



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Emine BAYRAKTAROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Nisan-2017
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Emine BAYRAKTAROĞLU tarafından hazırlanan “Yeni Ftalosiyanin Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 06/04/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ

Danışman

Doç. Dr. Pervin DEVECİ

Üye

Doç. Dr. Bilge TANER

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Emine BAYRAKTAROĞLU

Tarih: 06.04.2017

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ YENİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Emine BAYRAKTAROĞLU

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Pervin DEVECİ

2017, 83 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Pervin DEVECİ
Doç. Dr. Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ
Doç. Dr. Bilge TANER

Bu çalışmada, ter-butil4-(4-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat grubu ihtiva eden yeni Zn(II) ve Co(II) ftalosiyanın kompleksleri (6, 7) elde edilerek, yapıları elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV-Vis spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Her iki kompleks DMF, DMSO, THF ve CHCl₃ gibi polar çözücülerde çözünmektedir. Komplekslerin farklı çözücü ve konsantrasyonlarda agregasyon çalışmaları da yapılmıştır. DMF, DMSO ve THF çözücülerinde 1.10⁻⁵ M konsantrasyona kadar her iki kompleksinde agregasyona uğramadığı, fakat CHCl₃ çözücüsünde agregasyona uğradıkları gözlenmiştir. Ayrıca komplekslerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi teknikleriyle incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Agregasyon, Co(II) kompleksi, dönüşümlü voltametri, ftalosiyanın, kare dalga voltametrisi, Zn(II) kompleksi

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF NEW PHTHALOCYANINES AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Emine BAYRAKTAROĞLU

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Pervin DEVECİ

2017, 83 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Pervin DEVECİ

Assoc. Prof. Dr. Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ

Assoc. Prof. Dr. Bilge TANER

In this manuscript, the Zinc (II) and Cobalt (II) phthalocyanine complexes (6, 7) modified with four tert-butyl 4-(4-(3,4-dicyanophenoxy)phenyl)piperazine-1-carboxylate substituents have been prepared and characterized by elemental analysis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and UV-Vis spectroscopy. These complexes are soluble in many organic solvents such as DMF, DMSO, THF and CHCl₃. Aggregation studies of 6 and 7 were studied in different solvents and different concentrations. Spectroscopic evaluation of the Pcs showed a monomeric behaviour evidenced by a single Q band for ZnPc and CoPc up to 1 .10⁻⁵ mol dm⁻³ in DMF, DMSO and THF as typical of metallo Pcs. In all studied organic solvents except CHCl₃, ZnPc and CoPc complexes were non-aggregated. Cyclic and square wave voltammetries were used to evaluate the electrochemical properties of the synthesized complexes. Cyclic voltammetry showed two reduction couples and one oxidation peak for the two phthalocyanine complexes.

Keywords: Aggregation, Co(II) Complex, Cyclic Voltammetry, Phthalocyanine, Square Wave Voltammetry, Zn(II) complex



Tüm Sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim boyunca çok kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile zaman ve mekân gözetmeksizin sabırla bana yardımcı olan, çok değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Pervin DEVECİ' ye çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, aldığım her kararda arkamda duran, hoşgörü ve sabır ile bugünlere gelmemi sağlayan çok kıymetli aileme sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Emine BAYRAKTAROĞLU
KONYA-2017



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Ftalosiyanınlar	2
1.2. Ftalosiyanınların Tarihsele Gelişimi	4
1.3. Ftalosiyanınların Adlandırılması	5
1.4. Ftalosiyanınların Sentezi.....	6
1.4.1. Ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi.....	6
1.4.2. Ftalık anhidritten ftalosiyanın sentezi.....	6
1.4.3. 1,2-Dibromobenzen türevlerinden ftalosiyanın sentezi.....	7
1.4.4. Ftalonitril ve ftalık anhidritten mikrodalga ile ftalosiyanın sentezi.....	8
1.4.5. Mikrodalga enerjisi ile ftalosiyanın sentezi	8
1.5. Ftalosiyanın Türleri.....	10
1.5.1. Benzo süstitüe ftalosiyanınlar	10
1.5.2. Tetra süstitüe ftalosiyanınlar	10
1.5.3. Okta süstitüe ftalosiyanınlar	11
1.5.4. Eksenel süstitüe ftalosiyanınlar	12
1.5.5. Süperftalosiyanın	12
1.5.6. Sandviç ftalosiyanınlar	13
1.6. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri	14
1.7. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri.....	14
1.8. Ftalosiyanınların Agregasyon Özellikleri	14
1.9. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri	15
1.9.1. Ftalosiyanınların infrared spektroskopisi.....	15
1.9.2. Ftalosiyanınların nükleer manyetik rezonans spektroskopisi	16
1.9.3. Ftalosiyanınların UV-görünür bölge spektroskopisi.....	16
1.10. Çözünür Ftalosiyanınlar	16
1.11. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları	17
1.11.1. Boyar madde ve pigment uygulamaları	18
1.11.2. Tekstil uygulamaları	18
1.11.3. Boya uygulamaları.....	18
1.11.4. Sensör uygulamaları	19
1.11.5. Katalizör.....	19
1.11.6. Fotodinamik terapi	19
1.11.7. Diğer alanlar	22
1.12. Elektroanalitik Kimya	22
1.12.1. Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği	23
1.12.2. Kare dalga voltametri (SWV) tekniği	25

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Materyal.....	33
3.1.1. Kullanılan cihazlar	33
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler	34
3.2. Yöntem.....	34
3.2.1. Çıkış maddelerinin sentez yöntemi	34
3.2.2. Orijinal maddelerin sentez yöntemi	36
3.2.3. Sentezlenmiş olan bileşiklerin UV-vis spektrumlarının incelenmesi	37
3.2.4. Sentezlenmiş olan bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi	37
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	39
4.1. Çıkış Maddelerinin Sentezi.....	39
4.1.1. 4-Nitroftalimid sentezi (1)	39
4.1.2. 4-Nitroftalamid sentezi (2).....	39
4.1.3. 4-Nitroftalonitril sentezi (3).....	39
4.1.4. tert-bütül 4-(4-hidroksifenil)piperazin-1-karboksilat sentezi (4).....	40
4.2. Orijinal Maddelerin Sentezi	40
4.2.1. tert-bütül 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat sentezi ...	40
4.2.2. Çinko (II) ftalosiyanin sentezi (6).....	41
4.2.3. Kobalt (II) ftalosiyanin sentezi (7).....	42
4.3. Sentezlenmiş olan bileşiklerin UV-vis spektrumlarının incelenmesi	42
4.4. Sentezlenmiş Olan Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	42
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	44
5.1. Sonuçlar.....	44
5.1.1. FT-IR spektrumları ile ilgili sonuçlar	44
5.1.2. ¹ H-NMR spektrumu ile ilgili sonuçlar	47
5.1.3. ¹³ C-NMR spektrumu ile ilgili sonuçlar	49
5.1.4. UV-vis spektrumu ile ilgili sonuçlar	51
5.1.5. Elektrokimyasal Çalışmalar ile ilgili sonuçlar	61
5.2. Öneriler	66
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

E_{pk}	Katodik pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
i_{pk}	Katodik pik akımı
i_{pa}	Anodik pik akımı
i	Akım
v	Tarama hızı

Kısaltmalar

Pc	Ftalosiyanin
FDT	Fotodinamik terapi
FA	Fotoalgılayıcı (fotosensitizer)
ROS	Reaktif oksijen türü
1O_2	Singlet oksijen
FT-IR	İnfrared spektroskopisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole visible spektroskopisi
MS	Kütle spektroskopisi
CV	Dönüşümlü voltametri
SWV	Kare dalga voltametri
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	Dimetilformamit
THF	Tetrahidrofuran
$CHCl_3$	Kloroform
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
GC	Camsı karbon
TBATFB	Tetrabutylamonyumtetrafloroborat
H_2Pc	Metalsiz ftalosiyanin
K_2CO_3	Potasyum karbonat
$CoCl_2$	Kobalt klorür
$Zn(CH_3COO)_2$	Çinko asetat
$ZnPc$	Çinko (II) ftalosiyanin
$CoPc$	Kobalt (II) ftalosiyanin
1	4-nitroftalimid
2	4-nitroftalamid
3	4-nitroftalonitril
4	tert-bütil 4-(4-hidroksifenil)piperazin-1-karboksilat
5	tert-bütil 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat
6	Çinko (II) ftalosiyanin kompleksi
7	Kobalt (II) ftalosiyanin kompleksi

1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler yaklaşık yetmiş yılı aşkın bir süredir bilinmektedirler. Latince ‘*phthalocyanine*’ olan ftalosiyanın (Pc) kelimesi ‘naphtha (kaya yağı)’ ile ‘cyanine (koyu mavi)’ kelimelerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir.

Uzun yıllar endüstride boyar madde olarak kullanılan ftalosiyanimler günümüzde tekstil, optik malzeme, boya, fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman olarak kullanımlarının yanında gözdeki retina damarlarının, enfarktüs riski olan damarların görüntülenmesinde ve kanserin fotodinamik terapisi gibi birçok tıbbi uygulamada da kullanım alanına sahip bileşiklerdir. Bu bileşiklerin günümüzde oldukça ilgi görmesinin nedeni, sahip oldukları üstün kimyasal ve fiziksel özelliklerdir (Mao ve ark., 2009; Lau ve ark., 2013; Shen ve ark., 2013; Hadjichristidis ve ark., 2001).

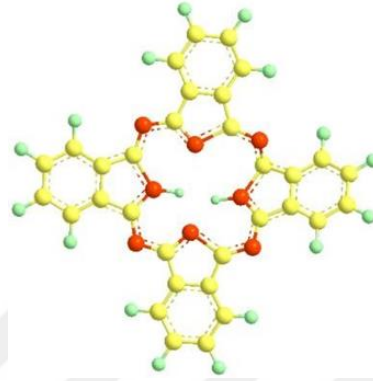
Ftalosiyanimlerin, özellikle tıp alanında fotodinamik terapi aracı olarak kullanılabilmesi sahip olduğu 18 π elektron sisteminin uygun dalga boyunda kırmızı lazer ışığı ile pasifleşmesi ve aktifleşmesinden kaynaklanmaktadır

Çinko ftalosiyanim özellikle son zamanlarda kanserin fotodinamik terapisinde (FDT) oldukça başarılı sonuçlar vermektedir. Kobalt ftalosiyanimin katalizör özelliğinden ise petrol ürünlerindeki istenmeyen kükürtlü bileşiklerin zararsız olan ürünlere dönüştürülerek uzaklaştırılmasında yararlanılmaktadır. Araştırmacıların çalışmalarına, tıbbi ve endüstriyel talepler yön verdiğinden farklı süstitüe gruplar ve/veya merkez atomu ihtiva eden ftalosiyanimler sentezlenerek özellikleri incelenmektedir.

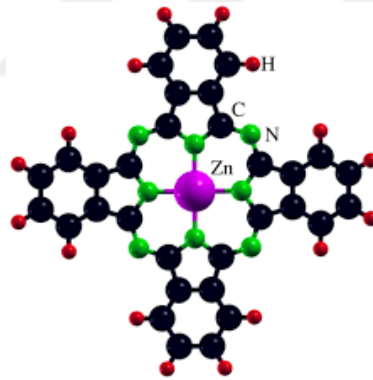
Bu çalışmada, ter-butyl-4-(4-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat grubu ihtiva eden yeni Zn(II) ve Co(II) ftalosiyanim kompleksleri (6 ve 7) elde edilerek, yapıları elementel analiz, FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve UV-Vis spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Her iki kompleks DMF, DMSO, THF ve CHCl_3 gibi polar çözücülerde çözünmektedir. Komplekslerin farklı çözücü ve konsantrasyonlarda agregasyon çalışmaları da yapılmıştır. DMF, DMSO ve THF çözücülerinde 1.10^{-5} M konsantrasyona kadar her iki kompleksin de agregasyona uğramadığı, fakat CHCl_3 çözücüsünde agregasyona uğradıkları gözlenmiştir. Ayrıca komplekslerin elektrokimyasal özellikleri, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi teknikleriyle incelenmiştir.

1.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler, ilk defa 1907 yılında süstitüe benzen türevlerinin dönüşümleri esnasında koyu mavi renkte yan ürün olarak tesadüfen bulunmuştur. Ancak yapıları bu dönemde aydınlatılamamıştır. Ftalosiyanin molekül yapısı ilk defa 1933 senesinde Linstead ve arkadaşlarının çalışmalarıyla belirlenmiştir.



Şekil 1.1. Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc)

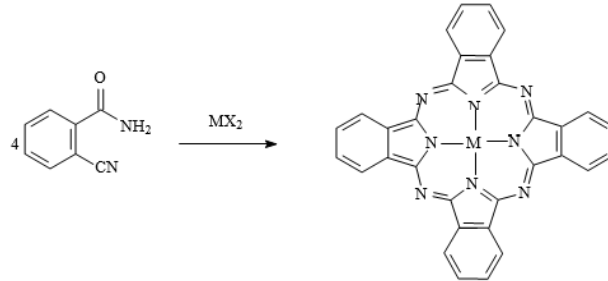


Şekil 1.2. Metalli ftalosiyanin ($ZnPc$)

1933-1940 yılları arasındaysa Robertson'un X-ışını Kırınım Analizleri sonucunda yapıları tam olarak aydınlatılabilmektedir. Ftalosiyaninlerin ışık, ısı, baz ve asitlere karşı sahip oldukları olağan üstü kararlılıkları uzun yıllarca kimyagerlerin ilgi odağı olmuş ve konu üzerinde birçok çalışma yapılmıştır (Yaşa, 2012; Stuchinskaya ve ark., 2011; Abramczyk ve ark., 2014)

Ftalosiyaninler, mavi ya da yeşil renkli makrosiklik bileşikler ve 18π elektrona sahip düzlemsel yapılu heterosiklik aromatik sistemlerdir (McKeown, 1998). Ftalosiyanin makro halkasının merkezinde bulunan hidrojen atomları yerine periyodik

cetvelde bulunan 70'den fazla element katyonu bağlanabilmektedir. Cu(II), Co(II) ve Fe(II) metal katyonları ftalosiyanın makro halkasına oldukça kuvvetli bağlanırlar ve bir o kadar da kararlıdırlar.



Şekil 1.3. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi

Ftalosiyaninler yapılarının porfirinlere çok benzemesine rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğada bulunmazlar, sentetik ürünlerdir. Laboratuvar ortamında sentezlenebilmeleri için başlangıç maddesi olarak ftalimit, ftalonitril, diiminoisoindolin, ftalik anhidrit ve ftalik asit türevleri kullanılmaktadır. Ftalosiyaninlerin porfirinlerden farklı olmasının sebebi; mezo konumundaki dört azot atomu ve dört benzo biriminden oluşuyor olmasıdır. Ftalosiyaninler, tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılırlar.

Süstitüe olmamış ftalosiyaninler, oldukça kararlı olduklarından dolayı organik çözücülerde çözünmezler. Dolayısıyla benzen halkasına eklenen gruplar ftalosiyaninlerin özelliklerini de değiştirmektedir. Halkaya bağlanan bazik, hacimli ve polar gruplar ftalosiyanin molekülünün çözünürlüğünü olumlu yönde etkiler. İlave edilen fonksiyonel gruplar ayrıca ftalosiyaninlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini de etkilemektedir (Uslan, 2012). Ftalosiyaninlerin organik çözücü ve sudaki çözünürlükleri, fotodinamik özelliklerinin incelenmesi için olanaklar sağlamıştır. Suda çözünebilen ftalosiyaninler ise biyolojide zamanla büyük önem arz etmektedir (Cauchon ve ark., 2010).

Ftalosiyaninlere hacimli lipofilik grupların veya uzun alkil grupların ilave edilmesiyle yağlarda ve apolar çözücülerde çözünmesi sağlanırken, glikoz, sülfonat, polioksietilen, fosfonat, karbonil gibi hidrofilik olan grupların eklenmesiyle su ve organik çözücülerde (DMSO gibi) çözünmesi sağlanmaktadır

1.2. Ftalosiyeninlerin Tarihsel Gelişimi

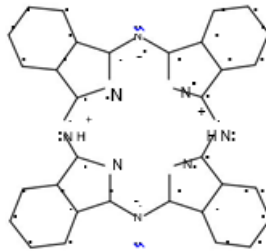
Son yıllarda üzerinde fazlaca çalışmalar yapılan ftalosiyeninler sentetik olarak sentezlenen önemli boyar madde grubundadır.

Ftalosiyeninler ilk olarak Tcherniac ve Braun tarafından 1907 yılında yaptıkları asetik asit ve ftalimitden orto-siyanobenzamid sentezi esnasında tesadüfen çözünmeyen koyu renkli bir yan ürün olarak bulunmuştur. Yine 1927 yılında Diesbach ve Von Der Weid orto-dibromobenzeni bakır siyanürle birlikte piridinin içerisinde ısıttıklarında mavi renkli CuPc elde etmişlerdir fakat yapısı aydınlatılamamıştır (De Diesbach ve Von der Weid, 1927).

1928 yılında Dunsworth ve Drescher tarafından Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemounth tesislerinde yapılan bir çalışma sırasında emaye reaktördeki sızıntıdan meydana gelen demir metali ile oluşmuş mavi-yeşil renkte kompleks bir yapı elde etmişlerdir.

1929 ve 1930 yılları arasında Linstead ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarla Londra Üniversitesi'nde ftalosiyeninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Ftalosiyenin ismi ilk defa bu grup tarafından kullanılmıştır (Dandridge ve ark., 1927).

Ftalosiyeninlerin yapıları daha yeterli olarak Berezin tarafından önerilmiştir. Şekil 1.4.'deki noktalar benzen halkasındaki 24 π -elektronlarını ve makro halkanın ise 16 π -elektronlarını gösterir. H_2Pc 'nin delokalize olmuş iki tane elektronu bulunmaktadır. Bu yüzden ftalosiyenin kompleksi iyonik yapıdadır ve birçok organik olan çözücüde çözünmez.



Şekil 1.4. Berezin tarafından önerilen, π elektronların (noktalar) dağılımının gösterilmiş olduğu ftalosiyenin yapısı

Ftalosiyeninler 1935 yılında ilk defa büyük ölçüde üretilip patenti alınmış ve ftalosiyenin polisülfonat olarak piyasaya sürülmüştür.

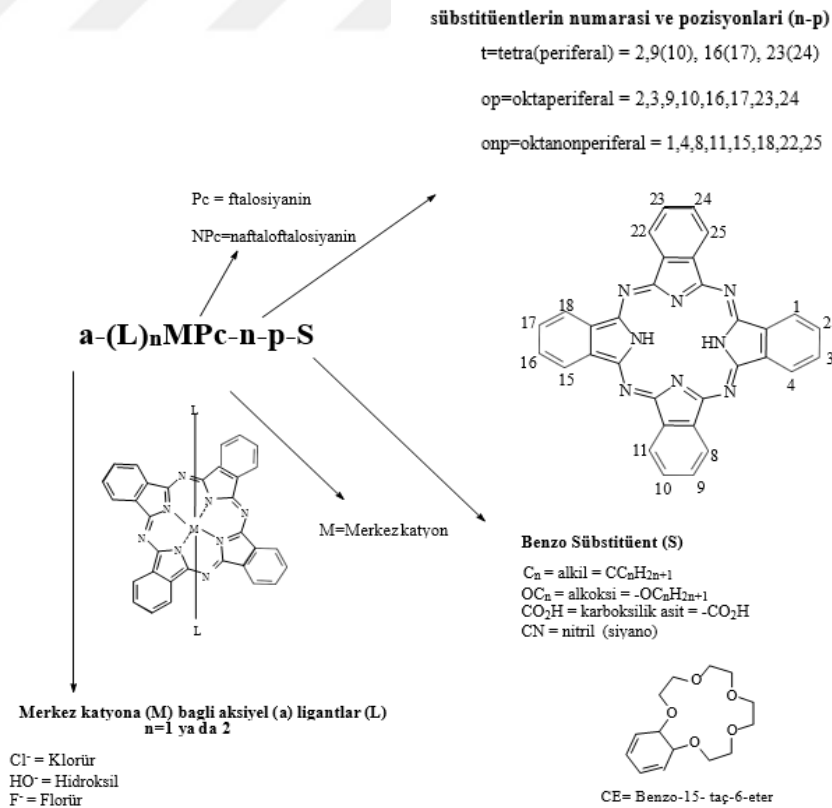
1.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferel (p) ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları ise periferel olmayan (np) yerlerdir. Dört izomerden meydana gelen periferel tetra-süstitüe bir ftalosiyanini t- kısaltması ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-terciyer-bütıl ftalosiyanin, H₂Pc-t-tb şeklinde kısaltılır.

Pc kısaltmasından sonra makrosikliğe bağlanan süstitüentler yer alır. Okta (o)- süstitüe ftalosiyaninlerden oluşun periferel ve non-periferel süstitüentlerin her ikisini de taşıyan önemli maddeler bulunmaktadır ve bu maddeler sırasıyla Op ve Onp şeklinde kısaltılırlar.

Örneğin; 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzılftalosiyaninatonikel(II), NiPc-onp-C₆ şeklinde kısaltılır ve C₆ da her biri altı karbon atomu ihtiva eden sekiz non-periferel alkil süstitüentlerini gösterir (örneğin; hekzil, -C₆H₁₃).

Merkez metal atomuna bağlı olan her aksiyel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyaninatosisilyum(IV) dihidroksit, α -(HO)₂Si:Pc-op-OC₁₂ şeklinde kısaltılır (Gürsoy, 1999).



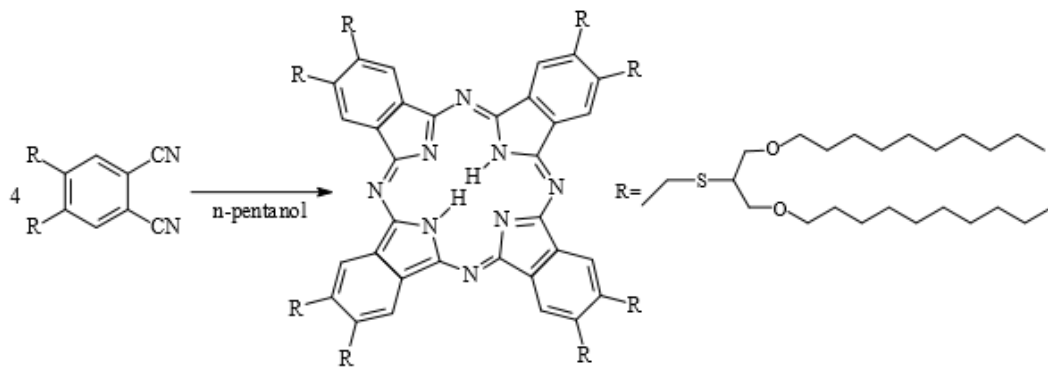
Şekil 1.5. Ftalosiyeninlerin adlandırılması

1.4. Ftalosiyaninlerin Sentezi

Ftalosiyaninler genellikle ftalik anhidrit, siyanobenzamid, ftalimid, ftalik asit, 1,2-dibromobenzen ya da izoiminoindolin türevlerinin kaynama noktası yüksek olan bir çözücü içerisinde veya direkt ısıtılmasıyla elde edilirler (Lever, 1965). Genelde kaynama noktası yüksek olan bir çözücü içerisinde metal tuzu varlığında kullanılmış olan metalin ftalosiyanin türevi elde edilmektedir. Ftalosiyaninlere ait bazı sentez yöntemleri aşağıda verilmiştir.

1.4.1. Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi

Ftalonitril (o-siyanobenzen) ile metal oksitlerinin veya metal tuzlarının alkoller veya n-pentanol içerisinde ısıtılmasıyla (135-140 °C) ftalosiyanin eldesi mümkündür. Bunun yanında aynı sıcaklıklarda çözücü olarak 2-dimetilaminoetanol de kullanılarak metalli ya da metalsiz ftalosiyanin elde etmek de mümkündür (Atilla ve ark., 2007).

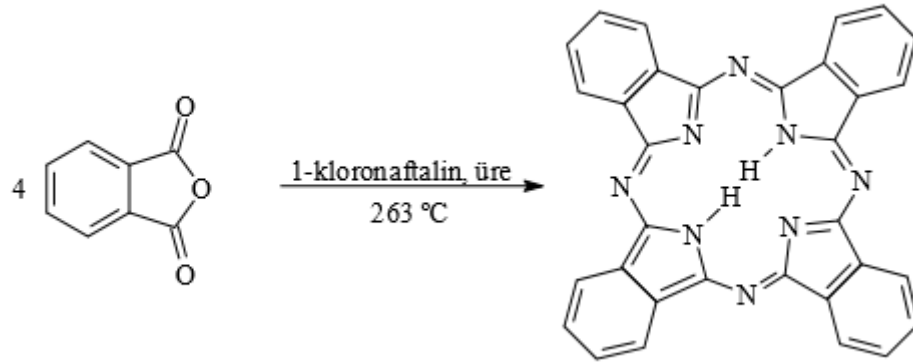


Şekil 1.6. Ftalonitrilden ftalosiyanin eldesi

1.4.2. Ftalik anhidritten ftalosiyanin sentezi

1-kloronaftalin içerisinde ftalik anhidritin çözünmesi sonucunda üzerine kobalt ve üre ilavesinden sonra 263 °C'ye ısıtılmasıyla metalsiz ftalosiyanin elde edilebilmektedir. Bununla birlikte nitrobenzenin içerisinde ftalik anhidritin çözünmesinden sonra üzerine $ZnCl_2$, üre ve katalizör görevi ile amonyum molibdatın

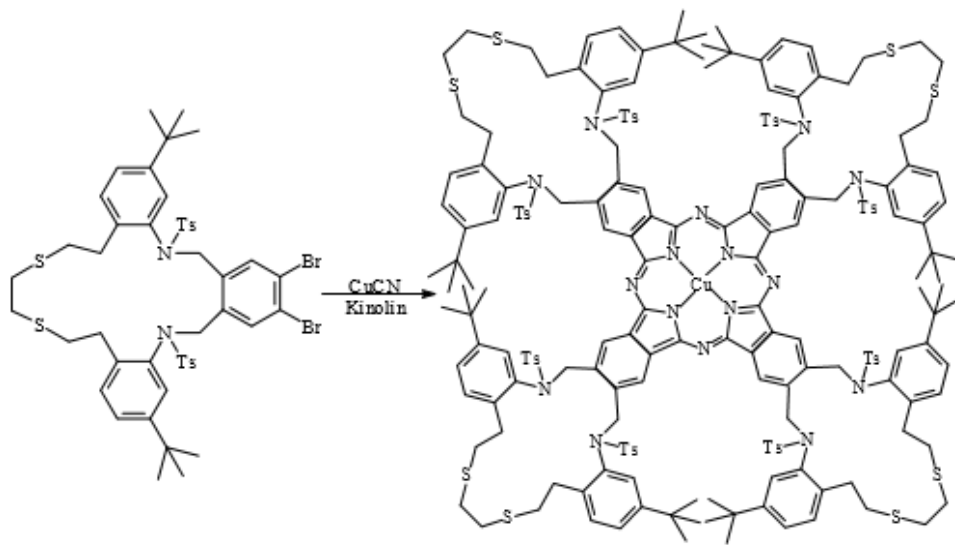
ilavesi sonucunda geri soğutucu altında kaynatılması ile de metalsiz ftalosiyanın elde etmek mümkündür.



Şekil 1.7. Ftalik anhidritten ftalosiyanın sentezi

1.4.3. 1,2-Dibromobenzen türevlerinden ftalosiyanın sentezi

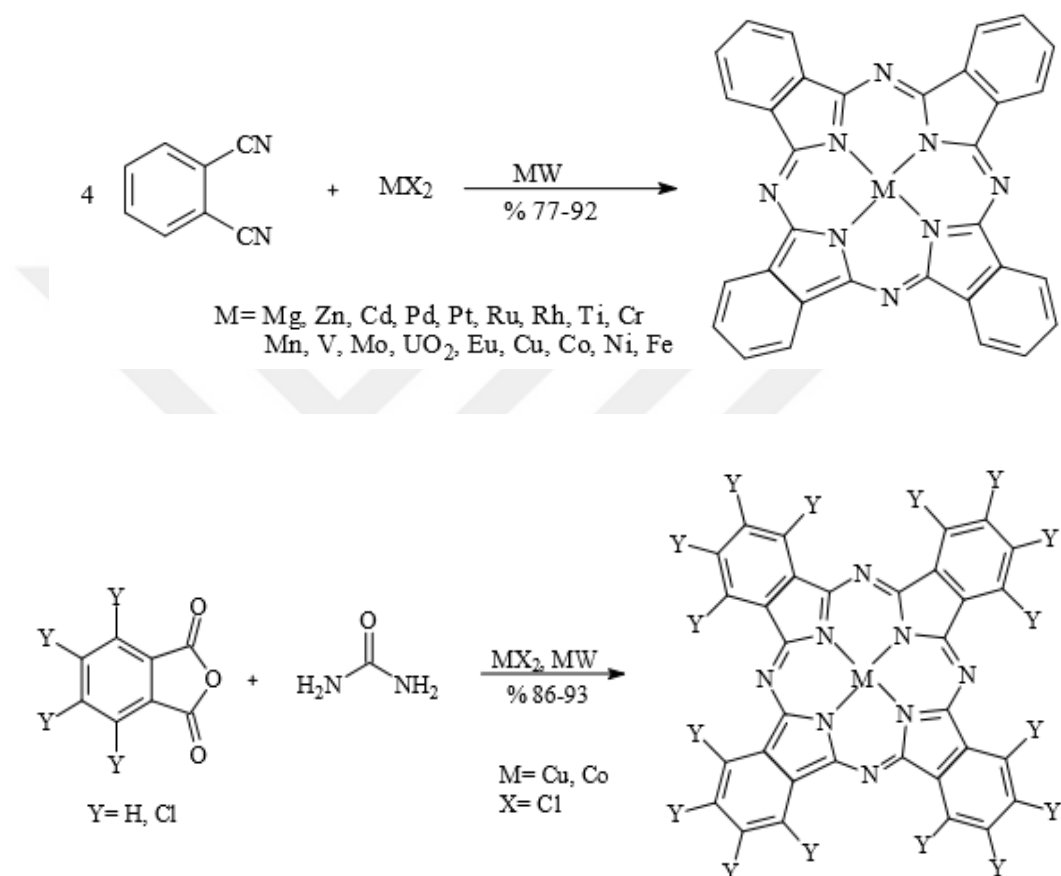
Dibromo türevi, kinolin ve CuCN'nin argon atmosferi altında selit tüpünün içerisinde 205 °C'de 22 saat süre ile ısıtılmasının ardından oda sıcaklığına soğutulan karışıma etanol ilave edilerek karışımın çökmesi sağlanır. Çöktürülmüş olan karışıma 3 N NaCN ilave edilip kaynatılmasıyla tepkimeye girmemiş olan CuCN'nin uzaklaşması sağlanarak sonuçta yeşil renkli bakır ftalosiyanın eldesi gerçekleştirilir (Bilgin ve ark., 2007).



Şekil 1.8. 1,2-Dibromobenzen türevinden ftalosiyanın eldesi

1.4.4. Ftalonitril ve ftalik anhidritten mikrodalga ile ftalosiyanın sentezi

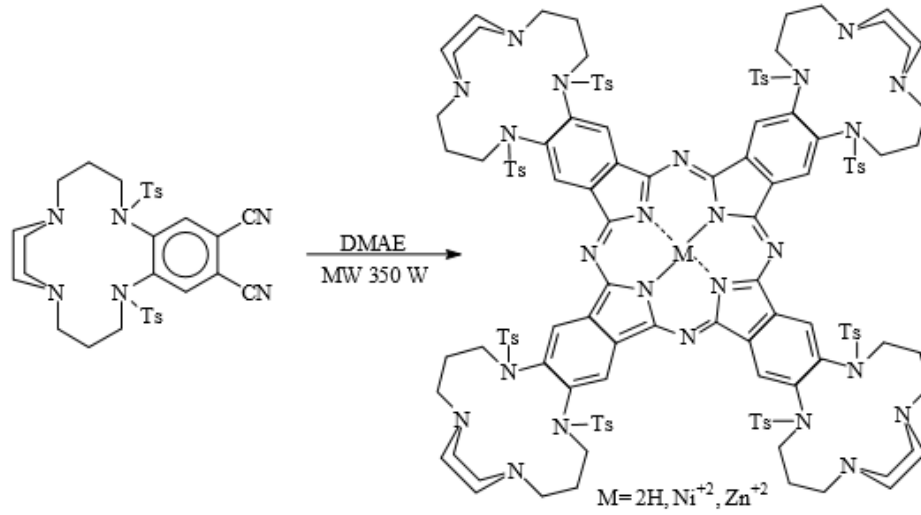
Villemin ve ark., (2001) ftalonitril başlangıç maddesinden yola çıkarak birçok metal tuzunu mikrodalga fırında ftalonitril ile etkinleştirerek sübstitüe olmamış birçok metalli ftalosiyanın türevini sentezlemişlerdir (Villemin ve ark., 2001).



Şekil 1.9. Ftalonitril ve ftalik anhidritten mikrodalga ile ftalosiyanın sentezi

1.4.5. Mikrodalga enerjisi ile ftalosiyanın sentezi

2007 yılında Bıyıklıoğlu ve çalışma arkadaşları tarafından mikrodalga enerjisi ile ilk kez ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada Zn(II), Ni(II) metalli ftalosiyanın türevlerini ve 14 üyeli tetra aza makrosiklik grup ihtiva eden metalsiz ftalosiyanın mikrodalga enerjisi ile 8 dakika gibi bir sürede 350 W ve 175 °C’de sentezlenmiştir (Bıyıklıoğlu ve ark., 2007).



Şekil 1.10. Mikrodalga enerjisi ile ftalosiyanın eldesi

Ftalosiyanınların elde edilme yöntemleri oldukça fazladır. Ftalosiyanın sentezlerine ait diğer bazı yöntemler aşağıdaki çizelgede özet olarak verilmiştir.

Çizelge 1.1. Ftalosiyanınların sentez şeması

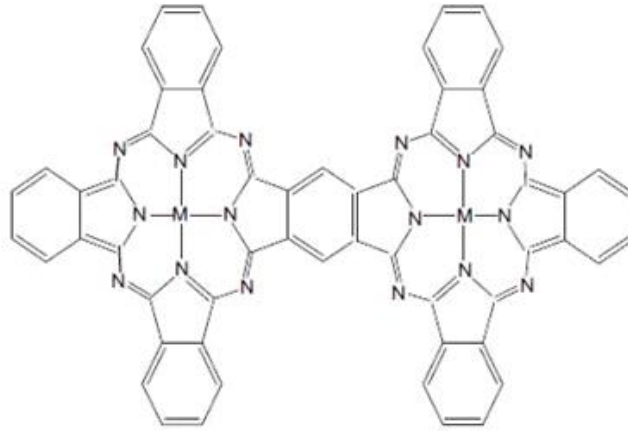
Yöntem 1	$\text{1,2-dicyanobenzene} \xrightarrow{\text{Baz}, \Delta} \text{PcH}_2$
Yöntem 2	$\text{PcH}_2 \xrightarrow{\text{Metal ya da metal tuzu}, \Delta} \text{PcM}$
Yöntem 3	$\text{2-aminobenzonitrile} \xrightarrow{\text{DMAE}, \Delta} \text{PcH}_2$
Yöntem 4	$\text{1,2-dibromobenzene} \xrightarrow{\text{CuCN}, \Delta} \text{PcCu}$
Yöntem 5	$\text{Phthalazine} \xrightarrow{\text{Metal tuzu}, \text{DMAE}, \Delta} \text{PcM}$

1.5. Ftalosiyanin Türleri

1.5.1. Benzo süstitüe ftalosiyaninler

Benzen üzerinde süstitüenti olmayan organik olan çözücülerde çözünmeyen metalli ve metalsiz moleküller benzen süstitüe ftalosiyanin molekülleridir. Çözünmeleri sülfürik asit içerisinde protonlanarak ya da 1-kloronaftalen gibi kaynama noktası yüksek olan çözücüler yardımıyla sağlanır. Ftalosiyaninlerin çözünlük probleminin yok edilmesi gereklidir, bunun için de moleküller arasında meydana gelen etkileşimlerin azaltılması şarttır. Bu da sadece periferik olmayan veya periferik konumlarından türevlendirme ile mümkündür. Bu tarz bir türevlendirme yapılırken ftalosiyanin sıvı kristal davranış gösterirken bunun yanında yeni elektronik özellikler de kazanmaktadır.

Bayo ve ark., (2007) 'ın sentezledikleri ftalosiyanin, dimerik ftalosiyanin benzen süstitüe ftalosiyanine örnek olarak verilebilir (Bayo ve ark., 2007).

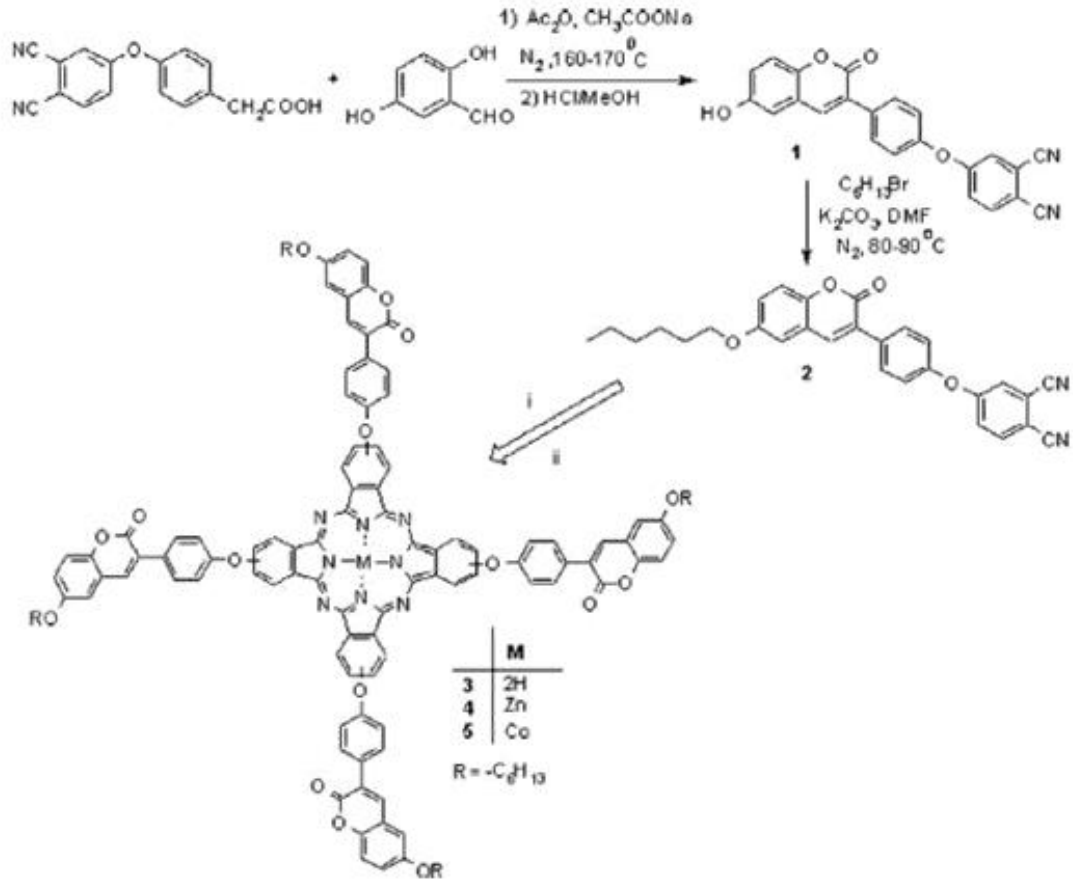


Şekil 1.11. Benzen süstitüe ftalosiyanin örneği

1.5.2. Tetra süstitüe ftalosiyaninler

Bu ftalosiyanin türü C_{4h} , C_s , C_{2v} ve D_{2h} gibi çeşitli izomerlerden oluşmaktadır. Bu izomerleri kromatografik yöntemlerle ayırmak mümkün olmaktadır veya tek bir izomer de sentezlenebilmektedir. Bu izomerlerin ayrılmasında en etkili kromatografik yöntem ise yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC)'dir. Tetra süstitüe ftalosiyaninler bağlanmış olan grupların yapısına göre fiziksel ve kimyasal

özellikler kazanırlar. Aşağıda tetra sübstütü metallsiz, kumarin sübstütü, Co(III) ve Zn(II) ftalosiyenin bileşiklerine bir örnek verilmiştir (Çamur ve ark., 2009).



Şekil 1.12. Tetra sübstütü ftalosiyenin örneği

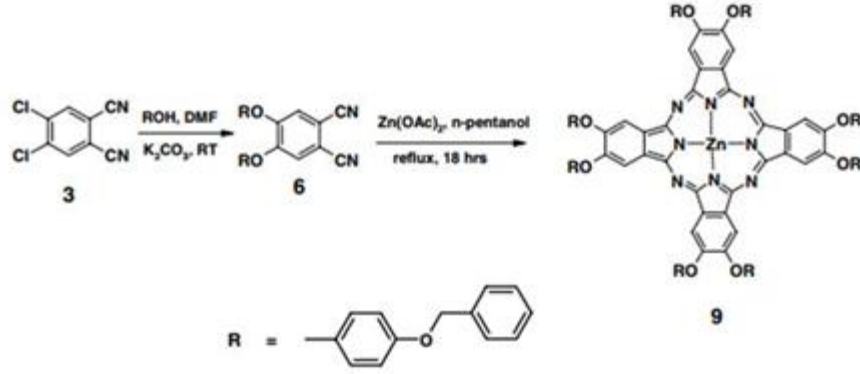
1.5.3. Okta sübstütü ftalosiyeninler

Bu ftalosiyenin türleri iki grupta incelenir;

- Nonperiferal okta sübstütü ftalosiyeninler
- Periferal okta sübstütü ftalosiyeninler

Periferal yapıda olan okta sübstütü ftalosiyeninler tek izomerden meydana gelir.

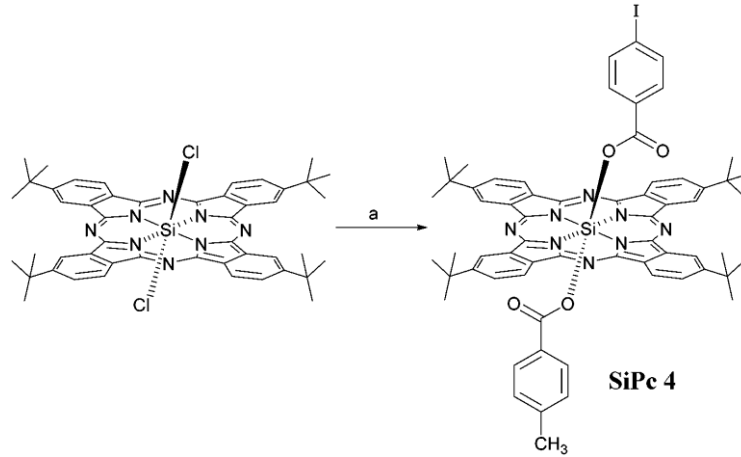
Genel bir ifade kullanacak olursak okta sübstütü ftalosiyeninler tetra sübstütü ftalosiyeninlerden daha az çözünürler. Bunun sebebi tetra sübstütü ftalosiyeninlerin periferal okta ftalosiyeninlere göre katı haldeki kararlılıkları daha azdır ve tetra ftalosiyeninlere bağlanmış gruplar dipol momente sahiptir (Durmuş ve Nyokong, 2007).



Şekil 1.13: Okta süstitüe ftalosiyanin örneği

1.5.4. Eksenel süstitüe ftalosiyaninler

+3 veya +4 oksidasyon basamağına sahip olan metal iyonuna aksiyel ligandların bağlanması sonucu çözünürlüğün artması ve moleküller arası etkileşimlerin azalıyor olması ilginç optoelektronik ve optik özelliklere sahip olan maddelerin oluşmasını sağlar. (Barker ve ark., 2006). SnPc, GePc ve SiPc'nin birçok aksiyel süstitüe türevleri de literatürler de mevcuttur (Çoşut ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2013; Li ve ark., 2016; Zhao ve ark., 2017)



Şekil 1.14. Aksiyel süstitüe ftalosiyanin örneği

1.5.5. Süperftalosiyanin

Bu ftalosiyaninler 22 tane π -elektronuna sahip olan konjuge makrosiklik bileşiklerdir. Süperftalosiyaninler uranyum iyonunun hekzagonal bipiramidal ya da

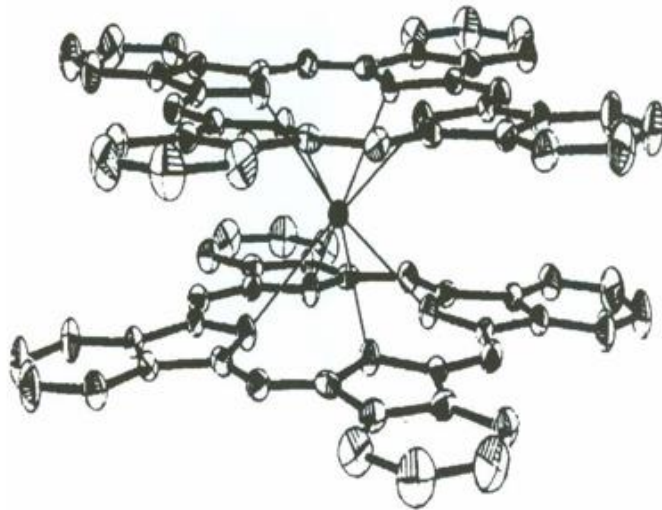
pentagonal bipiramidal geometride ftalosiyaninin çekirdeğinde bulunan azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşmaktadır. Süperftalosiyaninlerin spektrumlarında 420 nm’de yoğun bir bant, 810 nm’de bir omuz ve 914 nm’de tekrardan yoğun bir bant görülmektedir. Süperftalosiyaninler FDT ve güneş pili için çok kullanışlıdır (Furuyama ve ark., 2012)



Şekil 1.15. Süperftalosiyanin bileşiğinin yapısı

1.5.6. Sandviç ftalosiyaninler

Lantanitlerde (nadir toprak metalleri) aynı iyonu iki ftalosiyanin halkasının bağlanmasıyla birlikte kompleks oluşur. Oluşan kompleks sandviç komplekstir (Sesalan ve Okur, 1999). Sandviç ftalosiyaninlerin yapılan X-ışını difraksiyon çalışmalarında lantanit (M^{+3}) ihtiva eden sandviç tipindeki bu bileşiklerin ftalosiyanin halkalarında bulunan azotlarla yapmış olduğu bağ sayısının 8 olduğu görülmektedir.



Şekil 1.16. Lantanit sandviç ftalosiyanin kompleksinin yapısı

1.6. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninlerin merkez atomunun kimyasal özelliklerinin değişmesinde büyük rolü vardır. Molekülün merkez çapı metal iyonunun çapına uygun olduğu durumda molekül kararlı haldedir. Molekülün merkez çapı 1,35 Å'dur ve metal iyonunun çapının bu değerden büyük ya da küçük olduğu durumlarda metal atomu ftalosiyeninlerden kolaylıkla ayrılabilir (Atsay, 2009).

Elektrovalent ve kovalent metaloftalosiyeninler olmak üzere metalli ftalosiyeninler ikiye ayrılmaktadır. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle toprak alkali ve alkali metallerini taşır ve organik solventlerde çözünme özellikleri vardır. Seyreltilmiş anorganik asit, su ve sulandırılmış alkol ile tepkime vermeleri sonucunda metal atomu ayrılır ve metalsiz ftalosiyenin meydana gelir (Iwatsu ve ark., 1980).

Elektrovalent ftalosiyeninlere göre kovalent ftalosiyenin kompleksleri daha karardır. Vakum altında 400-500 °C gibi sıcaklığa kadar bozunma olmadan süblimleşebilirler. Ftalosiyeninler HNO₃ ve KMnO₄ gibi kuvvetli olan oksitleyici reaktifler yardımıyla yükseltgenme ürünü ftalimite dönüşürler. Metaloftalosiyeninler oksidasyon tepkimelerinde katalizör görevindedirler (Atsay, 2009).

1.7. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninlerin birçoğunun erime noktası bulunmaz. Yüksek vakum altında ve 500 °C'nin üstünde süblimleşirler. Bazılarıysa vakumda 900 °C'de bile stabildir. Ftalosiyeninler sentez şekline göre farklı kristal yapıya sahip olurlar. α-formu sık bir halde üst üste istiflenen ftalosiyenin moleküllerinden oluşur, β-formu ise metal iyonu, ikisi komşu ftalosiyenindeki metal iyonuyla olmak üzere oktahedral bir yapıdadır. Ftalosiyeninler metalik iletkenlik ve yarı iletken özellik gösterirler ve iletkenlikleri 10⁻¹⁵-10⁻¹⁴ Scm⁻¹ arasında değişir.

1.8. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

Çözücü etkisi, konsantrasyon etkisi, katı, sıvı veya gaz halde olması, sıcaklık, merkez atomunun ağırlığının fazla olması, ftalosiyenin metalli ya da metalsiz ftalosiyenin olması, çözeltiye ilave edilen toprak alkali ya da alkali tuzlarının etkisi

sonucunda iki ya da daha fazla ftalosiyanin halkası üst üste istiflenir ve agretat oluşturur.

İki ya da daha fazla ftalosiyanin halkası molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden dolayı H tipi (yüz yüze) ya da J tipi (yan yana) istiflenme meydana getirerek poligomer veya dimer formlarının karışımı halinde de bulunabilirler.



Şekil 1.17. H tipi ve J tipi istiflenme

H tipi agregasyon UV-Vis spektrumunda absorpsiyon pikinin maviye kaymasına ve genişlemesine sebep olur.

Agregasyon çözücü, konsantrasyon, sıcaklık, metal etkisi ve süstitüent sebebiyle meydana gelmektedir.

1.9. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

1.9.1. Ftalosiyaninlerin infrared spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin çözünürlükleri problem teşkil eden bir durum olduğundan infrared spekturumları yapı tayininde önemli yere sahiptir. Ftalosiyaninlerin IR spektrumları ilk bakışta oldukça karmaşık bir görüntüye sahiptir ancak birbirine benzemektedirler. IR spektrumlarına ait temel pikler, düzlem dışı C-H gerilme pikleri ($750-790\text{ cm}^{-1}$), aromatik halkaya ait C=C titreşim pikleri ($475-600\text{ cm}^{-1}$), aromatik C-H titreşim gerilme pikleri (3030 cm^{-1})'dir. Bu pikler ftalosiyanin aromatik halkasına ait piklerdir. Metalsiz ftalosiyanin bileşiklerinde metalli ftalosiyanin bileşiklerine kıyasla aktif IR bant sayısı fazladır. Metalsiz ftalosiyanin bileşikleri metalli ftalosiyanin bileşiklerinden halka içi N-H fonksiyonel grubuna ait olan gerilme titreşim pikleri (3298 cm^{-1}) varlığıyla ayırt edilebilir (Nolte ve Nostrum, 1996).

1.9.2. Ftalosiyeninlerin nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

Ftalosiyeninler gibi çözünürlükleri bazı grupların bağlanmasıyla birlikte artan makro moleküllerin nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları yapı tayinlerinde genel olarak kullanılamamaktadır. NMR spektrumlarında ftalosiyenin merkez atomu konumundaki metal büyük ölçüde önemlidir. Paramanyetik özelliğe sahip olan metali içeren ftalosiyeninlerin NMR spektrumu alınamamaktadır.

Ftalosiyeninlerin aromatik protonları spektrumda düşük alanlarda gözlenir. Protonların ilave gruplarına ve aksiyeye bağlanmış olup olmadığına göre yüksek alana kaymalar gözlenebilir (Lever, 1965). Metalsiz olan ftalosiyeninlerde ise halka içerisindeki N-H protonlarında meydana gelen kimyasal kaymalar manyetik anizotropi sebebiyle spektrumun eksi bölgesinde yani yüksek alanda yayvan ve geniş pik olarak gözlenir (Özçeşmeci, 2010).

1.9.3. Ftalosiyeninlerin UV-görünür bölge spektroskopisi

Ftalosiyenin bileşiklerine ait UV-Vis spektrumlarında 2 bant bulunmaktadır. İlk bant Q bandı ikinci bant karakteristik olan B bandı (Soret bantları)'dır. Q bandı yaklaşık olarak 650-720 nm'de kuvvetli absorpsiyon veren ve şiddetli geçişlerin meydana geldiği banttır (Thomas, 1990). Q bandı ftalosiyenin bileşiklerinin metalsiz ve metalli olduğunun ayırt edilmesinde büyük önem taşır. Metalsiz ftalosiyenin bileşikleri 650-720 nm'de eşit iki adet bant verirken metalli ftalosiyenin bileşiklerinde ise tek bant görülür (Dabak, 1996). Ftalosiyenin bileşikleri 300 nm civarında ise $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık olan ve Q bandı kadar keskin olmayan soret bandını verir.

Ftalosiyenin bileşiklerinin Q ve $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait soret bantlarını vermesi sübstitüsyonlara, oksidasyon sayısına, metal iyonlarının büyüklüğüne, elektronik konfigürasyonuna ve çevre şartlarına bağlıdır (Dabak., 1996).

1.10. Çözünür Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerin sentezlenmesi, özelliklerinin incelenmesi, uygulanabilirliği ve saflaştırılması açısından çözünürlük önemli yere sahiptir. Çözünürlük problemini ortadan kaldırmak için çeşitli yöntemler uygulanır. Öncelikle ftalosiyeninlere periferol olmayan veya periferol konumlarından fonksiyonel gruplar eklenebilir. Diğer bir

yöntem ise merkez atom metalinin değiştirilmesidir. Seçilen metal, çözücü ile etkileşim yapabilecek karakterde ise ftalosiyanınin çözünme şansı da artacaktır. Hacimli olan gruplar daha az hacimli gruplara kıyasla daha fazla çözünürlük sağlarlar.

1.11. Ftalosiyanınlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyanınler 1934 yılında yapılarının aydınlatılması sonrasında endüstri alanında uzun yıllar boyar madde olarak kullanılmıştır. Son yıllarda fazlaca ilgi çekmekte olan ftalosiyanınler çok fazla bilimsel alanda kullanılmaya başlamıştır. Tekstil, optik malzemeler, boya, fotokopi makinalarında fotoiletken eleman, gözdeki retina damarlarının görüntülenmesi, fotodinamik terapi ve bazı tıbbi uygulamalarda kullanım alanına sahiptir. Ftalosiyanınlerin bu gibi kullanım alanlarında fazlaca ilgi görmelerinin sebebi, göstermiş oldukları üstün kimyasal ve fiziksel özellikleridir (Hadjichristidis ve ark., 2001; Bagda ve ark., 2017; Banerjee ve ark., 2017; Demirbaş ve ark., 2017) Ftalosiyanınlerin temel olarak kullanıldığı alanlardan biri de endüstriyel renklendiricilerdir.

Ftalosiyanınlerin diğer kullanım alanlarını ise şöyle sıralayabiliriz;

- Lazer boyalarında,
- Elektrokatalizör olarak,
- Fotovoltaik tüp ve enerji üretiminde,
- Kanserin tedavisinde fotodinamik araç olarak,
- Elektrik akımı üreten ve O₂ ve H₂ ile çalışan cihazların uygulamalarında,
- Optik okuyucularda,
- Sıvı kristal ekran olarak,
- Moleküler metaller ve iletken polimerlerinde (Gündüz, 1976), (Kantekin, 1996).

Ftalosiyanınlerin tıptaki uygulamaları da oldukça geniş bir alana sahiptir. Hematoporfirin türevlerinin oligomer ve dimerlerce zengin hale getirilmiş karışımları birçok ülkede 1993 yılından bu yana bazı kanser çeşitlerinin fotodinamik terapisinde kullanılmaktadır (Smith, 1996)

1.11.1. Boyar madde ve pigment uygulamaları

Ftalosiyaninlerin renk tonları aralıklarının çok sınırlı olması ve sadece mavi-yeşil renkte olmalarına rağmen, temiz olması, renkteki yoğunluk ve mükemmel dayanıklılık (solmama) özellik göstermeleri nedeniyle birçok alanda kullanılmaktadır. Örneğin bakır ftalosiyanin (CuPc); çok kararlı olması, çözünmeme özelliği olması ve boyamada göstermiş olduğu yüksek kalite sebebiyle mavi pigment olarak bulunduğu ilk yıllarda fazlaca kabul görmüş olup Monasral Blue (Manastır Mavisi) adıyla 1935 yılından itibaren endüstriyel anlamda üretilmektedir. 1935 yılında The New York Times'ın bir sayısında CuPc'nin bulunması, 100 yıl aradan sonra ilk defa mavi pigment keşfi başlığı altında okuyucu kitlesine duyurulmuştur (Thomas, 1990).

Ftalosiyaninlerin pigment olarak kullanılmasının yanında boyar maddelerin birçok çeşidinde de kullanımı mevcuttur. Bu boyar maddelere örnek olarak sülfür boyaları, reaktif olmayan azo boyaları, azo reaktif boyalar, reaktif ve direkt boyalar, kimyasal ve fiziksel bağlarla bağlanmış çözücülerde ve suda çözünen boyalar verilebilir.

1.11.2. Tekstil uygulamaları

Tekstilde baskı mürekkepleri için ftalosiyanin pigmentleri hızla artan bir kullanım alanına sahiptir. CuPc kristalize tipinin rengini yitirmeden kullanılabilmesi için Gessler ve Gans, tekstilde kullanılan mürekkeplerin kristalize edici çözücülerini bertaraf edilebilmesi yönünde formüle etmişlerdir. Tekstilde kullanılan birçok baskı mürekkebi formülasyonu, ftalosiyanin pigmentlerini çoğunlukla %10, %20 pigment ihtiva eden “hamur” ya da “pat” olarak isimlendirilen, sulu dispersiyon şeklinde kullanılmaktadır. Sulu dispersiyon şeklindeki ftalosiyanin pigmentleri, kağıt boyamada da kullanılırlar.

1.11.3. Boya uygulamaları

Ftalosiyanin yeşil ve ftalosiyanin mavi, boya pigmenti olarak fazlaca geniş alanda kullanılmaktadır. Ftalosiyanin yeşil ve mavi, her tür boya çeşidinde kullanıma sahiptir; otomobil cilaları, dış boyalar, emayeler, bazı emülsiyon boyaları. Pastel ya da koyu tonlarda dış ortamlardaki etkilere karşı çok yüksek dayanıklılık sergilerler.

1.11.4. Sensör uygulamaları

İtalosiyanimler optik, redoks ve elektriksel özelliklerinin bazı çevre koşullarında modifiye olabilmesi sebebiyle sensör uygulamalarında fazlasıyla ilginç malzemelerdir. En fazla çalışılan sensörler, yükseltgen veya indirgen gazların varlığında iletkenlikleri değiştirilebilen kimyasallara dirençli olan italosiyanimlerdir. Bu sensörlerde italosiyanimlerin en büyük avantajı bu tarz değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilir olmasıdır. Özellikle optik ve elektrokimyasal sensörlerde yaygın kullanıma sahiptir (Atsay, 2009; Rydosz ve ark., 2016; Xu ve ark., 2016; Gülmez ve ark., 2017)

1.11.5. Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez atomlarını bulunduran italosiyanimler birçok kimyasal tepkimeyi katalizlerler. Bunun yanında, metali italosiyaniminin katı fazda bulunduğu heterojen işlemler geri dönüşümünün kolaylığı ve katalizörün geri kazanımından dolayı oldukça ilginçtir.

Oksijenin indirgenmesi, maliyeti düşük olan yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla üzerinde fazlaca çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biridir (Yaşa, 2012). Metali italosiyanimler suyun yakıt hidrojene indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilirler.

Kobalt italosiyanimli karbon elektrot üzerinde gerçekleştirilen CO₂'nin ilk olarak CO'ye sonra da CO'nin CH₃OH'e elektrokimyasal olarak indirgenmesi, SnPc ile SO₂'in yükseltgenmesi ve çevre sağlığı açısından önemli klorlu aromatiklerin suda çözünen FePc-t-SO₃H kullanılarak yok edilebilir olması önemli heterojen reaksiyonlardır.

1.11.6. Fotodinamik terapi

Günümüzde kanser tedavisi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında ameliyat, kemoterapi ve radyoterapi olmak üzere üç ana yöntem gelmektedir. Fotodinamik terapi bu yöntemlere alternatif olarak uygulanan bir tedavi yöntemidir. Kanserli dokunun tamamı ya da bir kısmı ameliyat yöntemiyle alınabilir fakat sonrasında hastanın iyileşmesi haftalar hatta aylar sürebilmekte ve ayrıca şikayetler de artabilmektedir. Cerrahi müdahaleden sonra ayrıca hastaya gerekli görülürse kemoterapi veya radyoterapi de uygulanabilir. Kemoterapi, sağlıklı hücrelere olabilecek en az hasarı

veren, kanserli hücreyi yok edebilen bir ilaç tedavi yöntemidir. Ancak kemoterapi sonrası hastada saç dökülmesi, kusma, mide bulantısı, halsizlik gibi daha birçok yan etki meydana gelebilmektedir. Radyoterapi ile tedavi ışınla (x-ışını) tedavi yöntemidir. Vücudun dışından ve içinden olarak iki şekilde ışınlama yapılarak uygulanabilir. Dıştan tedavide, x ışınları makinadan doğrudan kanserli olan organ ve çevresindeki dokulara gönderilirken, içten tedavide ise içerisine radyoaktif maddeler konulmuş kapsüller tümörün çevresine ya da üzerine yerleştirilir. Genellikle hastalarda radyoterapi sonrasında deride kızarıklık ya da yanma hissi, yorgunluk, ishal, mide bulantısı ya da kusma gibi birçok yan etkiler görülebilir. Bu üç ana kanser tedavi yöntemlerine alternatif olan fotodinamik terapi (photodynamic therapy (FDT)) Almanya, İngiltere, ABD, Japonya, Hollanda, Kanada, Fransa gibi ülkelerde sağlık kurumları tarafından bazı kanser tedavileri için onaylanmıştır (Anne ve ark., 1998).

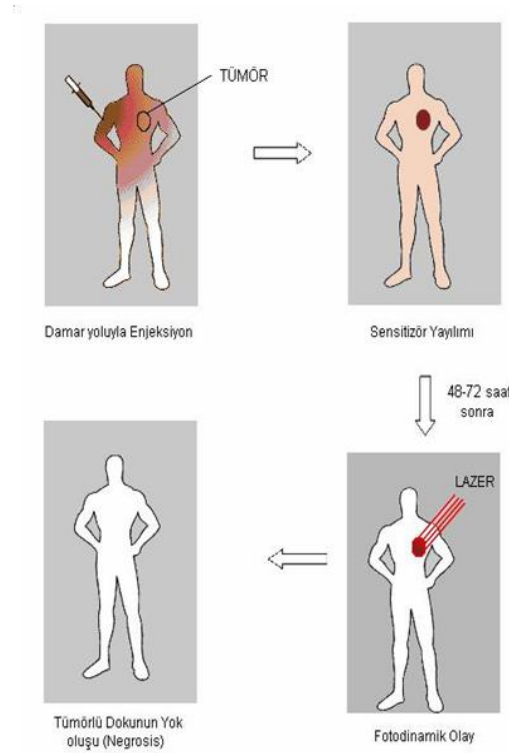
Fotodinamik terapi, sistematik ya da yerel araçlarla ışığa duyarlı hale getirilmiş tümörün uygun dalga boyundaki ışık kaynakları yardımıyla yok edilmesi prensibine dayanmaktadır. Fotoalgılayıcı (fotosensitizer) (FA), gönderilen ışığın etkisi ile aktif hale gelmekte ve serbest oksijen radikalleri oluşarak hücrenin yıkılmasına sebep olmaktadır (Dilkes ve ark., 1996)

Hematoporfirin (HpD)'in türeği olan fotofrin (PH) adındaki ilacın klinik uygulamalarına Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi'nin (US-FDA) onay vermesi sonucunda birçok kanser çeşidinin tedavisinde kullanımına başlanmıştır. Fotosensitizer diye adlandırdığımız fotodinamik terapi ilaçları belirli bir dalga boyundaki ışığa karşı duyarlıdır. Fotosensitizerlerin normal dokulara oranla tümörlü olan dokularda korunabilme ve birikme eğilimleri oldukça yüksektir. Fotodinamik terapide kullanılan ışık genellikle 600-900 nm arasındadır. Fotodinamik terapi, ışığa duyarlı olan ilacın hastaya enjekte edilmesi veya topikal olarak uygulanmasının sonrasında verilen ilacın tümörlü dokuda birikmesinin ardından uygun dalga boyundaki ışık yardımıyla uyarılarak tümörün yok edilmesi prensibine dayanır (Pano, 2005, Dougherty ve ark., 1998).

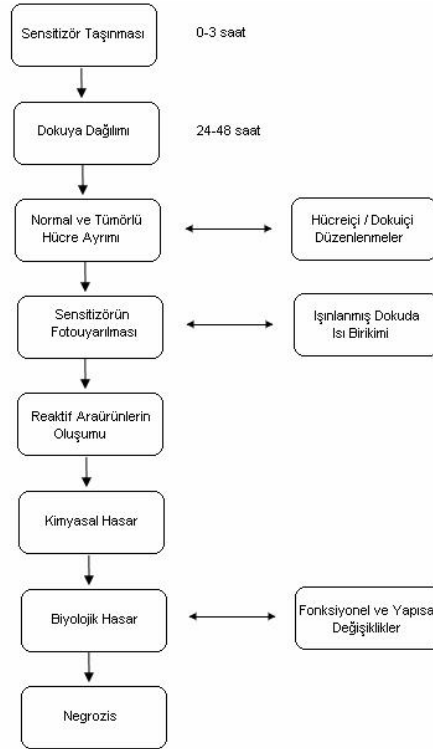
FDT, ameliyat, radyoterapi ve kemoterapi yöntemlerine oranla yan etkileri neredeyse yok denilebilecek kadar az olan bir tedavi yöntemidir. FDT'nin en önemli faydası, gerekli olduğu koşullarda kemoterapi veya radyoterapi yöntemleriyle birlikte de kullanılabilmesi ve tedaviden etkilenen bölgelerin normal dokuların yenilenmesi sonucunda iyileşebilmesidir.

Fotodinamik terapi, ayrıca tanı amaçlı da kullanılmaktadır. Dermatolojik olarak uygulamalarında tümörlü olan bölgeye uygulanan ALA (aminolevulinik asit) deri üzerinde porfirin oluşturur. Porfirin yönünden zenginleşen tümörlü doku Wood's light isimli ışık (370-400 nm) yardımıyla uyarıldığında kırmızı floresan ışımaya yapar. Tümörlü bölgedeki sınırlar buradaki renk farkıyla belirlenir. Aynı tümörlü bölge tekrardan kırmızı ışık ile uyarıldığında ise tümörlü bölge tedavi edilir (Akkaya ve ark., 2006).

Fotodinamik terapi yönteminde ilk olarak ışığa duyarlı olan fotosensitizer vücuda enjekte edilir. Fotosensitizer hızla dokulara yayılır ve fotosensitizerin hedef hücrelerde birikimi sağlanır. Enjekte edildikten 2-3 gün sonra, fotosensitizerin tümörlü dokudaki yoğunluğu giderek artış gösterir (normal dokulara kıyasla daha yoğundur; sebeplerinden bazıları tümör dokusundaki mikrodamarlarda çatlaklar bulunur, tümörlü dokular büyük miktarlarda kollajen içerir ve tümörlü dokunun büyük dokusal hacme sahip olmasıdır). Bu geçen 2-3 günlük sürecin sonunda fiber optik ile yoğun bir lazer ışık gönderilir ve bu şekilde fotokimyasal reaksiyon başlatılmış olur. Fotokimyasal tepkime sonucunda sitotoksik türler oluşur. Bu sitotoksik türlerin oluşumuyla birlikte tümörlü olan doku nekroza uğrar ve ölür (Phillips, 1997).



Şekil 1.18. Fotodinamik terapi yöntemiyle tedavinin şematik diyagramı



Şekil 1.19. Fotodinamik terapide olaylar dizini

1.11.7. Diğer alanlar

Günümüzde ftalosiyanınların, korozyon önleyicilerde, sıvı kristal göstergelerde, havada bulunan istenmeyen kötü kokuların uzaklaştırılmasında kullanılan filtrelerde, yüksek sıcaklık altında çalışan katı yağlayıcılarda, non-lineer optik malzemelerinde, fotovoltaiik hücrelerde yük ayırmada ve lazer boyalarında kullanılmalarıyla ilgili araştırmalar sürdürölmektedir (McKeown, 1998; Bankole ve ark., 2016; Jiang ve ark., 2017)

1.12.Elektroanalitik Kimya

Elektroanalitik kimya, kimyasal parametreler ile elektriksel parametreler (potansiyel, akım ya da yük gibi) arasındaki ilişkilerin değeriendirilmesi, bir bakıma kimya ve elektrik arasındaki ilişkinin incelenmesi yöntemi olarak düşünölebilir. Elektroanalitik kimya potansiyometri ve voltametri teknikleri olmak üzere iki alt bilim dalından oluşur.

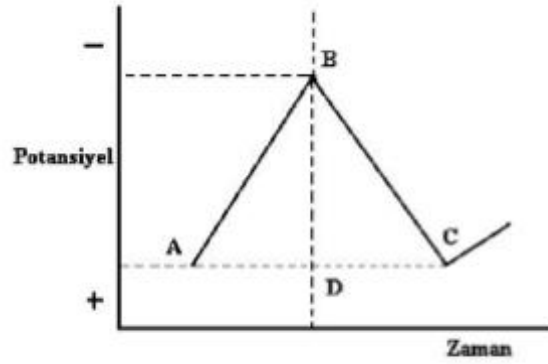
Voltametri, bir çalışma elektrotu veya bir indikatörün polarize olduğu koşullarda, uygulanmış olan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın ölçölmesinden

yararlanılarak, analit konusunda bilgi alınan, elektrotun potansiyel değişimiyle elektrolitik hücreden geçen akımın değişimine dayalı elektroanalitik yöntemlerin genel ismidir. Potansiyeli değişmiş olan elektrot, çalışma elektrotu veya indikatör elektrot ismini alır. Voltametri ölçümleri yapılırken platin, civa, camısı karbon, altın vb. gibi çok çeşitli indikatör elektrotlar kullanılmaktadır.

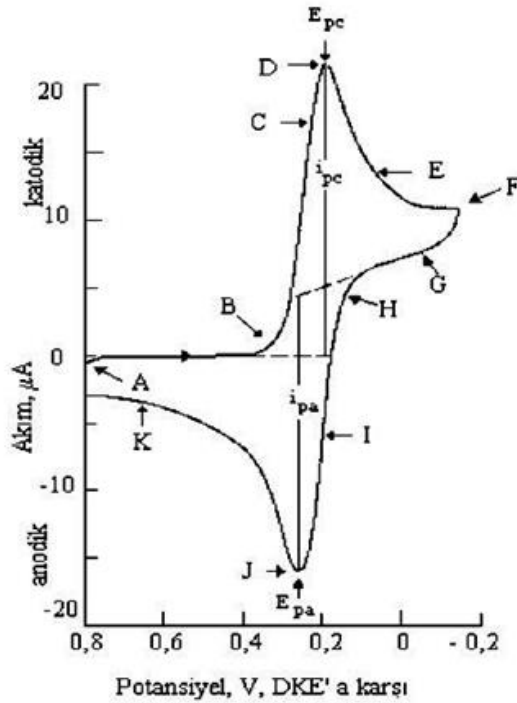
Voltametri tekniği ile ölçümlerde genel olarak üçlü elektrot sistemi kullanılmaktadır. Üçlü elektrot sistemlerinde referans elektrot, potansiyel ölçümlerinde esas alınan elektrottur. Susuz ortam çalışmalarında referans olarak Ag/AgNO_3 elektrot, sulu ortamdaki çalışmalarda ise Ag/AgCl ve doymuş kalomel elektrot kullanılır. Sıcaklık, akım ve zaman ile referans elektrotun potansiyelinde değişim olmamalıdır. Çalışma elektrotu, kimyasal değişikliklerin meydana geldiği elektrottur. Ölçümü yapılmakta olan çözeltiye potansiyel çalışma elektrotu üzerinden uygulanır. Çalışma elektrotları, yassı platin diskler ile küçük bir civa damlası gibi malzeme ve geniş aralıkta değişik geometriden oluşabilmektedirler. Karşıt elektrot ise, akımın yüksek olduğu durumda referans elektrotun potansiyelini sabit tutabilmek amacıyla kullanılır. Genel olarak karşıt elektrot Pt tel olarak tercih edilse de bazen grafit ya da altın da kullanılabilir. Karşıt elektrot, elektriğin sinyal kaynağından gelir, çözeltinin içinden geçer ve çalışma elektrotuna aktarım sağlar.

1.12.1.Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği

Dönüşümlü voltametri tekniği kimyada birçok alanda kullanımı yaygın olan önemli bir elektroanalitik yöntem halini almıştır. CV tekniği modifiye yüzeylerin elde edilmesinde, elektroaktif türlerin karakterizasyonunda oldukça fazla kullanıma sahip bir yöntemdir. CV tekniği, sabit tarama hızında çalışma elektrotuna ileri ve geri yöndeki potansiyel uygulanması esnasında akımın izlenmesi prensibine dayanmaktadır. Örnek verilecek olursa başlangıçtaki tarama, belirlenmiş dönüş potansiyeline doğru negatif yöndedir. Belirlenmiş olan dönüş potansiyeline ulaşıldığında, tarama ters dönerek pozitif yönde ilerler. Tersinir olan sistemlerde ileri yöndeki taramada indirgenme olmuş ise geri yöndeki taramada yükseltgenme gerçekleşmesi beklenir. Yapılan analize bağlı olarak bir kısmi döngü, tam döngü veya döngü serileri elde edilebilmektedir. Aşağıda bir CV'den tersinir olan bir redoks sistemi için elde edilmiş sonuç verilmiştir.



Şekil 1.21. Dönüşümlü voltametri potansiyel değişimi



Şekil 1.22. Tersinir $O + ne^- \rightarrow R$ redoks reaksiyonu için tipik bir dönüşümlü voltamogram

Yukarıdaki eğri şu şekilde yorumlanabilir; giderek artan bir katodik gerilim uygulandığı durumda eğrinin ABDF dalı elde edilmektedir. İndirgenme nedeniyle B noktasında katodik akım gözlenir. B noktasından D noktasına kadar olan bölgede indirgenen maddenin yüzey derişimi azalırken, akım hızlı bir artış gösterir. Pik akımı iki bileşenden oluşur. Biri Nernst eşitliği ile verilmiş olan denge konsantrasyonunu analitin yüzey konsantrasyonuna eşitlenmesi için gerekli olan kapasitif akım artışıdır. Diğeri ise normal difüzyon kontrollü akımdır. İlk akım D noktasından F noktasına difüzyon

tabakasının elektrot yüzeyinden uzaklaşmasıyla hızla azalır. F noktasında uygulanmakta olan katodik gerilim azalmaya başlar. F-H bölgesinde indirgenebilen madde indirgenmesi devam etmektedir. Fakat indirgenmiş olan madde derişimi azalmış olduğundan dolayı akım azdır. Potansiyel yeterince pozitif olduğu zaman indirgenme durur, akım sıfıra gider ve sonuçta anodik olur. Anodik akım, ileri yönde olan tarama esnasında yüzeyin yakınlarında birikmiş olan indirgenmiş maddenin tekrardan yükseltgenmesi sonucunda oluşmaktadır. Anodik olan akım pik yapar ve birikmiş olan indirgenmiş maddenin anodik reaksiyonda kullanımıyla birlikte azalır.

CV ile ilgili bazı önemli parametreler;

$E_{pk} \rightarrow$ katodik pik potansiyeli

$E_{pa} \rightarrow$ anodik pik potansiyeli

$i_{pk} \rightarrow$ katodik pik akımı

$i_{pa} \rightarrow$ anodik pik akımı

Bir dönüşümlü voltamogramda önemli parametreler sırasıyla katodik ve anodik olan piklerin pik potansiyelleri (E_{pk} , E_{pa}) ve pik akımları (i_{pk} , i_{pa})'dır. Elektron akım prosesinin diğer proseslerle karşılaştırılması sonucunda (örneğin difüzyon) elektron akımı daha hızlı ise tepkime elektrokimyasal anlamda tersinirdir ve pik ayrımı (E_p) aşağıdaki eşitlikte verildiği gibidir.

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pk}| = 2,303RT/nF$$

Oda koşullarında (25 °C) n tane elektron için, tersinir olan bir redoks reaksiyonunun ΔE_p değeri 0,0592 / nV veya diğer bir ifadeyle bir tek elektron için 60 mV civarında bir değere sahip olacaktır. Pratikte bu değere ulaşmak hücre direnci gibi faktörler nedeniyle zordur. Tersinir olmayan sistemlerde elektron transfer hızının yavaş olması nedeniyle, $\Delta E_p > 0,0592 / nV$, yani bir tek elektron transferi için $\Delta E_p > 70$ mV olacaktır.

1.12.2. Kare dalga voltametri (SWV) tekniği

Kare dalga voltametrisinde uygulanmakta olan potansiyel, şekil itibariyle pulslara benziyor olsa da yöntem bir puls tekniği değildir. Tıpkı sinüsoidal akım gibi akım değişken bir akımdır. Sadece değişimi zamanla kare şeklini almaktadır. Potansiyel değeri periyodun bir yarısında negatif değer alırken, bir diğer yarısında pozitif değer almaktadır. SWV'de akım her bir pulsun uygulamasından önce ve puls bitiminden önce ölçülmektedir. Böylece kare dalganın katodik ve anodik bölgesindeki iki noktaya ait

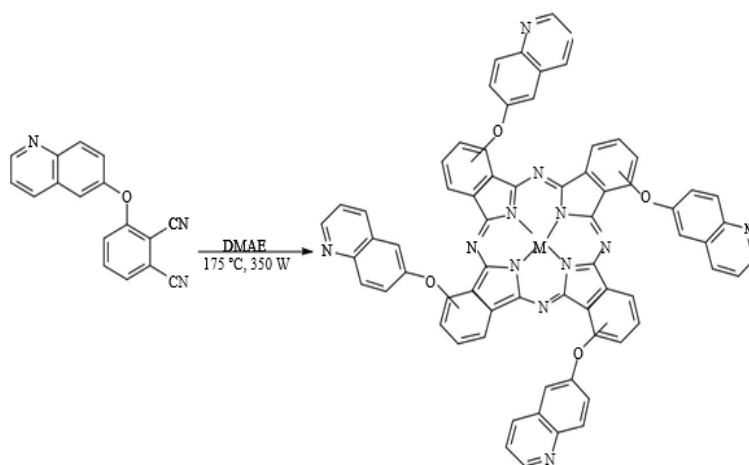
olan akım değerleri ölçölmüş olur. Ölçölmüş olan pik akımı anodik ve katodik pik akımlarının toplamına eşittir ve sonuçta duyarlılık artmış olur. Kare dalga voltametrisinde meydana gelen pik potansiyeli yarı dalga pik potansiyeline eşittir. Kare dalga voltametrisinin son derece duyarlı ve hızlı olması en önemli avantajıdır. SWV ayrıca bir sıvı kromatografisinden alınan bileşimin aydınlatılmasında da kullanılır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Ftalosiyanimlere ait çalışmalar ilk olarak 1907 yılında Tcherniac ve Braun tarafından ftalosiyanın bileşiğinin tesadüfen yan ürün olarak bulunmasının ardından başlamıştır. Sonrasında Diesbach ve Von Der Weid'in yaptığı orto-dibromo benzenin bakır siyanür ile birlikte piridin içinde ısıtıldığında CuPc'nin elde edilmesiyle ftalosiyanimler üzerine yapılan çalışmalar giderek artış göstermiştir. Bu artış günümüzde de devam etmektedir.

Çakır, (2010) bir dinitril türevi olan 3-(kinolin-6-iloksi)ftalonitril bileşiğini sentezlemiş ve bu bileşiği kullanarak metallsiz ve metalli ftalosiyanimler elde etmiştir. 3-(kinolin-6-iloksi)ftalonitril bileşiğinin NiCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 ve CuCl_2 ile reaksiyonu sonucu Ni (II) ftalosiyanim, Zn (II) ftalosiyanim, Co (II) ftalosiyanim ve Cu (II) ftalosiyanim komplekslerini sentezlemiş ve elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir. Sentezlenmiş bileşiklerin yapıları elemental analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-Vis ve MS teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 2.1. Çakır (2010) tarafından sentezlenen bileşik

Esenpınar ve ark., (2011) yaptıkları çalışmada sentezlemiş oldukları kumarin türevlerini kullanarak yeni Co ve Cu ftalosiyanimleri sentezlemişlerdir. Sentezlemiş oldukları 6,7-[15-taç-5]-3-[p-(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiğinin $\text{Co}(\text{AcO})_2$ ve $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ ile reaksiyonu sonucunda 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[6,7-(15-taç-5)-3-(4-oksi-fenil)kumarin]-ftalosiyanimato kobalt ve 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[6,7-(15-taç-5)-3-(4-oksi-fenil)kumarin]-ftalosiyanimato bakır komplekslerini elde etmişler ve bu

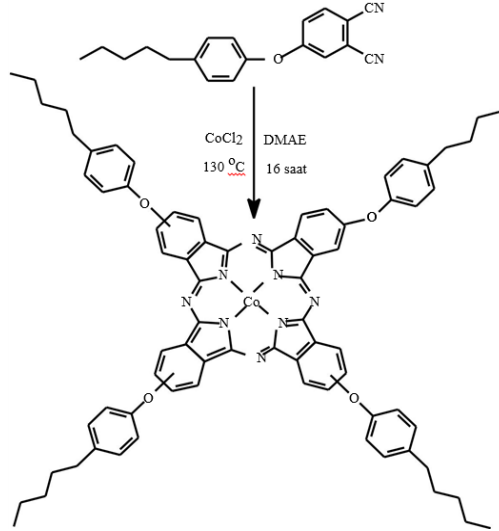
bileşiklerin elektrokimyasal ve floresans özelliklerini incelemişlerdir. Bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ise IR, UV-Vis ve MS kullanmışlardır. Yapılan voltametrik ve spektroeletrokimyasal ölçümlerde α -süstitüe ftalosiyanın komplekslerinde agregasyon eğiliminin β -süstitüe ftalosiyanın komplekslerine göre daha fazla olduğu bulunmuştur.

Çamur ve ark., (2012) yapmış oldukları çalışmalar sonucunda 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(N-propansülfonikasıpiridiloksi)]ftalosiyanatokloro indiyum (III) ve 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(N-propansülfonikasıpiridiloksi)]ftalosiyanatokloro galyum (III) komplekslerini elde etmişlerdir. Bu komplekslerin yapılarını IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$, MS ve elemental analiz yöntemleri kullanarak aydınlatmışlardır. Çalışmada ayrıca, komplekslerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini de incelemişlerdir.

Uslan, (2012) yaptığı çalışmalarda silikon (IV) ftalosiyanın bileşiğini kullanarak bis(N-metil-2-pirolidinmetoksi)[ftalosiyaninato]silisyum, bis(N-heksametilenamino-2-etoksi)[ftalosiyaninato]silisyum ve bis(2,4,6-tris(N,N-dimetilaminometil)fenoksi)[ftalosiyaninato] silisyum bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmiş ve bu bileşiklerin biyolojik özelliklerini incelemiştir. Uslan elde ettiği tüm bileşiklerin DNA süper sarmalını fotoliz ettiğini ve FDT amacıyla kullanıma uygun maddeler olduğunu belirtmiştir. Elde ettiği bileşiklerin yapılarını ise IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$ ve elemental analiz yöntemleriyle aydınlatmıştır.

Demirkapı, (2013) yaptığı çalışmada kuaternize bis[8-metil-8-azabisiklo[3.2.1]oktan-3-oksi]ftalosiyaninato silisyum sülfat ve bis[8-metil-8-azabisiklo[3.2.1]oktan-3-(N-propansülfonato)oksi]ftalosiyaninato silisyum bileşiklerini sentezlemiştir. Bu bileşiklerin fotokimyasal ve biyolojik özelliklerini incelemiştir. Sentezlenen bileşiklerin agregasyon göstermediklerinden dolayı FDT için oldukça uygun maddeler olduklarını belirtmiştir. Elde ettiği bileşiklerin yapılarını da IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$ ve MS ile incelemiştir.

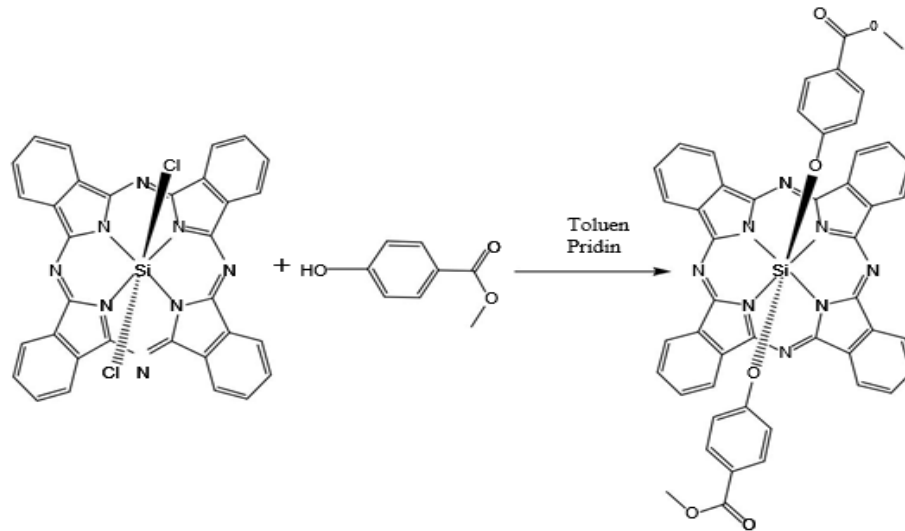
Gökçe, (2013) yapmış olduğu çalışmada 4-(4-pentilfenoksi)ftalonitril bileşiğinin $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve CoCl_2 maddeleri ile tepkimeleri sonucunda Zn (II) ftalosiyanın ve Co (II) ftalosiyanın bileşiklerini sentezlemiş ve UV-Vis, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve MS teknikleri kullanarak yapılarını karakterize etmiştir. Bu çalışmada ayrıca Co (II) ftalosiyanın bileşiğinin siklohekzen oksidasyonu üzerine katalitik aktivesinin oldukça yüksek olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.2. Gökçe (2013) tarafından sentezlenen bileşik

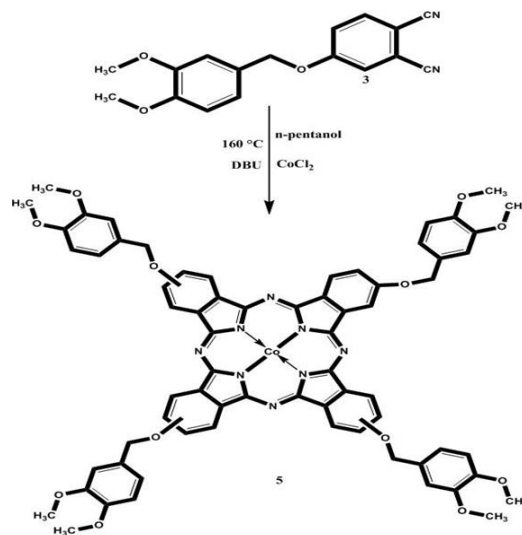
Kılıçaslan ve ark., (2014) yapmış oldukları çalışmada 6,7,22,23-tetrahidrobenzo[e]dinaftil[1,2-m:2',1'-k][1,4,7,10]tetraoksabisiklo-tetradekan-2,3-dikarbonitril bileşiğinin sırasıyla CoCl₂, CuCl₂ ve Zn(CH₃COO)₂ ile reaksiyonları sonucunda Co(II), Cu(II) ve Zn(II) ftalosiyanin komplekslerini elde etmiş ve yapılarını IR, UV-Vis ve MS ile aydınlatmışlardır. Sentezlemiş oldukları bileşiklerin elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektroklorimetrik özelliklerini incelemişlerdir.

Taşkın, (2014) yaptığı çalışmada silikon (IV) ftalosiyanin diklorür bileşiğini kullanarak “di-metil-4-hidroksibenzoat) silikon ftalosiyanin, di-(etil-4-hidroksibenzoat) silikon ftalosiyanin, di-(propil-4-hidroksibenzoat) silikon ftalosiyanin, di-(bütil-4-hidroksibenzoat) silikon ftalosiyanin, di-(2-(4-isobütilfenil)propanoikasit) silikon ftalosiyanin ve di-(2-(3-benzoilfenil)propanoikasit) silikon ftalosiyanin” bileşiklerini sentezleyerek yapılarını MS, UV-Vis, IR, ¹H-NMR ve X-Ray teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Bu bileşiklerin FDT de kullanıma oldukça uygun oldukları belirtilmektedir.



Şekil 2.3. Taşkın (2014) tarafından sentezlenen bileşik

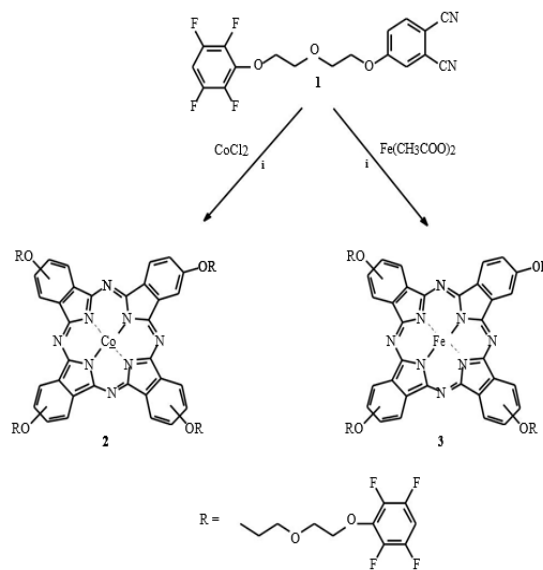
Ömeroğlu, (2014) yaptığı çalışmalarda öncelikle 3,4-dimetoksibenzil alkol ile 4-nitroftalonitril bileşiği reaksiyonu sonucu “4-[(3,4-dimetoksibenzil)oksi]ftalonitril” bileşiğini sentezlemiştir. Bu bileşiğinin CoCl_2 , CuCl_2 ve $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ile reaksiyonlarının sonucunda organik çözücülerdeki çözünürlükleri oldukça yüksek olan yeni Co (II), Cu (II) ve okso-titanyum (IV) ftalosiyanın bileşiklerini elde ederek yapılarını yapılarını IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis ve MS teknikleriyle analiz etmiştir.



Şekil 2.4. Ömeroğlu (2014) tarafından sentezlenen bileşik

Ftalosiyanınlar, günümüzde katalizör olarak da oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Bu konuda da yapılan pek çok çalışma mevcuttur.

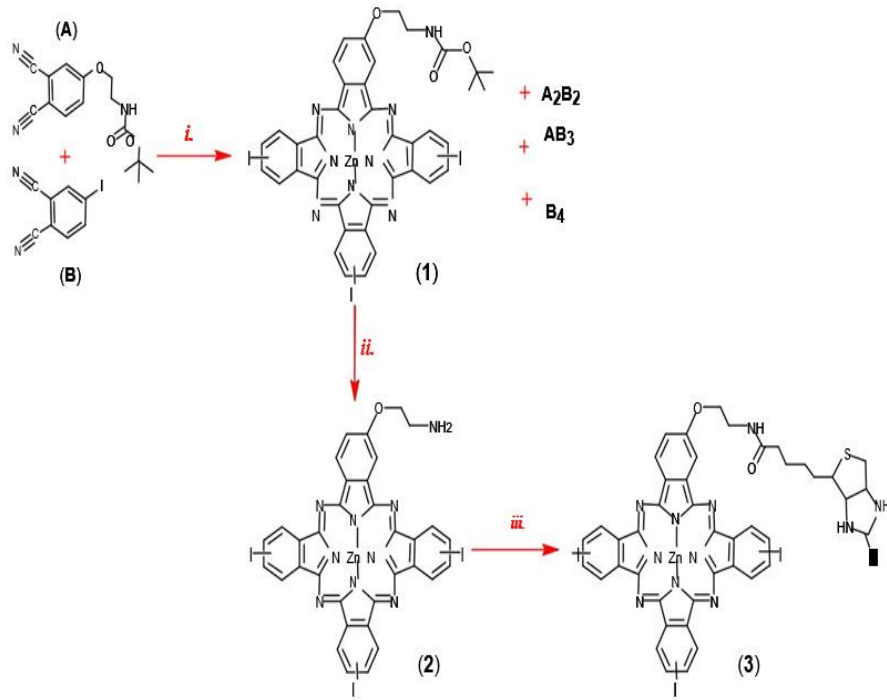
Aktaş ve ark., (2016) yapmış oldukları çalışmalarda 4-{2-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]etoksi}ftalonitril bileşiğinin CoCl_2 ve $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile reaksiyonlarından Co (II) ve Fe (II) ftalosiyanın komplekslerini elde ederek, karakterize etmişler ve bu bileşiklerin benzil alkolün aerobik oksidasyonunda katalizör olarak kullanımını incelemişlerdir. Diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında bu yöntemde kullanılan ftalosiyanın komplekslerinin daha düşük bir sıcaklıkta aktif katalizör olarak görev yaptığı belirtilmiştir. Co(II) ftalosiyanın bileşiğinin Fe (II) ftalosiyanın bileşiğine göre daha etkili katalizör olduğu belirtilmektedir.



Şekil 2.5. Aktaş ve ark., (2016) tarafından sentezlenen bileşikler

Bıyıklıoğlu ve Baş, (2015) yaptıkları çalışmada 2-{2-[6-(benziloksi)-2H-1,3-benzoksazin-3(4H)il]etoksi}etanol ve 6-[6-(benziloksi)-2H-1,3-benzoksazin-3(4H)il]hekzan-1-ol süstitüe yeni silisyum (IV) ftalosiyanın bileşiklerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Bu bileşiklerin organik çözücülerde çok iyi çözüldüğü ayrıca, farklı organik çözücü ve farklı konsantrasyonlarda agregasyon göstermedikleri belirtilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri CV ve SWV teknikleriyle incelenmiştir.

Göksel, (2016) yaptığı çalışmada 2-[2-N-biotinil-(amino)etoksi]-9(10),16(17),23(24)-tris-(iyodo)ftalosiyanınato çinko(II) bileşiğini sentezleyerek yapılarını elemental analiz, UV-Vis, ^1H -NMR, IR ve MS yöntemlerini kullanarak aydınlatmıştır. Sentezlenmiş olan bileşiğin FDTiçin oldukça uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 2.6. Göksel (2016) tarafından sentezlenen bileşikler

Köksoy ve ark., (2016) yaptıkları çalışmada 7-(dietil-2-metilmalonatoksi)-3-[p-(3,4-disiyanofenoksi)fenil] kumarin ve 7-(dietil-2-metilmalonatoksi)-3-[p-(2,3-disiyanofenoksi)fenil] kumarin bileşiklerini sentezleyerek bu bileşiklerin periferel ve non periferel çinko (II) ve Indiyum (III) komplekslerini elde ederek, yapılarını IR, ¹H-NMR, UV-Vis ve MS yöntemleriyle aydınlatmışlardır. Çalışmada bu ftalosiyanın türevlerinin spektral, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini incelemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan cihazlar

Aşağıda sentezlenmiş olan bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesinde ve yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar verilmiştir.

3.1.1.1. Erime noktası tayin cihazı

Sentezlenmiş olan bileşiklerin erime noktaları, kapiler tüpler yardımıyla Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'ndaki Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı yardımıyla belirlenmiştir.

3.1.1.2. Ultraviyole-visible spektrofotometre cihazı

Sentezlenmiş olan bileşiklerin UV-Vis. spektrumları, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'ndaki Shimadzu UV-1700 marka UV spektrofotometre cihazı ile kaydedilmiştir.

3.1.1.3. İnfrared spektrometre cihazı

Sentezlenmiş olan bileşiklerin FT-IR spektrumları, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki Perkin Elmer 100 FT-IR (Universal/ATR Sampling Accessory) spektrofotometre cihazı ile kaydedilmiştir.

3.1.1.4. NMR spektrometre cihazı

Sentezlenmiş olan bileşiklerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki Bruker GmbH Dpx FT-NMR spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür.

3.1.1.5. Dönüşümlü voltametri (CV) cihazı

Sentezlenmiş olan bileşiklerin CV ve SWV ölçümleri, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'ndaki Gamry Reference 600 cihazı kullanılarak kaydedilmiştir.

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Sentezlerde kullanılmış olan bütün kimyasal maddeler; sülfürik asit, nitrik asit, ftalimid, etanol, 4-nitroftalimid, amonyak, diklorometan, tetrahidrofuran, difosfor pentaoksit, kalsiyum klorür, kuru dimetilformamit, tıyonil klorür, 4-nitroftalamid, sodyum bikarbonat, n-hekzan, 4-hidroksi piperazin, sodyum hidroksit, tert-bütildikarbonat-1-(4-hidroksifenil)piperazin, metanol, 4-nitroftalonitril, potasyum karbonat, 3-[2-(4-tert-bütiloksikarbonil-piperazin)-1-etoksi]ftalonitril, çinko asetat, 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-en (DBU), kloroform, kobalt (II) klorür olabildiğince saf maddeler olup Fluka, Sigma-Aldrich, Riedel veya Merck'ten temin edilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda, elektrotların temizlenmesi için kullanılmış olan izopropil alkol ve destek elektrolitin çözücüsü olarak kullanılmış olan DMSO oldukça yüksek saflıktadır. Yıkama işlemlerinde ve çözücü olarak kullanılmış olan saf su, ultra saf sudur ve HUMAN POWER I+ cihazı yardımıyla elde edilmiştir. Elde edilmiş olan saf suyun direnci ise 18.3 MΩ.cm'dir. Kullanılmış olan zımpara kağıdı Buehler P4000 olup parlatma işlemleri yapılırken kullanılmış olan alümina ise 1.0 µm ve 0.05 µm tanecik boyutundaki Baikowski markasına ait süspansiyonlardır.

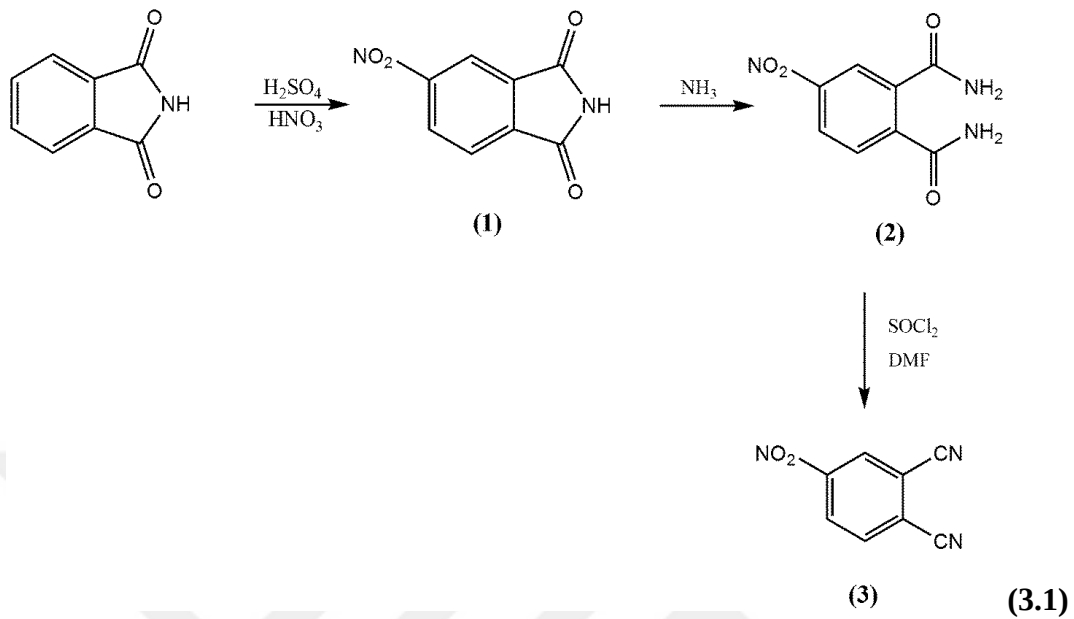
3.2. Yöntem

3.2.1. Çıkış maddelerinin sentez yöntemi

3.2.1.1. 4-nitroftalonitril (3)

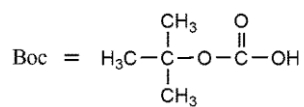
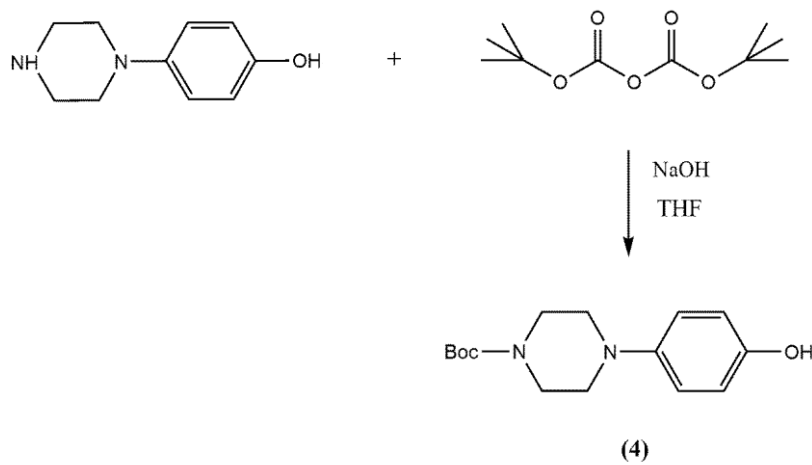
4-nitroftalonitril (3) sentezi üç basamakta gerçekleştirilmiştir (Young ve Onyebuagu, 1988, Summer, 2003). I. basamakta; ftalimidin H_2SO_4 ve %65'lik HNO_3 ile reaksiyonundan 4-nitroftalimid (1) elde edilmiştir. II. basamakta; 4-nitroftalimid (1) bileşiğinden NH_3 'lı ortamda 4-nitroftalamid (2) elde edilmiştir. III. basamakta; 4-

nitroftalamid (2) bileşiğinin tiyonül klorür ile reaksiyonundan 4-nitroftalonitril (3) elde edilmiştir. Bu bileşiğe ait sentez şeması aşağıda verilmiştir.



3.2.1.2. tert-bütil 4-(4-hidroksifenil)piperazin-1-karboksilat (4)

tert-bütil 4-(4-hidroksifenil)piperazin-1-karboksilat (4) literatürdeki sentez yöntemine göre (Franc ve ark., 2009) elde edilmiştir. Bileşiğe ait sentez şeması aşağıda verilmiştir.

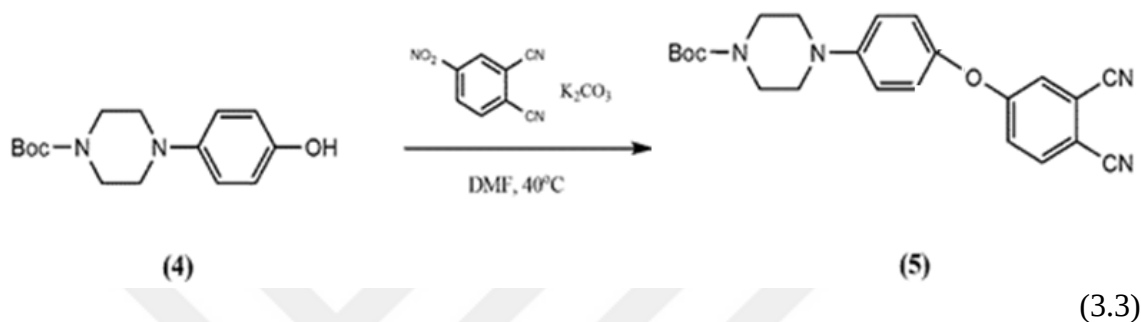


(3.2)

3.2.2. Orijinal maddelerin sentez yöntemi

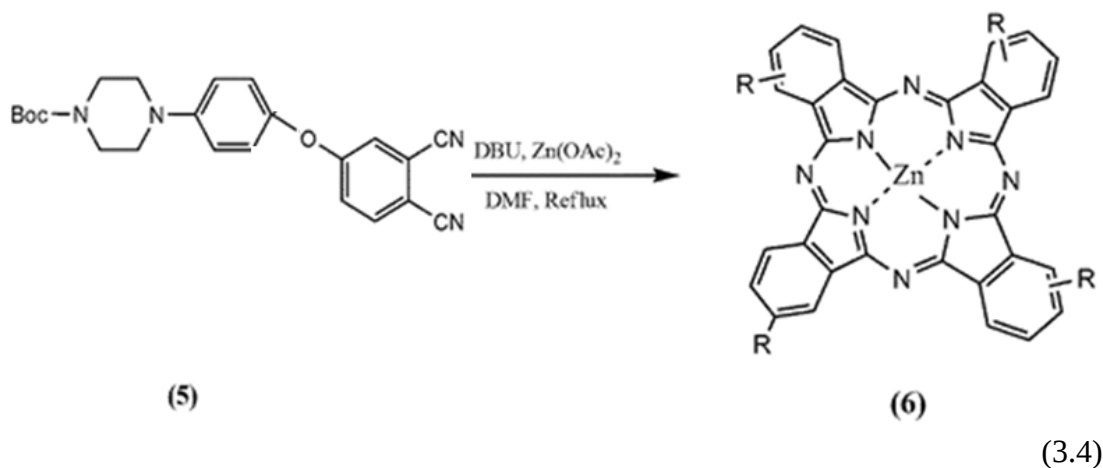
3.2.2.1. tert-bütıl 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat (5)

tert-bütıl 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat (5) literatürdeki sentez yöntemine göre (Zheng ve ark., 2013) tert-bütıl 4-(4-hidroksifenil)piperazin-1-karboksilat (4)'ün 4-nitroftalonitril (3) ile reaksiyonuyla elde edilmiştir.



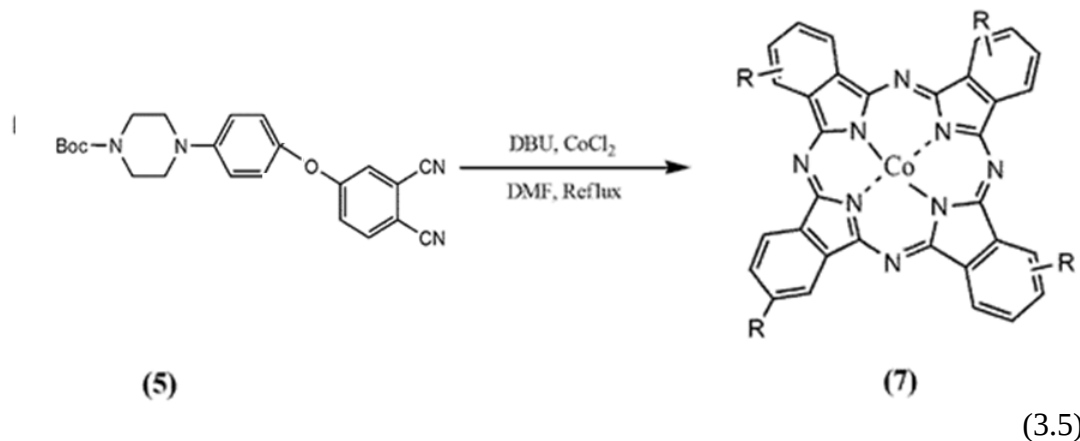
3.2.2.2. Çinko (II) ftalosiyanin (6)

Çinko (II) ftalosiyanin kompleksi (6); 3-[2-(4-tert-bütıloksikarbonil-piperazin)-1-etoksi]ftalonitrilin (5) $Zn(CH_3COO)_2$ ile reflux yapılması sonucunda elde edilmiştir.



3.2.2.3. Kobalt (II) ftalosiyanin (7)

Kobalt (II) ftalosiyanin kompleksi (7); 3-[2-(4-tert-bütıloksikarbonil-piperazin)-1-etoksi]ftalonitrilin (5) $CoCl_2$ ile reflux yapılması sonucunda elde edilmiştir.



3.2.3. Sentezlenmiş olan bileşiklerin UV-vis spektrumlarının incelenmesi

(6) ve (7) bileşiklerinin UV-Vis spektrumları DMF, DMSO, THF ve CHCl₃ çözücülerinde 10⁻⁵ M'lık çözeltileri hazırlanarak incelenmiştir. Bileşiklerin agregasyon özellikleri 1.10⁻⁶, 2.10⁻⁶, 4.10⁻⁶, 8.10⁻⁶, 16.10⁻⁶ konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Ayrıca bileşiklerin asidik ve bazik ortamdaki UV-Vis. Spektrumları da alınmıştır.

3.2.4. Sentezlenmiş olan bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi

Bu tezde ilk defa sentezlenmiş olan (6) ve (7) bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri CV ve SWV teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgNO₃ (0.01 M), çalışma elektrotu olarak GC (BAS MF-2012) ve karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır. Çalışılan her bir madde için 0.1 M TBATFB destek elektrolit içeren DMSO çözücüsünde 1.10⁻³ çözeltisi hazırlanmıştır. CV tekniği için potansiyel aralık -1.5 ile 0.0 mV arasında 100 mV/sn tarama hızında ve hıza bağlı çalışmalarda 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 mV/sn tarama hızlarında çalışılmıştır. SWV tekniğinde ise 100 mV/sn hızında ve -1.5 ile 0.0 mV potansiyel aralıklarında çalışılmıştır.

3.2.4.1. Kullanılan elektrotlar ve elektrot temizliği

Yapılan elektrokimyasal çalışmalarda, kullanılan elektrotların yüzeylerinin temiz olması oldukça önemlidir. Elektrotların yüzeylerinin kirli olduğu durumlarda pik potansiyellerinde kayma ve pik akımlarında azalma meydana gelir. Elektrotların yüzeylerinin temizlenmesiyle elektron transferlerini engelleyen, yüzeyde birikmiş

maddelerin uzaklaştırılması sağlanarak daha güvenilir ve daha doğru sonuçlar elde edilir. Çalışma elektrotlarının temizlenmesinde, ilk olarak elektrotlar P-4000 zımpara kağıdı kullanılarak zımparalanıp su ile yıkanmış ve sonrasında 2 farklı boyuttaki alümina tozları kullanılarak işleme tabi tutulmuştur. Alümina tozları sırasıyla 1.0 μm ve 0.05 μm tanecik boyutundadır. Alümina tozları ile yapılan her parlatma ve temizleme sonrasında farklı boyutlarda olan toz taneciklerinin birbirine karışmaması için elektrotların yüzeyleri saf su ile yıkanmıştır. En son olarak 0.05 μm tanecik boyutundaki alümina süspansiyonu kullanıldıktan sonra elektrotun yüzeyi önce saf suda sonra aktif karbon ile muamele edilmiş olan izopropil alkol ve asetonitrilin 1:1 oranındaki karışımında 5'er dakika olmak üzere sonikasyon işlemi uygulanmıştır.



4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Çıkış Maddelerinin Sentezi

4.1.1. 4-Nitroftalimid sentezi (1)

Bu bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Young ve Onyebuagu, 1988; Summer, 2003).

320 mL H_2SO_4 ve %65'lik HNO_3 (6:1, v/v) karışımı 0-10 °C soğutulur ve bu karışıma ftalimid (30 g, 0.204 mol) yavaş yavaş eklenir. Karışımın sıcaklığı yavaş yavaş oda sıcaklığına çıkarılarak bu sıcaklıkta 4 saat karıştırılır. Bu süre sonunda çözelti karıştırılarak buzlu suya eklenir. Buzlar eridikten sonra elde edilen çökelek vakumda süzülür, soğuk su ile yıkanır ve kurutulur.

Verim: 31.5 g (% 80)

Erime noktası: 199 °C

1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 8.06-8.08 (dd, 1H), 8.43 (d, 1H), 8.60-8.62 (dd, 1H), 11.84 (s, 1H)

4.1.2. 4-Nitroftalamid sentezi (2)

Bu bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Young ve Onyebuagu, 1988; Summer, 2003).

500 mL'lik tek boyunlu bir balona 4-nitroftalimid (5.79 gram, 30 mmol) ve 42 ml %25'lik NH_3 koyulur ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı krozedden süzülür ve katı madde soğuk saf suyla yıkanır ve kurutulur.

Verim: 6.01 g (% 95)

Erime noktası: 198 °C

1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 7.61 (s, 2H), 7.66-7.68 (dd, 1H), 7.98 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 8.25 (dd, 1H), 8.27-8.30 (dd, 1H)

4.1.3. 4-Nitroftalonitril sentezi (3)

Bu bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Young ve Onyebuagu, 1988; Summer, 2003).

500 mL'lik dibi yuvarlak 3 boyunlu bir balona CaCl_2 kurutma tüpü ve termometre takılır. Balona 20 mL kuru DMF koyulur. Balon 0°C 'ye soğutulur ve azot atmosferi altında 8.35 mL tiyonil klorür iç sıcaklık 5°C 'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Bu esnada renk sararır. İlave bittikten sonra karışım 15 dakika daha aynı sıcaklıkta karıştırılır. Sonrasında reaksiyon karışımına 6.01 g (0.0286 mol) 4-nitroftalamid eklenir ve çözeltinin sıcaklığı yavaş yavaş oda sıcaklığına çıkartılır. Oda sıcaklığı ve azot atmosferi altında 18 saat daha karıştırılır. Sonra karışım yavaş yavaş buza dökülür. Ürün vakum altında süzülerek soğuk su ile yıkanarak kurutulur.

Verim: 4.52 g (% 92)

Erime noktası: 141°C

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6 , ppm): 8.42 (dd, 1H), 8.66 (dd, 1H), 9.03 (dd, 1H)

4.1.4. tert-bütil 4-(4-hidroksifenil)piperazin-1-karboksilat sentezi (4)

Bu bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Franc ve ark., 2009). 4 g (20.16 mmol) Boc_2O , 0°C (buz banyosunda) 50 mL THF te çözülür. Bu çözeltiye 4-hidroksi piperazin (3.08 g, 17.28 mmol) eklenir. Karışımın sıcaklığı oda koşullarına getirilir, ve bu sıcaklıkta 4 saat karıştırılır. Çözücü uzaklaştırılır, yağimsı kalıntı Etil asetat (150 mL) çözülür, organik çözücü doymuş NaHCO_3 ile yıkanır ve MgSO_4 üzerinden kurutulur. Çözücü uzaklaştırılarak kahverengi kristal madde elde edilir.

Verim: 4.71 g (% 98)

Erime noktası: 172°C

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6 , ppm): 1.40 (s, 9H), 2.86 (t, 2 H), 3.41 (t, 2H), 6.62-6.64 (dd, 2H), 6.76-6.78 (dd, 2H), 8.89 (s, 1H)

4.2. Orijinal Maddelerin Sentezi

4.2.1. tert-bütil 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat sentezi

1.39 g tert-bütildikarbonat-1(4-hidroksifenil)piperazin (5 mmol), 0.87g 4-nitroftalonitril (5 mmol) ve 20 mL kuru DMF bir balon içerisine konulur. Üzerine 1.38 g K_2CO_3 (10 mmol) eklenir. Reaksiyon 40°C 'de 48 saat karıştırılır. 48 saatin sonunda karışım 200 g buzlu su içerisine damla damla karıştırılarak eklenir. Buzlar eridikten

sonra karışım süzülür ve pH 7 oluncaya kadar karışım su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

Verim: 0.64 g (% 83.88)

Erime noktası: 128 °C

Molekül ağırlığı: 426.240 g/mol

FT-IR (ν/cm^{-1}): 3073 (Ar-H); 2976, 2863, 2827 (CH_3 , CH_2); 2228 (CN); 1689 (C=O); 1597, 1566, 1504, 1485 (C=C); 1230 (C-N); 1170 (C-O).

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm, δ): 8.04 (d, 1H); 7.67 (d, 1H); 7.25-7.28 (dd, 1H); 7.02-7.07 (m, 4H); 3.44 (t, 4H); 3.09 t, 4H); 1.40 (s, 9H).

^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , δ): 28.49, 48.90, 79.46, 107.81, 115.90, 116.43, 116.97, 118.02, 121.48, 121.71, 122.31, 136.67, 146.31, 149.36, 154.27, 162.48.

4.2.2. Çinko (II) ftalosiyanin sentezi (6)

0.55 g tert-bütil 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat (1.5 mmol), 0.23 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (1.5 mmol) 5 ml kuru DMF sırasıyla bir balona eklenerek 5 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-en (DBU) katalizörlüğünde 48 saat reflux yapılır. Karıştırma esnasında ürünün rengi koyu yeşil renk alır. Karıştırma işlemi bittiğinde karışım metanol ile çöktürülerek süzme işlemi yapılır. Elde edilen çökelek metanol ve saf su ile yıkanır. Ürün öncelikle (14:1) $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ çözücü karışımı ile, sonrasında (10:1) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ çözücü karışımı ile kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırılır.

Verim: 0.155 g (% 7.36)

Erime noktası: 202 °C

Molekül ağırlığı: 1041.764 g/mol

FT-IR (ν/cm^{-1}): 3043 (Ar-H); 2972, 2917, 2850, 2816 (CH_3 , CH_2); 1691 (C=O); 1610 (C=N); 1505, 1466 (C=C); 1220 (C-N); 1161 (C-O).

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm, δ): 7.54-7.10 (m, 28H); 3.50 (t, 14H); 3.13 (t, 16H); 1.42 (s, 36H).

^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , ppm, δ): 28.68, 49.55, 79.61, 109.99, 117.96, 118.48, 118.81, 121.47, 121.65, 121.92, 123.68, 139.61, 148.71, 151.29, 154.47, 161.45.

4.2.3. Kobalt (II) ftalosiyenin sentezi (7)

0.55 g tert-bütil 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat (1.5 mmol), 0.195 g CoCl_2 (1.5 mmol), 5 ml kuru DMF sırasıyla bir balona eklenerek 5 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-en (DBU) katalizörlüğünde 24 saat reflux yapılır. Karıştırma esnasında ürünün rengi koyu mavi-yeşil renk alır. Karıştırma işlemi bittiğinde karışım su ile çöktürülerek süzme işlemi yapılır. Elde edilen çökelek saf su ile yıkanır. Ürün öncelikle (10:1) $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ çözücü karışımı ile, sonrasında (10:1) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ çözücü karışımı ile kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırılır.

Verim: 0.155 g (% 9.98)

Erime noktası: 220 °C

Molekül ağırlığı: 1035.314 g/mol

FT-IR (v/cm^{-1}): 3042 (Ar-H); 2971, 2919, 2885, 2816 (CH_3 , CH_2); 1689 ($\text{C}=\text{O}$); 1610 ($\text{C}=\text{N}$); 1505, 1463 ($\text{C}=\text{C}$); 1221 ($\text{C}-\text{N}$); 1162 ($\text{C}-\text{O}$).

4.3. Sentezlenmiş olan bileşiklerin UV-vis spektrumlarının incelenmesi

Sentezlenmiş olan 6 ve 7 bileşiklerinin UV-Vis spektrumları incelenirken bileşiklerin DMF, DMSO, THF ve CHCl_3 içerisindeki çözeltileri kullanılmıştır.

Bileşiklerin farklı çözücülerdeki davranışları incelenirken, DMF, DMSO, THF ve CHCl_3 içerisindeki 10^{-5} M'lık çözeltiler kullanılmış olup agregasyon çalışmalarında DMF, DMSO, THF ve CHCl_3 içerisinde bileşiklerin farklı konsantrasyonlarda ($1 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-6}$, $8 \cdot 10^{-6}$, $16 \cdot 10^{-6}$) çözeltileri hazırlanarak spektrum alınmıştır. Bu çalışmalara ek olarak yapılan asit-baz çalışmalarında ise bileşiklerin yine DMSO içerisinde 10^{-5} M'lık çözeltisine 0.01 M HCl ve 0.01 M NaOH ilavesi ile spektrumlar alınmıştır.

4.4. Sentezlenmiş Olan Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Bu tezde ilk defa sentezlenmiş olan 6 ve 7 bileşiklerinin elektrokimyasal davranışları CV ve SWV teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgNO_3 , çalışma elektrotu olarak GC ve karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır. Çalışılan her bir madde için 0.1 M TBATFB destek elektrolit içeren

DMSO çözücüsünde 1.10^{-3} M'lık çözeltiler hazırlanmıştır. CV tekniği için potansiyel aralık -1.5 ile 0.0 mV arasında 100 mV/sn tarama hızında ve hıza bağlı çalışmalarda 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 mV/sn tarama hızlarında çalışılmıştır. SWV tekniğinde ise 100 mV/sn hızında ve -1.5 ile 0.0 mV potansiyel aralığında çalışılmıştır.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

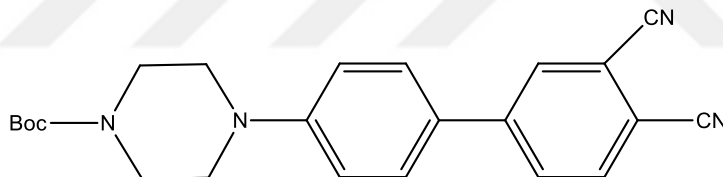
Bu çalışmada; öncelikle tert-bütil 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat (5) bileşiği sentezlenerek, bu bileşiğin $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve CoCl_2 ile reaksiyonu sonucu yeni metal ftalosiyanınleri; 6 ve 7 elde edilerek yapıları, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve Uv-Vis. spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Yeni ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri CV ve SWV teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

5.1. Sonuçlar

5.1.1. FT-IR spektrumları ile ilgili sonuçlar

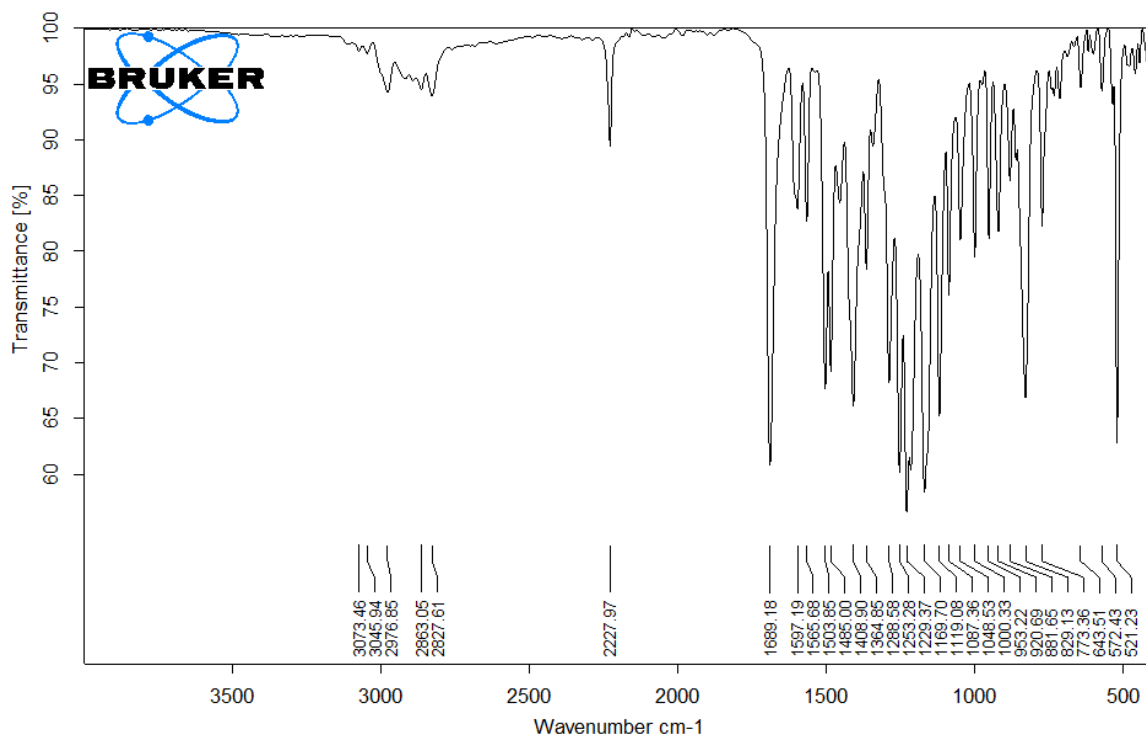
5.1.1.1. tert-Bütil 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat (5)

Bileşik 5'e ait FT-IR spektrumu Şekil 5.1'de, karakteristik pikler ise Çizelge 5.1.'de verilmiştir;



Çizelge 5.1. Bileşik (5) için FT-IR spektrumu karakteristik verileri

Bileşik	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{N}$	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	$\text{C}-\text{H}$	
5	2228	1689	1597, 1566, 1504, 1485	1230	1170	2863- 2827 Alifatik	3073- 3045 Aromatik

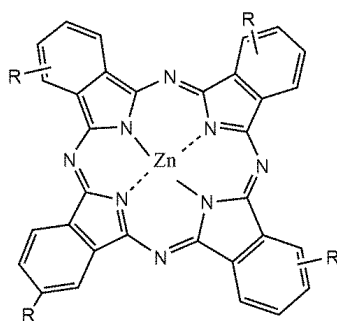


Şekil 5.1. tert-bütül 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat (5) FT-IR spektrumu

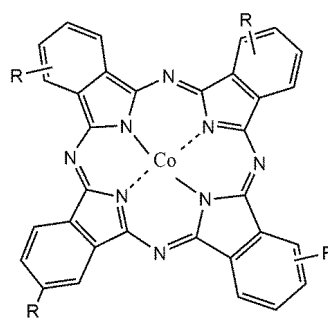
Bileşiğin (5) FT-IR spektrumu incelendiğinde 2228 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna, 1689 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik $\text{C}=\text{O}$ grubuna, $1597\text{-}1566\text{-}1504\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen şiddetli pikler $\text{C}=\text{C}$ grubuna, 1230 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik $\text{C}-\text{N}$ grubuna, 1170 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik ise $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ grubuna ait gerilme titreşimleridir. Bileşiğin (5) FT-IR spktrumu öngörülen yapıyı desteklemektedir.

5.1.1.2. Ftalosiyanın kompleksleri

Bileşik 6 ve 7'ye ait FT-IR spektrumları Şekil 5.2 ve Şekil 5.3' de, bileşiklere ait karakteristik pikler ise Çizelge 5.2.'de verilmiştir;



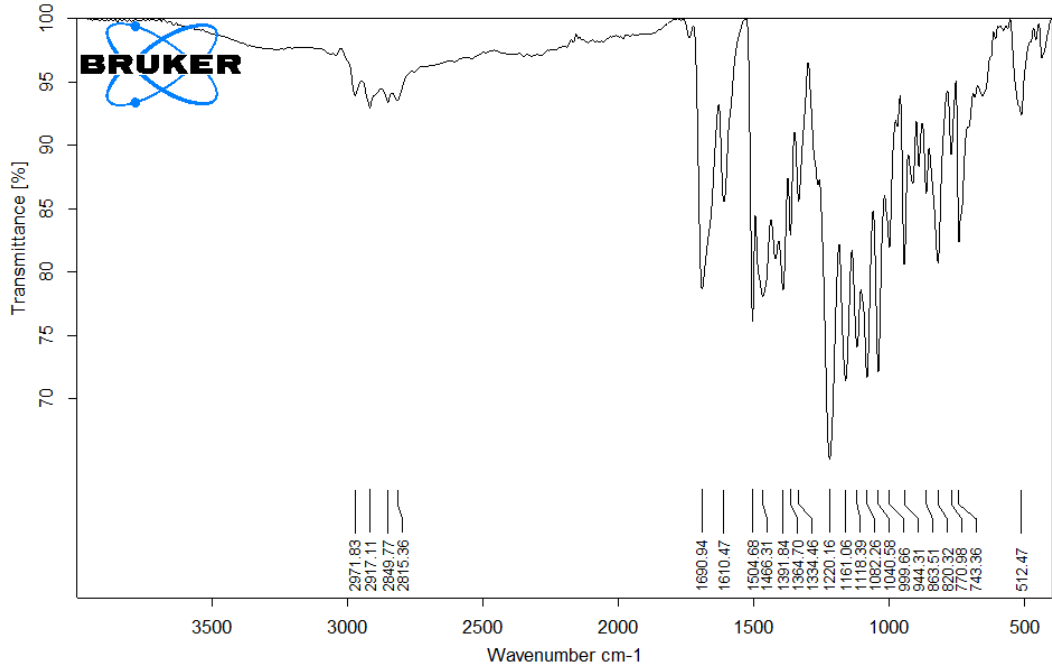
(6)



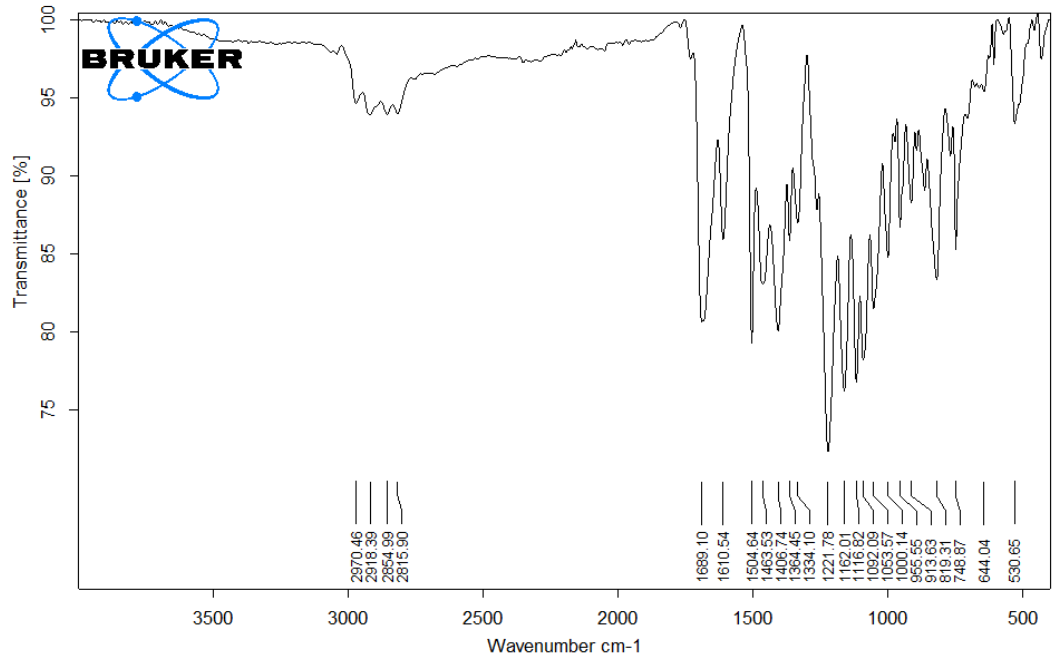
(7)

Çizelge 5.2. Bileşik (6) ve (7) için FT-IR spektrumlarının karakteristik verileri

Bileşik	C=C	C-N	C=N	C=O	C-O	C-H
6	1505, 1466	1220	1610	1691	1161	3043 2972, 2917
7	1505, 1463	1221	1610	1689	1162	3042 2971, 2919
						Aromatik Alifatik



Şekil 5.2. Çinko (II) ftalosiyenin (6) FT-IR spektrumu



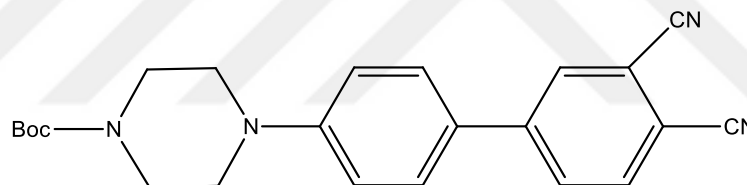
Şekil 5.3. Kobalt (II) ftalosiyenin (7) FT-IR spektrumu

Bileşiklerin (6 ve 7) FT-IR spektrumları incelendiğinde 1505 ve 1463 cm^{-1} 'de görülen orta şiddetteki pikler C=C gruplarına, 1220 ve 1221 cm^{-1} 'deki pikler C-N gruplarına, 1610 cm^{-1} 'de görülen pikler C=N gruplarına, 1691 ve 1689 cm^{-1} 'de görülen pikler C=O gruplarına, 1161-1162 cm^{-1} 'de görülen şiddetli pikler C-O gruplarına aittir. Aromatik ve alifatik C-H gruplarına ait pikler ise sırasıyla 2972, 2917, 2849 ve 2815 cm^{-1} 'de (6) 2971, 2919, 2854, ve 2815 cm^{-1} 'de (7) gözlenmiştir. Ayrıca çıkış maddesinde görülmüş olan 2228 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait gerilim titreşim piklerinin spektrumlarda kaybolmuş olması istenen yapının elde edildiğini göstermektedir.

5.1.2. ^1H -NMR spektrumu ile ilgili sonuçlar

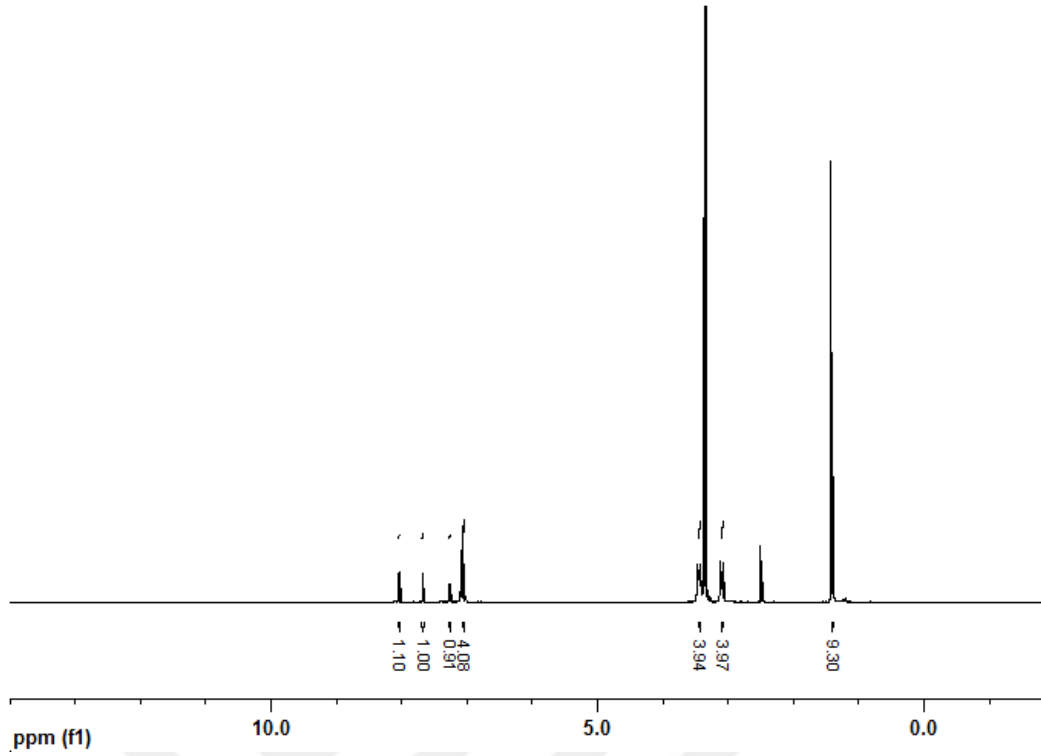
5.1.2.1. tert-Bütil 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat (5)

Bileşik 5 için ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.4'te, karakteristik pikler ise Çizelge 5.3.'te verilmiştir;



Çizelge 5.3. Bileşik (5) için ^1H -NMR spektrumu verileri

Bileşik	H-Aromatik	N-CH ₂	-CH ₃
(5)	8.04 (d,1H), 7.67 (d,1H), 7.25-7.28 (dd,1H), 7.02-7.07 (m,4H)	3.44 (t,4H), 3.09 (t,4H)	1.40 (s,9H)

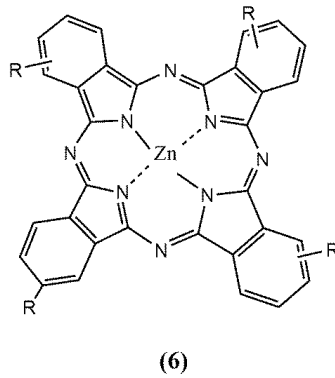


Şekil 5.4. tert-bütül 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat (5) ^1H -NMR spektrumu

Bileşik 5'e ait ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) spektrumunda aromatik H'lere ait pikler 8.04 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.25-7.28 (dd, 1H), 7.02-7.07 (m, 4H) ppm' de, N-CH₂ protonlarına ait pikler 3.44 (t, 4H), 3.09 (t, 4H) ppm'de ve -CH₃ protonlarına ait pik ise 1.40 (s, 9H) ppm'de gözlenmiştir. ^1H -NMR spektrumu yapıyı destekler niteliktedir.

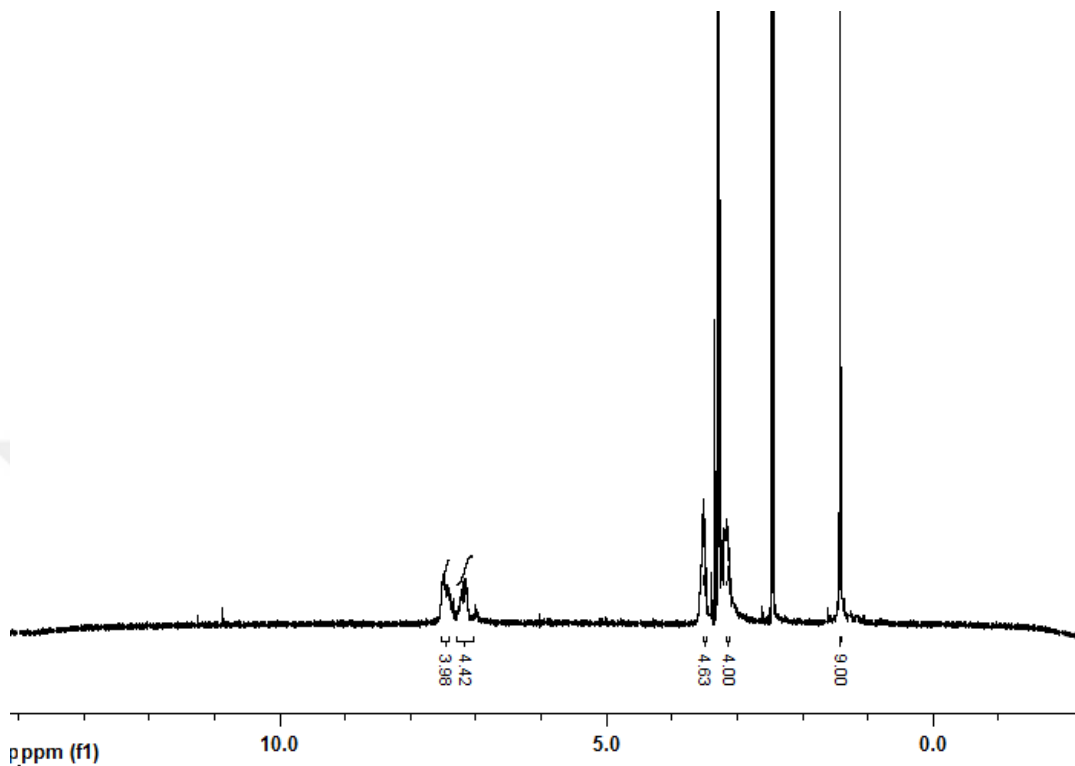
5.1.2.2. Ftalosiyanın kompleksleri

Bileşik 6'ya ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.5'te, karakteristik pikler ise Çizelge 5.4.'de verilmiştir;



Çizelge 5.4. Bileşik (6) için ^1H -NMR spektrumu verileri

Bileşik	H-Aromatik	N-CH ₂	-CH ₃
6	7.54-7.10 (m,28H)	3.50 (t,14H) 3.13 (t,16H)	1.42 (s,36H)

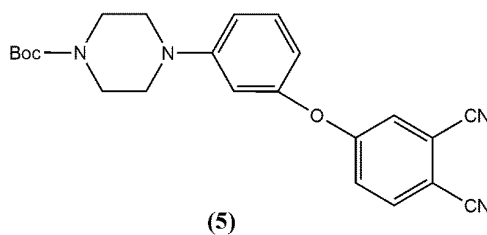
Şekil 5.5. Çinko (II) ftalosiyanın ^1H -NMR spektrumu

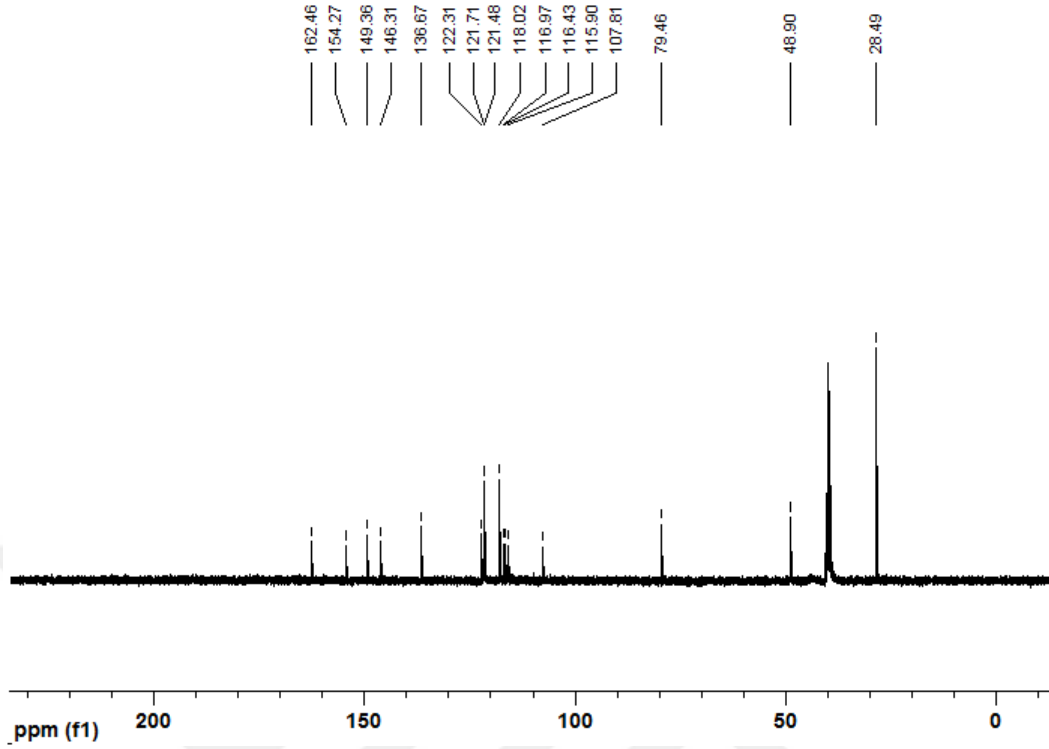
Bileşik 6'ya ait ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) spektrumunda aromatik H'lere ait pikler 7.54-7.10 (m, 28H) ppm arasında, N-CH₂ protonlarına ait pikler 3.50 (t, 14H) ve 3.13 (t, 16H) ppm ve -CH₃ protonlarına ait pikler ise 1.42 (s, 36H) ppm'de gözlenmiştir. ^1H -NMR spektrumu yapıyı destekler niteliktedir.

Bileşik 7'ye ait ^1H -NMR spektrumu, 7 bileşiği paramanyetik olduğundan dolayı alınamamıştır.

5.1.3. ^{13}C -NMR spektrumu ile ilgili sonuçlar

5.1.3.1. tert-Bütil 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat (5)

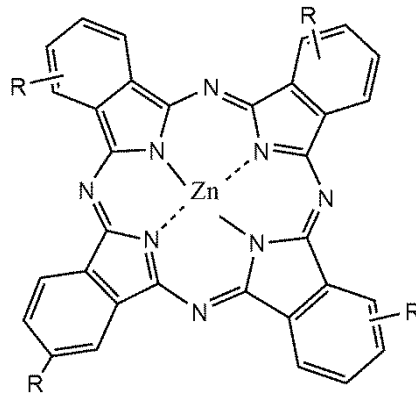




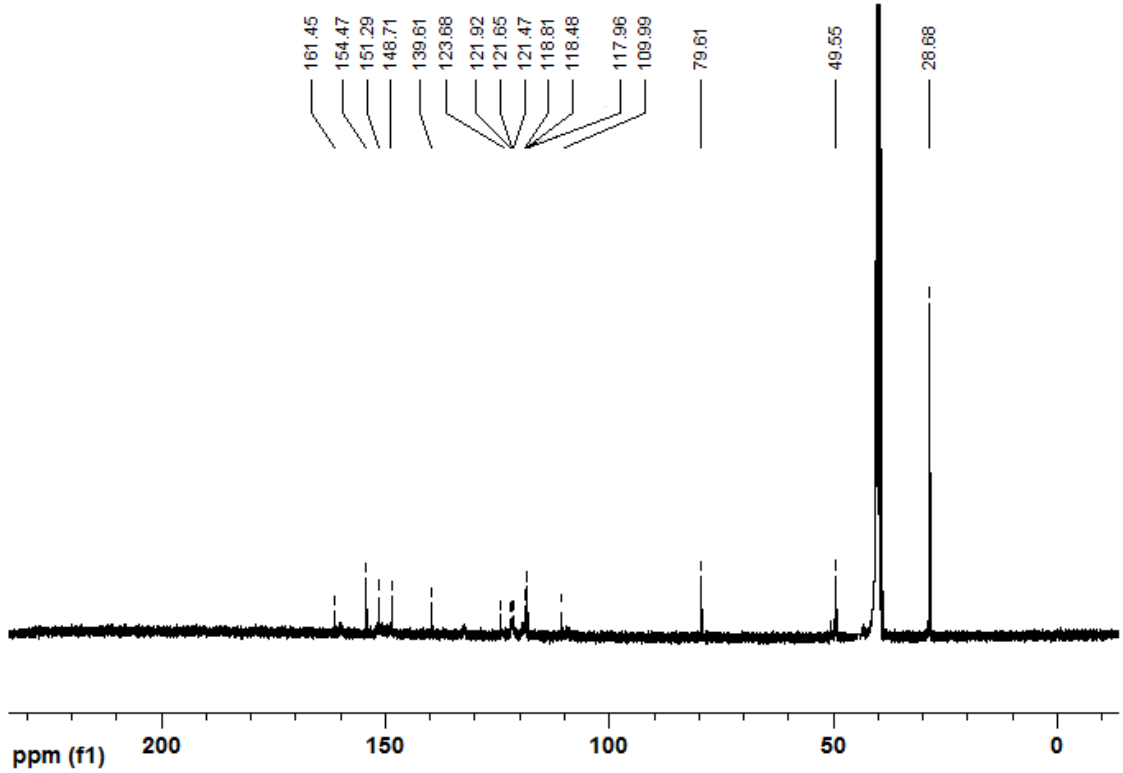
Şekil 5.6. tert-bütül 4-(3-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)piperazin-1-karboksilat ^{13}C -NMR spektrumu

Bileşik 5'e ait ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) spektrumunda gözlenen pik değerleri δ 28.49, 48.90, 79.46, 107.81, 115.90, 116.43, 116.97, 118.02, 121.48, 121.71, 122.31, 136.67, 146.31, 149.36, 154.27, 162.48 ppm'dir.

5.1.3.2. Ftalosiyanın kompleksleri



(6)



Şekil 5.5. Çinko (II) ftalosiyenin ^{13}C -NMR spektrumu

Bileşik 6'ya ait ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO-d_6) spektrumunda gözlenen pik değerleri δ 28.68, 49.55, 79.61, 109.99, 117.96, 118.48, 118.81, 121.47, 121.65, 121.92, 123.68, 139.61, 148.71, 151.29, 154.47, 161.45 ppm'dir

Bileşik 7'ye ait ^{13}C -NMR spektrumu, 7 bileşiği paramanyetik olduğundan dolayı alınamamıştır.

5.1.4. UV-vis spektrumu ile ilgili sonuçlar

5.1.4.1. Çinko (II) ftalosiyenin (6)

Bileşik 6'ya ait UV-Vis spektrumu Şekil 5.6'da, sonuçlar ise Çizelge 5.5' te verilmiştir;

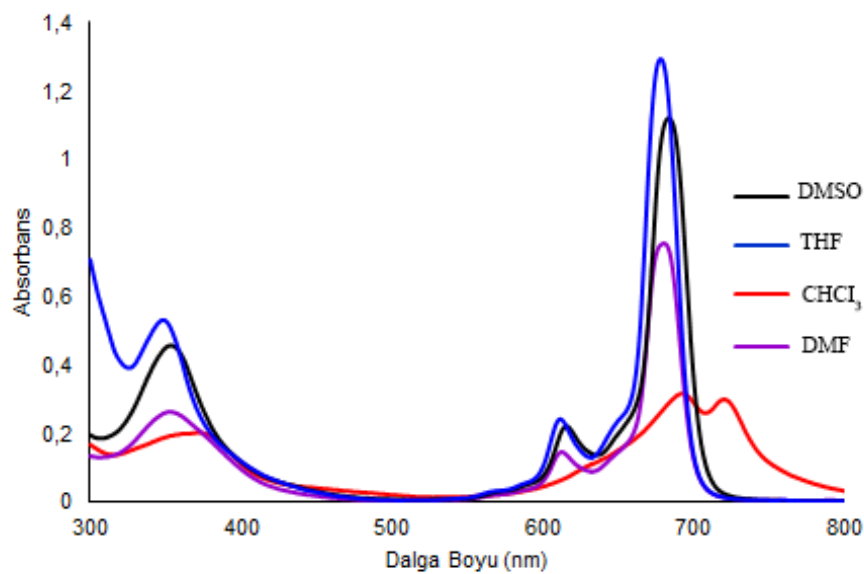
Bileşik 6'nın oda sıcaklığında çeşitli çözücüler içerisinde kaydedilmiş olan UV-Vis spektrumunda, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait Q bantları 683 nm (DMSO), 681 nm (DMF), 678 nm (THF) ve 720 nm ile 692 nm'de (CHCl_3) gözlenmiştir.

Soret (B) bandına ait pikler ise 353 nm (DMSO, DMF) ve 348 nm' de (THF, CHCl_3) gözlenmiştir. Q bandının singlet olarak gözlenmesi ftalosiyenin metal

komplekslerinin karakteristik özelliklerindendir (Durmuş ve ark., 2007; Durmuş ve Nyokong, 2007). Meydana gelen pikler ftalosiyanın yapısını destekler niteliktedir.

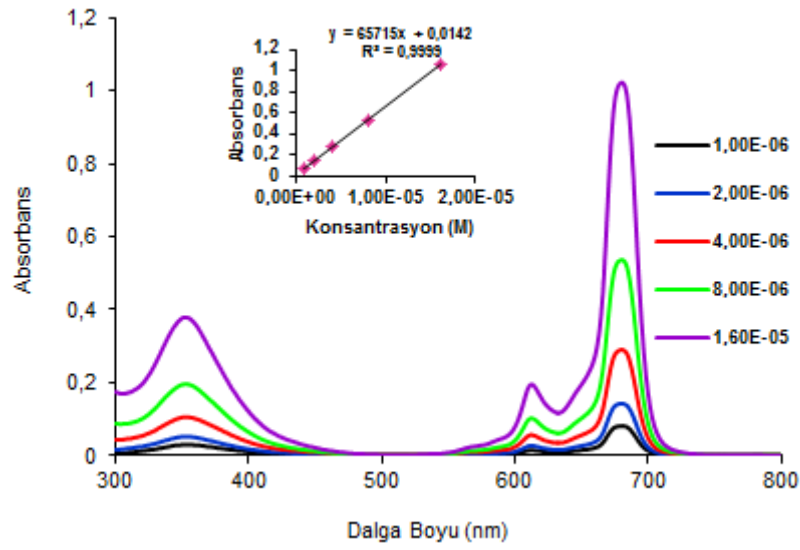
Çizelge 5.5. Bileşik (6) için UV-Vis. Spektrum sonuçları

Bileşik	Çözücü	Q-Bandı $\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\log \epsilon$	B-Bandı $\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\log \epsilon$
6	DMSO	683	5.05	353	4.67
6	DMF	681	4.83	353	4.38
6	THF	678	5.04	348	4.68
6	CHCl_3	692, 720	3.65, 3.67	370	3.80



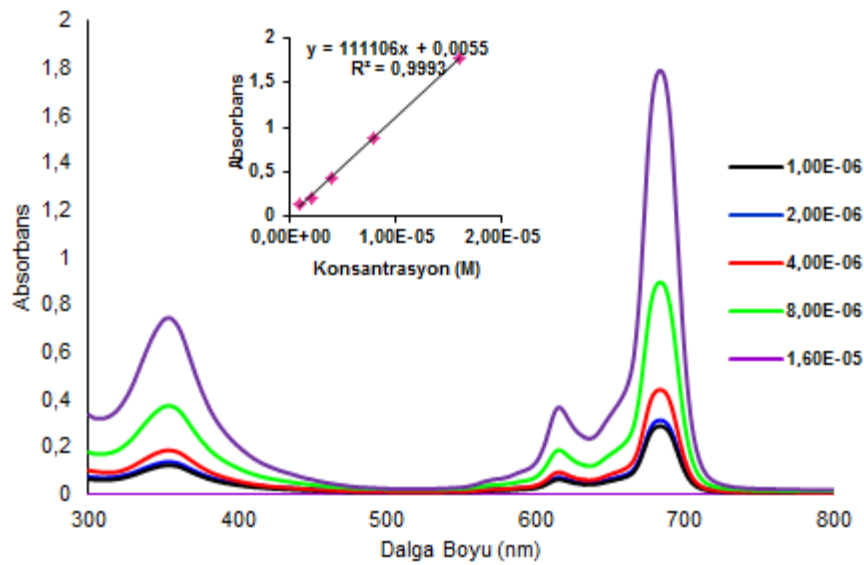
Şekil 5.6. Bileşik 6'nın farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumu

Bileşik 6'nın oda sıcaklığında DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarında alınan UV-Vis spektrumu Şekil 5.7' de verilmiştir. Spektrumda, Q bandı $\lambda_{\max}$ 681 nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve B bandı $\lambda_{\max}$ 353 nm'de zayıf bir absorpsiyon bandı şeklinde gözlenmiştir. Spektrumdan da görüldüğü üzere, konsantrasyon farklılıklarında maddede herhangi bir bozulma, dalga boyu ve absorpsiyonda değişim görülmemiştir. Maksimum dalga boyunda konsantrasyon ve absorbans grafiği çizildiğinde eğimin Lambert Beer kanununa uygun şekilde değiştiği görülmektedir.



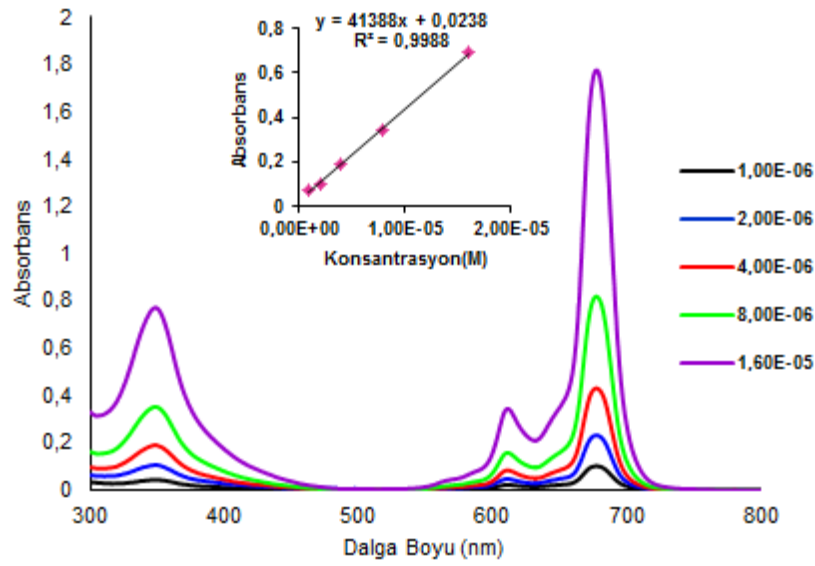
Şekil 5.7. Bileşik 6' nın DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarında UV-Vis spektrumu

Bileşik 6'nın oda sıcaklığında DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarında alınan UV-Vis spektrumunda Q bandı $\lambda_{\max}$ 683 nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve B bandı $\lambda_{\max}$ 353 nm'de zayıf bir absorpsiyon şeklinde gözlenmiştir. Şekil 5.8. dikkate alındığında konsantrasyon farklılıklarında maddede herhangi bir bozulma, dalga boyu ve absorpsiyonda değişim görülmemiştir. Maksimum dalga boyunda konsantrasyon ve absorbans grafiği çizildiğinde eğimin Lambert Beer kanununa uygun şekilde değiştiği görülmektedir.



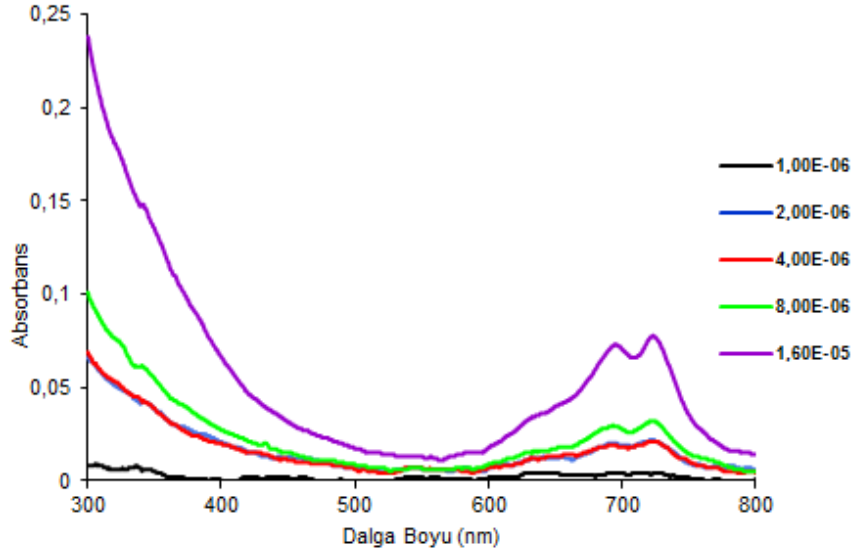
Şekil 5.8. Bileşik 6'nın DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarında UV-Vis spektrumu

Bileşik 6'nın oda sıcaklığında THF içerisinde farklı konsantrasyonlarında alınan UV-Vis spektrumunda Q bandı $\lambda_{\max}$ 678 nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve B bandı $\lambda_{\max}$ 348 nm'de zayıf bir absorpsiyon şeklinde gözlenmiştir. Şekil 5.9. dikkate alındığında konsantrasyon farklılıklarında maddede herhangi bir bozulma, dalga boyu ve absorpsiyonda değişim görülmemiştir. Maksimum dalga boyunda konsantrasyon ve absorbans grafiği çizildiğinde eğimin Lambert Beer kanununa uygun şekilde değiştiği görülmektedir.



Şekil 5.9. Bileşik (6)'nın THF içerisindeki farklı konsantrasyonlarında UV-Vis spektrumu

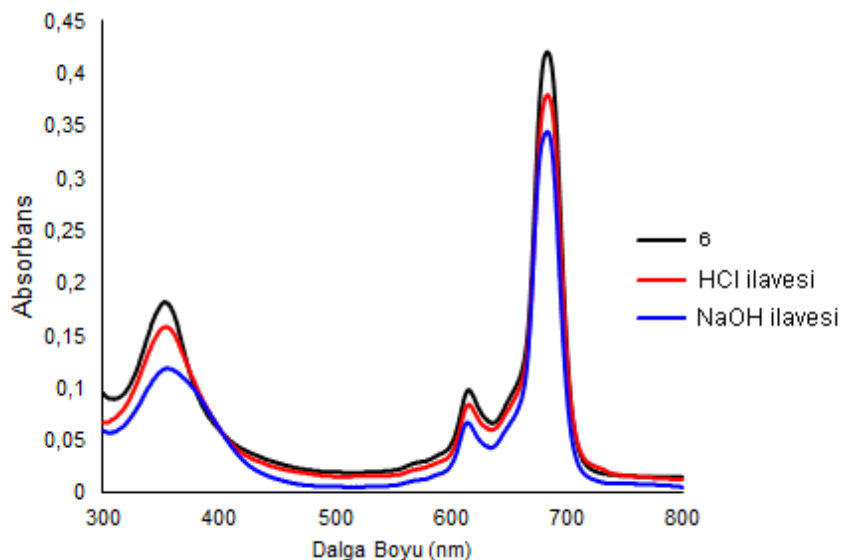
Bileşik 6'nın oda sıcaklığında CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarında alınan UV-Vis spektrumunda Q bandı $\lambda_{\max}$ 720-692 nm'de düşük bir absorpsiyon ve B bandı $\lambda_{\max}$ 370 nm'de şiddetli bir absorpsiyon şeklinde gözlenmiştir. Şekil 5.10. dikkate alındığında konsantrasyon farklılıklarında maddede herhangi bir bozulma, dalga boyu ve absorpsiyonda değişim görülmemiştir. Ancak Q bandında meydana gelen yarımla CHCl_3 içerisinde 6 bileşiğinin agregasyona uğradığını göstermektedir.



Şekil 5.10. Bileşik 6'nın CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarında UV-Vis spektrumu

Ftalosiyanimlerde agregasyon genellikle, monomer olan yapılardan dimer ve büyük kompleks şeklindeki yapılara ftalosiyanim halkalarının üst üste istiflenmesiyle meydana gelir. Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandının yarılması, genişlemesi ve maviye kayması şeklinde gözlenir (Chiu ve ark., 2003). Özellikle FDT çalışmaları için agregasyon büyük sorun teşkil etmektedir. Merkez atom olarak 3A ve 4A grubu metallerinin halkaya yerleştirilmesi sonucu agregasyonun engellenebilmesi mümkündür. Bilindiği üzere FDT'de ftalosiyanim molekülleri fotouyarıcı olarak kullanılmaktadır fakat agregasyona uğrayan ftalosiyanimler inaktiftir (Andrews ve ark., 2003).

Bileşik 6' nın asidik ve bazik ortamdaki davranışlarını görmek amacıyla bu maddenin DMSO daki çözeltisi üzerine asit ve baz ilavesi yapılarak UV-Vis. spektrumları alınmıştır. Bu spektrum Şekil 5.11'de verilmektedir. Yapılan asit (HCl) ve baz (NaOH) ilaveleri sonucunda yapıda herhangi bir değişim olmadığı görülmektedir. Bu sonuç da Zn (II) ftalosiyanim bileşiğinin asidik ve bazik ortamdaki kararlılığını ispatlar niteliktedir.



Şekil 5.11. Bileşik (6)'nın asidik ve bazik ortamdaki UV-Vis spektrumu

5.1.4.2. Kobalt (II) ftalosiyanın (7)

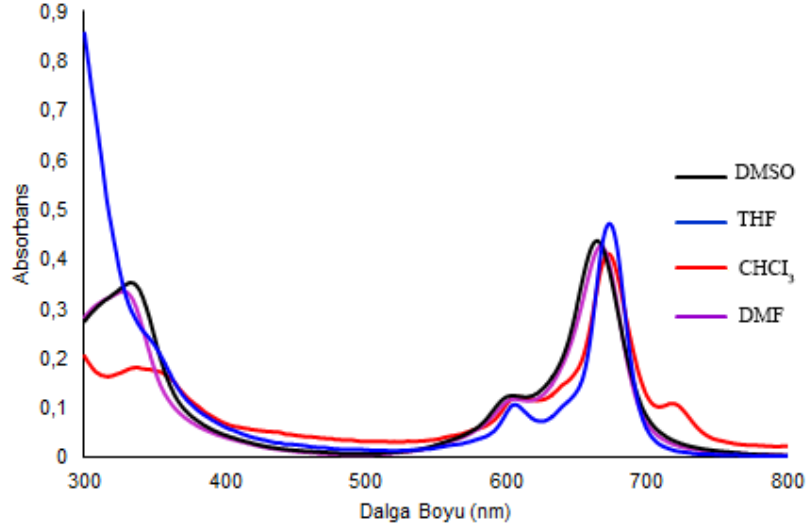
Bileşik 7'ye ait UV-Vis spektrumu sonuçları aşağıda verilmiştir;

7 bileşiğinin oda sıcaklığında çeşitli çözücüler içerisinde kaydedilmiş olan UV-Vis spektrumunda, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait Q bantları 664 nm (DMSO), 667 nm (DMF), 673 nm (THF) ve 720 nm, 667 nm ile 604 nm'de (CHCl_3) gözlenmiştir.

Soret (B) bandına ait pikler ise 333 nm (DMSO), 327 nm (DMF), 353 nm (THF) ve 350 nm'de (CHCl_3) gözlenmiştir. Q bandının singlet olarak gözlenmesi ftalosiyanın metal komplekslerinin karakteristik özelliklerindendir (Durmuş ve ark., 2007; Durmuş ve Nyokong, 2007). Meydana gelen pikler ftalosiyanın yapısını destekler niteliktedir.

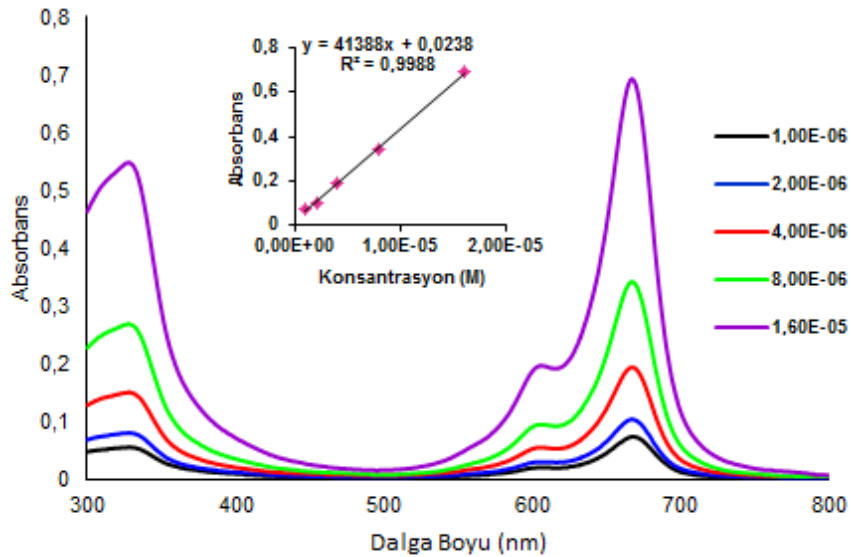
Çizelge 5.6. Bileşik (7) için UV-Vis. Spektrum sonuçları

Bileşik	Çözücü	Q-Bandı $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\log \epsilon$	B-Bandı $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\log \epsilon$
7	DMSO	664	4.68	333	4.48
7	DMF	667	4.64	327	4.54
7	THF	673	4.19	353	3.98
7	CHCl_3	604, 667, 720	4.55	350	4.23



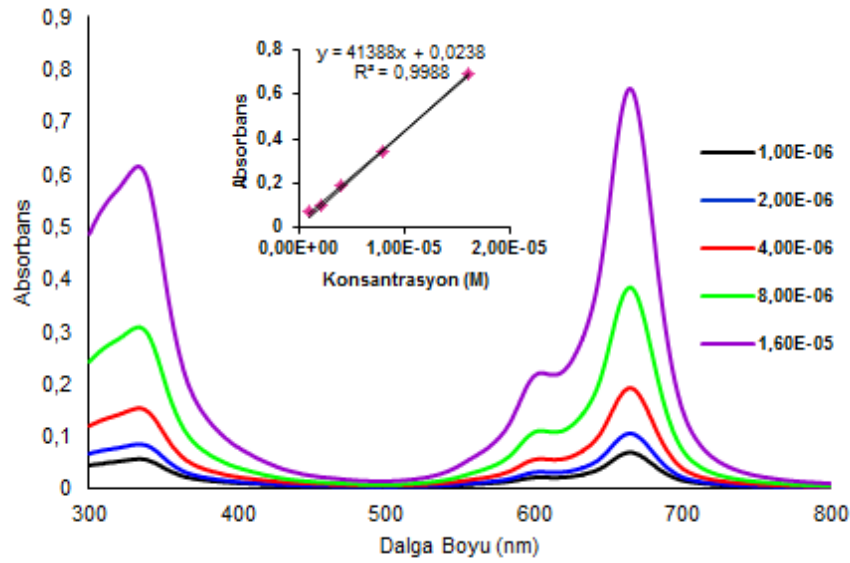
Şekil 5.12. Bileşik 7' nin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumu

Bileşik 7'nin oda sıcaklığında DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarında alınan UV-Vis spektrumu Şekil 5.13' de verilmiştir. Bu spektrumlarında Q bandı $\lambda_{\max}$ 667 nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve B bandı $\lambda_{\max}$ 327 nm'de zayıf bir absorpsiyon şeklinde gözlenmiştir. Şekil 5.13 dikkate alındığında konsantrasyon farklılıklarında maddede herhangi bir bozulma, dalga boyu ve absorpsiyonda değişim görülmemiştir. Maksimum dalga boyunda konsantrasyon ve absorbans grafiği çizildiğinde eğimin Lambert Beer kanununa uygun şekilde değiştiği görülmektedir.



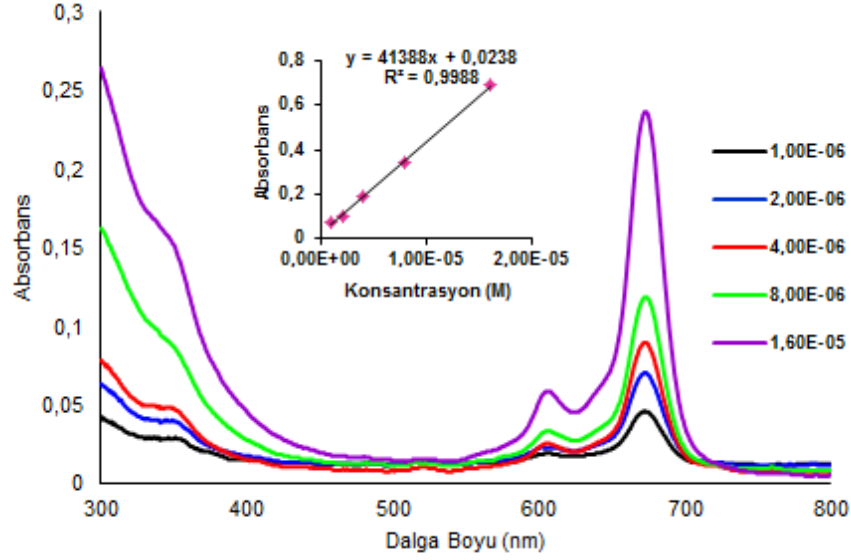
Şekil 5.13. Bileşik 7'nin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarında UV-Vis spektrumu

Bileşik 7'nin oda sıcaklığında DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarında alınan UV-Vis spektrumu Şekil 5.14' de verilmiştir. Bu spektrumlarında Q bandı $\lambda_{\max}$ 664 nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve B bandı $\lambda_{\max}$ 333 nm'de zayıf bir absorpsiyon şeklinde gözlenmiştir. Şekil 5.14 dikkate alındığında konsantrasyon farklılıklarında maddede herhangi bir bozulma, dalga boyu ve absorpsiyonda değişim görülmemiştir. Maksimum dalga boyunda konsantrasyon ve absorbans grafiği çizildiğinde eğimin Lambert Beer kanununa uygun şekilde değiştiği görülmektedir.



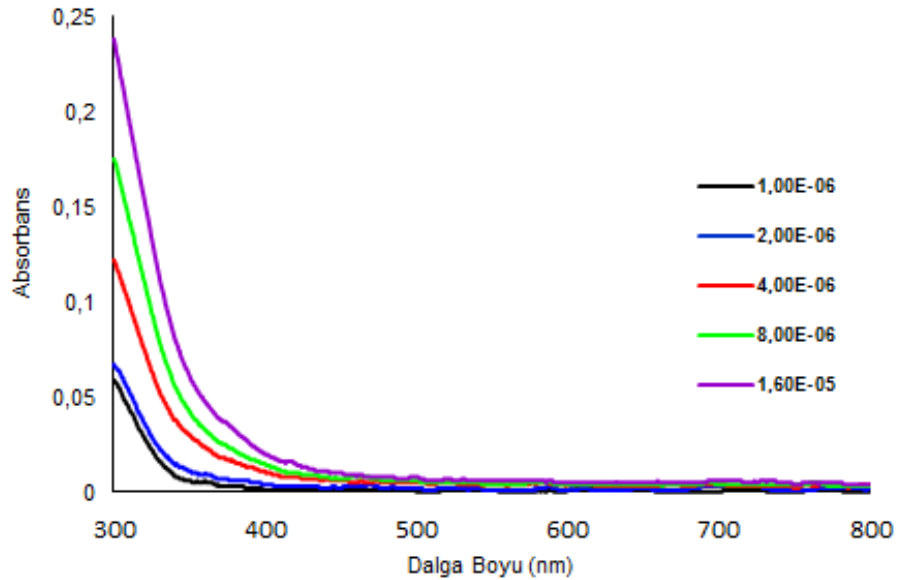
Şekil 5.14. Bileşik 7'nin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarında UV-Vis spektrumu

Bileşik 7'nin oda sıcaklığında THF içerisinde farklı konsantrasyonlarında alınan UV-Vis spektrumu Şekil 5.15' de verilmiştir. Bu spektrumlarında Q bandı $\lambda_{\max}$ 673 nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve B bandı $\lambda_{\max}$ 353 nm'de zayıf bir absorpsiyon şeklinde gözlenmiştir. Şekil 5.15 dikkate alındığında konsantrasyon farklılıklarında maddede herhangi bir bozulma, dalga boyu ve absorpsiyonda değişim görülmemiştir. Maksimum dalga boyunda konsantrasyon ve absorbans grafiği çizildiğinde eğimin Lambert Beer kanununa uygun şekilde değiştiği görülmektedir.

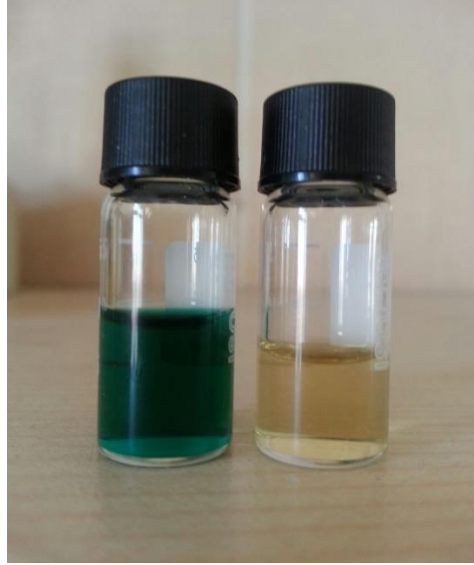


Şekil 5.15. Bileşik 7'nin THF içerisindeki farklı konsantrasyonlarında UV-Vis spektrumu

Bileşik 7'nin yapılan gözlemler sonucunda yaklaşık 36 saat sonrasında THF içerisinde bozulduğu görülmüştür. Bozulmanın gerçekleştiği meydana gelen renk değişimi ve UV-Vis sonuçları ile desteklenmiştir (Şekil 5.17). Şekil 5.16'de görüldüğü üzere ftalosiyanın karakteristik pikleri gözlenmemektedir. Madde ftalosiyanın özelliğini kaybetmiştir.

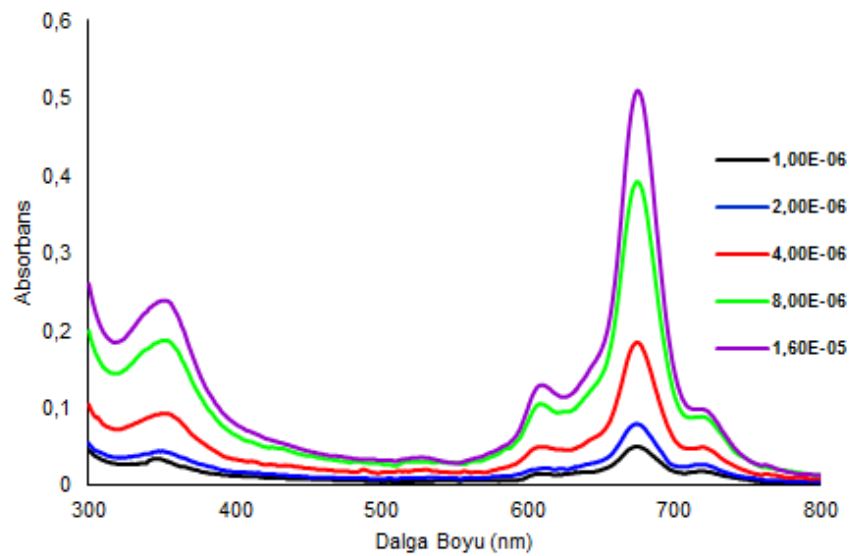


Şekil 5.16. Bozulan bileşik (7) için THF'in farklı konsantrasyonlarındaki UV-Vis spektrumu



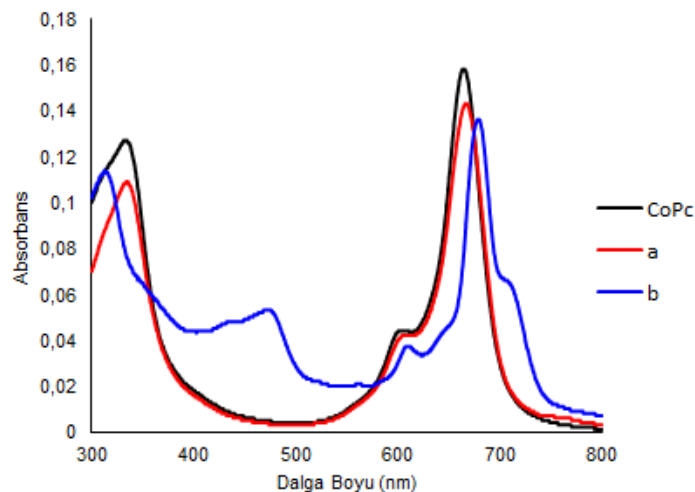
Şekil 5.17. THF içerisinde zamanla bozulmuş olan 7 bileşiğinin ilk ve son hali (yeşil renkli madde ilk hali / sarı renkli madde bozulan madde)

Bileşik 7'nin oda sıcaklığında CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlarında alınan UV-Vis spektrumu Şekil 5.18' de verilmiştir. Bu spektrumlarında Q bandı λ_{max} 720 nm'de düşük, λ_{max} 667 nm'de şiddetli ve λ_{max} 604 nm'de orta şiddette bir absorpsiyon ve B bandı λ_{max} 350 nm'de orta şiddette bir absorpsiyon şeklinde gözlenmiştir. Şekil 5.18 dikkate alındığında konsantrasyon farklılıklarında maddede herhangi bir bozulma, dalga boyu ve absorpsiyonda değişim görülmemiştir. Ancak Q bandında meydana gelen yarıma kloroform içerisinde 7 bileşiğinin agregasyona uğradığını göstermektedir.



Şekil 5.18. Bileşik 7'nin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarında UV-Vis spektrumu

Bileşik 7' nin asidik ve bazik ortamdaki davranışlarını görmek amacıyla bu maddenin DMSO daki çözeltisi üzerine asit ve baz ilavesi yapılarak UV-Vis. spektrumları alınmıştır. Bu spektrum Şekil 5.19'da verilmektedir. Yapılan asit (HCl) ve ilavesi sonucunda yapıda herhangi bir değişim olmadığı görülmektedir. Fakat baz (NaOH) ilavesi sonucunda yapıda bazı değişiklikler meydana gelmiştir. Bu sonuç da 7 bileşiğinin bazlara karşı daha az kararlı yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.19. Bileşik 7' nin asidik ve bazik ortamdaki UV-Vis spektrumu

5.1.5. Elektrokimyasal Çalışmalar ile ilgili sonuçlar

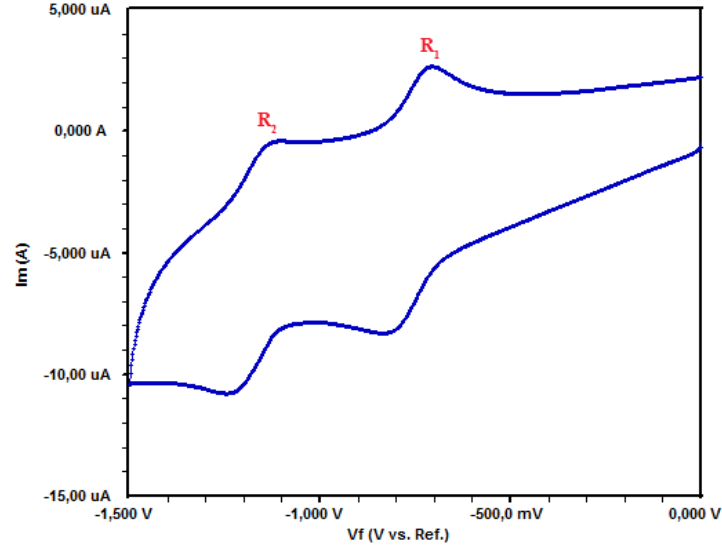
5.1.5.1. Çinko (II) ftalosiyanın (6)

Bileşik 6 ve 7'nin elektrokimyasal özellikleri CV ve SWV teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgNO₃ (0.01 M), çalışma elektrotu olarak GC (BAS MF-2012) ve karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır. Bu maddelerin 0.1 M TBATFB destek elektrolit içeren DMSO çözücüsünde 1.10⁻³ M'lık çözeltileri hazırlanmıştır. Katodik tarama 0.0 ile -1.5 V potansiyel aralığında ve 100 mV/sn tarama hızında yapılmıştır.

Bileşik 6'ya ait katodik yöndeki voltamogram Şekil 5.20'de, sonuçlar ise Çizelge 5.7'de verilmiştir.

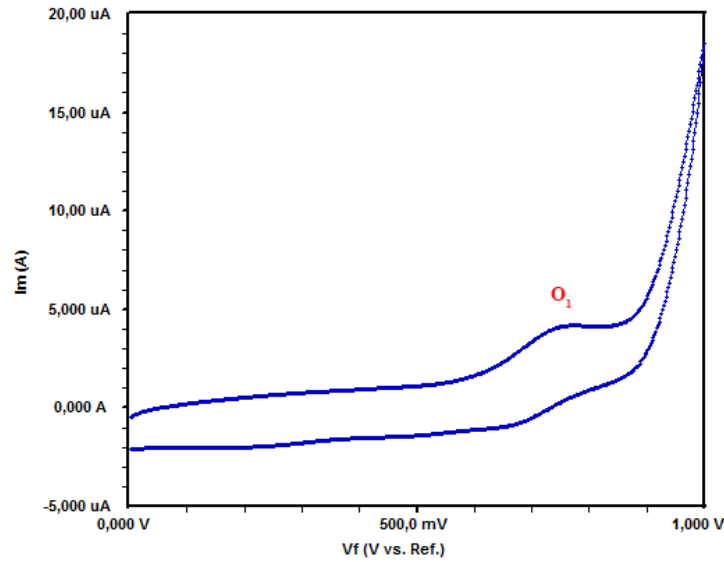
Çizelge 5.7. Katodik taramada elde edilen sonuçlar

Bileşik	Redoks çifti	Etiket	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE _p (mV)	^a E _{1/2} (V) ^b
6	[Zn(II)Pc(-2)] / [Zn(II)Pc(-3)] ⁻	R ₁	-0.84	-0.71	130	-0.78
6	[Zn(II)Pc(-3)] ⁻ / [Zn(II)Pc(-4)] ²⁻	R ₂	-1.11	-1.25	140	-1.18



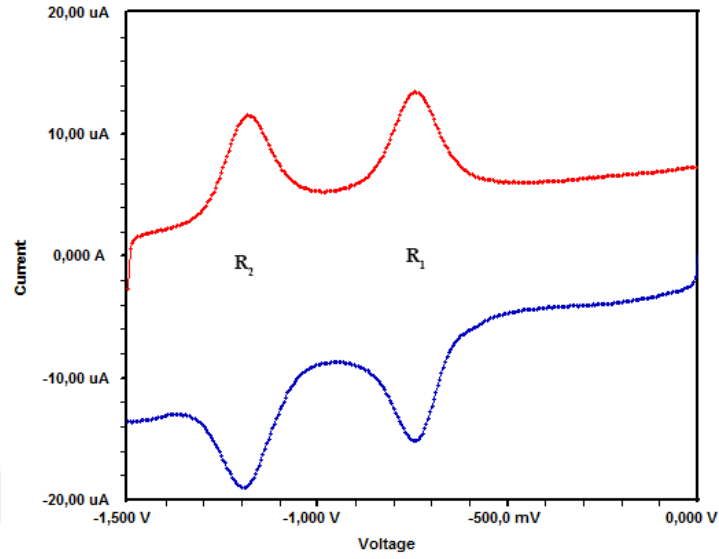
Şekil 5.20. 10^{-3} M (6) bileşiğinin 0.1 M TBATFB destek elektrolit ihtiva eden DMSO çözeltisinde katodik bölgede alınan CV voltamogramı

Şekil 5.20 incelendiğinde bileşik 6, katodik potansiyel tarama sırasında (0.0 ile -1.5 V) iki adet pik vermiştir. Bu pikler (R_1 ve R_2) ftalosiyanın bileşiğinin halka bazlı indirgenme pikleridir. Bu piklere ait olan $E_{1/2}$ değerleri; -0.78 V (R_1) ve pik -1.18 V (R_2) olarak belirlenmiştir. Çizelge 5.7'deki ΔE_p değerleri R_1 ve R_2 piklerinin yarı tersinir olduklarını göstermektedir.



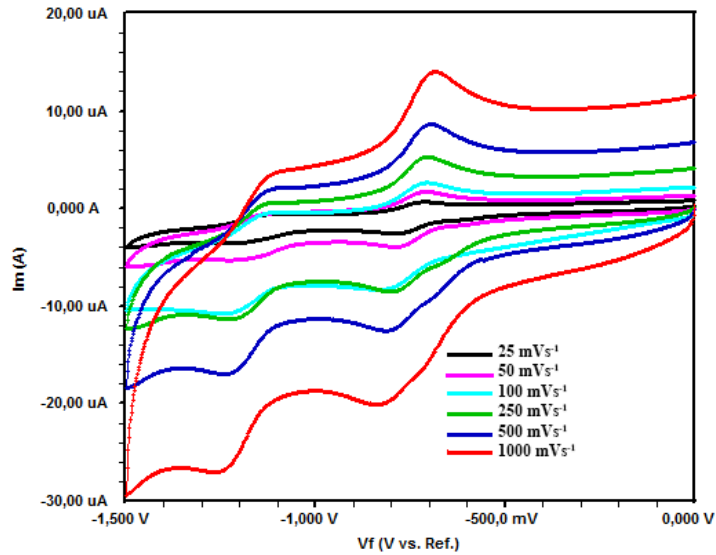
Şekil 5.21. 10^{-3} M 6 bileşiğinin 0.1 M TBATFB destek elektrolit ihtiva eden DMSO çözeltisinde anodik bölgede alınan CV voltamogramı
Bileşik 6'nın 100 mV/sn tarama hızında, 1 V ile 0 V potansiyel aralığındaki anodik potansiyel taramasında ise 0.74 V'da bir adet tersinmez pik verdiği (O_1) gözlenmiştir (Şekil 5.21)

Bileşik 6'ya ait katodik bölgede alınan SWV voltamogramları Şekil 5.22'de verilmiştir.



Şekil 5.22. Bileşik (6)'nın katodik bölgede alınan SWV voltamogramı

Şekil 5.23'de bileşik (6)'nın katodik bölgede farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü verilmiştir. Tarama hızı artışı ile pik akımlarının da arttığı görülmektedir.



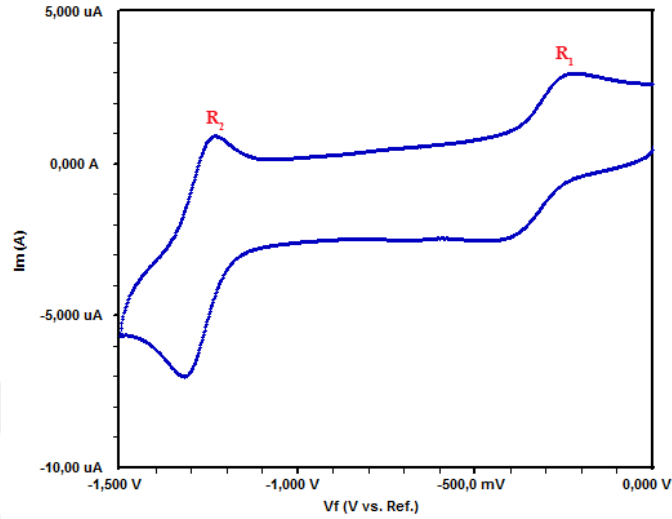
Şekil 5.23. 10^{-3} M 6 bileşiğinin 0.1 M TBATFB destek elektrolit ihtiva eden DMSO çözeltisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında anodik ve katodik bölgede alınmış olan CV voltamogramı

5.1.5.1. Kobalt (II) ftalosiyanın (7)

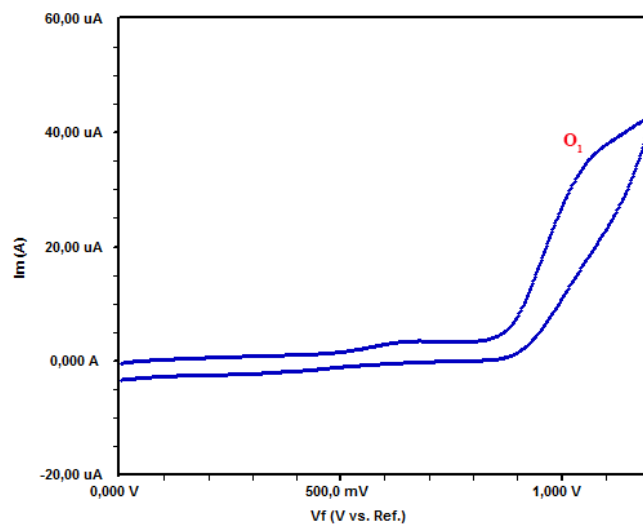
Bileşik 7'ye ait katodik yöndeki voltamogram Şekil 5.24'de, sonuçlar ise Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Katodik taramada elde edilen sonuçlar

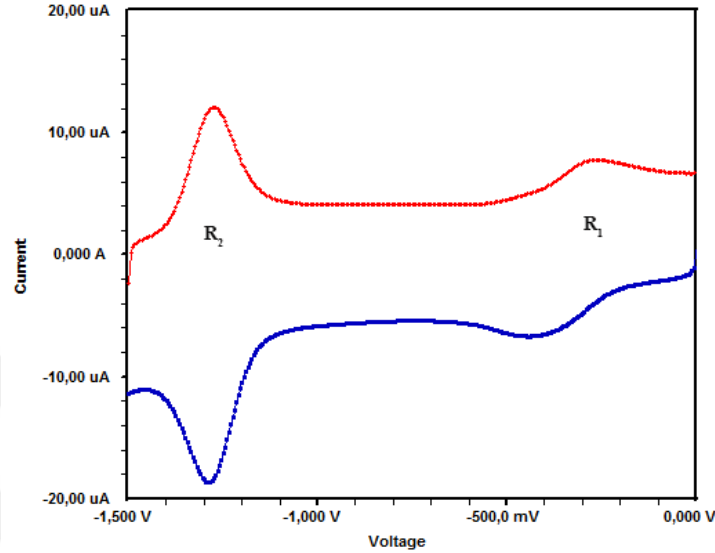
Bileşik	Redoks çifti	Etiket	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	$^a E_{1/2}$ (V) ^b
7	$Co(II)Pc(-2) / [Co(II)Pc(-3)]^-$	R_1	-0.50	-0.22	280	-0.36
7	$[Co(II)Pc(-3)]^- / [Zn(II)Pc(-4)]^{2-}$	R_2	-1.32	-1.23	90	-1.28

Şekil 5.24. 10^{-3} M 7 bileşiğinin 0.1 M TBATFB destek elektrolit ihtiva eden DMSO çözeltisinde camı karbon yüzeyinde katodik bölgede alınan CV voltamogramı

Şekil 5.24 incelendiğinde; 7 bileşiği katodik potansiyel tarama sırasında (0.0 ile -1.5 V) iki adet pik vermiştir. Bu pikler (R_1 ve R_2) ftalosiyanın bileşiğinin halka bazlı indirgenme pikleridir. Bu piklere ait olan $E_{1/2}$ değerleri; 0.36 V (R_1) ve -1.28 V (R_2) olarak belirlenmiştir. Çizelge 5.8'deki ΔE_p değerleri R_1 pikinin yarı tersinir R_2 pikinin tersinir olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.25. 10^{-3} M (7) bileşiğinin 0.1 M TBATFB destek elektrolit ihtiva eden DMSO çözeltisinde anodik bölgede alınan CV voltamogramı

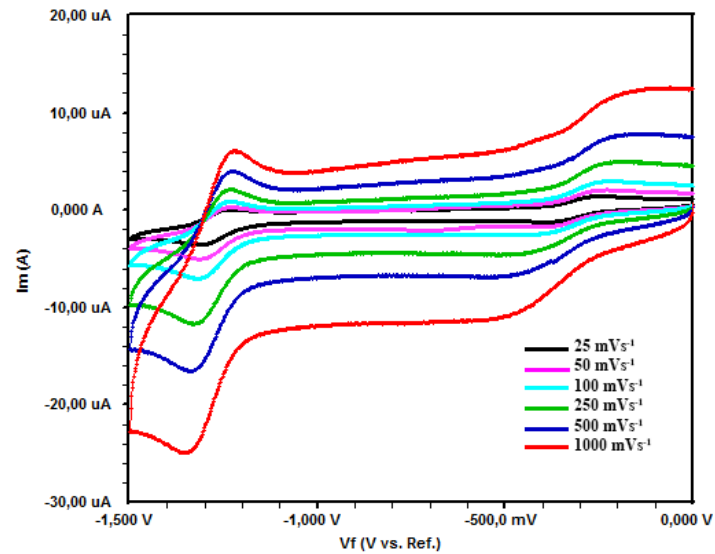
Bileşik 7'nin 100 mV/sn tarama hızında, 1 V ile 0 V potansiyel aralığındaki anodik potansiyel taramasında ise 1.05 V'da bir adet tersinmez pik verdiği (O_1) gözlenmiştir (Şekil 5.25). Bileşik 7'ye ait katodik bölgede alınan SWV voltamogramı Şekil 5.26'da verilmiştir.



Şekil 5.26. (7) bileşiğinin katodik bölgede alınan SWV voltamogramı

Bileşik 7'nin Şekil 5.26.'deki kare dalga voltamogramında gerçekleştirilen ters yönlü tarama sonucunda simetrik olarak ortaya çıkan (R_2) indirgenme pikleri, indirgenme pikinin tersinirliğini doğrular niteliktedir.

Şekil 5.27'de bileşik 7' nin katodik bölgede farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü verilmiştir. Tarama hızı artışı ile pik akımlarının da arttığı görülmektedir



Şekil 5.27. 10^{-3} M (7) bileşiğinin 0.1 M TBATFB destek elektrolit ihtiva eden DMSO çözeltisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında anodik ve katodik bölgede alınmış olan CV voltamogramı

5.2. Öneriler

Bu tez çalışması kapsamında 3 adet yeni bileşiğin sentezi yapılmıştır. Bu bileşiklerden (5); tert-bütildikarbonat-1(4-hidroksifenil)piperazin (4) ile 4-nitroftalonitril (3) reaksiyonundan sentezlenmiştir. (6) ve (7) bileşikleri ise (5) bileşiği ile $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CoCl}_2$ 'nin varlığında kuru DMF içerisinde DBU katalizörlüğünde 24/48 saat reflux sonucunda sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan çinko(II) (6) ve kobalt(II) (7) ftalosiyanınların elektrokimyasal özellikleri CV ve SWV teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Ftalosiyanınlar günümüzde sahip oldukları çeşitli özellikler sebebiyle ileri teknoloji malzemesi olarak fazlaca uygulama bulmaktadır. Özellikle, veri depolama, optik, boyar madde, veri yazma ve veri silme işlemlerinde, güneş pilleri, kimyasal sensörler, lazer boyalarında, gaz sensör yapımında, enerji ve fotovoltaiik pil üretiminde ve fotodinamik terapi gibi birçok teknolojik uygulamalar da kullanımları her geçen gün artmaktadır. Bu sebepten dolayı amacına uygun süstitüe grupların ftalosiyanın halkasına bağlanmasıyla uygulama alanlarının geliştirilmesini sağlamak mümkündür. Ftalosiyanınların uygulama alanlarını kısıtlayan en önemli etmenlerden bir tanesi organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin kısıtlı olmasıdır. Bu yüzden ftalosiyanınların çözünürlüğünü artırmak amacıyla ftalosiyanın halkasına uygun süstitüe grupların bağlanması ayrıca uygulama alanlarının artırılmasına fırsat sunacaktır.

Sentezlemiş olduğumuz ftalosiyanın komplekslerinin organik çözücülerdeki çözünürlükleri oldukça fazladır. Yapılan tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan bileşiklerin, bu alanda daha sonra sentezlenecek olan bileşikler için de model olarak yararlanılabilecek bileşikler olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abramczyk, H., Brozek-Pluska, B., Surmacki, J., Musial, J. ve Kordek, R., 2014, Oncologic photodynamic diagnosis and therapy: confocal Raman/fluorescence imaging of metal phthalocyanines in human breast cancer tissue in vitro, *Analyst*, 139 (21), 5547-5559.
- Akkaya, E. U., Atılgan, S., Doğan, A. L., Dost, Z. ve Güç, D., 2006, Water soluble distyryl-boradiazaindacenes as efficient photosensitizers for photodynamic therapy, *Chemical Commun.*, 4398-4400.
- Aktaş, A., Acar, İ., Saka, E. T. ve Biyiklioglu, Z., 2016, Synthesis of polyfluoro substituted Co(II), Fe(II) phthalocyanines and their usage as catalysts for aerobic oxidation of benzyl alcohol, *Journal of Organometallic Chemistry*, 815-816, 1-7.
- Anne, C. E. M., Bernhard, O., Brian, W. P. ve Tayyaba, H., 1998, Photodynamic Therapy of Cancer, *Radiation Oncology*, 9 (40), 605-622.
- Atilla, D., Aslıbay, G., Gürek, A. G., Can, H. ve Ahsen, V., 2007, Synthesis and characterization of liquid crystalline tetra- and octa-substituted novel phthalocyanines, *Polyhedron*, 26 (5), 1061-1069.
- Atsay, A., 2009, Suda Çözünen Yeni Tetra-Katyonik Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul, 8-9.
- Bagda, E., Yabas, E. ve Bagda, E., 2017, Analytical approaches for clarification of DNA-double decker phthalocyanine binding mechanism: As an alternative anticancer chemotherapeutic, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 172, 199-204.
- Banerjee, A., Kundu, B. ve Pal, A. J., 2017, Introducing immobilized metal phthalocyanines as spin-injection and detection layers in organic spin-valves: Spin-tunneling and spin-transport regimes, *Organic Electronics*, 41, 173-178.
- Bankole, O. M., Osifeko, O. ve Nyokong, T., 2016, Enhanced nonlinear optical responses of zinc diaminopyrimidin-2-ylthio phthalocyanine conjugated to AgxAu alloy nanoparticles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329, 155-166.
- Barker, C. A., Findlay, K. S., Bettington, S., Batsanov, A. S., Perepichka, I. F., Bryce, M. R. ve Beeby, A., 2006, Synthesis of new axially-disubstituted silicon-phthalocyanine derivatives: optical and structural characterisation, *Tetrahedron*, 62 (40), 9433-9439.
- Bayo, K., Bangoura, M. B., Mossoyan-Deneux, M., Lexa, D. ve Ouedraogo, G. V., 2007, E'tude des interactions intramole'culaires dans lesbime'tallophthalocyanines par e'lectrochimie et parspectroe'lectrochimie, *C. R. Chimie*, 10, 482-488.
- Bıyıklıoğlu, Z., Kantekin, H. ve Özil, M., 2007, Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing

- four 4Membered Tetraaza Macrocycles, *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 2436-2440.
- Bıyıklıoğlu, Z. ve Baş, H., 2015, Synthesis and electrochemistry of non-aggregated axially disubstituted silicon phthalocyanines bearing benzoxazin substituents, *Inorganica Chimica Acta*, 427, 293-298.
- Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., 2007, Highly Organosoluble Metal-Free Phthalocyanines and Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007 (12), 1703-1712.
- Bonnet, R. ve Martinez, G., 2001, Photobleaching of sensitizers used in photodynamic therapy, *Tetrahedron*, 57, 9513-9547.
- Boyle, R. W. ve Dolphin, D., 1996, Structure and biodistribution relationships of photodynamic sensitizers, *Photochemistry and Photobiology*, 64 (3), 469-485.
- Cauchon, N., Hasrat, A. ve Hassessian, H. M., 2010, Structure-activity Relationships of Mono-substituted Trisulfonated Porphyrazines for the Photodynamic Therapy (PDT) of Cancer, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 9, 331-339.
- Çakır, V., 2010, 6-Hidroksikinolin Süstitüe Grup İçeren Yeni Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon.
- Çamur, M., Bulut, M., Kandaz, M. ve Güney, O., 2009, Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents, *Polyhedron*, 28 (2), 233-238.
- Çamur, M., Durmuş, M., Rıza Özkaya, A. ve Bulut, M., 2012, Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of crown ether bearing coumarin substituted phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta*, 383, 287-299.
- Çoşut, B., Yeşilot, S., Durmuş, M., Kılıç, A. ve Ahsen, V., 2010, Synthesis and properties of axially-phenoxycyclotriphosphazanyl substituted silicon phthalocyanine, *Polyhedron*, 29 (2), 675-682.
- Dabak, S., 1996, Yarı Simetrik Ftalosiyanın Ve Komplekslerinin Sentezi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- Dabak, S., 1996, Yarı Simetrik Ftalosiyanın Ve Komplekslerinin Sentezi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul, 1-39.
- Dandridge, A. G., Drescher, H. A. ve Thomas, J., 1927, Synthesen nichtperipher glykokonjugierter Zink(II)phthalocyanine, *Dyes*, British Patent, 169-322.
- Dawn, B. M., Allan, D. M. ve Colleen, M. S., 1996, Basic Medical Biochemistry a Clinical Approach, *Maryland*, p.

- De Diesbach, H. ve Von der Weid, E., 1927, Quelques sels complexes des onitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, 10 (1), 886-888.
- Demirbaş, Ü., Göl, C., Barut, B., Bayrak, R., Durmuş, M., Kantekin, H. ve Değirmencioğlu, İ., 2017, Peripherally and non-peripherally tetra-benzothiazole substituted metal-free zinc (II) and lead (II) phthalocyanines: Synthesis, characterization, and investigation of photophysical and photochemical properties, *Journal of Molecular Structure*, 1130, 677-687.
- Demirkapı, D., 2013, Yeni Silisyum Ftalosiyanınların Sentezi ile Fotokimyasal ve Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- Dilkes, M. G., DeJode, M. L., Rowntree-Taylor, A., McGilligan, J. A., Kenyon, G. S. ve McKelvie, P., 1996, M-THPS photodynamic therapy for head and neck cancer, *Lasers Med Sci*, 11, 23-29.
- Dougherty, T. J., Gomer, C. J. ve Henderson, B. W., 1998, Photodynamic Therapy, *Journal of the National Cancer Institute*, 90 (12), 889-905.
- Durmuş, M., Ahsen, V. ve Nyokong, T., 2007, Photophysical and photochemical studies of long chain-substituted zinc phthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186 (2-3), 323-329.
- Durmuş, M. ve Nyokong, T., 2007, Synthesis and solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectral properties of substituted zinc phthalocyanines, *Polyhedron*, 26 (12), 2767-2776.
- Esenpınar, A. A., Özkaya, A. R. ve Bulut, M., 2011, Synthesis and electrochemical properties of crown ether functionalized coumarin substituted cobalt and copper phthalocyanines, *Journal of Organometallic Chemistry*, 696 (24), 3873-3881.
- Franc, G., Turrin, C.-O., Caverio, E., Costes, J.-P., Duhayon, C., Caminade, A.-M. ve Majoral, J.-P., 2009, gem-Bisphosphonate-Ended Group Dendrimers: Design and Gadolinium Complexing Properties, *European Journal of Organic Chemistry*, 2009 (25), 4290-4299.
- Furuyama, T., Ogura, Y., Yoza, K. ve Kobayashi, N., 2012, Superazaporphyrins: meso-pentaazapentaphyrins and one of their low-symmetry derivatives, *Angew Chem Int Ed Engl*, 51 (44), 11110-11114.
- Gold, M. H., 2005, Lasers, Photodynamic therapy and the treatment of medical dermatologic conditions, *Berlin*, p.
- Gökçe, S., 2013, Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt(II) Ftalosiyanınin Siklohegzen Oksidasyonu Üzerine Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon.

- Göksel, M., 2016, Synthesis of asymmetric zinc(II) phthalocyanines with two different functional groups & spectroscopic properties and photodynamic activity for photodynamic therapy, *Bioorg Med Chem*, 24 (18), 4152-4164.
- Gülmez, A. D., Polyakov, M. S., Volchek, V. V., Kostakoğlu, S. T., Esenpinar, A. A., Basova, T. V., Durmuş, M., Gürek, A. G., Ahsen, V., Banimuslem, H. A. ve Hassan, A. K., 2017, Tetrasubstituted copper phthalocyanines: Correlation between liquid crystalline properties, films alignment and sensing properties, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241, 364-375.
- Gündüz, T., 1976, Koordinasyon Kimyası, *Ankara*, Ankara Üniversitesi, p.
- Gürsoy, S., 1999, Yeni Substitüe Ftalosiyanınların Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul, 3-48.
- Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Pispas, S. ve Iatrou, H., 2001, Polymers with complex architecture by living anionic polymerization, *Chemical Reviews*, 101, 3747-3792.
- Iwatsu, F., Kobayashi, T. ve Uyeda, N., 1980, Solvent Effects on Crystal Growth and Transformation of Zinc Phthalocyanine, *The Journal of Physical Chemistry*, 84, 3223-3230.
- Jiang, E., He, C., Xiao, X., Dong, Y., Gao, Y., Chen, Z., Wu, Y. ve Song, W., 2017, The effects of α - and β -amino substituents of phthalocyanine on photophysical and nonlinear optical properties of graphene oxide-tetraamino zinc(II) phthalocyanine hybrids, *Optical Materials*, 64, 193-202.
- Kantekin, H., 1996, Yeni (E,E)-Dioksimlerin, Mono ve Heterotrinükleer Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon.
- Kılıçaslan, M. B., kantekin, H. ve Koca, A., 2014, Synthesis, electrochemical, in-situ spectroelectrochemical and in-situ electrocolorimetric characterization of new phthalocyanines containing macrocyclic moieties, *Dyes and Pigments*, 103, 95-105.
- Köksoy, M. A., Köksoy, B., Durmuş, M. ve Bulut, M., 2016, Preparation, characterization and photophysicochemical properties of novel tetra 7-(diethyl 2-methylmalonatoxy)-3-(p-oxyphenyl)coumarin-substituted zinc(II) and indium(III)chloride phthalocyanines, *Journal of Organometallic Chemistry*, 822, 125-134.
- Lau, J. T., Jiang, X. J., Ng, D. K. ve Lo, P. C., 2013, A disulfide-linked conjugate of ferrocenyl chalcone and silicon(IV) phthalocyanine as an activatable photosensitizer, *Chem Commun (Camb)*, 49 (39), 4274-4276.
- Lever, A. B. P., 1965, The Phthalocyanines, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 7, 27-114.

- Li, Y., Zhang, S., Dai, H., Lin, Y., Zeng, B. ve Hong, Z., 2016, Silicon phthalocyanine-decorated TiO₂ mesocrystal coupled with multifunctional all-carbon structure for multistep cascade signal amplifier in photoelectrochemical immunoassay, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 783, 242-249.
- Mao, J., Zhang, Y., Zhu, J., Zhang, C. ve Guo, Z., 2009, Molecular combo of photodynamic therapeutic agent silicon(IV) phthalocyanine and anticancer drug cisplatin, *Chem Commun (Camb)* (8), 908-910.
- McKeown, N. B., 1998, Phthalocyanines Materials - Synthesis, Structure and Function, *New York*, Cambridge University Press, p.
- Nolte, R. J. M. ve Nostrum, C. F. V., 1996, Functional Supramolecular Materials: SelfAssembly of Phthalocyanines and Porphyrazines, *J. Chem. Commun.*, 21, 2385-2392.
- Ömeroğlu, İ., 2014, Periferal Tetra Süstitüe Metalsiz ve Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon.
- Özçeşmeci, İ., 2010, Tetrakis(hidroksietil)ftalosiyeninler'den Yeni Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- Pano, J., 2005, Cancer: The Role of Genes, Lifestyle, and Environment, *New York*, U.S.A., p.
- Phillips, D., 1997, Chemical mechanisms in photodynamic therapy with phthalocyanines, *Progress in Reaction Kinetics*, 22 (3/4), 175-300.
- Rosenthal, I., 1991, Phthalocyanines as photodynamic sensitizers, *Photochem. Photobiol.*, 53, 859.
- Rydosz, A., Maciak, E., Wincza, K. ve Gruszczynski, S., 2016, Microwave-based sensors with phthalocyanine films for acetone, ethanol and methanol detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 237, 876-886.
- Sesalan, F. U. ve Okur, A. I., 1999, Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines with Four 17-Membered Diazadithiamonoxa MacrocyclesA, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29 (9), 1525-1537.
- Shen, X. M., Zheng, B. Y., Huang, X. R., Wang, L. ve Huang, J. D., 2013, The first silicon(IV) phthalocyanine-nucleoside conjugates with high photodynamic activity, *Dalton Trans*, 42 (29), 10398-10403.
- Smith, P. A. S., 1996, The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, *W.A. Benjamin*, II.
- Southorn, P. A. ve Powis, O., 1988, Free radical in medicine I. Chemical nature and biologic reactions, *Mayo Clin Proc*, 63 (4), 381-389.

- Stuchinskaya, T., Moreno, M., Cook, M. J., Edwards, D. R. ve Russell, D. A., 2011, Targeted photodynamic therapy of breast cancer cells using antibody-phthalocyanine-gold nanoparticle conjugates, *Photochem Photobiol Sci*, 10 (5), 822-831.
- Summer, M.J., 2003, High Performance Materials Containing Nitrile Groups, Doktora Tezi, Virginia Polytechnic Institute and State University, Amerika, 92-94
- Taşkın, G. C., 2014, Fotodinamik Terapi Uygulamaları İçin Işığa Duyarlı Yeni Silisyum Ftalosiyaninler Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Gebze.
- Thomas, A. L., 1990, Phthalocyanine Research and Applications, *Florida*, p.
- Uslan, C., 2012, Yeni Silisyum Ftalosiyaninlerin Sentezi ile Fotokimyasal ve Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul, 14-15.
- Villemin, D., Hammadi, M., Hachemi, M. ve Bar, N., 2001, Applications of Microwave in Organic Synthesis: An Improved One-step Synthesis of Metallophthalocyanines and a New Modified Microwave Oven for Dry Reactions, *Molecules*, 6, 831-844.
- Xia, Q., Yin, J. J., Cherng, S. H., Wamer, W. G., Boudreau, M. ve Howard, P. C. e. a., 2005, UVA photoirradiation of retinyl palmitate-formation of singlet oxygen and superoxide, and their role in induction of lipid peroxidation, *Toxicol Lett*, 163 (1), 30-43.
- Xu, H., Xiao, J., Yan, L., Zhu, L. ve Liu, B., 2016, An electrochemical sensor for selective detection of dopamine based on nickel tetrasulfonated phthalocyanine functionalized nitrogen-doped graphene nanocomposites, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 779, 92-98.
- Yaşa, G., 2012, Fotodinamik Terapi Amaçlı Çözünür Yeni Ftalosiyanin Sentezi, *İstanbul, Yıldız Teknik Üniversitesi*, 1-5.
- Young, G. Y. ve Onyebuagu, W., 1988, Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, 55 (7), 2155-2159.
- Zhang, X.-F., Shao, X., Tian, H., Sun, X. ve Han, K., 2013, Synthesis, fluorescence, excited triplet state properties and singlet oxygen generation of para-(tert-butylphenoxy) substituted phthalocyanines containing group IV A central elements, *Dyes and Pigments*, 99 (2), 480-488.
- Zhao, C.-C., Tan, S.-H., Peng, X.-F., Wang, X.-J. ve Long, M., 2017, Spin filter type transformation in Sn-phthalocyanine, *Organic Electronics*, 43, 47-54.
- Zheng, B.-Y., Zhang, H.-P., Ke, M.-R. ve Huang, J.-D., 2013, Synthesis and antifungal photodynamic activities of a series of novel zinc(II) phthalocyanines substituted with piperazinyl moieties, *Dyes and Pigments*, 99 (1), 185-191.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emine BAYRAKTAROĞLU
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Eskişehir , 22/11/1991
Telefon : 05457162696
e-mail : byrktr.emine.91@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise :	Bozüyük İMKB Anadolu Lisesi	2010
Üniversite :	Selçuk Üniversitesi	2014
Yüksek Lisans :	Selçuk Üniversitesi	2017

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-----	-------	--------

UZMANLIK ALANI

Analitik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Emine BAYRAKTAROĞLU, Pervin DEVECİ , “Novel Zinc(II) and Cobalt(II) Phthalocyanines Bearing Piperazine Derivative: Spectroscopic and Electrochemical Properties” Selçuk Üniversitesi, Fen Dergisi (Accepted), 2017.