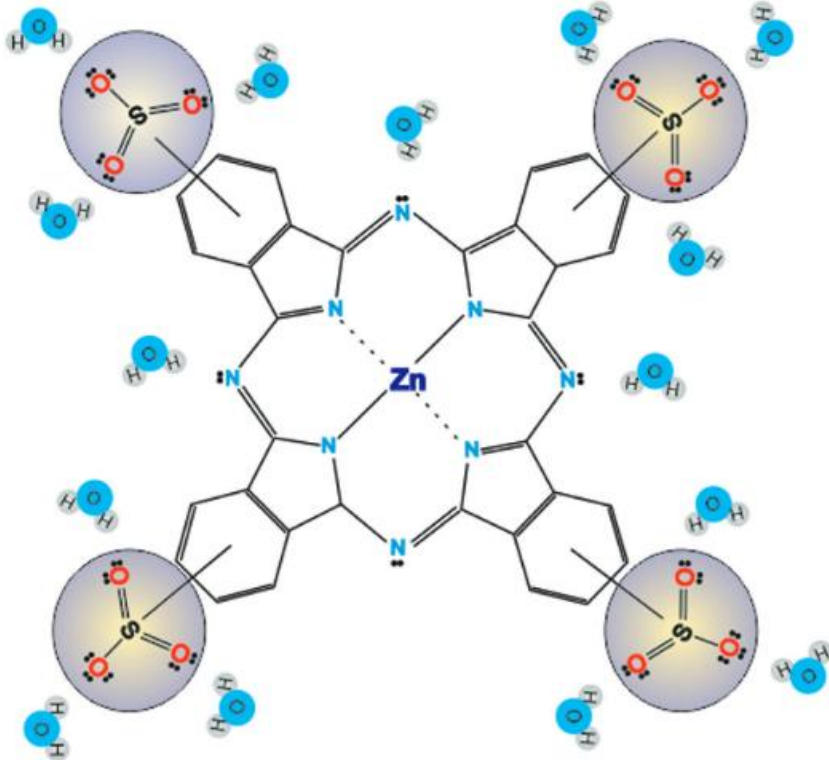
Şekil 2.6. Asimetrik ftalosiyenin örnekleri , (a) ve (b)

2.7. Simetrik Ftalosiyaninler

Simetrik ftalosiyaninler, periferel pozisyonlardaki aynı substitüe gruplara sahip olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadır. Birçok ftalosiyanın bu şekilde simetrik olarak sentezlenmektedir. En yaygın yapılan ftalosiyanınin sentezidir. Aşağıdaki şekillerde simetrik bir ftalosiyanın örneği, hidrofillik ve anyonik karakterli bir ftalosiyanın bulunmaktadır (Abramczyk ve ark., 2017).



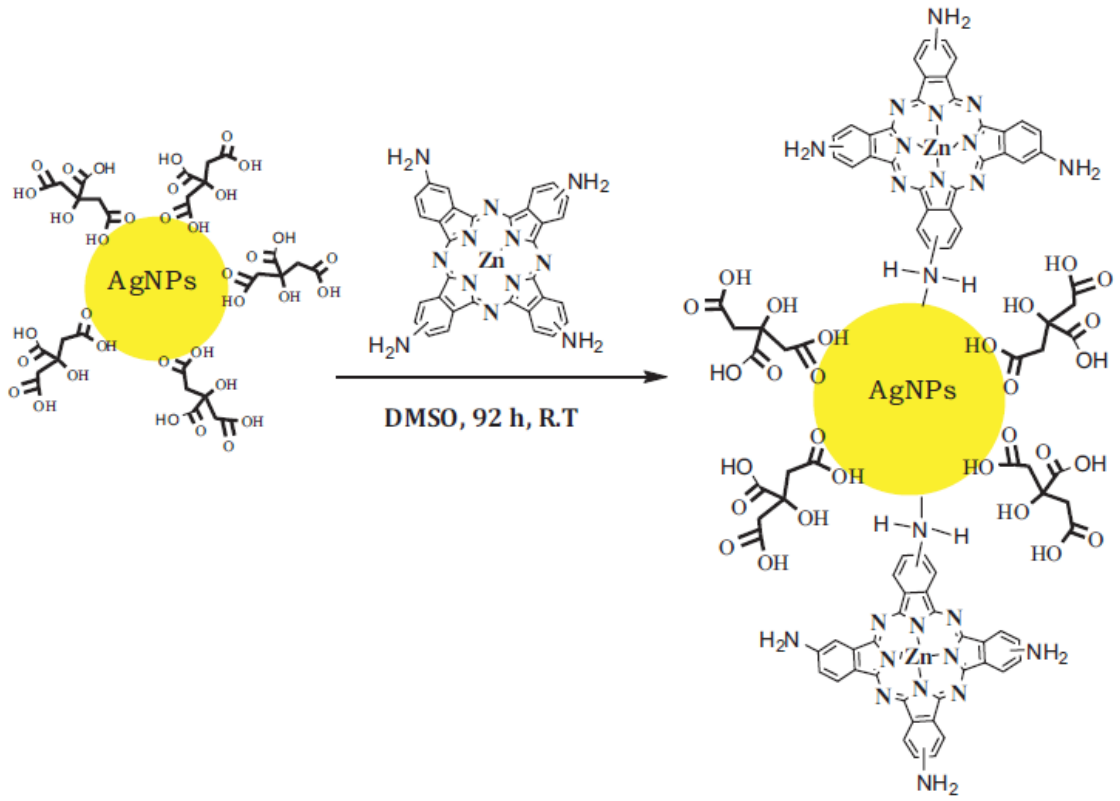
Şekil 2.7. Simetrik bir ftalosiyanın sentez örneği.



Şekil 2.8. ZnPcS₄ un hidrofillik ve anyonik karakteri.

2.8. Ftalosiyeninler ile Nanopartikülleri Arasındaki Etkileşim

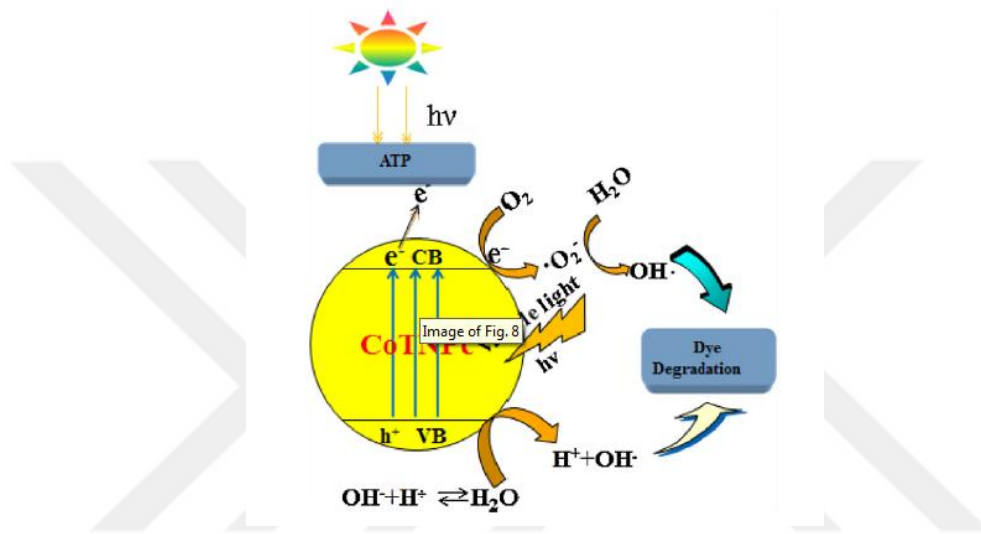
Ftalosiyenin bileşikleri son birkaç yılda farklı kullanım alanları içinde önem kazanmıştır. Bu bileşikler fotokatalitik olarak etkin olup singlet oksijen üretimi için nanopartiküllerle etkileştirilmektedir. Bu amaca yönelik literatür bilgisi bulunmaktadır. Khoza ve arkadaşları tarafından yapılan Gümüş nanopartikülleri ve çinko tetraamino ftalosiyenin arasındaki etkileşim aşağıda örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2.9. Gümüş nanopartikülleri ve çinko tetraamino ftalosiyenin arasındaki etkileşimin şematik gösterimi.

2.9. Ftalosiyeninlerin fotokatalitik olarak kullanılması

Ftalosiyeninlerin birçok ilginç kullanımları yanında son zamanlarda hibrit materyaller olarak hazırlanıp kullanılmasında ilgi çekmektedir. Bu amaçla hazırlanan numuneler birçok reaksiyonda fotokatalitik olarak kullanılmaktadır. Ju ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmadan alınan fotokatalitik mekanizma aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 2.10. Görünür ışık ışınlatma altında olduğu gibi hazırlanmış CoTPc-ATP hibrit malzemeler olarak önerilen fotokatalitik mekanizması

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma, Aldrich ve Acros gibi firmalardan temin edilmiştir. Diğer kısmı ise sentezlenmiştir. Özellikle kullanılan çözücülerin bazıları literatüre göre kurutulup ve saflaştırıldıktan sonra kullanılmıştır (Armarego ve Chai, 2013). Bu çalışmada 4-Kumilfenol, 4-nitroftalonitril, çeşitli metal tuzlarının yanında N,N-dimetilformamid, dimetilsülfoksit, tetrahidrofuran, kloroform, diklormetan, etil alkol, aseton, etilasetat, asetonitril, toluen gibi çözücüler kullanılmıştır.

3.1.2. Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar

Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıdaki gibidir:

- Stuart SMP3 marka erime noktası tayin cihazı
- Heidolph laborota 4011 digital marka evaporatör
- Heidolph MR marka magnetik ısıtıcılar
- Nüve FN 300 marka etüv
- Thermo Scientific FTIR(ATR) Spektrofotometre
- Hitachi U-2900 UV-Vis Spektrofotometre
- Agilent 400 MHz spektrofotometre
- Rettberg laborgerate glasapparatebau type 650 sıcak hava sağlayıcı

3.2. Yöntem

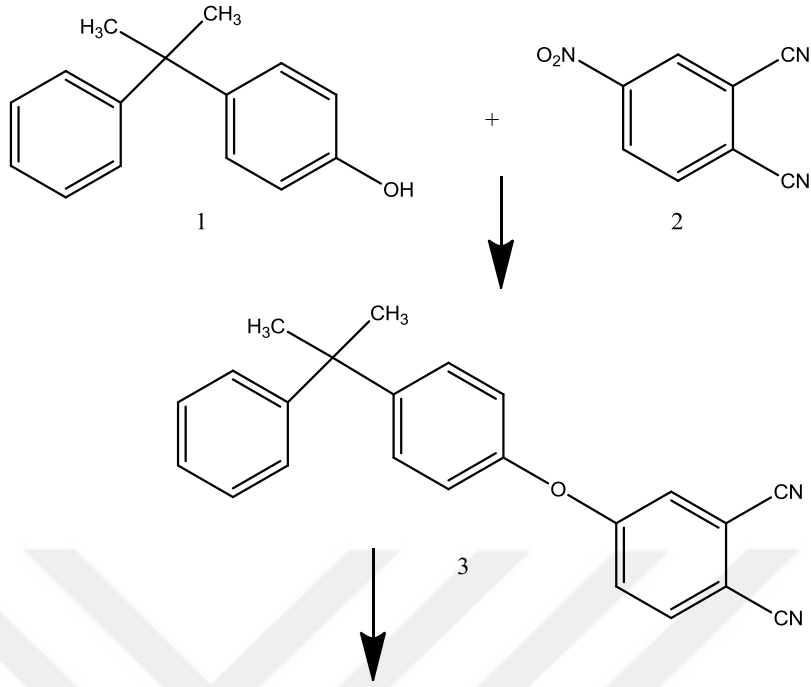
Yeni ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi için öncelikle yeni bir ftalonitril türevi sentezlendi. Bunun için kumilfenol ile 4-nitroftalonitril reaksiyona sokuldu. Bu reaksiyon sonucu 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalonitril bileşiği elde edildi. Bu bileşikten yola çıkılarak yeni metalliftalosiyanın bileşikleri sentezlendi. Bu ftalonitril

türevi çeşitli metal tuzları ($ZnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$) ile reaksiyona sokuldu. Metalli ftalosiyanimler elde edildi. Ayrıca bu ftalonitril türevinden metallsız ftalosiyanim elde edildi. Bu substitüe gruplu ftalosiyanim komplekslerinin optimum reaksiyon şartlarını yakalamak için farklı denemeler yapıldı. Sonrasında farklı ayırma metotları ile elde edilen yeni bileşikler saflaştırıldı. Spektroskopik cihazlarla bu bileşiklerin yapısı aydınlatıldı.

3.3. Sentez Çalışmaları

3.3.1. 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalonitril (3)

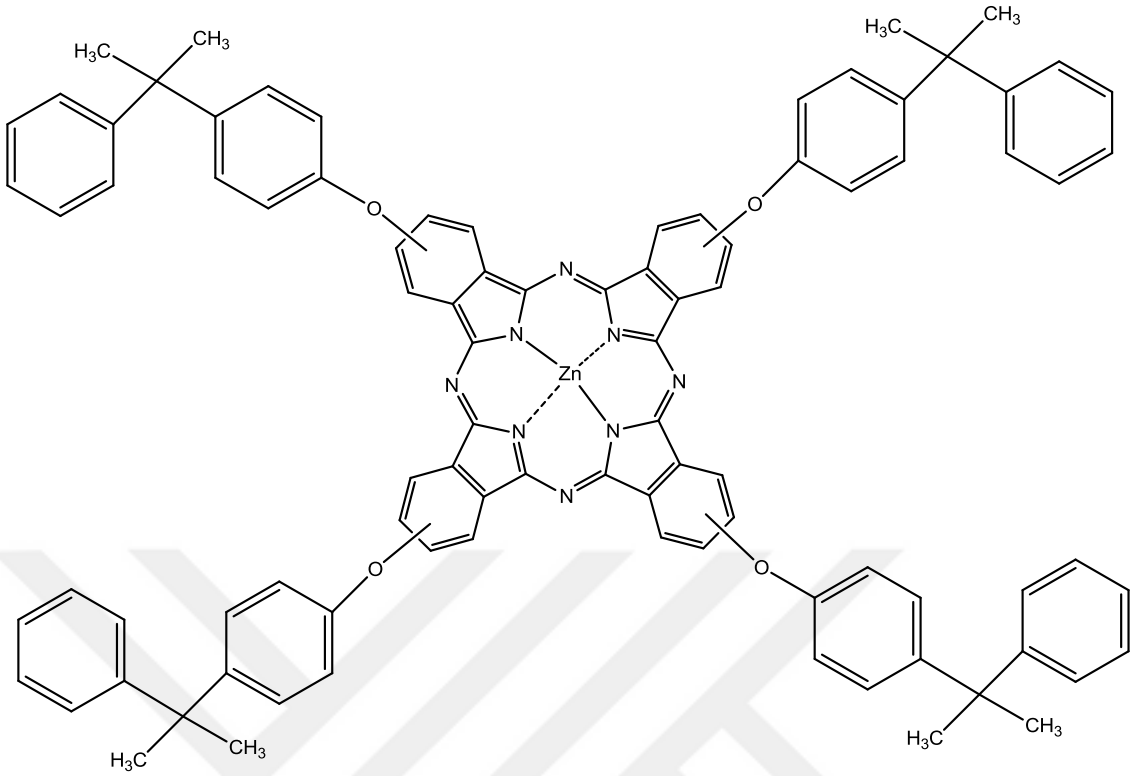
0.6135 g, 2.89 mmol 4-kumilfenol **1** ve 0.500 g, 2.89 mmol 4-nitroftalonitril (**2**) 25 ml kuru DMF de çözüldü. Azot atmosferinde oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra 2.2 g, 15.9 mmol K_2CO_3 iki saat içinde porsiyonlar halinde ilave edildi. Reaksiyona oda sıcaklığında 48 saat devam edildi. Sonra reaksiyon durduruldu ürün buzlu suya aktarıldı. Oluşan jelimsi çökelek hekzan ile muamale edilerek çöktürüldü saf su ile nötralliğe kadar yıkandı ardından süzöldü ve kurutuldu. Ürün etanolde kristallendirildi. Ürün dietiler, kloroform, aseton, diklorometan, dikloroetan, asetonitril, etil asetat, THF, DMF ve DMSO da çözünmektedir. EN: 95 °C. Verim: 0.5375 g (% 55).



Şekil 3.1. 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalonitril (3) in sentezi.

3.3.2. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalosiyano) çinko (II) 4

0.100 g, (0.295 mmol) 3 bileşiği ve 0.020 g susuz $ZnCl_2$ alınarak azot atmosferinde 230 °C'de 6 dakika ısıtıldı. Sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün su, etanol ve metanol ile yıkandı. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Eluent olarak THF kullanıldı. Ürün aseton, THF, CH_2Cl_2 , dikloroetan ve DMF de çözünmektedir. Verim 0.0392 g (% 37.40).

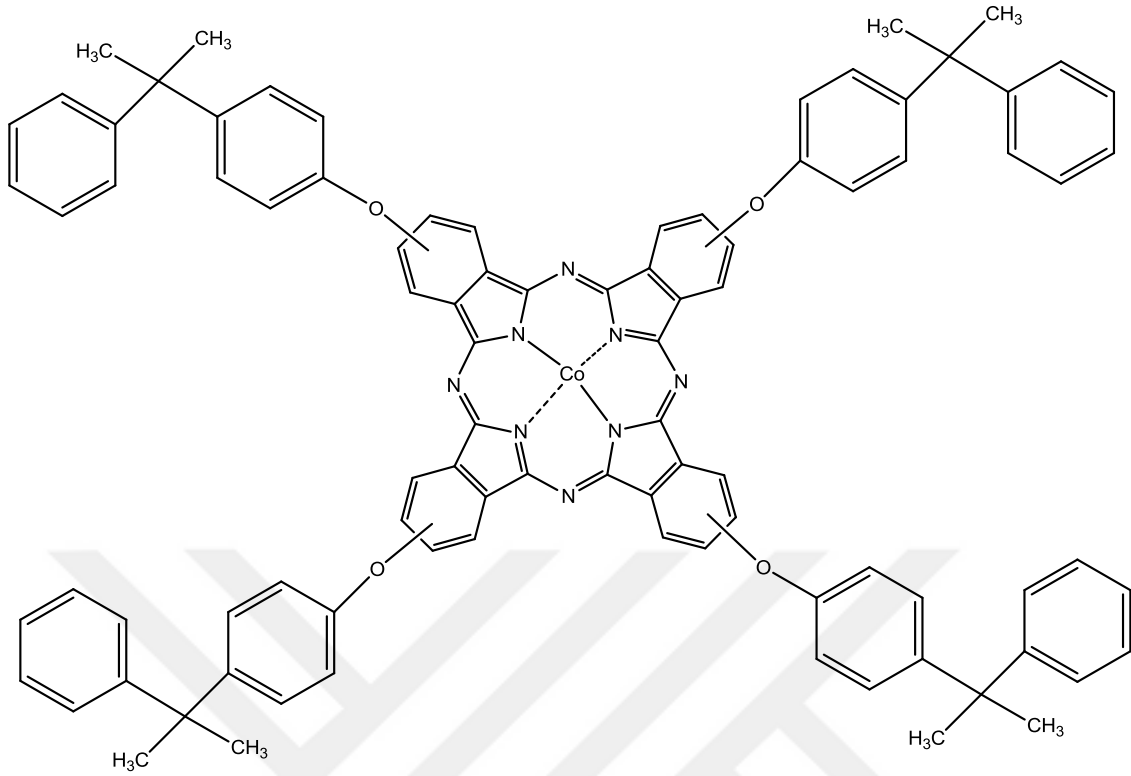


Şekil 3.2. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalosiyano) çinko (II) **4** kompleksi.

3.3.3. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalosiyano)

kobalt (II) (**5**)

0.100 g, (0.295 mmol) **3** bileşiği ve 0.020 g susuz CoCl_2 alınarak azot atmosferinde $230\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 dakika ısıtıldı. Sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün su, etanol ve metanol ile yıkandı. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Eluent olarak THF kullanıldı. Ürün aseton, THF, CH_2Cl_2 , dikloroetan ve DMF de çözünmektedir. Verim 0.015g (% 14.38).

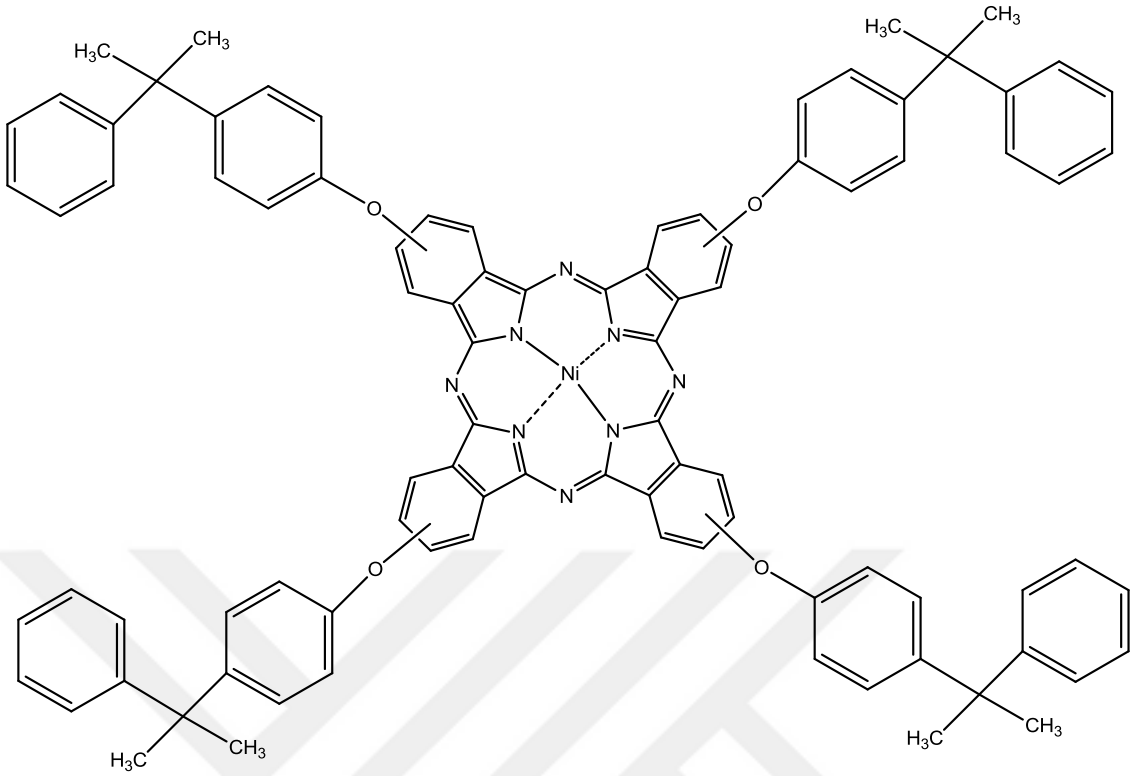


Şekil 3.3. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalosiyanoato kobalt (II) **5** kompleksi.

3.3.4. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalosiyanoato

nikel (II) 6

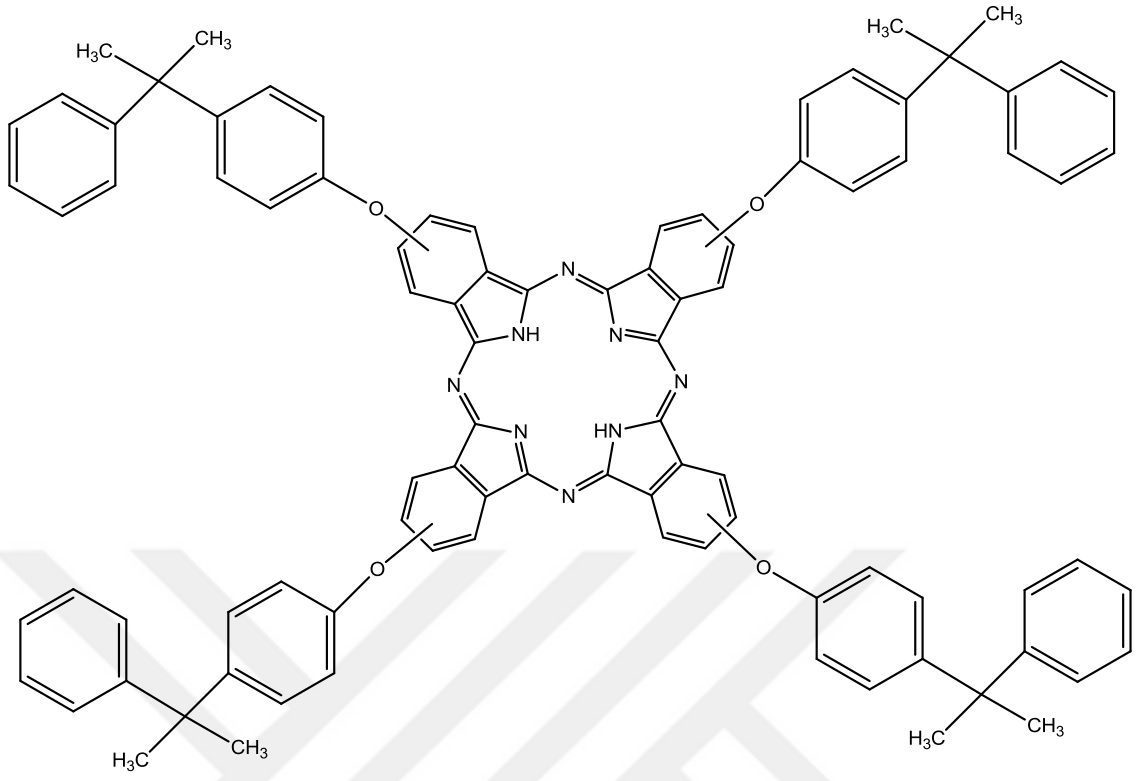
0.100 g, (0.295 mmol) **3** bileşiği ve 0.020 g susuz NiCl₂ alınarak azot atmosferinde 230 °C'de 6 dakika ısıtıldı. Sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün su, etanol ve metanol ile yıkandı. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Eluent olarak THF kullanıldı. Ürün aseton, THF, CH₂Cl₂, dikloroetan ve DMF de çözünmektedir. Verim 0.022g (% 21.15).



Şekil 3.4. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalosiyano) nikel (II) **6** kompleksi

3.3.5. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) phthalocyanine (7)

0.100 g, (0.295 mmol) **3** bileşiği metal tuzu olmadan azot atmosferinde 230 °C’de 6 dakika ısıtıldı. Sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün su, etanol ve metanol ile yıkandı. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Eluent olarak THF kullanıldı. Ürün aseton, THF, CH₂Cl₂, dikloroetan ve DMF de çözünmektedir. Verim 0.037g (% 37.00).



Şekil 3.5. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) phthalocyanin 7 kompleksi

4. BULGULAR

4.1. Sentez

Bu yüksek lisans tez çalışmasında literatürde bulunmayan 4 adet yeni ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. Bu yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında deneysel kısımda verilen UV-Vis, IR, ¹H- NMR ve elementel analiz sonuçları kullanılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerden fotodegradasyonu kloroform çözücüsü içerisinde incelenmiştir. Zamana karşı çizilen spektrumlar aşağıda ilgili şekillerde verilmiştir.

Araştırılan bileşiklerin IR spektrumları FTIR spektrofotometre ile alınmış olup, fonksiyonel gruplara ait karakteristik titreşim pikleri belirlenmiştir. Yeni sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektrumları alınırken çözücü olarak tetrahidrofuran kullanılmış ve spektrumda ortaya çıkan λ_{max} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log ϵ değerleri hesaplanmıştır. Yeni sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan UV-Vis, IR, ¹H- NMR spektral verileri ve elementel analiz sonuçları aşağıda çizelgeler halinde verilmiştir.

Çizelge 4.1. Yeni sentezlenen bileşiklerin (4-7) UV-Vis spektral değerleri.

Bileşik	λ_{max} nm (log ϵ)		
4	676(5.30)	610(4.72)	352(5.04)
5	662(5.25)	600(4.73)	326(5.15)
6	672(5.27)	608(4.80)	328(4,97)
7	698(5.31), 636(5.02)	604(4.85)	338(5.17)

Çizelge 4.2. Yeni sentezlenen bileşiklerin (3-7) elementel analiz değerleri.

Hesaplanan(Bulunan) Elementel Analiz Sonuçlar(%)			
Bileşik	C	H	N
3	81.63(81.46)	5.36(5.30)	8.28(8.23)
4	77.87(77.79)	5.11(5.21)	7.90(7.84)
5	78.23(78.15)	5.14(5.20)	7.93(7.91)
6	78.24(78.22)	5.14(5.10)	7.93(7.88)
7	81.51(81.47)	5.50(5.56)	8.27(8.22)

Çizelge 4.3. Yeni sentezlenen bileşiklerin (3-7) analitik ve fiziksel değerleri.

Bileşik	Renk	Erime Noktası (⁰C)	Verim (%)
3	Beyaz kristal	95	50
4	Yeşil	> 300	37
5	Yeşil	> 300	14
6	Yeşil	> 300	21
7	Yeşil	> 300	37

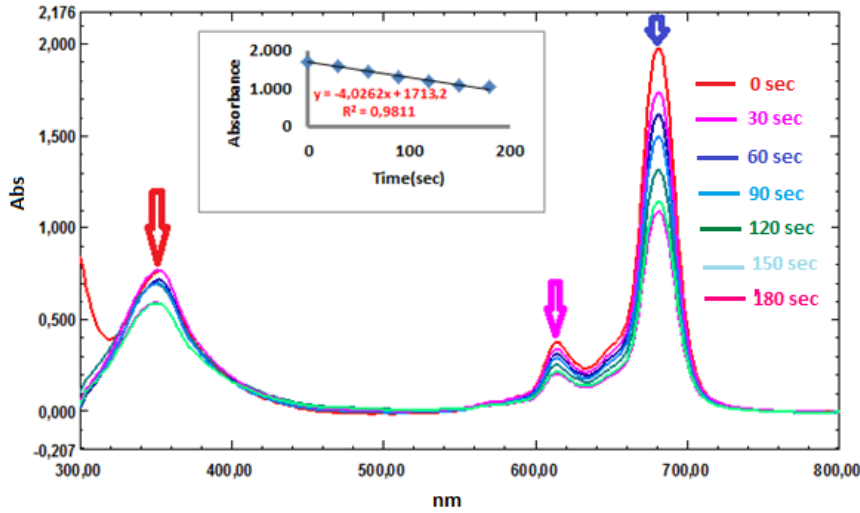
Çizelge 4.4. Yeni sentezlenen bileşiklerin (3-7) IR spektrum değerleri.

Bileşik	Ar-H	CH₃	C≡N	C=C	Ar-O-Ar
3	3078	2970	2233	1589-	1249
	3032	2870		1562	
4	3032	2962	-	1600	1234
		2870			
5	3032	2962	-	1604-	1238
		2870		1504	
6	3032	2966	-	1604-	1238
		2870		1504	
7	3032	2962		1604	1234
		2870		1535	

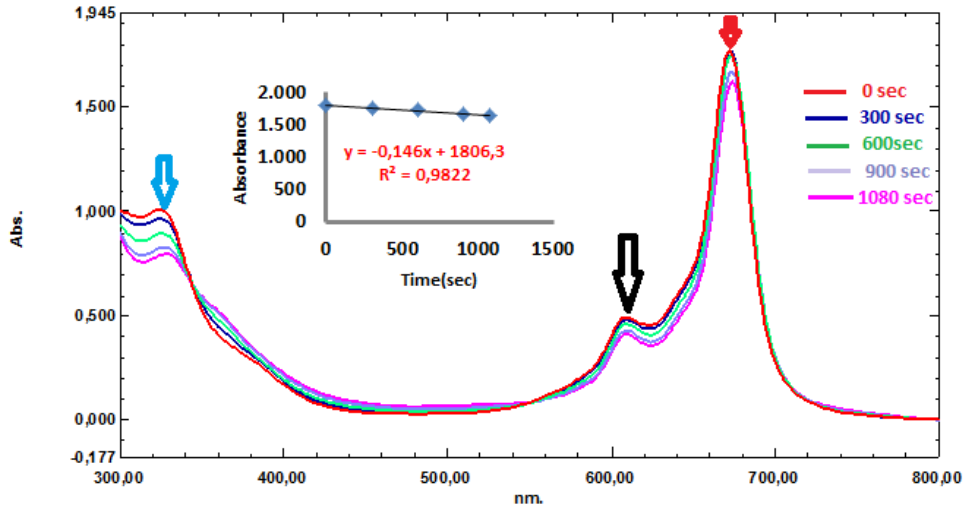
Çizelge 4.5. Yeni sentezlenen bileşiklerin (**3, 4,6,7**) ¹H-NMR spektrum değerleri.

Bileşik	Ar-H	CH ₃
3	8.03, 7.68, 7.30, 7.24, 7.14, 7.06, (Ar-H)	1.62-1.04
4	7.74, 7.49, 7.33, 7.25, 7.23, 6.92, 6.56 (Ar-H)	1.41
6	7.52,7.36, 7.25, 6.98 (Ar-H)	1.55
7	7.50, 7.38, 7.25,7.23,6.98(AR-H)	1.43

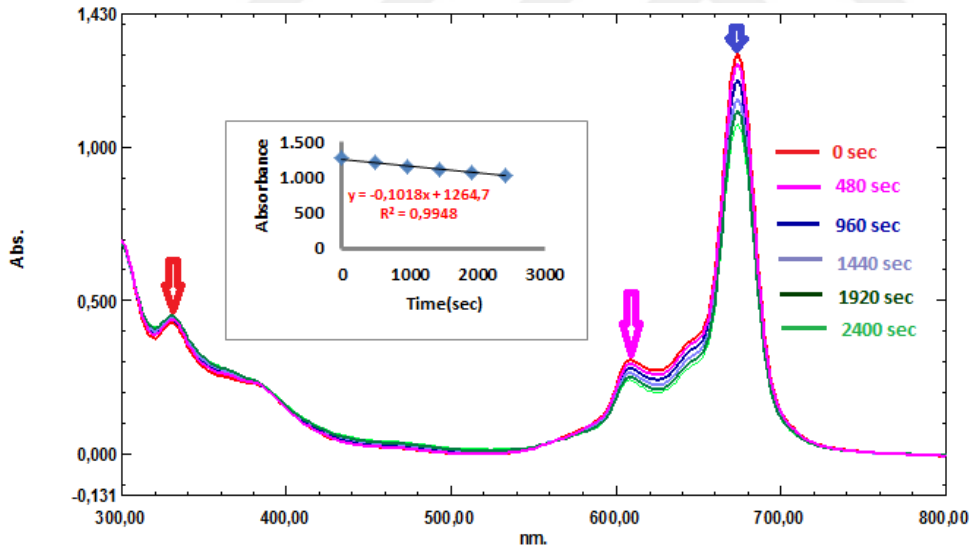
4.2. Ftalosiyanın komplekslerinin fotodegradasyon Özellikleri



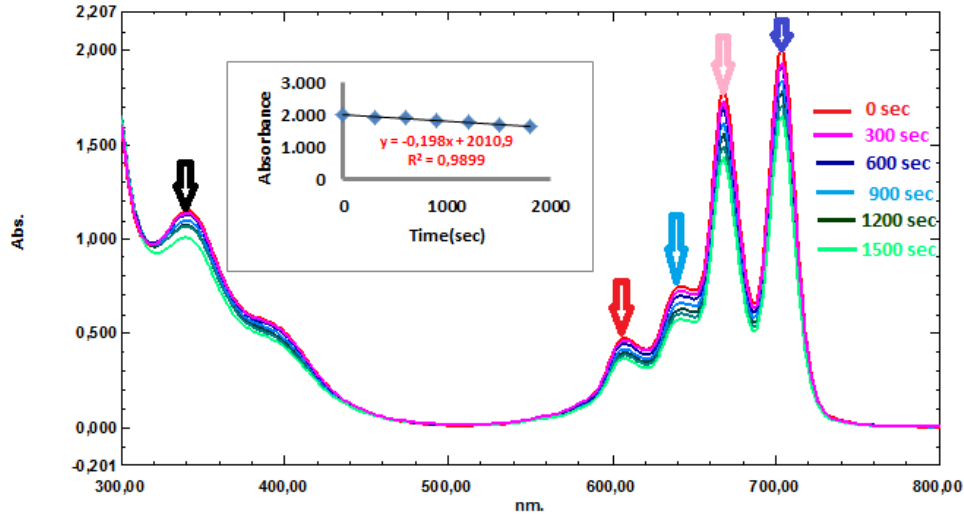
Şekil 4.1. CHCl₃ çözücüsünde çinko (II) Pc (4)ın fotodegradasyon. Konsantrasyon = 1.0×10^{-5} M. (Q bandı absorbansının zamana karşı gösterilmesi).



Şekil 4.2. CHCl_3 çözücüsünde kobalt (II) Pc (5) in fotodegradasyon. Konsantrasyon = 1.0×10^{-5} M. (Q bandı absorbansının zamana karşı gösterilmesi).



Şekil 4.3. CHCl_3 çözücüsünde nikel (II) Pc (6) in fotodegradasyon. Konsantrasyon = 1.0×10^{-5} M. (Q bandı absorbansının zamana karşı gösterilmesi).



Şekil 4.4. CHCl₃ çözücüsünde metalsız Pc (7) ın fotodegradasyon. Konsantrasyon = 1.0×10^{-5} M. (Q bandı absorbansının zamana karşı gösterilmesi).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında metalli ve metallsiz ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiş ve spektroskopik olarak karakterize edilmiştir. Başlangıç maddesi olan 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalonitril (**3**) Liu metodu değiştirilerek sentezlenmiştir (Liu ve ark., 2004). 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalonitril metal tuzları ile olan reaksiyonlarından metalli ftalosiyanın kompleksleri ve metal tuzları olmadan benzer şekilde metallsiz ftalosiyanın bileşiği elde edilmiştir. Böylece literatürde olmayan (**4-7**) numaralı bileşikler elde edilmiştir. 2, 10, 16, 24 – Tetrakis 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalosiyanoato çinko (II) **4** bileşiği 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalonitril $ZnCl_2$ ile olan reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Ftalonitril türevinin $ZnCl_2$ ile çözücülü ortamda değişik sıcaklık aralıklarında ve farklı sürelerde de denenmiş, ancak en iyi verim ile çözücüsüz ortamda ve 230 °C de 6 dakika gibi daha kısa reaksiyon süresinde istenilen ürün elde edilmiştir. Çözücüsüz ortamda ürün oluşması çözücülü ortama göre kolay saflaştırma imkanı vermektedir. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı(Silikajel dolgu maddesi ve çözücü olarak THF kullanılmıştır). Kobalt ve nikel ve metallsiz ftalosiyanın bileşikleri de benzer reaksiyon şartlarında elde edilmiş ve aynı yöntemle saflaştırılmıştır. Verim olarak benzer literatürle karşılaştırıldığında uygun olduğu görülmektedir (Abdalrazaq ve ark., 2016). Herhangi bir substitue grup taşımayan ftalosiyanınlerin çözünlüklerinin olmadığı veya az olduğu bilinmektedir (Ağırtaş, 2008). Bu ftalosiyanın kompleksleri aseton, THF, CH_2Cl_2 ve DMF çözücülerinde kolayca çözünmektedir. Bileşiklerin çözünür olması fiziksel ve kimyasal özelliklerin ortaya çıkarılmasında ve bazı uygulamalarda etkili bir biçimde kullanılabilme potansiyelini vermektedir.

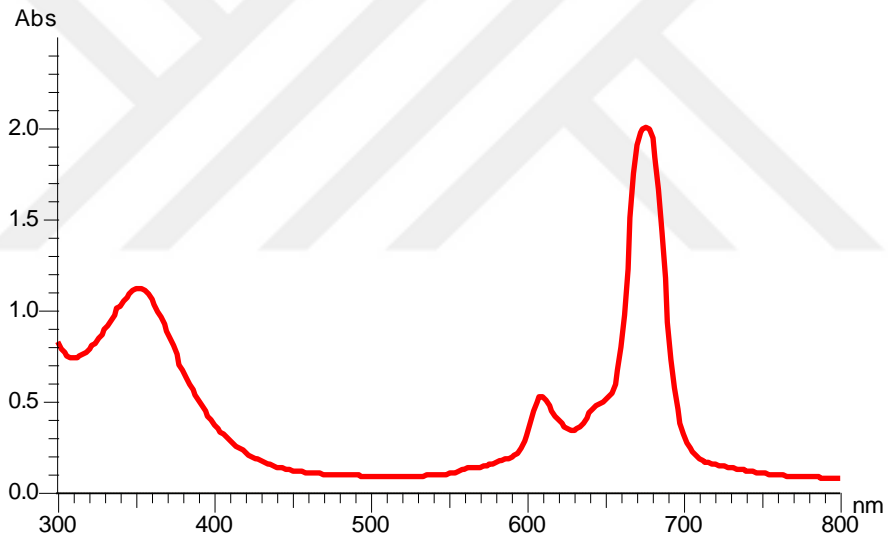
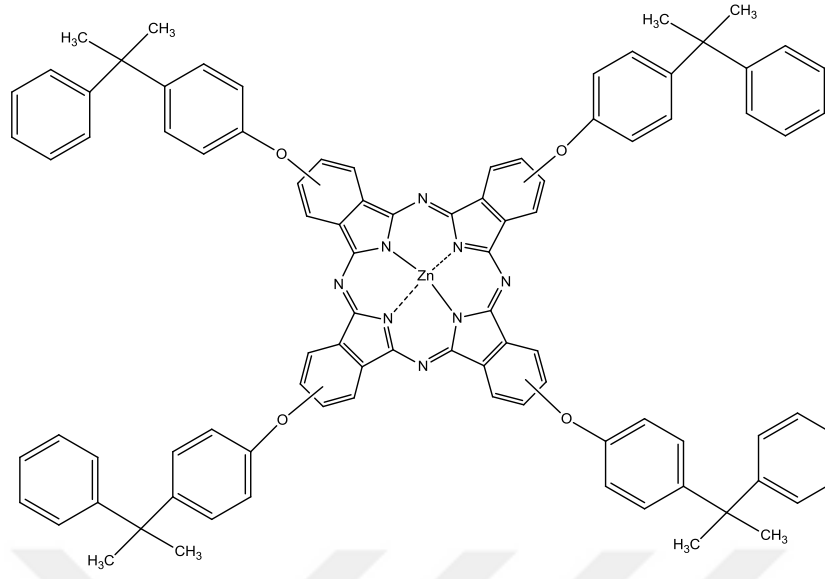
Ftalosiyanın bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak elde edilen 4-(4-(2-fenilpropan-2-il) fenoksi) ftalonitril bileşiğinin IR spektrumlarında 2233 cm^{-1} deki nitril pikini göstermektedirler. Ftalonitril türevi olan **3** bileşiği ftalosiyanın bileşiğine dönüşürken nitril pikinin tamamen kaybolması beklenen yapıyı doğrulamaktadır. Bu durum ftalonitril bileşiğinin ftalosiyanın bileşiğine dönüştüğünün önemli bir göstergedir. Çinko ftalosiyanınin(**4**) IR spektrumunda $3032(\text{Ar-H})$, 2962 ve 2870

(CH₃),1600(C=C), 1234(Ar-O-Ar)cm⁻¹'de pikler bulunmaktadır bu da yapıyı teyit etmektedir. Ftalosiyanın **5** bileşiği olan kobalt ftalosiyaninin(**5**) IR spektrumunda 3032 (Ar-H), 2962 ve 2870 (CH₃),1604(C=C), 1238(Ar-O-Ar)cm⁻¹'de pikler bulunmaktadır bu da yapıyı teyit etmektedir. Nikel ftalosiyaninin(**6**) IR spektrumunda 3032 (Ar-H), 2966 ve 2870 (CH₃),1600-1535(C=C), 1238(Ar-O-Ar)cm⁻¹'de pikler bulunmaktadır. Metalsiz ftalosiyaninin(**7**) IR spektrumunda 3032 (Ar-H), 2962 ve 2870 (CH₃),1604-1535(C=C), 1234(Ar-O-Ar)cm⁻¹'de pikler gözlenmiştir. Bu datalar beklenen yapıyla uyum göstermektedir.

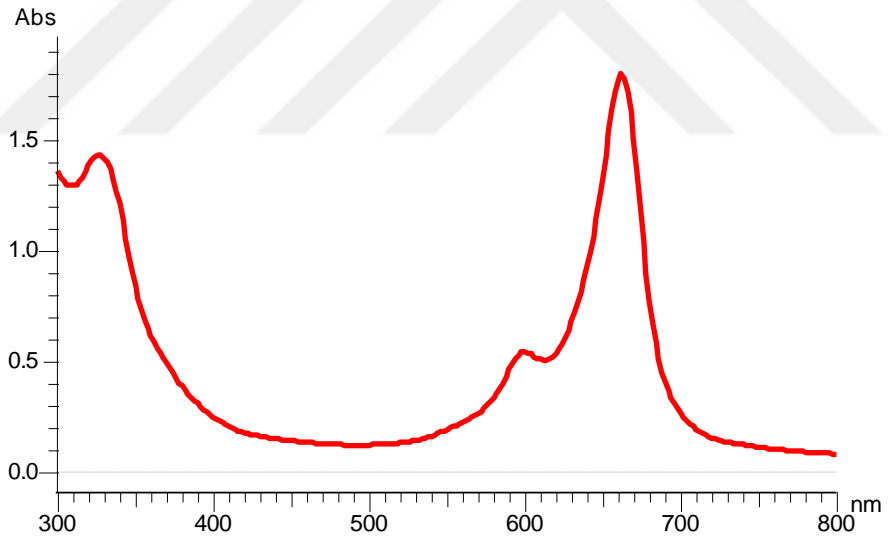
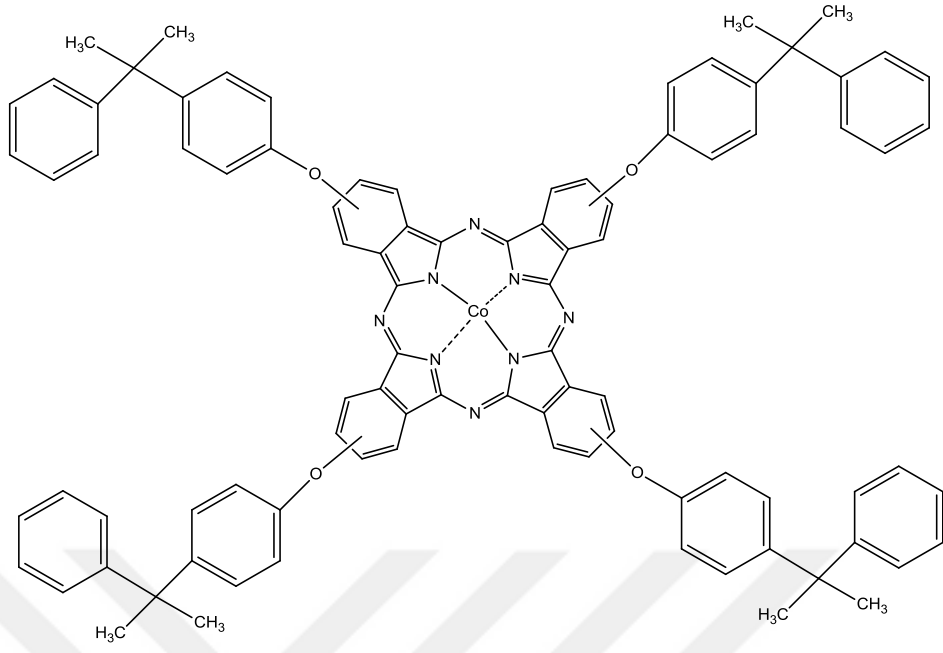
Bu bileşiklerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde bileşik **4-6** nın metalli ftalosiyaninlere ait absorpsiyon piki verdiği görülmektedir. Bilindiği gibi ftalosiyaninler Q ve B bandları olarak adlandırılan karakteristik pikler vermektedirler. Bileşiklerin metalsiz olması durumunda Q bandında bir yarıma meydana gelmektedir. Metal bağlanması durumunda ise Q bandında yarıma olmamaktadır. Bu söz konusu yarıma bileşik (**7**) de görülmektedir. Bu da beklendiği gibi bileşiğin metalsiz olduğunu doğrulamaktadır. Bu bileşiklere ait absorpsiyon spektrumları şekil 5.1-4 de gösterilmiştir.

Ayrıca bu bileşiklerin agregasyon özellikleri tetrahidrofuran içerisinde incelenmiş ve çalışılan konsantrasyon aralığında herhangi agregasyon göstermemektedir. Bu davranışın monomer olduğu söylenebilir (Makhseed, ve Ark., 2012). Agregasyona uğramaması fotodinamik terapi için istenilen özellikler arasında yer almaktadır. Bu ftalosiyanın bileşiklerinin agregasyon konsantrasyon aralıkları ve absorpsiyonları aşağıdaki şekil 5.5-8 de gösterilmiştir.

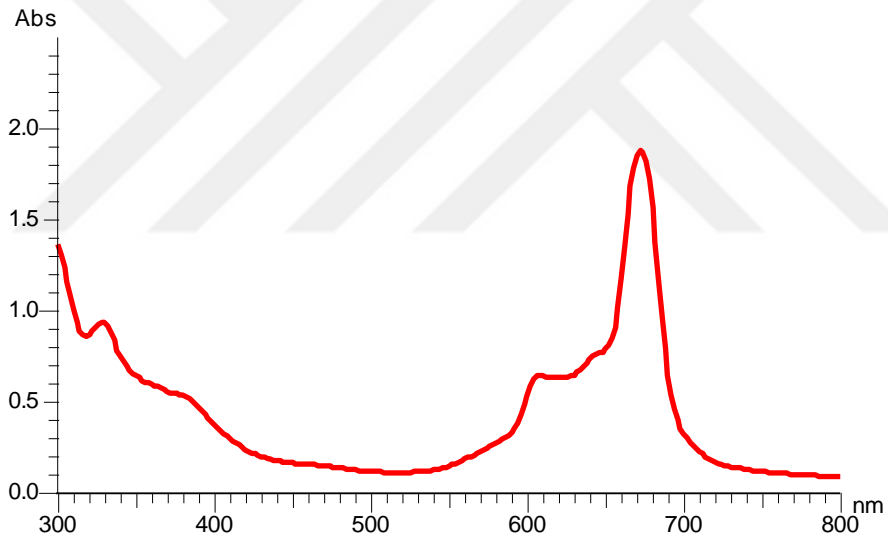
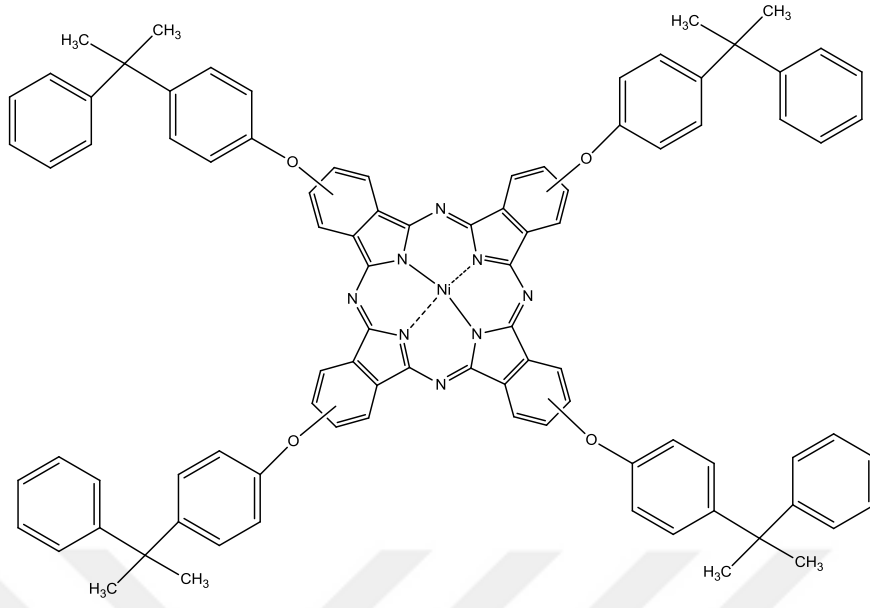
Bu bileşiklerin CHCl₃ çözücüsünde yapılan fotodegradasyon özelliklerinin araştırılması ise bulgular kısmında verilmiştir. Bileşiklerin başlangıçta istenen özelliklerine göre bileşik özelliklerinde meydana gelen herhangi bir değişiklik bozulma veya degradasyon olarak ifade edilir. Isı, ışık, su, hava, radyasyon gibi etkenler degradasyona yol açabilir (Çiftçioğlu, 2006). Bu reaksiyonlar bileşiklerin özelliklerinin belirlenmesi açısından da önemlidir.



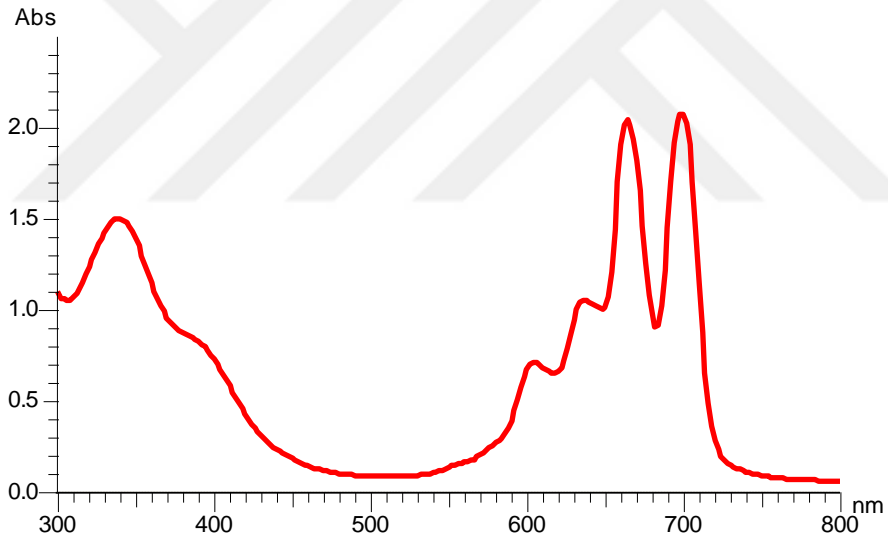
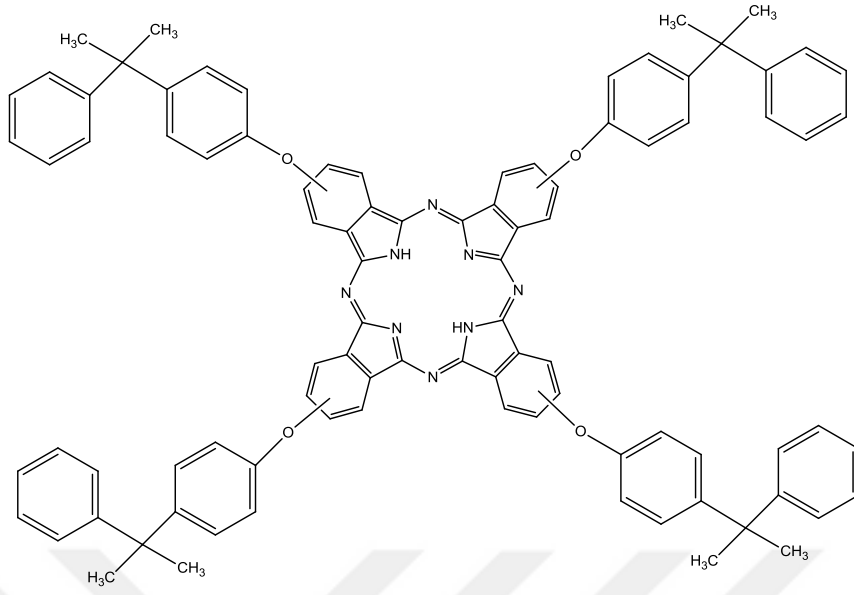
Şekil 5.1. (4) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



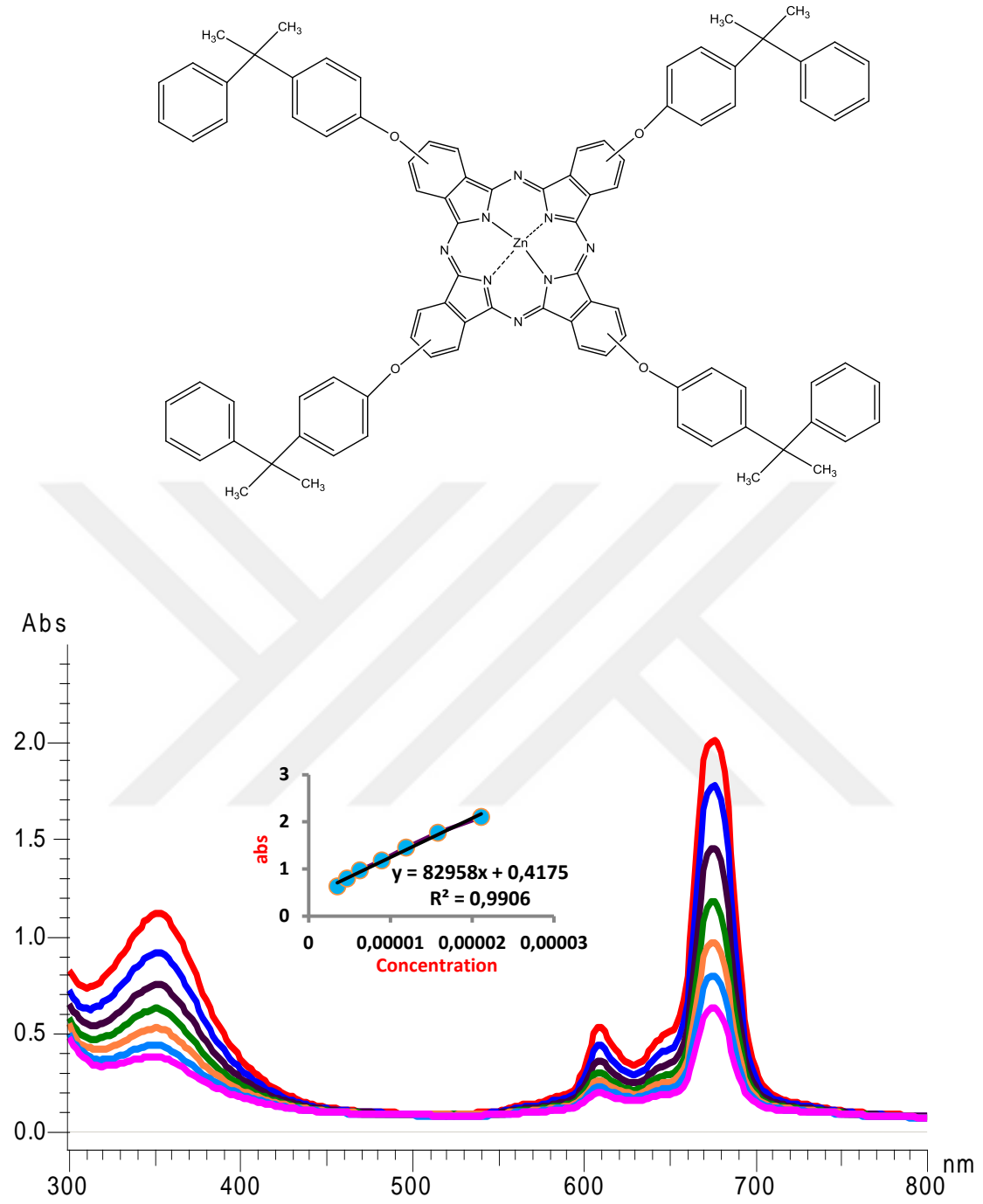
Şekil 5.2. (5) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



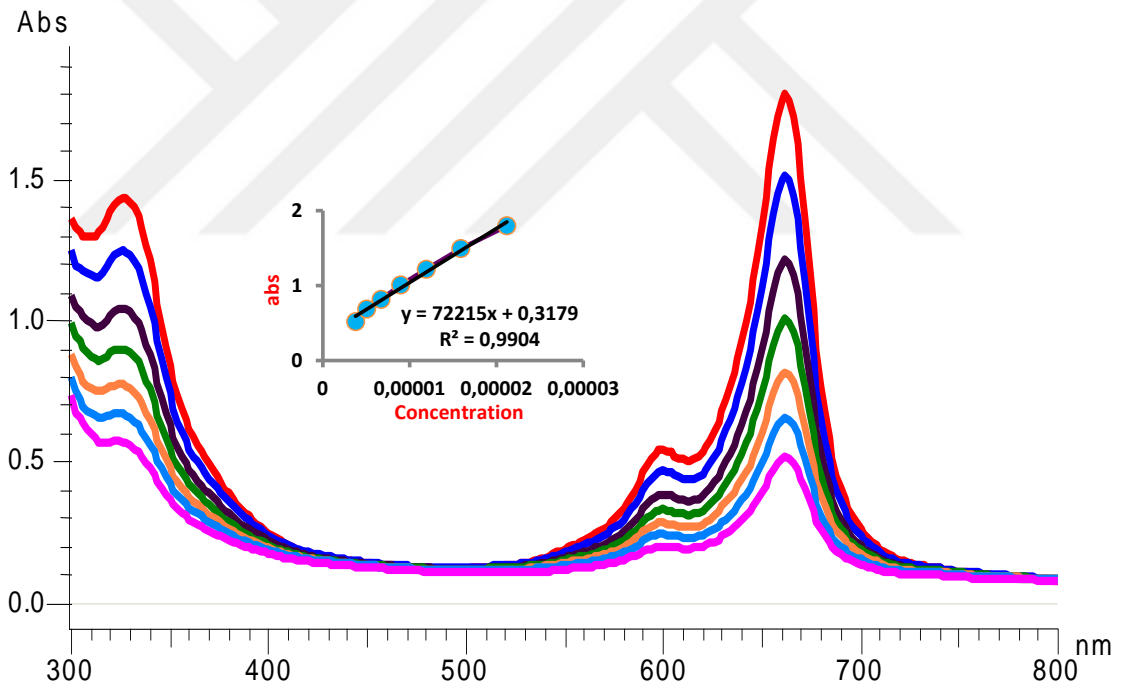
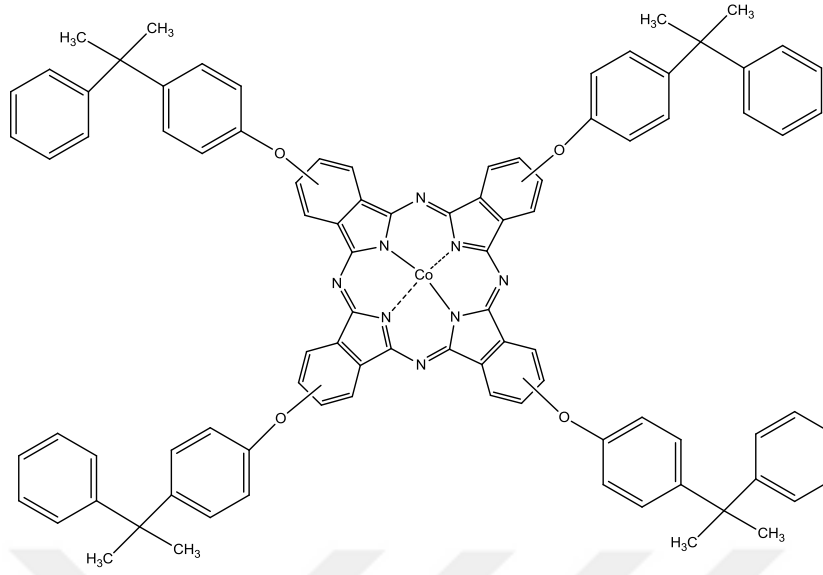
Şekil 5.3. (6) Bileşiğinin UV- Vis spektrumu.



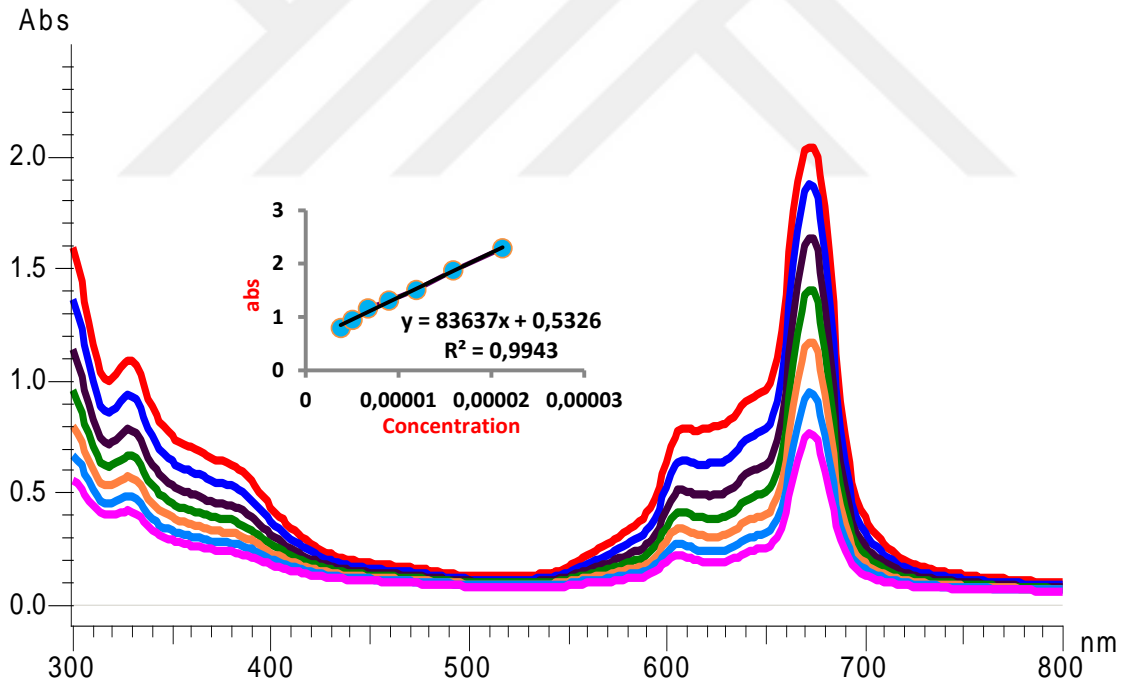
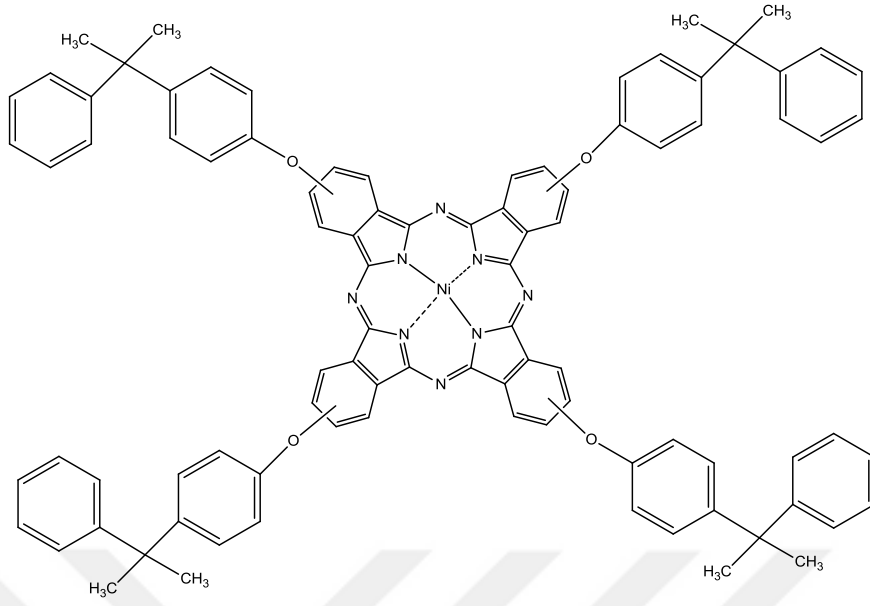
Şekil 5.4. (7) Bileşiğinin UV- Vis spektrumu.



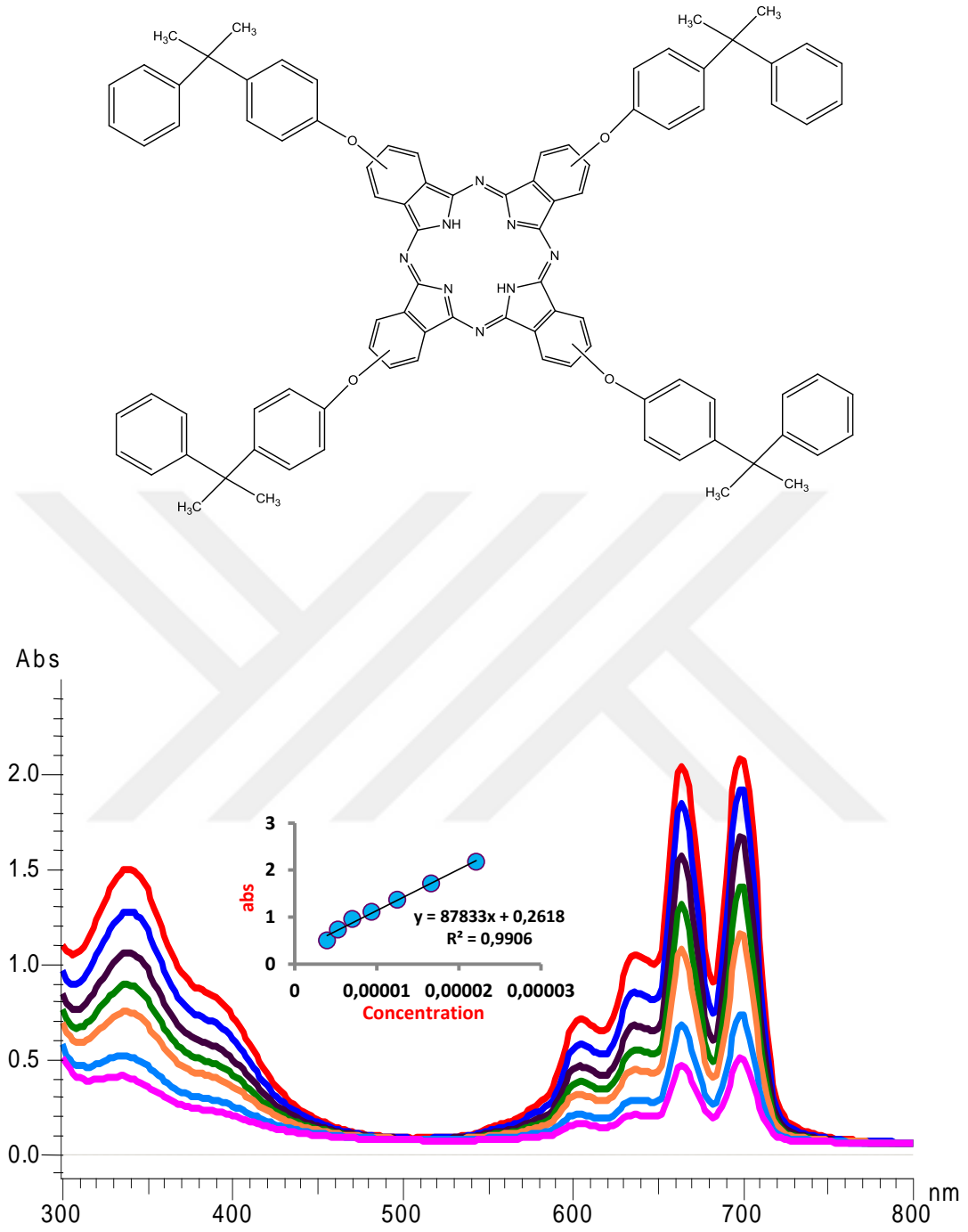
Şekil 5.5. (4) Bileşiğinin THF deki elektronik spektrumu.



Şekil 5.6. (5) Bileşiğinin THF deki elektronik spektrumu.



Şekil 5.7. (6) Bileşiğinin THF deki elektronik spektrumu.



Şekil 5.8. (7) Bileşiğinin THF deki elektronik spektrumu.

KAYNAKLAR

- Ağırtaş, M.S., 2008. Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butyl substituents. *Dyes and Pigments*, **79**: 247-251.
- Abdalrazaq, S.M., Cabir, B., Gümüş, S., Ağırtaş, M.S. 2016. Synthesis of metallophthalocyanines with four oxy-2,2-diphenylacetic acid substituents and their structural and electronic properties. *Heterocycl. Commun.*, **22(5)**: 275–280.
- Abramczyk, H., Brozek-Plska, B., Surmacki, J., Tondusson, Marc., Freysz, E., 2017. Photostability of biological systems — Femtosecond Dynamics of zinc tetrasulfonated phthalocyanine at cancerous and noncancerous human Breast tissues. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, **332**: 10-24.
- Ağırtaş, M.S., Karatas, C., Gümüş, S., Okumus, V. 2015. Synthesis of Some Novel Phthalocyanines with Methyl 2-(oxy)-2,2-diphenylacetate Substituents, Evaluation of Their Antioxidant- Antibacterial Activities and Electronic Properties, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.*, **641**, (2): 442-447.
- Armarego, WLF., Chai C.L.L. 2013. *Purification of Laboratory Chemicals.*, Butterwordh-Heinemann, Oxford.
- Brewis, M., Clarkson, G.J., Goddard, V., Helliwell, M., Holder, A.M., McKeown, N.B.,1998. Silicon phthalocyanines with axial dendritic substituents. *Angewandte Chemie International Edition.*, **37**: 1092.
- Brewis, M., Hassan, B.M., Li, H., Makhseed, S., McKeown, N. B., Thompson, N., 2000. The synthetic quest for ‘splendid isolation’ within phthalocyanine materials. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **4**: 460.
- Brewis, M., Helliwell, M., McKeown, N.B., 2003. Phthalocyanine-centred and naphthalocyanine-centred aryl ether dendrimers with oligo (ethyleneoxy) surface groups. *Tetrahedron*, **59**: 3863.
- Chow, H.F., Mong, T.K.K., Nongrum, M.F., Wan, C.W., 1998. The Synthesis and Properties of Novel Functional Dendritic Molecules. *Tetrahedron*, **54**: 8543-8660.

- Clifford, C.; Leznoff, C. C.; Greenberg, S., 1989. The syntheses of a monosubstituted and an unsymmetrical tetrasubstituted phthalocyanine using binuclear phthalocyanines. *Tetrahedron Letters*, **30**: 5555 – 5558
- Çiftçioğlu, D., 2006. *UV Radyasyonu ile Polimer Zincirlerinin Kırılmasının Kinetiği ve Bilgisayar Programı ile Bu Degradasyonun Modellenmesi* (Yüksek lisans tezi, basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dabak, S., 1996. *Yarı Simetrik Ftalosiyanın ve Komplekslerinin Sentezi* (Doktora tezi, basılmamış) İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dede, E., 2014. *2-izopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi Substituentli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu* (Yüksek lisan tezi, basılmamış). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Donzello, M.P., Ercolani, C., Novakova, V., Zimcik, P., Stuzhin, P.A., 2016. Tetrapyrazinoporphyrazines and their metal derivatives. Part I: Synthesis and basic structural information. *Coordination Chemistry Reviews.*, **309**: 107–179.
- Duchi, S., Ramos-Romero, S., Dozza, B., Guerra-Rebollo, M., Cattini, L., Ballestri, M., Dambruoso, P., Guerrini, A., Sotgiu, G., Varchi, G., Lucarelli, E., Blanco, J., 2016. Development of near-infrared photoactivable phthalocyanine-loaded nanoparticles to kill tumor cells: An improved tool for photodynamic therapy of solid cancers. *Nanomedicine.*, **12**: 1885-1897.
- Garcia, J., Gonzalez, A., Torres, T., 1998. Phthalocyanines and related compounds: subunits for the preparation of molecular materials. *Tr. J. of Chemistry*, **22**: 23-31.
- Gökçe, S., 2013. *Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi Karakterizasyonu ve Kobalt(II) Ftalosiyanın Sikloheksen Oksidasyonunu Üzerine Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi* (Yüksek lisans tezi, basılmamış). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gürek, A.G., 1996. *Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanın Sentezi* (Doktora tezi, basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Gürsoy, S., 1999. *Yeni Substitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi* (Doktora tezi, basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ju, L., Wana, Y., Wang, X., Lianga, Q., Li, Z., Xu, S., 2016. Efficient visible light photocatalytic activity of tetranitro substituted cobalt phthalocyanines–attapulgit hybrid materials fabricated by ultrasonic impregnation method. *Optik*, **127**: 4127–4130.
- Kalkan, A., 2007. *Bifenil Sübstitüentler İçeren Ftalosiyenler* (Doktora tezi, basılmamış), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Karataş, C., 2015. *Metil 2-oksi-2,2-difenilasetat substituentli ftalosiyenlerin sentezi ve bazı özelliklerinin araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi, basılmamış) Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Khoza, P., Nyokong, T., 2015. Photocatalytic behaviour of zinc tetraamino phthalocyanine-silver nanoparticles immobilized on chitosan beads. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **399**: 25–32.
- Klyamer ,D.D., Sukhikh, A.S., Krasnov, P.O., Gromilov, S.A., Morozova, N.B., Basova, T.V., 2016. Thin films of tetrafluorosubstituted cobalt phthalocyanine: Structure and sensor properties. *Applied Surface Science* **372**: 79–86.
- Kobayashi, N., 1999. Phthalocyanines. *Solid State and Material Sci.*, **4**: 345
- Kobayashi N., 2001. Optically active Phthalocyanine. *Coordination Chemistry Reviews*, **219-221**: 99-123.
- Lever, A. B. P., The phthalocyanines. 1965. *Adv. Inorg. Radiochem.*, **7**: 27-114.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1989. *Phthalocyanines Properties and Application*, VCH, Weinheim, Vol.1.
- Linstead, R.P., 1934. Phthalocyanines I. a new type of synthetic coloring matters. *Journal of the Chemical Society.*, **28**: 1016-1017.
- Liu, M.O., Tai, C.H., Wang, W.Y., Chen, J.R., Hu A.T., Wei, T.H. 2004. Microwave-assisted synthesis and reverse saturable absorption of phthalocyanines and porphyrins. *Journal of Organometallic Chemistry.*, **689**: 1078-1084.
- Ma, D., Pan, S., Zhang, T., Huang, B., Xie, S., Yang, H., Peng, Y., 2016. Comparison of multiple terminal functional groups dendrimer silicon(IV) phthalocyanines:

- Photoinduced electron/energy transfer and electrochemical properties. *Dyes and Pigments* **127**: 78-86.
- Makhseed, S., Tuhl, A., Samuel, J., Zimcik, P., Al-Awadi, N., Novakova, V., 2012. New highly soluble phenoxy substituted phthalocyanine and azaphthalocyanine derivatives: Synthesis, photochemical and photophysical studies and atypical aggregation behavior. *Dyes and Pigments*, **95**: 351-357.
- McKeown, N. B., 1998. Phthalocyanines Materials—Synthesis, Structure and Functions, *Cambridge University Press*, Cambridge
- McKeown, N. B., 1999. Phthalocyanine-containing dendrimers. *Advanced Materials*, **11**: 67.
- Merey, S., Bekaroglu, Ö., 1999. Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with for tridentate NNS substituents and four chloro groups. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1 – 8.
- Meller, A., Ossko, A., 1972. Phthalocyaninartige Bor-Komplexe, *Monatshefte für Chemie.*, **103**: 150-155.
- Moussavi, M.; De Cian, A.; Fischer, J.; Weiss, R., 1988. Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated form of lutetium diphthalocyanine. *Inorganic Chemistry.*, **27**: 1287 – 1291.
- Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P., Annelides., 1982. 7. Discotic mesophases obtained from sunstutited metallophthalocyanines. Towar liquid crystalline one – dimensional conductors” *Journal of the American Chemical Society.*, **104**: 5245 – 5247.
- Shaabani, A., Keshipour, S., Hamidzad, M., Shaabani, S., 2014. Cobalt(II) phthalocyanine covalently anchored to cellulose as a recoverable and efficient fort he aerobic oxidation of alkyl arenes and alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **395**: 494-499.
- Sobbi, A.K., Wöhrle, D., Schlettwein, D. J., 1993. Photochemical stability of various porphyrins in solution and as thin – film electrodes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2.*, **3**: 481 - 488.
- Solis, C., Baigorria, E., Milanesio, M. E., Morales, G., Durantini, E. N., Otero, L., Gervaldo, M., 2016. Electrochemical polymerization of EDOT modified

- Phthalocyanines and their applications as electrochromic materials with green coloration, and strong absorption in the Near-IR. *Electrochimica Acta.*, **213**: 594-605.
- Sorokin, A. B., Kudrik, E. V., 2011. Phthalocyanine metal complexes: Versatile catalysts for selective oxidation and bleaching. *Catalysis Today.*, **159**:37–46.
- Şen, P., 2005. *Yeni Tip Ftalosiyanınların Senyezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması* (Yüksek lisans tezi, basılmamış). Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Tempesti, T. C., Alvarez, M. G., Durantini, E. N., 2011. Synthesis and photodynamic properties of amphiphilic A 3B-phthalocyanine derivatives bearing N - heterocycles as potential cationic phototherapeutic agents. *Dyes and Pigments* **91**: 6-12.
- Torre, G., Bottari, G., Torres, T., 2010. Functional phthalocyanines: Synthesis, nanostructuration, and electro-optical applications. *Structure and Bonding.*, **135**: 1–44.
- Yang, Y. J., Kan, Y. H., Su, Z. M., Zhao, L., 2005. Theoretical study on stability and nonlinear optical properties of novel subphthalocyanine dimer and trimer. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **725**: 127–131.
- Yu, L., Shi, W., Lin, L., Guo, Y., Li, R., Peng, T., 2015. Asymmetric zinc phthalocyanines with large steric hindrance as efficient red/near-IR responsive sensitizer for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* **114**: 231-238.
- Zengin, H., 2013. *Mikroalga Yardımı ile Yeni Ftalosiyanınların Sentezi* (Yüksek lisans tezi, basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ziolo, R. F., Extine, M., 1981. New alkali metal phthalocyanine (Pc) complexes. Structure of the quasi-multimacrocycle K_2Pc (DMF) 4 and the KPcK template. *Inorganic Chemistry.*, **20**: 2709-2711.
- Zyskowski, C. D., Kennedy, V. O., 2000. Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **4**: 707-712.

ÖZGEÇMİŞ

Hatay'ın İskenderun ilçesinde 1985 yılında doğdu. 2006 yılında Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde eğitime başladı. 2010 Yılında mezun oldu. 2013 Yılında Maliye Bakanlığı bünyesinde çalışmaya başladı. 2014 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.



**YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU**

Tarih:23/03/2017

Tez Başlığı / Konusu:

**4-(4-(2-FENİLPROPAN-2-İL)FENOKSİ SUBSTİTUENTLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 53 sayfalık kısmına ilişkin,06/02/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezim benzerlik oranı % 2 (yüzde iki) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.


23.03.2017

Adı Soyadı: Cihan DURMUŞ

Öğrenci No: 149102029

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Kimya Anabilim Dalı

Statüsü: Y. Lisans

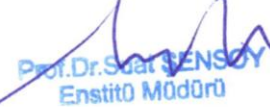
Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR



(Prof. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ)

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR


Prof. Dr. Sırat ŞENSOY
Enstitü Müdürü

(Unvan, Ad Soyad, İmza)