



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**DÖRT SİKLOHEKSİL FENOKSİFTALONİTRİL GRUBU
İÇEREN YENİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE BAZI FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.**

MUZAMİL NİAZY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç.Dr. ESRA HACER KAKI

EŞ-DANIŞMAN

Prof. Dr. ŞAZİYE ABDURRAHMANOĞLU

İSTANBUL, 202



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**DÖRT SİKLOHEKSİL FENOKSİFTALONİTRİL GRUBU
İÇEREN YENİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE BAZI FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.**

MUZAMİL NİAZY
(520518991)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Programı

DANIŞMAN
Doç.Dr. ESRA HACER KAKI

EŞ-DANIŞMAN
Prof. Dr. ŞAZİYE ABDURRAHMANOĞLU

İSTANBUL, 2022

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan çok değerli danışman hocam Doç.Dr. ESRA HACER KAKI'ya, Her zaman her konuda ilgisini ve önerilerini göstermekten kaçınmayan değerli hocam Prof. Dr. ŞAZİYE ABDURRAHMANOĞLU'na sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardım, bilgi ve tecrübeleri ile bana sürekli destek olan başta Prof.Dr. Bahattin YALÇIN olmak üzere kimya bölümündeki tüm değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını hiç esirgemeyen değerli Araştırma Görevlileri Mücahit ÖZDEMİR'e ve Cansu DİCLE 'ye teşekkürlerimi sunarım. İyi ki varlar.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca gösterdiği yardım ve anlayış için Yüksek Lisans öğrencisi Zehra KAZANCIÇOK'a ve laboratuvardaki tüm arkadaşlarıma sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan sevgili Ailem'e de sonsuz teşekkürler ederim.

MUZAMİL NİAZY

2022

İçindekiler

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
SEMBOLLER.....	v
KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİL.....	vi
TABLO LİSTESİ	x
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM II GENEL BİLGİ.....	2
2.1 FTALOSİYANİNLER	2
2.2 FTALOSİYANİNLERİN ÇEŞİTLERİ:	4
2.2.1 Sandviç Tipi Ftalosiyaninler:	5
2.2.2 Tetra Sübstitüent fталosiyaninler	6
2.2.3 Okta sübstitüent Fталosiyaninler:	7
2.2.4 Sub fталosiyaninler:	8
2.2.5 Superftalosiyaniler:	8
2.3. Fталosiyaninlerin kimyasal özellikleri:	9
2.4 Fталosiyaninlerin adlandırılması:.....	10
2.5 Fталosiyaninlerin kullanım alanları:	12
2.5.1 Boyalar.	12
2.5.2 Katalizör.....	13
2.5.3 Sıvı kristaller:	13
2.5.4 Fotodinamik terapi (PDT)	14
2.5.6 Kimyasal sensörler:	15
2.6 Fталosiyaninlerin sentez yöntemleri	15
2.6.1 Fталosiyaninlerin sentezi için kullanılan başlangıç bileşikleri:.....	15
2.6.2 Fталonitril	16
2.6.3 Metallsiz Fталosiyaninlerin sentez yöntemi	16
2.6.4 Fталonitril 'den metallsiz Fталosiyaninlerin sentezi	16
2.6.5 Diiminoizoidolin 'den metallsiz Fталosiyaninlerin sentezi	17
2.6.6 Metalli Fталosiyaninlerin sentezi	17
2.6.7 Fталonitiril'den metalli fталosiyaninlerin sentezi.....	17

2.6.8 Diiminoizoindolin veya o-siyanobenzamid.....	18
2.6.9 Metalsiz Ftalosiyeninlerin metalasyonu.....	19
2.7 Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikler	19
2.7.1 Ftalosiyeninlerin UV-vis Spektrumları.....	19
2.7.2 FT-IR Spektroskopisi.....	21
2.7.3 Ftalosiyeninlerin Kütle Spektrumları	21
2.7.4 Ftalosiyeninlerin ¹ H-NMR Spektrumları.....	22
BÖLÜM III. MATERYAL VE YÖNTEM	23
3.1. SENTEZ ÇALIŞMALARI	24
3.1.1 3,3 -sikloheksilidenbis(2-sikloheksilfenoksiftalonitril) sentezi	24
3.1.2 [2, 10, 16, 24{Tetrakis(3,3)-sikloheksilidenbis(2-Sikloheksilfenoksiftalonitril} ftalosiyaninatoçinko(II)] sentezi.....	30
[2, 10, 16, 24{Tetrakis(3,3)-sikloheksilidenbis(2-Sikloheksilfenoksiftalonitril} ftalosiyaninatokobalt(II)] sentezi:.....	27
[2, 10, 16, 24{Tetrakis(3,3)-sikloheksilidenbis(2-Sikloheksilfenoksiftalonitril} ftalosiyaninatoindium(III)] Sentezi:.....	34
[2, 10, 16, 24{Tetrakis(3,3)-sikloheksilidenbis(2-Sikloheksilfenoksiftalonitril} ftalosiyanın bileşiğın sentezi	37
BÖLÜM (IV) BULGULAR VE TARTIŞMA	38
KAYNAKLAR.....	44

ÖZET

DÖRT SİKLOHEKSİL FENOKSİFTALONİTRİL GRUBU İÇEREN YENİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.

Ftalosiyaninler ile uzun yıllardır çalışılmakta olup, halen üzerlerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Ftalosiyanin ve geçiş metali kompleksleri, gaz sensörleri, katalizörler, güneş pilleri, sıvı kristaller, doğrusal olmayan optikler, elektrokromik ekranlar ve fotodinamik terapi gibi çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

İlk aşamada başlangıç bileşiği [3,3'-sikloheksilidenbis(2-sikloheksilfenoksiftalonitril)] (**3**), 3-nitroftalonitril (**1**) ve 1,1-bis[3-sikloheksil-4-hidroksifenil]sikloheksan (**2**) reaksiyonu ile kuru DMF ve K₂CO₃ varlığında sentezlendi. Daha sonra bileşik **3** ten (Co(II), Zn(II), In(III)) (**4,5,6**) ftalosiyaninler elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler kolon kromatografisi ile saflaştırıldıktan sonra yapıları ¹H-NMR, FT-IR, UV-vis ve MALDİ-TOF spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

ABSTRACT

SYNTHESIS CHARACTERIZATION, AND INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES OF NEW METALOPHTHALOCYANINES CONTAINING FOUR CYCLOHEXYL-PHENOXYPTHALONITRILE GROUPS.

Phthalocyanines have been studied for many years and intensive research is still being carried out on them. Phthalocyanine and transition metal complexes are used in various technological applications such as gas sensors, catalysts, solar cells, liquid crystals, nonlinear optics, electrochromic displays and photodynamic therapy (PDT).

In the first step, the starting compound [3,3'-cyclohexylidenebis(2-cyclohexylphenoxyphthalonitrile)] (**3**), 3-nitrophthalonitrile (**1**) and 1,1-bis[3-cyclohexyl-4-hydroxyphenyl]cyclohexane (**2**) are reacted with dry DMF and synthesized in the presence of K_2CO_3 . Then, different (Co(II), Zn(II), In(III)) (**4**, **5**, **6**) phthalocyanines were obtained from compound (**3**). After the synthesized new compounds were purified by column chromatography, their structures were elucidated by 1H -NMR, UV-Vis, FT-IR and MALDI-TOF spectroscopy methods.

SEMBOLLER

cm⁻¹	: 1/santimetre (Dalga sayısı)
α	: Alfa
β	: Beta
ppm	: Milyonda bir
g	: gram
Mg	: Miligram
mmol	: Milimol
nm	: Nanometre
cm	: Santimetre
mL	: Mililitre
K	: Kelvin
Cu	: bakır
Li	: Lityum
Co	: Kobalt
Zn	: Çinko
In	: İndiyum
Al	: Alüminyum
M	: Metal
°C	: Santigrat derece
ϵ	: Esilon
M	: metal atomu
Δ	: sıcaklık

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
CHCl₃	: Kloroform
Zn(OAc)₂.2H₂O	: Çinko asetat dihidrat
Co(OAc)₂.2H₂O	: Kobalt asetat dihidrat
DMF	: N,N-dimetilformaid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DCM	: Diklorometan
THF	: Tetrahidrofuran
PDT	: Fotodinamik Terapi
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
IR	: Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
¹H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
MALDI-TOF	: Kütle spektroskopisi
DPBF	:Difenilizobenzofuran

ŞEKİLLER

ŞEKİL 2.1 O-siyanobenzamid sentezi sırasında ftalosiyanin eldesi.	2
ŞEKİL 2.2 O-dibromobenzen ve bakır siyanürden bakır ftalosiyaninlerin eldesi.....	2
ŞEKİL 2.3 Tetra pirol türevi makrohalkalı bileşikler	3
ŞEKİL 2.4 Metalli (solda)ve metallsiz (sağda) ftalosiyanin bileşiklerinin yapıları.	4
ŞEKİL 2.5 Ftalosiyaninlerin çeşitleri.....	4
ŞEKİL 2.6 Çift katlı (solda) ve üç katlı (sağda) sandviç tipi ftalosiyanin kompleksleri.	5
ŞEKİL 2.7 Tetra süstitüent ftalosiyaninler	6
ŞEKİL 2.8 Okta süstitüent ftalosiyaninler	7
ŞEKİL 2.9 Subftalosiyanin (subpc) bileşiğin yapısı yapısı	8
ŞEKİL 2.10 Süperftalosiyaninler (superpc) bileşiğin yapısı.	8
ŞEKİL 2.11 Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak bağlamabilen elementlerin periyodik tablo üzerinde gösterimi.	9
ŞEKİL 2.12 Ftalosiyanin halkasının numaralandırması.	10
ŞEKİL 2.13 Ftalosiyaninlerin adlandırma şeması.	10
ŞEKİL 2.13 Ftalosiyaninlerin kullanım alanlarının şematik gösterimi.	11
ŞEKİL 2.14 Ftalosiyaninlerin kullanım alanlarının şematik gösterimi.....	11
ŞEKİL 2.15 Boyar madde olarak kullanılan (cupc).....	12
ŞEKİL 2.16 Fotodinamik terapi yöntemiyle tedavinin şematik gösterimi.	13
ŞEKİL 2.17 Ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan başlangıç bileşikleri.	14
ŞEKİL 2.18 Ftalonitrilden metallsiz ftalosiyanin reaksiyon mekanizması.....	16
ŞEKİL 2.19 Diiminoizindolinden metallsiz ftalosiyanin reaksiyon mekanizması.	16
ŞEKİL 2.20 Ftalonitrilden metalli ftalosiyaninlerin reaksiyon mekanizması	18
ŞEKİL 2.21 Diiminoizindolin veya o-siyanobenzamid 'den MPc sentezi	19
ŞEKİL 2.22 Metallsiz ftalosiyaninden metalli ftalosiyanin hazırlanması.....	18

ŞEKİL 2.23 Metalli (kırmızı) ve metalsiz (mavi) Ftalosiyanınların UV-Vis spektrumu.....	19
ŞEKİL 2.24 MPc ve H2Pc bileşiklerinin Q ve B bantlarının şematik enerji seviyeler.....	19
ŞEKİL 2.25 Ftalosiyanın bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	20
ŞEKİL 2.26 Ftalosiyanın bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.....	21
ŞEKİL 3.1 (3) nolu bileşiğin sentez şeması.....	23
ŞEKİL 3.2 (3) nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.....	25
ŞEKİL 3.3 (3) nolu bileşiğin ¹ H-NMR.....	25
ŞEKİL 3.4 (4) nolu bileşiğin sentez şeması.....	26
ŞEKİL 3.5 (4) nolu bileşiğin UV-vis spektrumu.....	28
ŞEKİL 3.6 (4) nolu bileşiğine MALDI-TOF kütle spektrumu.....	28
ŞEKİL 3.7 (5) nolu bileşiğin sentez şeması.....	29
ŞEKİL 3.8 (5) nolu bileşiğine UV-vis spektrumu.....	31
ŞEKİL 3.9 (5) bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumu.....	32
ŞEKİL 3.10 (6) nolu bileşiğin Sentez şeması.....	33
ŞEKİL 3.11 (4) nolu bileşiğine UV-vis spektrumu.....	35
ŞEKİL 3.12 (4) bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumu.....	36
ŞEKİL 4.1 (4) nolu bileşiğinin DMSO içerisinde alınmış farklı Konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumu.....	41
ŞEKİL 4.2 (5) nolu bileşiğinin DMSO içerisinde alınmış farklı Konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumu.....	42
ŞEKİL 4.3 (6) nolu bileşiğinin DMSO içerisinde alınmış farklı Konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumu.....	43
ŞEKİL 4.4 Ftalosiyanın bileşiklerinin singlet oksijen kuantum verimleri hesaplama denklemi.....	44
ŞEKİL 4.5 (5) nolu bileşiğin ve DPBF karışımın singlet oksijen kuantum verimi.....	45
ŞEKİL 4.6 (5) nolu bileşiğin ve DPBF karışımın absorbansının zamana karşı eğim grafiği..	46
ŞEKİL 4.7 (6) nolu bileşiğin ve DPBF karışımın singlet oksijen kuantum verimi.....	47

ŞEKİL 4.8 (6) nolu bileşiğin ve DPBF karışımının absorbansının zamana karşı eğim grafiği...48



TABLO LİSTESİ

TABLO 3.1 (3) nolu bileşiğin deneysel sonuçlar.....	24
TABLO 3.2 (4) nolu bileşiğin deneysel sonuçları.....	27
TABLO 3.3 (5) nolu bileşiğin deneysel sonuçlar.....	30
TABLO 3.4 (6) nolu bileşiğin deneysel sonuçları.....	34
Tablo 4.1 Çinko ve indiyum ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisindeki optik parametreleri.....	48



BÖLÜM I

1. GİRİŞ

Makrosiklik bileşikler, en az 9 üye içeren ve 3 atomu karbondan farklı olan bileşiklerdir. Halkadaki farklı atomlar azot, oksijen veya kükürt olabilir[1]. Tetrapirel türevleri, porfirinler ve analogları olan porfirazinler, tetrabenzoporfirinler ve ftalosiyaninler makrosiklik bileşiklerin sınıfına girerler. Ftalosiyaninler, dört iminoizoidolin ünitelerin bir araya gelmesi ile oluşan makro halkalı yapılardır[2].

Ftalosiyaninlerle ilgili en kapsamlı çalışma 1930 yılında Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. Linstead, bu makro halkalı bileşikler adlandırmak için Yunancadaki karşılığı mineral yağ anlamına gelen ‘naphtha’ ve koyu mavi anlamına gelen ‘cyanine’ kelimelerinden esinlenerek “ftalosiyanin” terimini ilk kez kullanmıştır[3].

Dört iminoizoidolin halkasından oluşan Metalli ve metallsiz Ftalosiyaninlerin yapısı da fizikokimyasal ölçümlerle Linstead ve ekibi tarafından aydınlatmıştır. Ölçümlerin sonuçlarında ftalosiyanin yapısının doğada bulunan porfirin halka sistemlerinden farkının mezo konumunda bulunan dört azot atomu ve dört benzo birimi olduğu bulunmuştur[4]. Ftalosiyaninler yapıca porfirinler benzemelerine rağmen doğada bulunmaz tamamen sentetik ürünlerdir[5]. Ftalosiyaninler keşfedildikten sonra ilk otuz yıl boyunca yüksek termal, kimyasal ve fotokimyasal istikrarlıları nedeniyle kâğıt ve tekstil endüstrilerinde ve ışığa dayanıklı mavi, yeşil pigmentler olarak boyalarda kullanılmıştır [6].

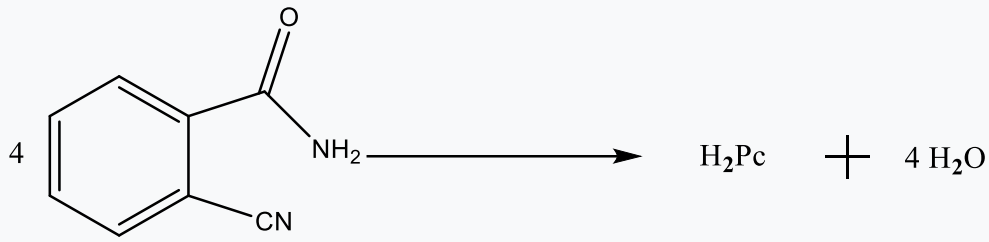
Bugün ftalosiyaninler yaygın olarak bilinen organik boyalarda, kanserin fotodinamik tedavisinde, fotoğrafçılık, kimyasal sensörlerde, elektrokromik cihazlarda, fonksiyonel polimerler ve sıvı kristallerde. nanoteknolojide ve doğrusal olmayan optik gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [7].

BÖLÜM II

2. GENEL BİLGİLER

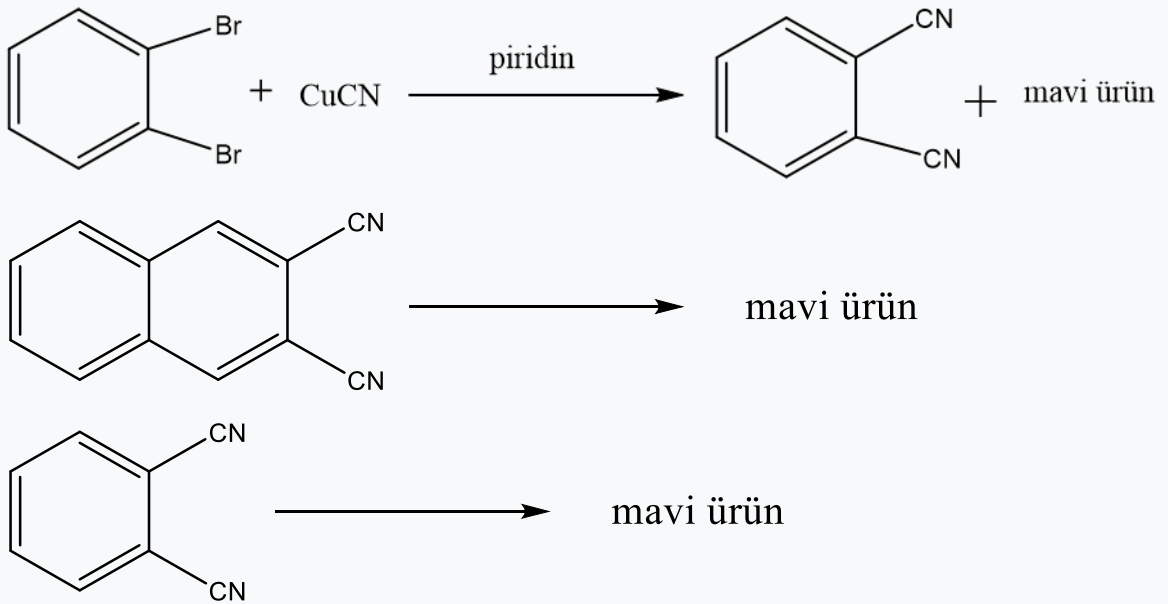
2.1 Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler adı verilen bu bileşik ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından Londra’da Güney Metropolitan Gaz Şirketinde ftalamide ve sıcak asetik anhidritten o-siyanobenzamid sentez sırasında çözünmeyen mavi bir yan ürün olarak rastlanmıştır [8].



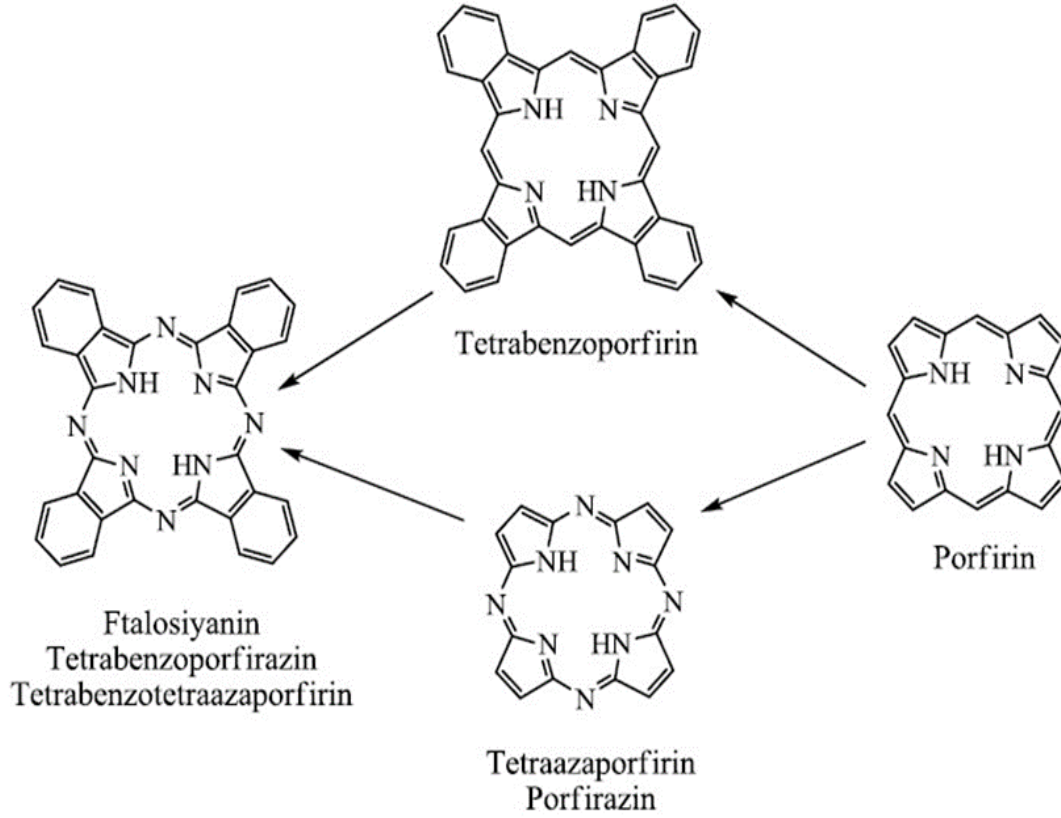
Şekil 2.1 o-siyanobenzamid sentezi sırasında ftalosiyanin eldesi.

Benzer şekilde 1927 yılında Disbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ve bakır siyanür piridin içerisinde kaynatarak bakır ftalosiyaninler (CuPc) sentezlenmiştir. [9]



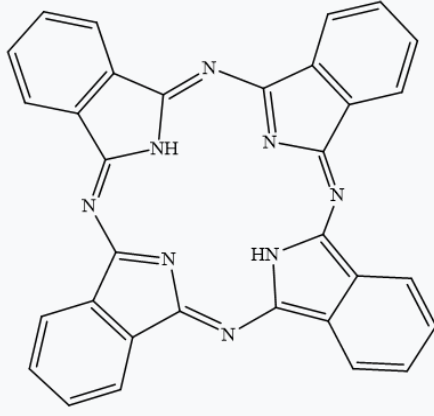
Şekil 2.2 o-dibromobenzen ve bakır siyanürden bakır ftalosiyanin eldesi.

Ftalosiyeninler asitlere, bazlara ve ısıya olağanüstü dayanıklı olduğu için bu yeni bulunan ürününlerin yapısını açıklayamadılar. Ftalosiyeninlerin yapısı fizikokimyasal ölçümlerle Linstead ve ekibi tarafından aydınlatılmıştır. Ölçümlerin sonuçlarında ftalosiyenin yapısının doğada bulunan porfirin halka sistemlerinden farkının mezo konumunda bulunan dört azot atomu ve dört benzo birimi olduğu bulunmuştur [10].



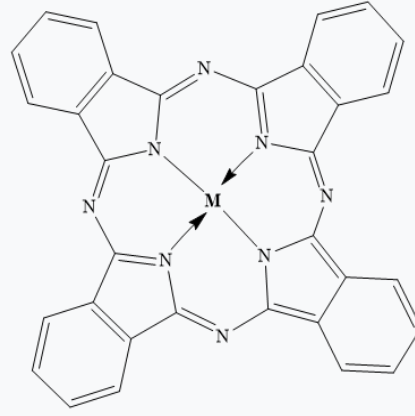
Şekil 2.3 Tetrapirrol türevi makrohalkalı bileşikler

Robert son X-Ray ışınımı kullanarak metallsiz ftalosiyeninlerin yapısı düzlemsel ve simetrisi D_{2h} nokta grubuna ait olduğu belirlendi, porfirin halkasının yapısı ise tetragonal simetrisi D_{4h} nokta grubuna aittir[11].



Ftalosyanin

H₂Pc



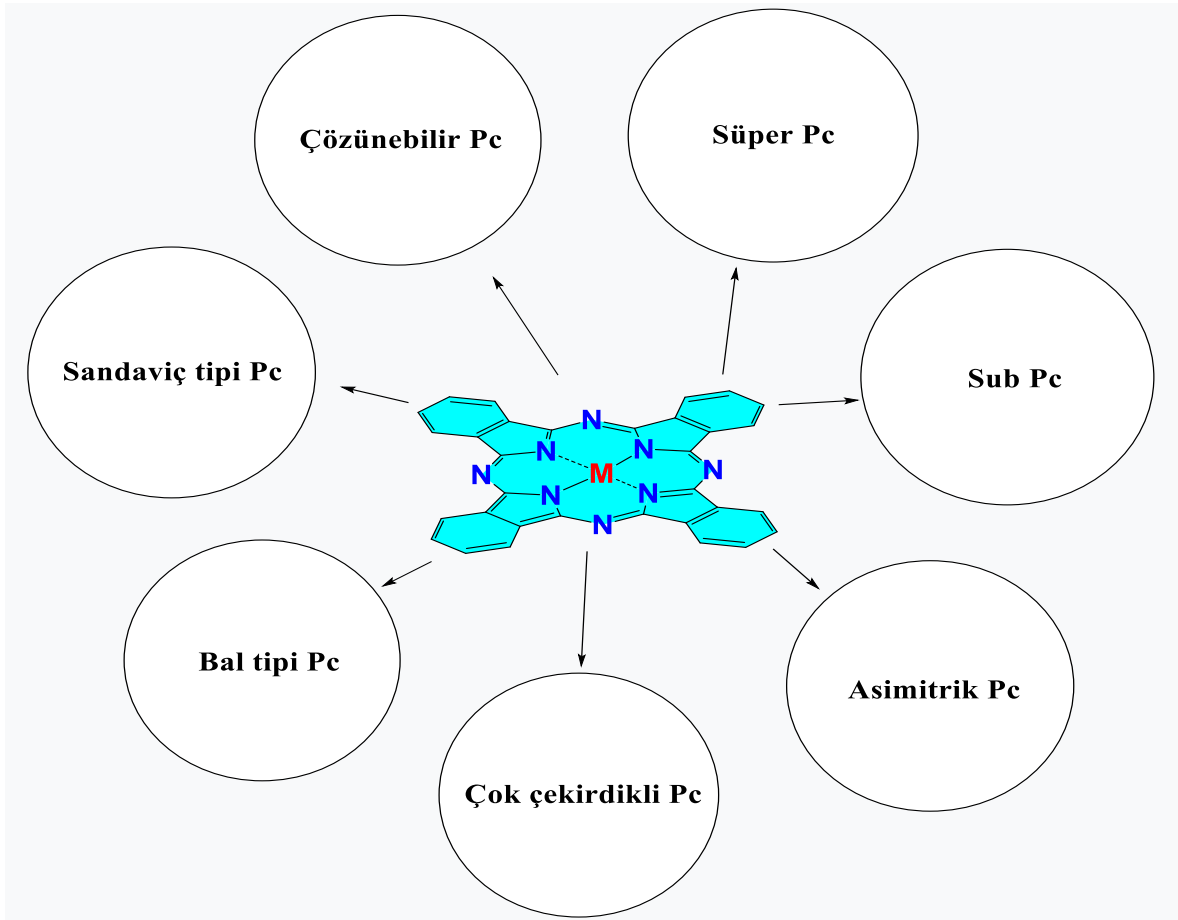
Metalli Ftalosiyenin

MPc

Şekil 2.4 Metalli (sağda) ve metalsiz (solda) ftalosiyenin bileşiklerinin yapıları.

2.2 Ftalosiyeninlerin çeşitleri

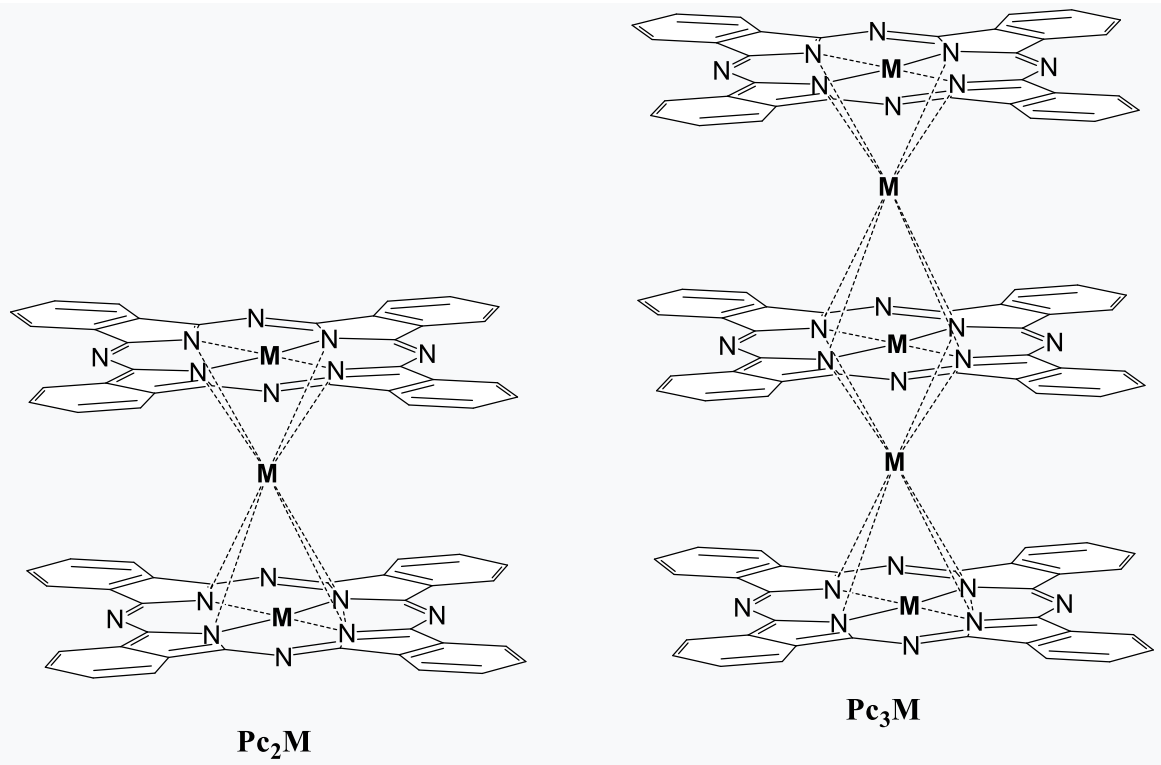
Farklı ftalosiyenin türleri literatürde bulunabilir. Metalli ftalosiyenin halkasının merkez boşluğuna bir metal yerleştirilmiştir ve metalsiz ftalosiyeninlerin halkasında ise her hangi bir metal yoktur[12].



Şekil 2.5 Ftalosiyaninlerin çeşitleri

2.2.1 Sandviç Tipi Ftalosiyaninler:

Çift katlı sandviç tipi ftalosiyaninler şekilde 2.6 da gösterdiği gibi bir metal aracılığı ile birbirine bağlı iki ftalosiyanin molekülüne sahiptir, sandviç tipi ftalosiyaninler oluşturması için sekiz koordinasyon yapabilen bir metal iyonu gerekmektedir. Üç katlı sandviç tipi ftalosiyaninler şekilde 2.6 da gösterdiği gibi iki metal aracılığı ile birbirine bağlı üç ftalosiyanin molekülüne sahiptir. Nadir toprak elementler, aktinitler ve grup 4 geçiş metalleri çift katlı ve üç katlı sandviç tipi ftalosiyaninler oluşturur. Ayrıca ftalosiyanin halkalarını aynı veya farklı olduğu sandviç tipi ftalosiyanin çeşitleri de sentezlenebilmektedir[13-14].

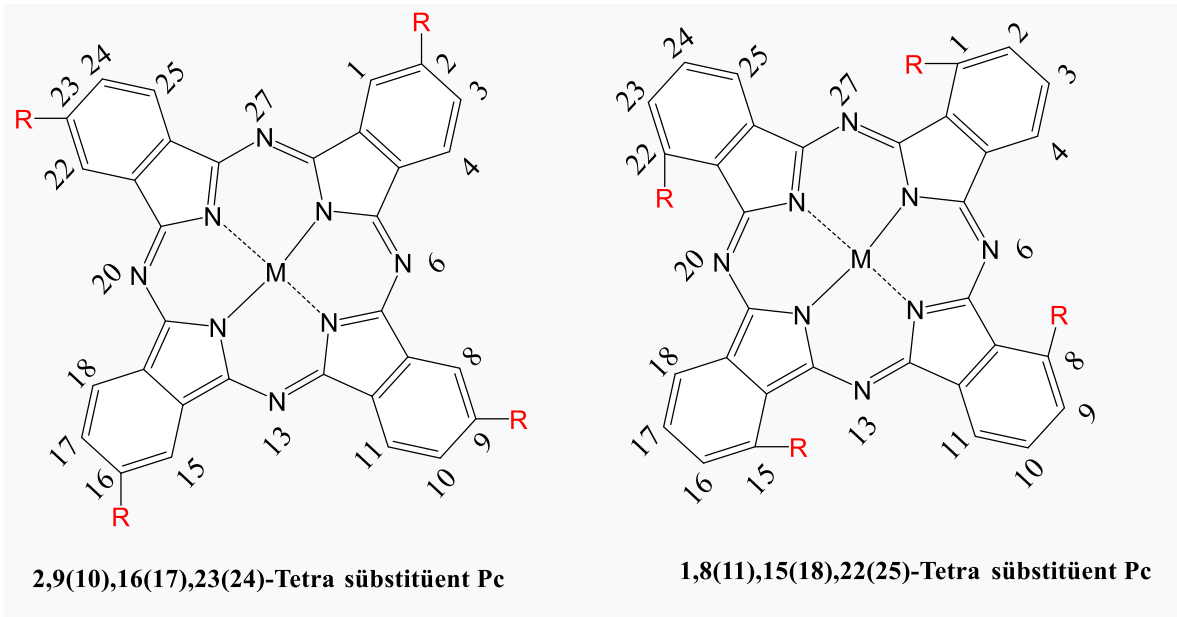


Şekil 2.6 Çift katlı (solda) ve üç katlı (sağda) sandviç tipi ftalosiyanin kompleksleri.

2.2.2 Tetra Sübstitüent ftalosiyaninler

Sübstitüent ftalosiyaninlerin en önemli özelliği iyi çözünürlüğüdür, bu özellik ftalosiyaninlerin biyolojik uygulamalarda kullanımını artırmaktadır. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü artırmak için ftalosiyaninlerin halkasının periferel ve non-periferel konumlarına $-\text{SO}_3^-$, $-\text{NR}_3^+$ ve $-\text{COO}^-$ gibi çeşitli fonksiyonel grupları bağlanılabilir veya metal iyonları ftalosiyaninlerin çekirdeğine eklenir[15]. Tetra sübstitüent ftalosiyaninler genellikle makrosiklik halka üzerindeki sübstitüentlerin pozisyonlarına göre iki gruba ayrılır.

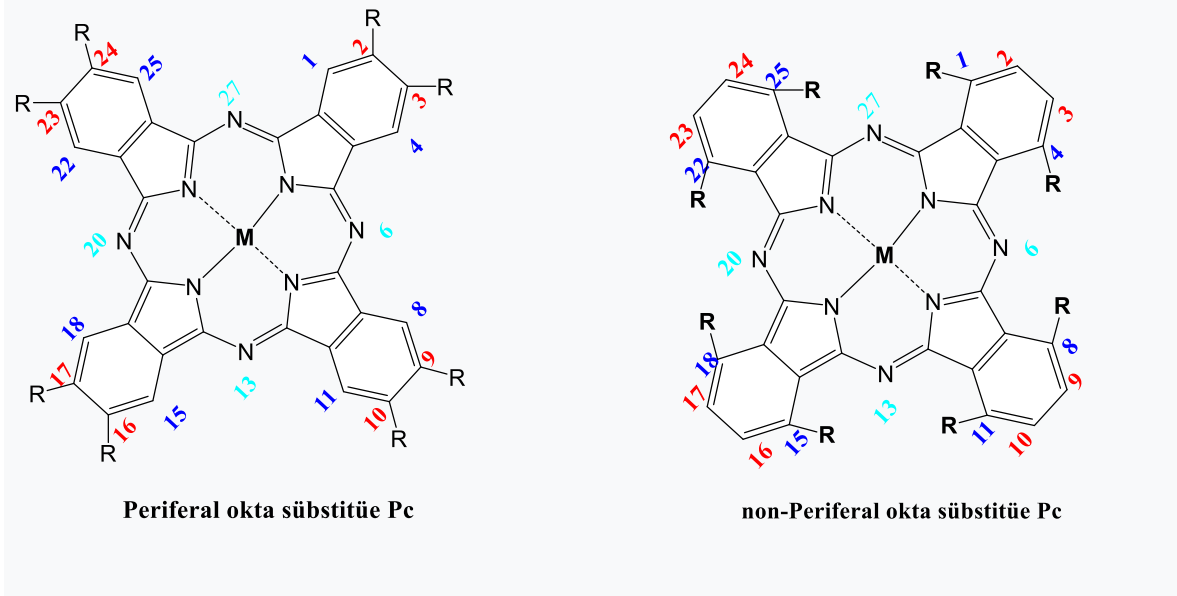
Tetra sübstitüent ftalosiyaninler makrosiklik halkadaki sübstitüentlerin pozisyonlarına göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler[16].



Şekil 2.7 Tetra Süstitüent ftalosiyeninler.

2.2.3 Okta süstitüent Ftalosiyeninler:

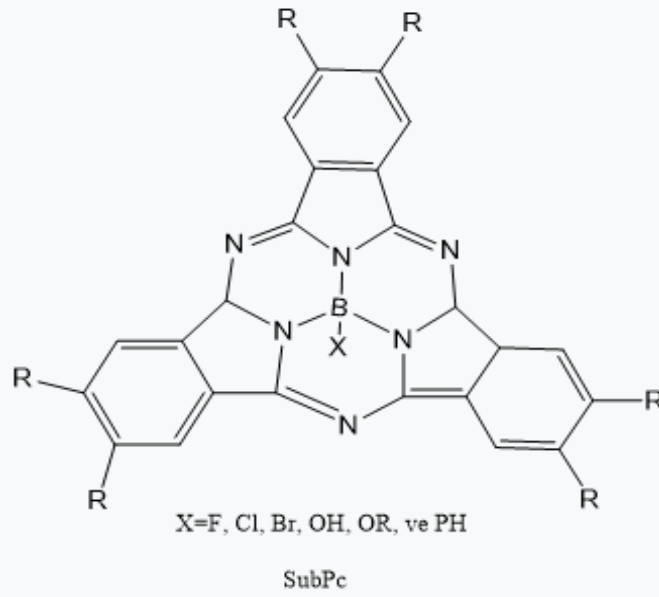
Okta süstitüent ftalosiyeninler periferel ve periferel olmayan (non-periferel) olarak iki gruba ayrılır[17].



Şekil 2.8 Okta süstitüent ftalosiyeninler

2.2.4 Sub ftalosiyaninler:

Sub ftalosiyaninler üç izoindolin biriminden oluşan makrosiklik komplekslerdir. Bor elementi 3 izoindol halkasına bağlanarak subftalosiyanin (subpc) oluşturur. BAr_3 , BR_3 veya BX_3 gibi bor içeren bileşikler ftalonitril ile siklotrimerizasyonunda Sub ftalosiyaninler oluşturur. Sub ftalosiyaninler genel olarak optik veri depolama, nonlineer optik uygulamalarında, enerji ve elektron transfer sistemlerinde kullanılırlar [18-19].

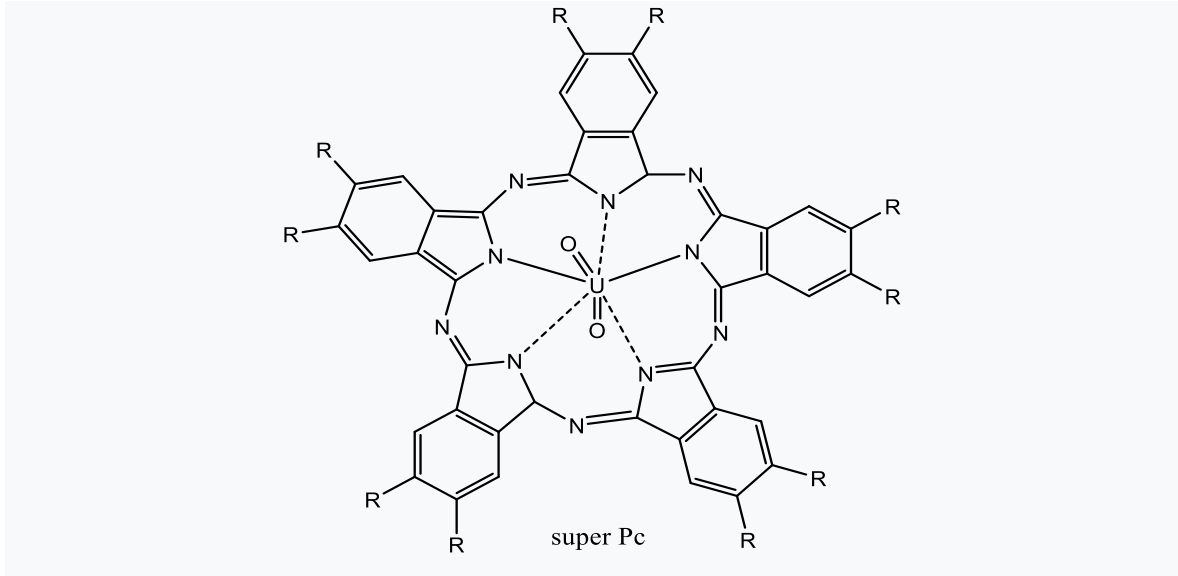


Şekil 2.9 Subftalosiyanin (SubPc) bileşiğin yapısı.

2.2.5 Superftalosiyaniler:

Uranyum merkezli ftalosiyaninler ise 5 izoindol grubuna sahiptir ve süperftalosiyaninler olarak adlandırılır. Susuz uranyum klorür ftalonitril ile reaksiyonu sonucunda süperftalosiyaninler (SuperPc) elde edilir. Süperftalosiyaninler kuru DMF veya kuru kinolin içinde ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 'nın siklotetramerizasyon ile de sentezlenebilir.

Genellikle bu reaksiyonların verimi çok düşüktür[20].



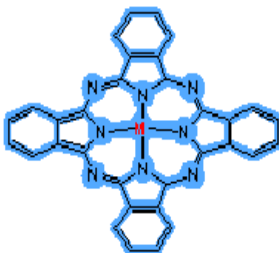
Şekil 2.10 Süperftalosiyaninler (SuperPc) bileşiğin yapısı.

2.3. Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyanin molekülünün kimyasal özellikleri üzerinde merkezi metal atomun etkisi vardır ve ftalosiyaninler fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri eterler, aminler, tiyoller, halojenler ve çeşitli asit grupları eklenerek uygun hale getirilebilir.

Metal iyonunun yarıçapı halka boşluğa uygun olduğunda MPc kararlı hale gelir. Aksine, yarıçapları 1.35 Å 'den daha büyük veya daha küçük olan metaller merkez için elverişsizdir, bu nedenle bu metaller ftalosiyaninden serbest kalır.

Bugün periyodik tablonun 70 ten fazla metal ve metal olmayan elementler hidrojen dâhil olmak üzere ftalosiyanin halkasında merkezi iyon olarak kullanılabilir. Şekil 2.11 de kırmızı olarak gösterilmiştir[21].



1 H 1.0079	2 He 4.0026																	1 H 1.0079	2 He 4.0026																
3 Li 6.941	4 Be 9.012																	5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.179												
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3 Al 26.982	4 Si 28.086	5 P 30.974	6 S 32.06	7 Cl 35.453	8 Ar 39.948	9 K 39.098	10 Ca 40.08	11 Sc 44.956	12 Ti 47.90	13 V 50.941	14 Cr 51.996	15 Mn 54.938	16 Fe 55.847	17 Co 58.933	18 Ni 58.70	19 Cu 63.546	20 Zn 65.38	21 Ga 69.72	22 Ge 72.59	23 As 74.922	24 Se 78.96	25 Br 79.904	26 Kr 83.80										
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc [97.91]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.4	47 Ag 107.868	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.30	55 Cs 132.905	56 Ba 137.33	57-71 Lanthanides	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.05	79 Au 196.966	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [208.98]	85 At [209.99]	86 Rn [222.02]
87 Fr [223.02]	88 Ra [226.03]	89-103 Actinides	104 Rf [261.10]	105 Db [268.10]	106 Sg [271.10]	107 Bh [270]	108 Hs [277.15]	109 Mt [276.15]	110 Ds [281.16]	111 Rg [280.16]	112 Cn [285.17]	113 Nh [284.18]	114 Fl [289.19]	115 Mc [288.19]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]																		

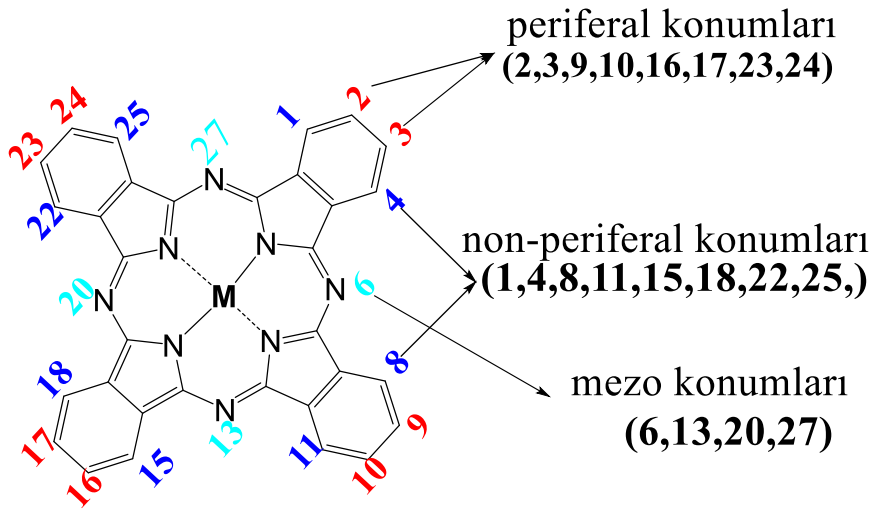
57 La 138.905	58 Ce 140.12	59 Pr 140.907	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967
89 Ac [227.03]	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np [237.05]	94 Pu [244.06]	95 Am [243.06]	96 Cm [247.07]	97 Bk [247.07]	98 Cf [251.08]	99 Es [252.08]	100 Fm [257.10]	101 Md [258.10]	102 No [259.10]	103 Lr [262.11]

Şekil 2.11 Ftalosiyanimlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerin periyodik tablo üzerinde gösterimi.

2.4 Ftalosiyanimlerin adlandırılması

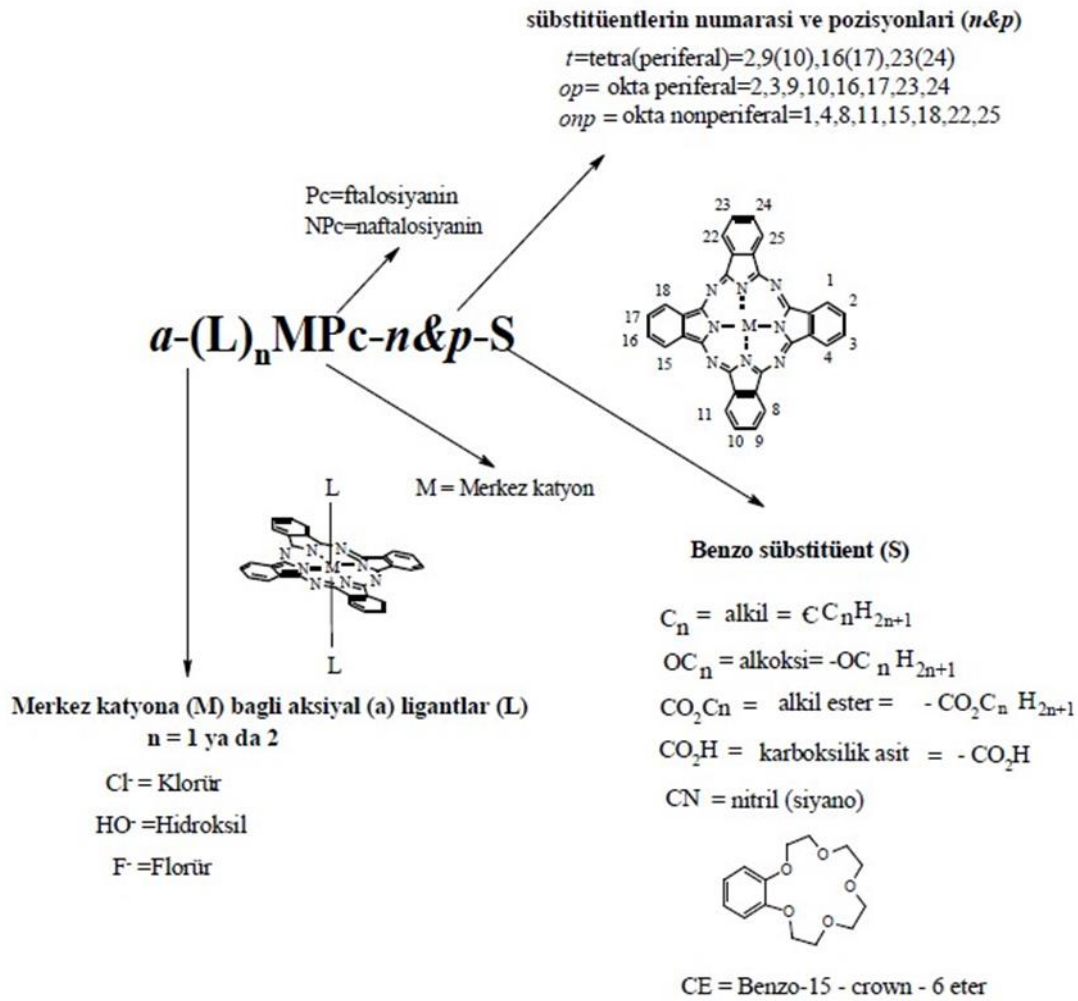
Ftalosiyanimlerin makro halkasının dört benzen üniteleri üzerinde 16 farklı konum vardır bu konumlara göre ftalosiyanimlerin çeşitli adları bulunmaktadır.

Şekil 2.12 de gösterildiği gibi 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel (p) konumları ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları ise periferel olmayan (np) konumları oluştururlar [22].



Şekil 2.12 Ftalosiyanın halkasının numaralandırması.

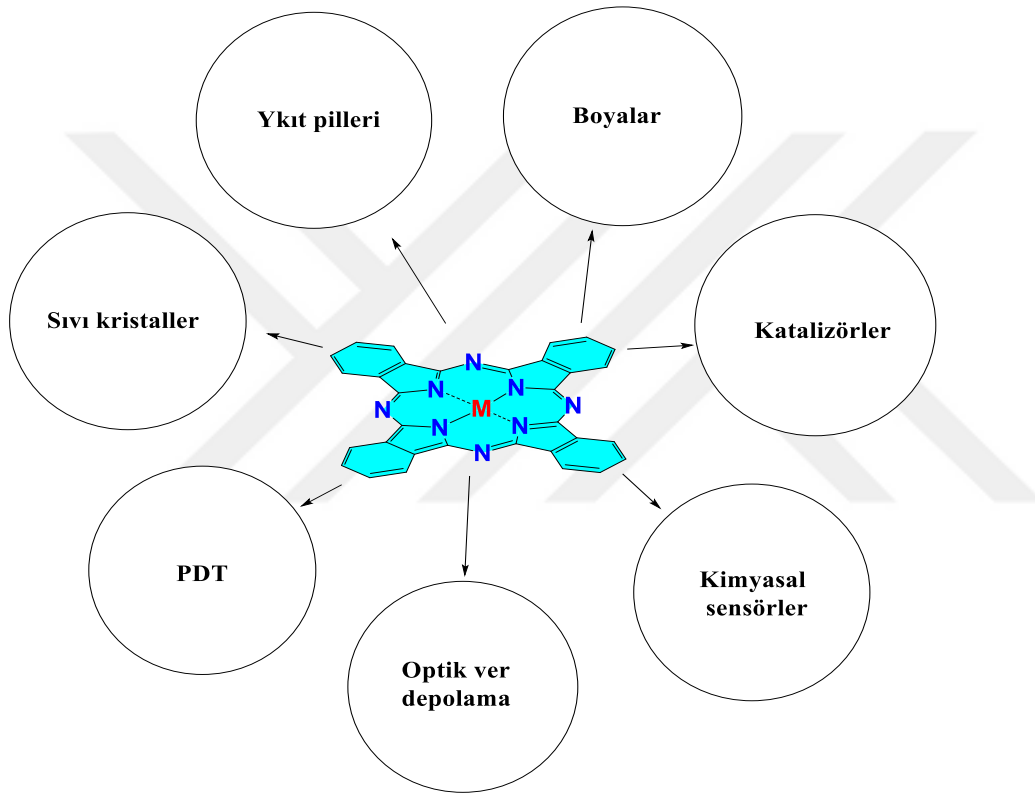
Ftalosiyanınlar adlandırmak için önce merkez atomu isimlendirerek ve sonra merkez atomunun çevresindeki süstitüentün adı eklenerek isimlendirme işlemi gerçekleştiriliyor.



Şekil 2.13 Ftalosiyanınların adlandırma şeması.

2.5 Ftalosiyeninlerin kullanım alanları

Ftalosiyeninler bazı özellikleri (yoğun yeşil-mavi renge ve asitlere, alkalilere, ısıya karşı dayanıklılık) vardır. Bu özelliklerin kombinasyonu, ftalosiyeninler birçok uygulamada oldukça kullanılabilir hale getirir ve tekstil endüstrisinde, boya, matbaa mürekkebi ve plastik endüstrisi gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [23]. Son zamanlarda fotovoltaiik cihazlar, gaz sensörleri, katalizörler, güneş pilleri, ve fotodinamik terapi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [24].

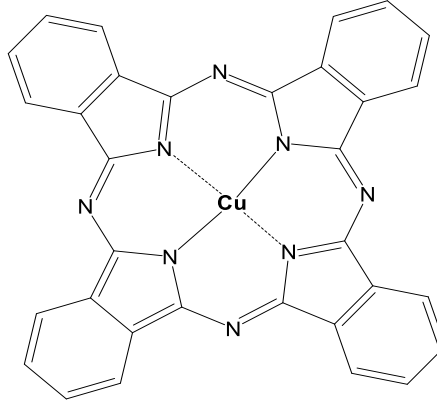


Şekil 2.14 Ftalosiyeninlerin kullanım alanlarının şematik gösterimi.

2.5.1 Boyalar.

Ftalosiyeninlerin keşfinde bahsedildiği gibi, bakır ftalosiyenin tesadüfen yeşil-mavi renkli bir ürün olarak bulundu. Günümüzde bakır ftalosyanin boyar madde olarak en önemli sanayi ürünlerinden biridir. Dolma kalem mürekkeplerinde, fotoğrafçılıkta renkli baskılar üretmek için bakır ftalosyanin ile sodyum sülfonat kullanılmıştır ve bakır ftalosyanin de sertifikalı olarak gıda boyamasında kullanılmaktadır[25]. Ayrıca deterjanların, sabunların ve diğer temizleyicilerin renklendirilmesinde bakır ftalosiyenin pigmentleri kullanılmaktadır.

Sektörün artan talebini karşılamak için mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanın üretilmektedir [26].



Şekil 2.15 Boyar madde olarak kullanılan (CuPc)

2.5.2 Katalizör

Endüstride hem ucuz hem de daha verimli olan katalizörlere ihtiyaç her zaman vardır. Ftalosiyaninler, birkaç metal iyonunu koordine etme yeteneğine sahip olduğu için metal iyonunun özelliklerine bağlı olarak, ftalosiyaninler katalizör görevi görebilir. Ftalosiyaninler karbon dioksitin karbon monoksitine indirgenmesi [27] ve oksijenin indirgenmesi gibi redoks aktif metaller içeren birkaç önemli kimyasal reaksiyonu verimli bir şekilde katalize eder. Ftalosiyaninler, birçok organik bileşiğin oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyaninler, petrol ürünlerinden istenmeyen maddeleri zararsız gazlar olarak uzaklaştırmak için oksidasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmaktadır. [28]

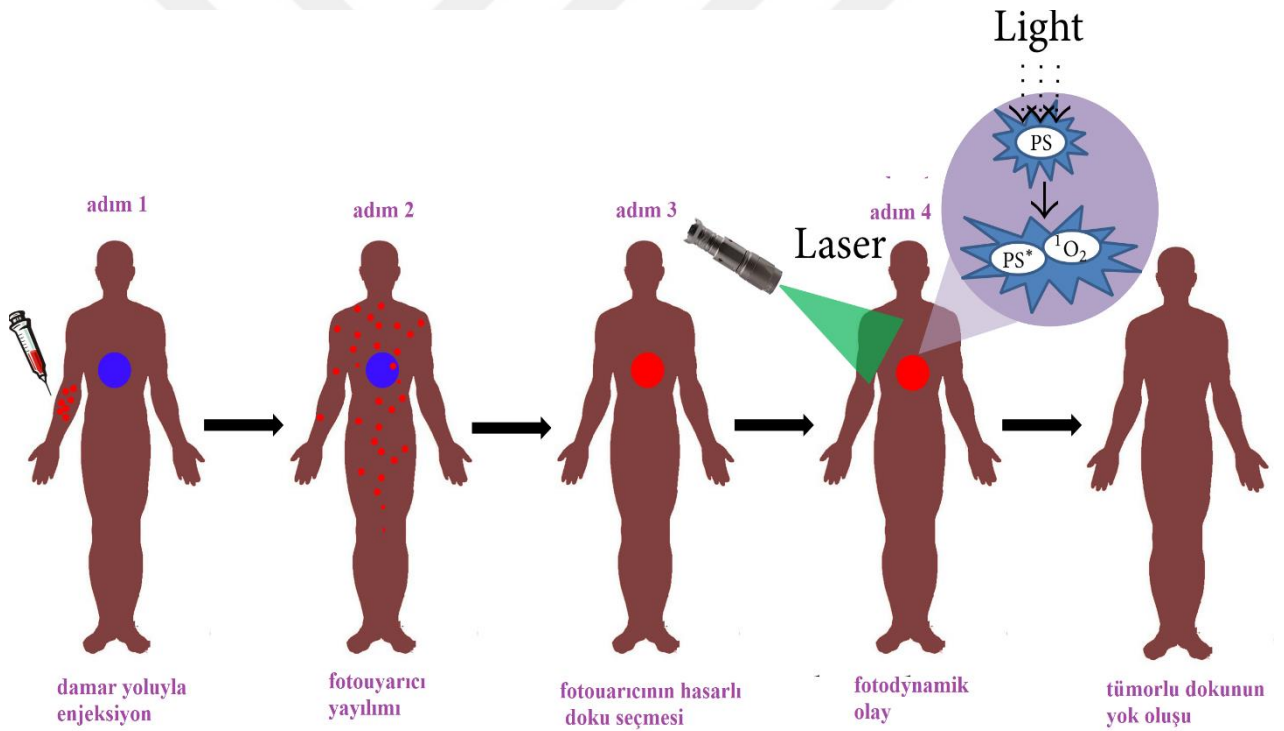
2.5.3 Sıvı kristaller:

Sıvı Kristaller bir maddenin kristal ve sıvı arasındaki bir ara madde durumudur. Sıvının özelliklerin çoğuna sahiptirler örneğin yüksek akışkanlık, damlacıkların oluşumu ve birleşmesi ama aynı zamanda molekülleri bir kristalinki gibi yönlüdür. Viskozitesi düşük ve akışa eğimli olmaları nedeniyle optik sensörler, dedektörler, optik kompanzasyon filmleri, tek boyutlu iletkenler, fotovoltaiik güneş pilleri, anizotropik fotoiletkenler gibi endüstriyel uygulamalarda oldukça alakalı malzemeler olarak kabul edilmektedir. Bazı sıvı kristaller

sıcaklığa bağlı olarak renk değiştirebilirler Bu özellik ile hastalıklar nedeniyle deri altında yüksek sıcaklık bölgelerinin belirlenmesi mümkündür. [29-30].

2.5.4 Fotodinamik terapi (PDT)

Fotodinamik terapi (PDT) kanser tedavisi için kullanılan tıbbi bir prosedürdür. Sağlıksız hücreye zarar vermek için ışığa duyarlaştırıcı denilen toksik olmayan ışık emici bir bileşik kullanılır. Canlı vücuda bir duyarlılaştırıcı verilir ve hasarlı hücrenin farklı fizyolojik koşulları sayesinde seçici olarak tümörün yerini tespit eder. Tümörün ışıkla ısınması sırasında, ışığa duyarlılaştırıcı ışık enerjisini emer ve moleküler oksijen ile reaksiyona girer Sonuç olarak tümör hücrelerinin ölümüne neden olmak için singlet oksijen üretilir [31,32].



Şekil 2.16 Fotodinamik terapi yöntemiyle yapılan tedavinin şematik gösterimi.

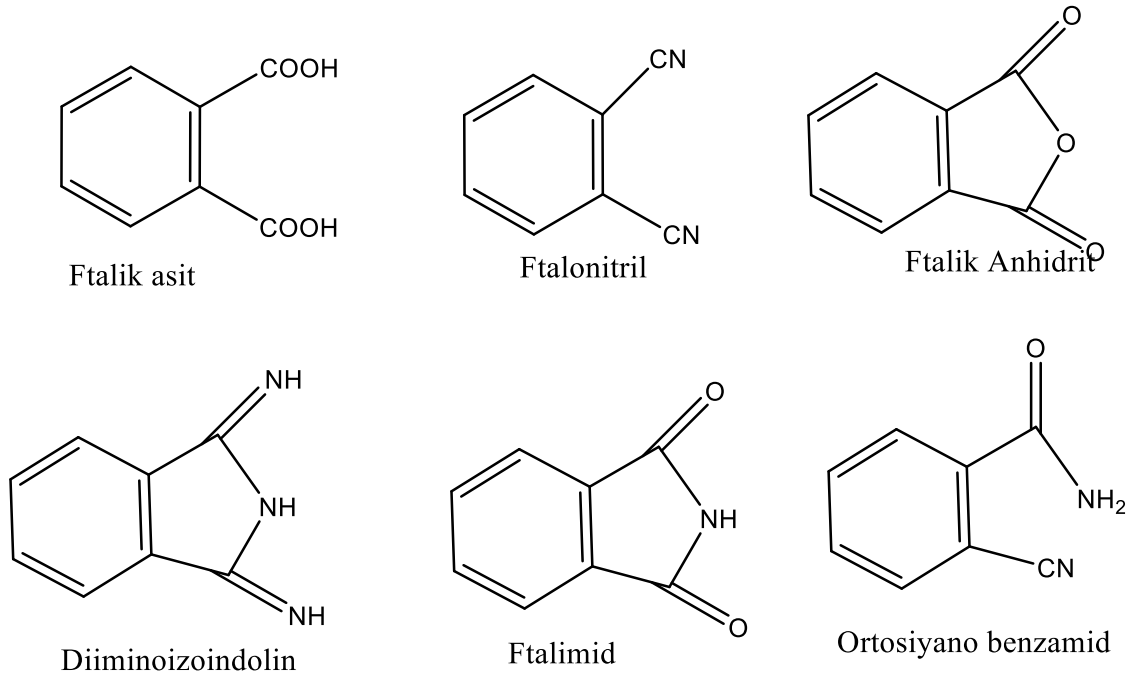
2.5.6 Kimyasal sensörler

Kimyasal sensörler ölçüm cihazlarıdır. Gazların kimyasal veya fiziksel özellikleri(cinsi, miktarı, kütlesi, iletkenliği ve frekansı) ölçülenebilir elektronik bilgiye dönüştürebilir[33]. Elektriksel, optik ve redoks özellikleri belirli koşullar altında değiştirme yeteneği sahip olan ftalosiyaninler elektrokimyasal ve optik sensörlerin üretiminde ilginç malzemeler haline gelmiştir[34]. Ftalosiyaninlerin sensör uygulamalarında kullanılmasını sağlayan önemli özelliklerinden biri termal ve kimyasal dirençleridir ve mikroelettronik cihazlara uygun Langmuir Blodgett ince filmler olarak hazırlanabilir. [35]

2.6 Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

2.6.1 Ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılan başlangıç bileşikler

Ftalosiyaninlerin kompleksleri bir metal veya metal tuzu ile ftalik asitler, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisoindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit Türevlerinden kaynama noktası yüksek olan (DMF, DMSO, pentanol) çözücülerin varlığında sentezlenebilir. [36]



Şekil 2.17 Ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan başlangıç bileşikler.

2.6.2 Ftalonitril

Ftalosiyenin bileşikleri sentezlemek için en kullanışlı başlangıç bileşikleri ftalonitrillerdir. Ftalonitril bileşikleri bir metal veya metal tuzu ile kaynama noktası yüksek olan çözücülerin varlığında basitçe ısıtılarak ftalosiyenin sentezlenebilir[37].

Ftalonitrillerden daha yüksek saflıkta ftalosiyeninler sentezlenebilir ve genellikle daha pahalıdır bu yüzden kullanımları yüksek teknolojik uygulamalarla sınırlıdır. Ftalonitriller, metalli ftalosiyeninler oluşturmak için gümüş ve cıva hariç değer tüm metaller ve metallerin tuzları, oksitleri, sülfatları, halojenleri ile kolayca reaksiyona girer.

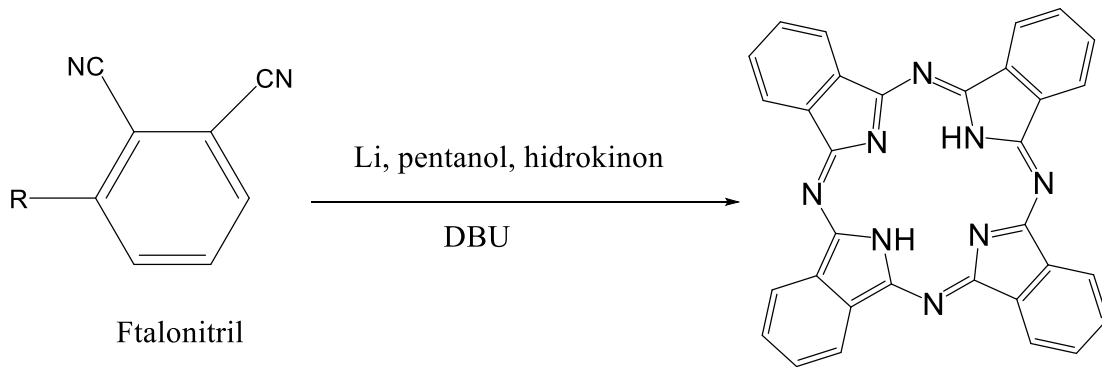
Ftalosiyeninlerin yapılarına (metalli, metalsiz) bağlı olarak farklı yöntemler kullanılarak sentez işlemi gerçekleştirilebilir[38].

2.6.3 Metalsiz Ftalosiyeninlerin sentez yöntemi

Metalsiz ftalosiyenin ftalonitrilden, diiminoizindolin, ftalik anhidrit, orto-siyanobenzamid, ftalik asit ve ftalamid 'den sentezlenir ancak ftalonitril (1,2 disiyanobenzen) genellikle kullanılmıştır. Metalsiz Ftalosiyeninlerin oluşturmak için birkaç siklotetramerizasyon yöntemi vardır[39]. Metalsiz ftalosiyeninler, hazırlanmış metalli Ftalosiyeninlerin çözeltilerine derişik hidroklorik asit veya metanol gibi proton vericilerin ilavesiyle metalli ftalosiyeninlerin metal değişimi yöntemiyle de sentezlenebilmektedirler.

İndirgen madde olarak kullanılan ftalonitril içinde çözünmüş hidrokinon'un siklotetramerizasyon ile de H₂Pc sentezlenebilir [40].

2.6.4 Ftalonitril 'den metalsiz ftalosiyeninlerin sentezi

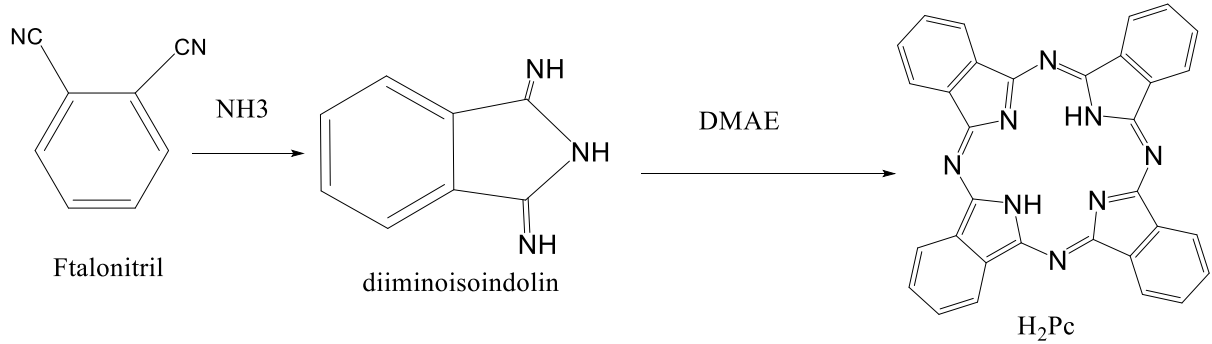


Şekil 2.18 Ftalonitrilden metalsiz ftalosiyenin reaksiyon mekanizması.

2.6.5 Diiminoizindolin'den metallsiz Ftalosiyaninlerin sentezi

Amonyak ve ftalonitrilden ilde edilen diiminoisindolin

2-N,N-dimetilaminoetanol içinde ısıtılarak metal içermeyen ftalosiyanin elde edilebilir.



Şekil 2.19 Diiminoizindolinden metallsiz ftalosiyanin reaksiyon mekanizması.

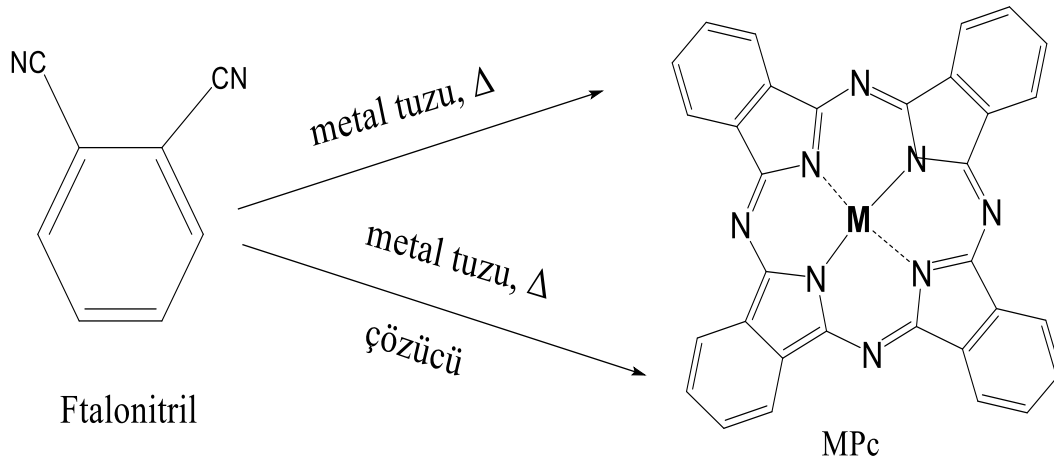
2.6.6 Metalli Ftalosiyaninlerin sentezi

Metalli ftalosiyaninler metallsiz ftalosiyaninlerden daha yüksek verimle elde edilir, çünkü metal iyonu reaksiyon sırasında template etkisi yapar ve ürünün verimini artırır.

Ftalosiyanin sentezi için en eski yöntem bir çözelti içinde 2-siyanobenzamid ile bir metal veya metal tuzu reaksiyonu ile sentezlenir[41]. Ancak son yıllarda ftalosiyanin sentezinde daha kolay, ekonomik ve verimli yöntemler gerçekleştiğinden dolayı bu yöntem günlük laboratuvar uygulamalarında fazla ilgi görmemiştir. Endüstriyel olarak ftalosiyaninler ftalik andirit veya ftalonitrilden sentezlenir[42]. Ftalik anhidritten sentezlenen ftalosiyaninler daha ucuzdur ve genellikle boyalarda kullanılır. Ftalonitril pahalıdır ve bu yöntem ile daha kaliteli ve yüksek saflıkta ftalosiyaninler sentezlenebilir [43]. Ftalik anhidrit bakır tuzu ile bir katalizör varlığında ısıtılarak genellikle boya ve pigment olarak kullanılan bakır ftalosiyanin sentezlenir[44].

2.6.7 Ftalonitril'den metalli ftalosiyaninlerin sentezi

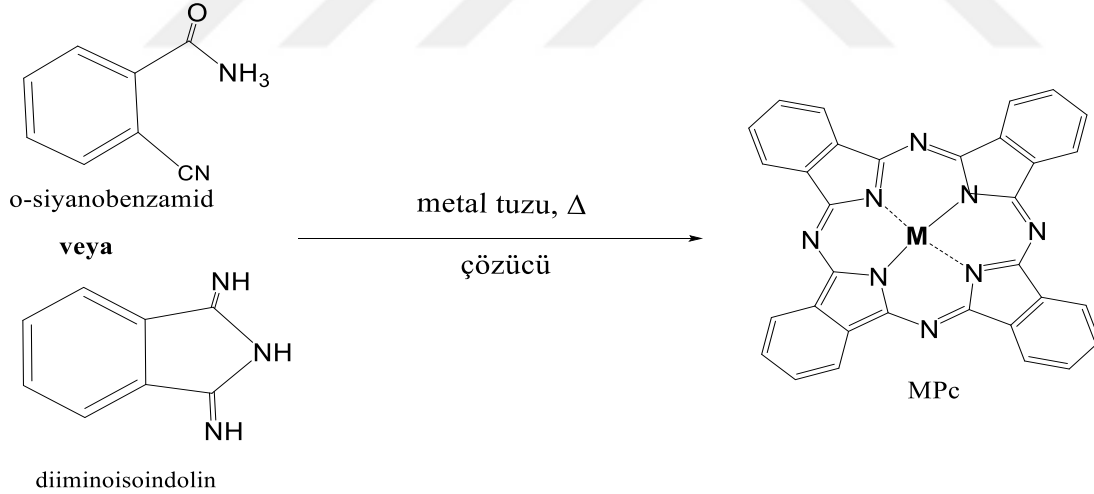
Ftalonitrilin bir metal veya metal tuzu ile ısıtılarak doğrudan metalli ftalosiyanin bileşikleri sentezlenebilir. Çoğu reaksiyonun 200 °C den daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği açıktır[45].



Şekil 2.20 Ftalonitrilden metalli ftalosiyanınların reaksiyon mekanizması.

2.6.8 Diiminoizindolin veya o-siyanobenzamid

Diiminoizindolin veya o-siyanobenzamid bir metal hidrit veya metal klorür ile ısıtılarak metalli ftalosiyanın bileşikleri sentezlenebilir[46].



Şekil 2.21 Diiminoizindolin veya o-siyanobenzamid'den MPc sentezi

2.6.9 Metalsiz Ftalosiyaninlerin metalasyonu

Metalsiz ftalosiyaninler bir metal veya metal tuzu ile kinolin veya DMF gibi uygun çözücülerde ısıtılarak metalli ftalosiyaninler sentezlenir[47].

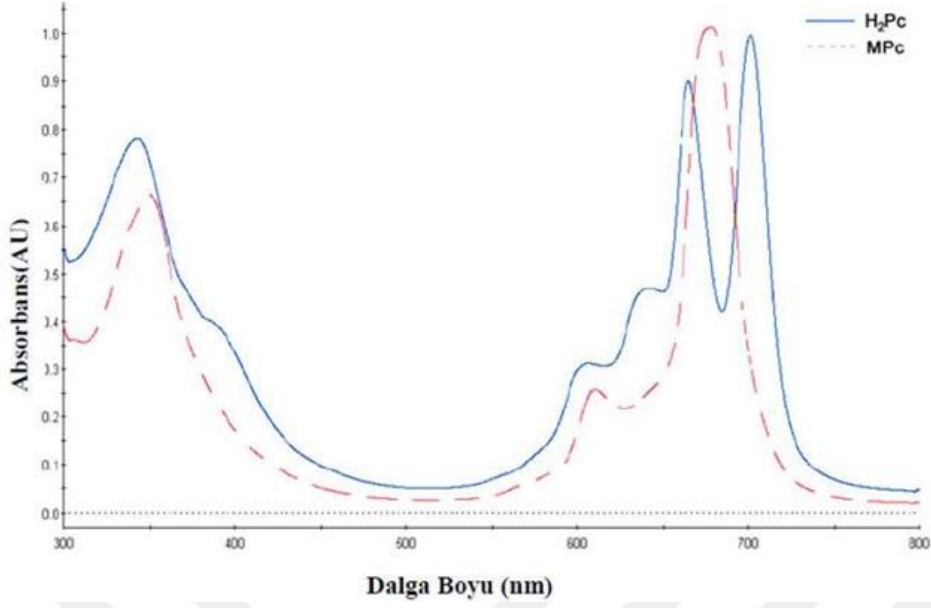


Şekil 2.22 Metalsiz ftalosiyanin'den Metalli ftalosiyanin hazırlanması.

2.7 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikler

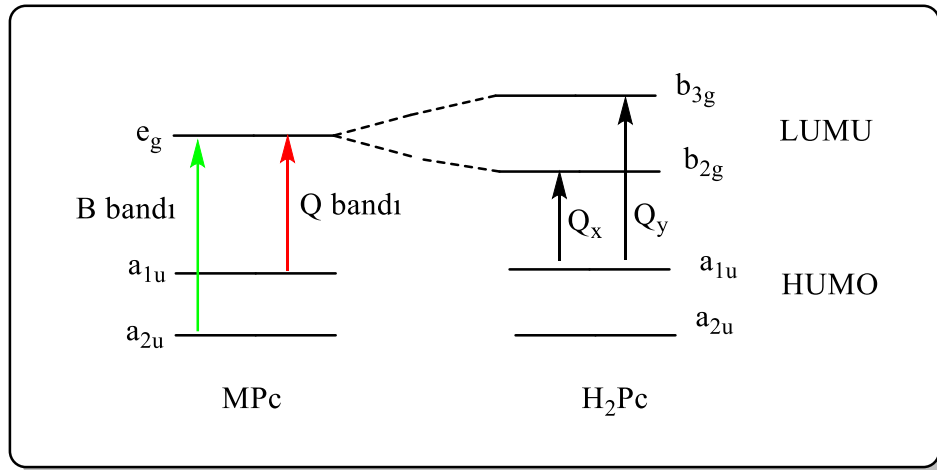
2.7.1 Ftalosiyaninlerin UV-vis Spektrumları

Ftalosiyaninlerin en önemli spektral analizlerinden biri (UV-vis) Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisidir. Ftalosiyaninler π -elektronları açısından zengin olduklarından, UV-Vis spektroskopisinde karakteristik absorpsiyon bantları veriyor. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sebep olduğu Q-bandı yaklaşık 700-650 nm bulunmaktadır. Bu aralık ftalosiyaninlerin metalsiz ve metalli olduğu hakkında da bilgi verir. Metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir bant verirken metal içermeyen ftalosiyaninlerde ise Q-bandı ikiye ayrılır[48].



Şekil 2.23 Metalli (kırmızı) ve metallsiz (mavi) Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumu.

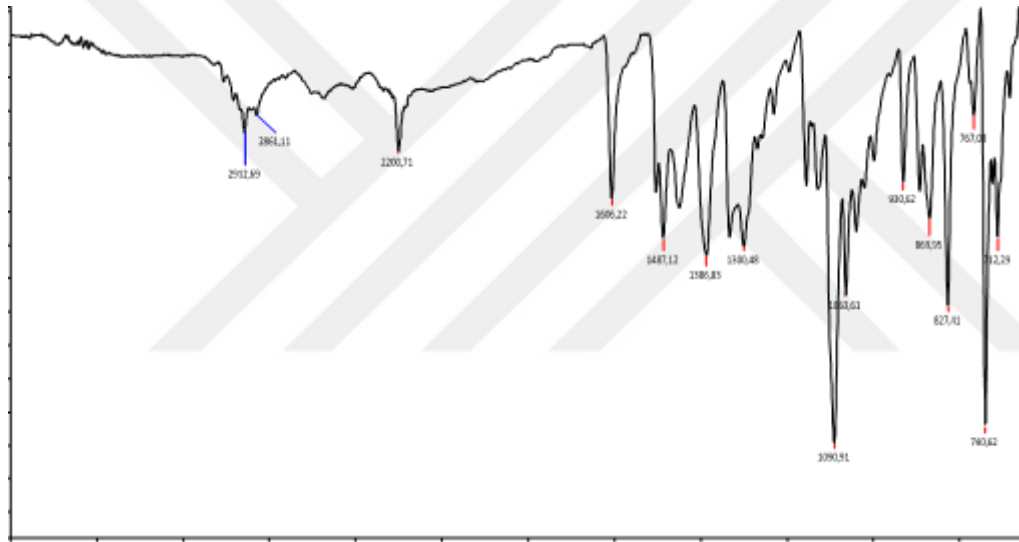
Metalli ftalosiyaninlerin halkasındaki metal ile bağ yapabilen eşdeğer nitrojene sahip olduğu için D_{4h} simetrisine sahiptir ve $HOMO \rightarrow LUMO$ geçişine karşılık gelen tek bir Q bandı verir. Metal içermeyen ftalosiyaninlerin halkasındaki iki hidrojen atomları olduğundan molekülün simetrisi D_{2h} 'e düşer. Bu simetri değişikliği nedeniyle Q-bandı ikiye ayrılır.[49] Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumundaki diğer önemli karakteristik bandı ise $n \rightarrow \pi$ geçişlerin sebep olduğu 300 nm civarında görülen B (Soret bandı) bandıdır. [50]



Şekil 2.24 MPc ve H_2Pc bileşiklerinin Q ve B bantlarının şematik enerji seviyeler.

2.7.2 FT-IR Spektroskopisi

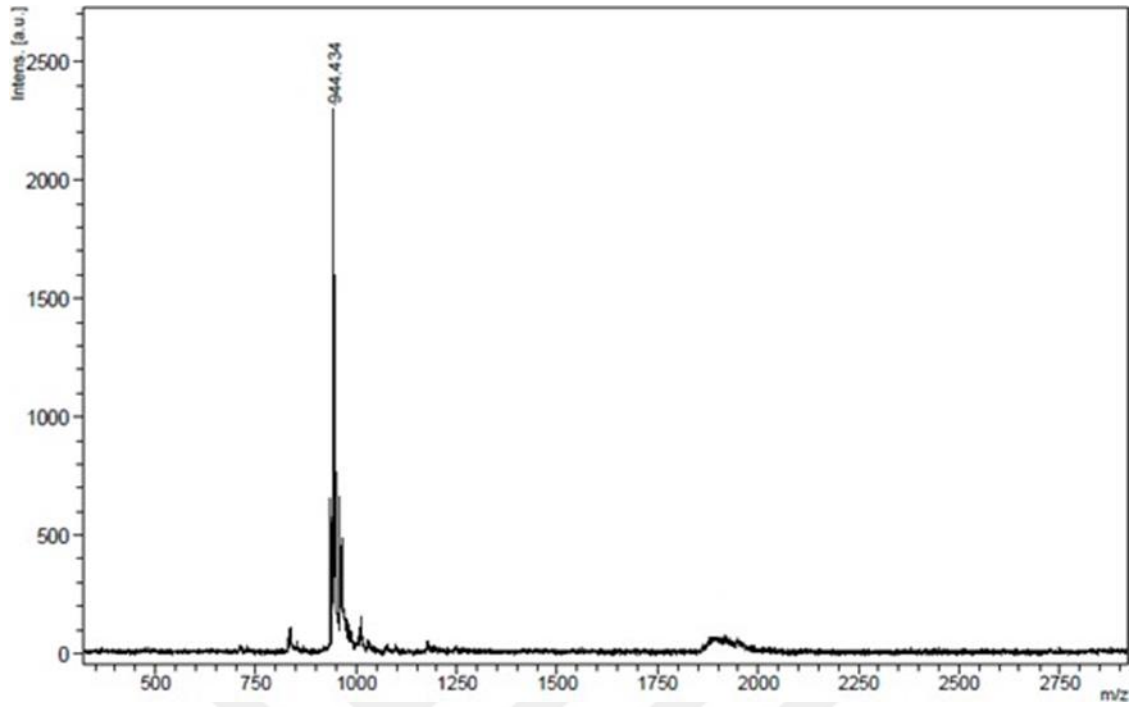
FT-IR spektrum moleküllerin titreşim enerjisinde değişikliklere neden olan elektromanyetik radyasyonun kızılötesi bölgede absorpsiyonudur. Ftalosiyaninlerin IR spektrumu 4000-400 cm^{-1} aralıklarda ölçülmektedir. Metalli ftalosiyaninler çok benzer spektrumlara sahiptir, 3030 cm^{-1} frekanstaki bandı, C-H bağının aromatik gerilme titreşimlerine karşılık gelen, 1610-1475 cm^{-1} frekanstaki bantlarına C-C halka iskeletin gerilme titreşimlerine ve yaklaşık 720 cm^{-1} frekanstaki band'a C-H bağının düzlemsel titreşimleri neden olmaktadır. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasındaki fark, 3280 cm^{-1} 'de görülen band ftalosiyaninin iç kısmındaki -NH bağının titreşiminden kaynaklanmaktadır[51].



Şekil 2.25 Ftalosiyanin bileşiğinin FT-IR spektrumu.

2.7.3 Ftalosiyaninlerin Kütle Spektrumları

Ftalosiyanin bileşiklerinin yapı tayininde kullanılan kütle spektrumları, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküller parçalanma hakkında bilgi verir. Metalli ftalosiyanin bileşiklerinin kütle spektrumları genelde $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{+2}$ moleküler iyon vermektedir. Yapıda bulunan metal iki değerlikli ise (Pt(II), Fe(II), Cu(II), Zn(II) ve Ni(II)) metalin ayrılması ve ftalosiyanin molekülünde parçalanma olmaz ve metal atomları yapıdan ayrılmaz. Ancak bazı üç değerlikli metal (Mn(III), In(III), Al(III)) komplekslerinin kütle spektrumunda metal atomlarının ftalosiyanin merkezinden ayrıldığı tespit edilmiştir[52].



Şekil 2.26 Ftalosiyenin bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu

2.7.4 Ftalosiyeninlerin ^1H -NMR Spektrumları

Ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumlarında π -elektron sisteminin hareketi, ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumlarında geniş diamanyetik halka kayması gösterir. Ftalosiyenin halkasının merkezindeki metalin ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumlarına etkisi vardır. Ftalosiyenin bileşiklerinin aromatik protonlarının pikleri düşük alanda ortaya çıkarken, (-NH) protonlarına ait sinyal daha yukarı alanda çözücünün konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak gözlemlenebilir[53].

BÖLÜM III.

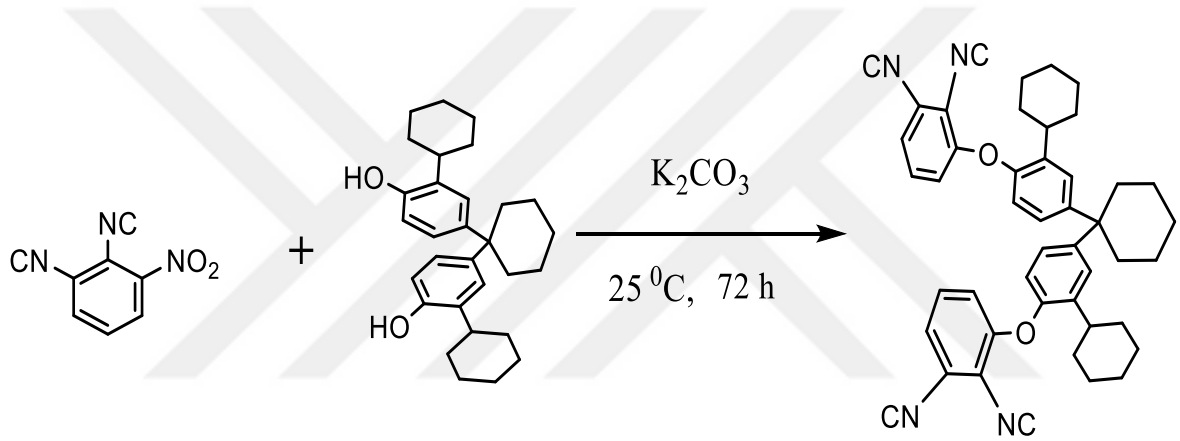
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında tüm sentezlenen bileşiklerin erime noktaları tayini, BUCHI M-565 erime noktası cihazı ile tespit edilmiştir. UV-Görünür spektrumları SHIMADZU UV-2450 UV-VISIBLE SPEKTROFOTOMETRE cihazı ile alınmıştır. FT-IR spektrumları, PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR SPEKTROMETRE cihazından alınmıştır. Bu cihazlar Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunmaktadır. ¹H-NMR spektrumları; Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan VARIAN UNITY INOVA 500 MHz NMR SPECTROMETER cihazı ile alınmıştır. Kütle spektrumları; Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan BRUKER MICROFLEX LT MALDI-TOF cihazında alınmıştır. Tüm bileşikler Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Laboratuvarında sentezlenmiştir. Kolon kromatografisi ve farklı çözücüler kullanılarak saflaştırılmışlardır. Yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR ve MALDI- TOF spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

3.1. Sentez çalışmaları

3.1.1 3,3 -sikloheksilidenbis(2-sikloheksilfenoksiftalonitril) sentezi

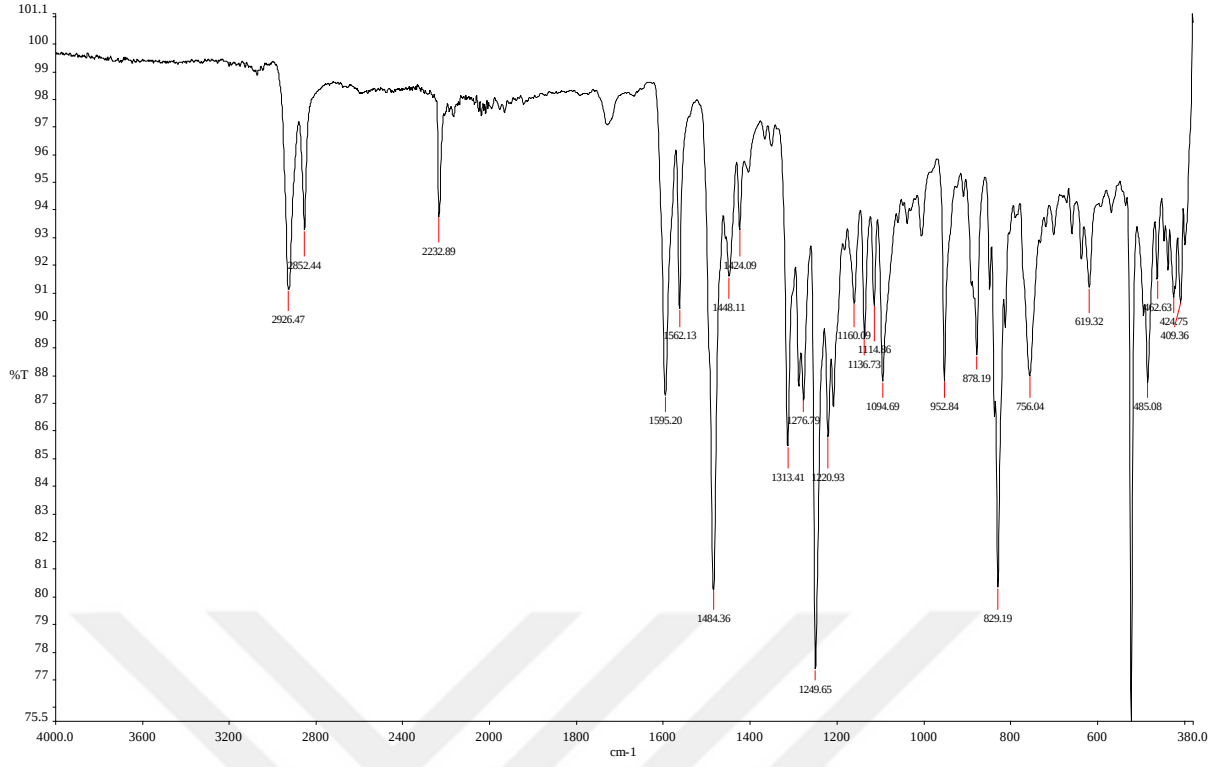
1.0388g (6 mmol) 3-Nitroftalonitril, 1.2979g (3 mmol) 1,1-bis[3-sikloheksil-4-hidroksipinil]sikloheksan ve 2.4840g (18 mmol) potasyum karbonat (K_2CO_3), 30 mL dimetilformaid(DMF) çözücüsü varlığında reaksiyon balonuna alındı. Karışım oda sıcaklığında 96 saat süre ile karıştırıldı. Yapılan ince tabaka kromatografisi (TLC) sonucunda reaksiyon sonlandırılarak, 400 ml %10'luk NaOH çözelti içerisinde damla damla ilave edilerek çöktürüldükten sonra süzüldü. pH değerini ayarlamak için bol su ile yıkanarak, oda sıcaklığında açıkta kurumaya bırakıldı.



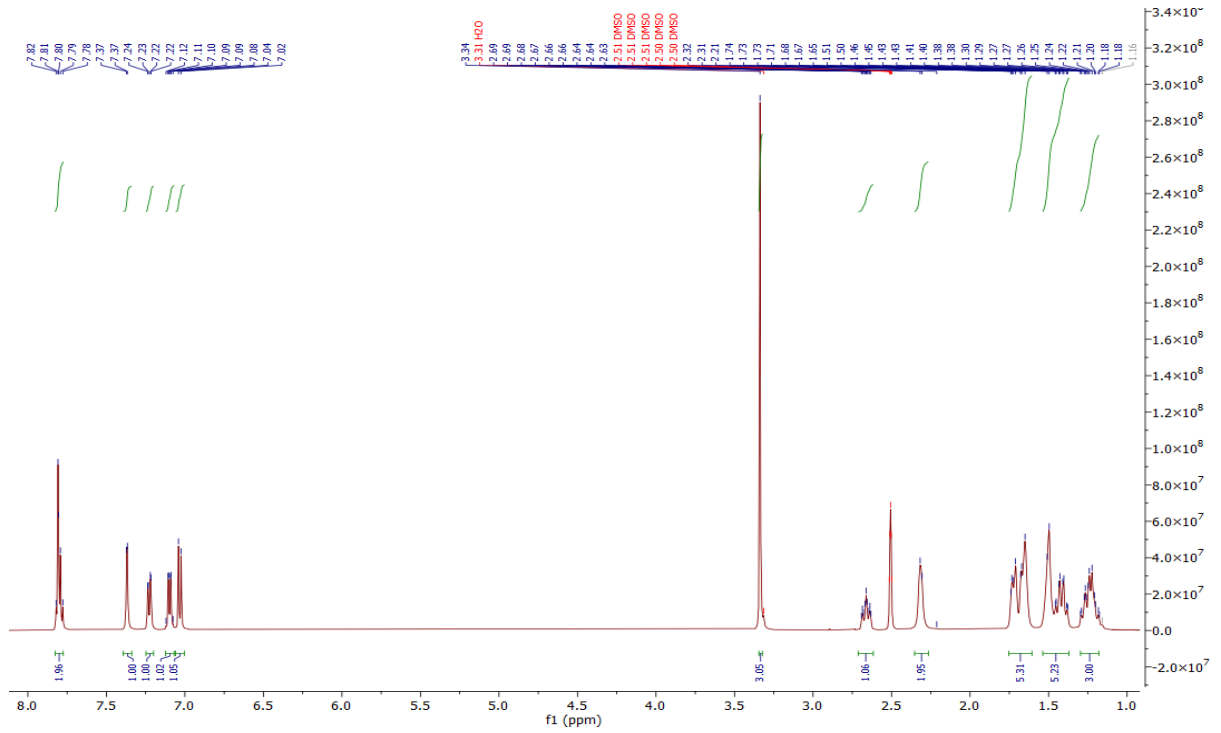
Şekil 3.1 (3) nolu bileşiğin sentez şeması

Molekül Formülü	C ₄₆ H ₄₄ N ₄ O ₂
Molekül Ağırlığı	684,88 g/mol
Erime Noktası	193 °C
Ürün Ağırlığı (Verimi %)	1.94 g (94.54%)
Çözünürlük	DMF, DMSO, DCM
FT-IR ν (cm ⁻¹)	794, 984, 1138, 1220, 1249, 1454, 1484, 1595, 1744, 1975, 2012, 2232, 2852, 2926.
Renk	Beyaz, krem
¹ H-NMR	(d-DMSO) (δ , ppm): δ 7.77-7.82 (m, 4H), 7.37 (br s, 2H), 7.23 (dd, J= 8.30 ve 2.10 Hz, 2H), 7.10 (dd, J= 7.28 ve 2.10 Hz, 2H), 7.03 (d, J= 8.32 Hz, 2H), 2.62-2.70 (m, 4H), 1.62-1.75 (m, 10H), 1.37-1.150 (m, 10H), 1.16-1.30 (m, 8H)

Tablo 3.1 (3) nolu bileşiğe ait deneysel sonuçlar



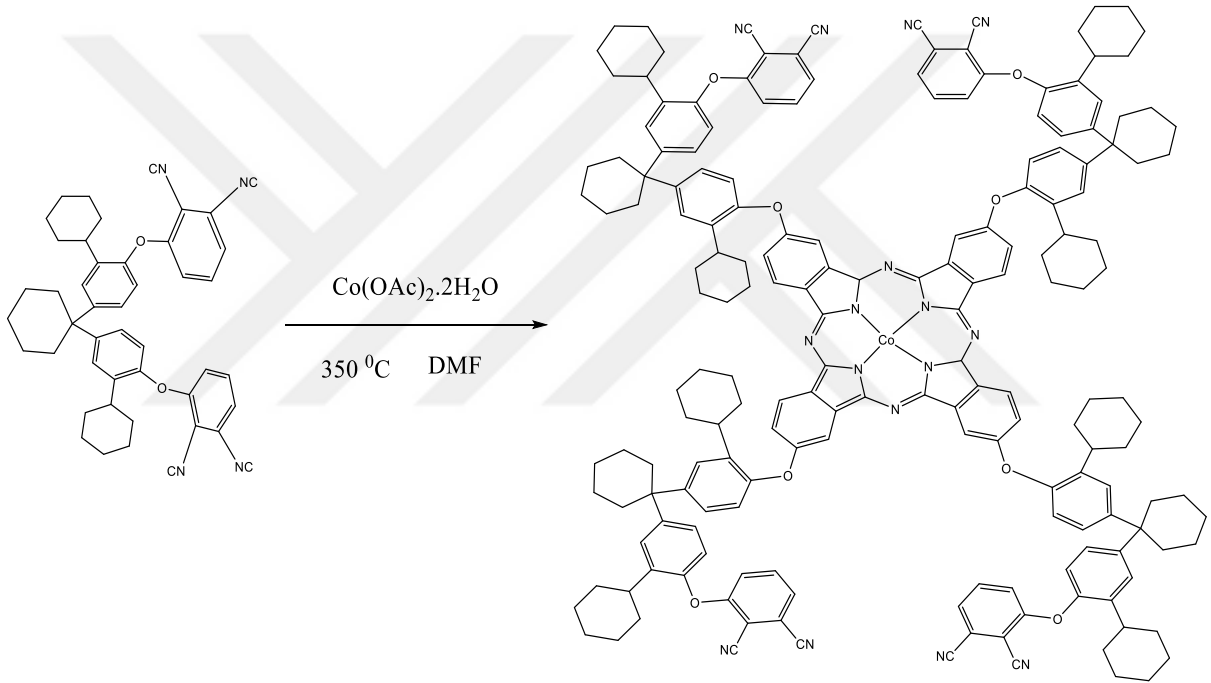
Şekil 3. 2 (3) nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 3.3 (3) nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu.

3.1.2 [2, 10, 16, 24]{Tetrakis(3,3)-sikloheksilidenbis(2-Sikloheksilfenoksiftalonitril} ftalosiyaniminatokobalt(II)] (4) sentezi

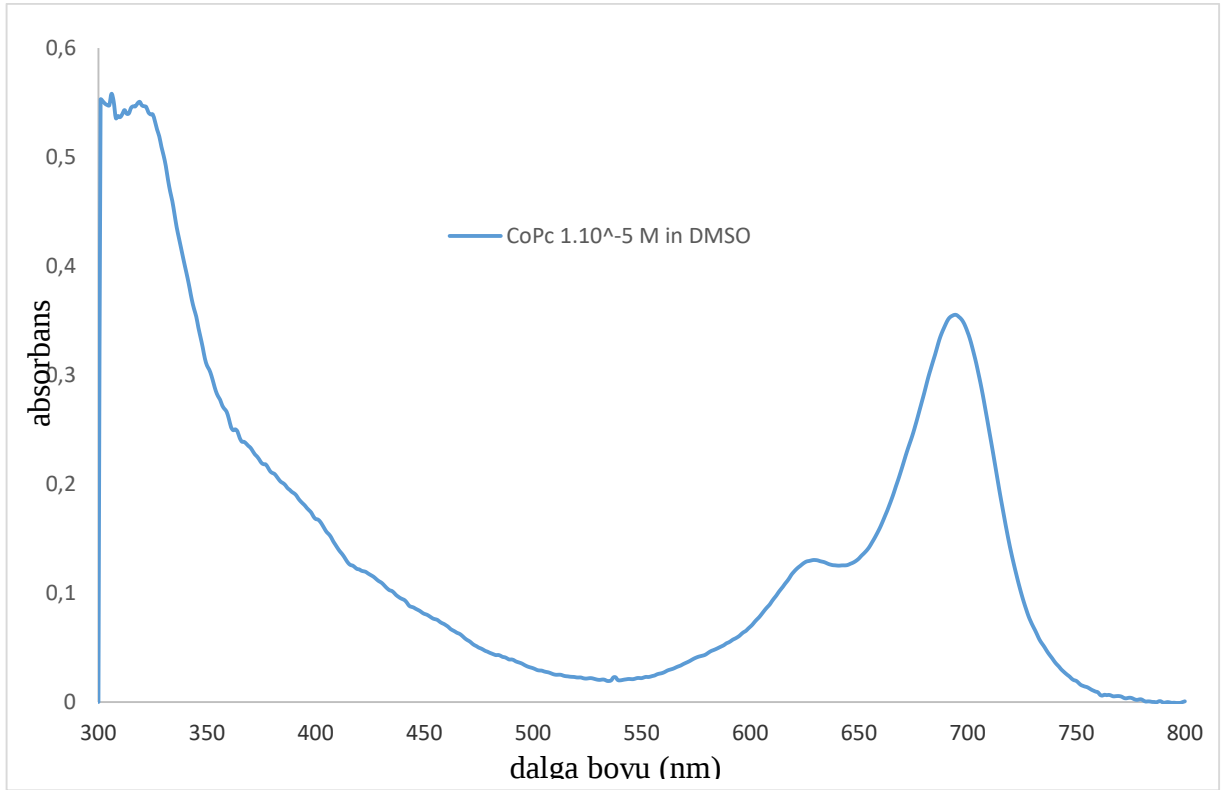
0.1g (0.231 mmol) 3,3-sikloheksilidenbis(2-Sikloheksilfenoksiftalonitril) ve 0.43g (0.196mmol) $\text{Co(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 mL DMF içerisinde ısı tabancası ile 350°C sıcaklıkta üç dakika ısıtıldı. Renk yeşile dönünce reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı ve karışım damla damla asetik asit içine ilave edilerek çöktürülüp, süzülde ve saf su ile yıkanarak kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürün CHCl_3 kullanılarak, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.



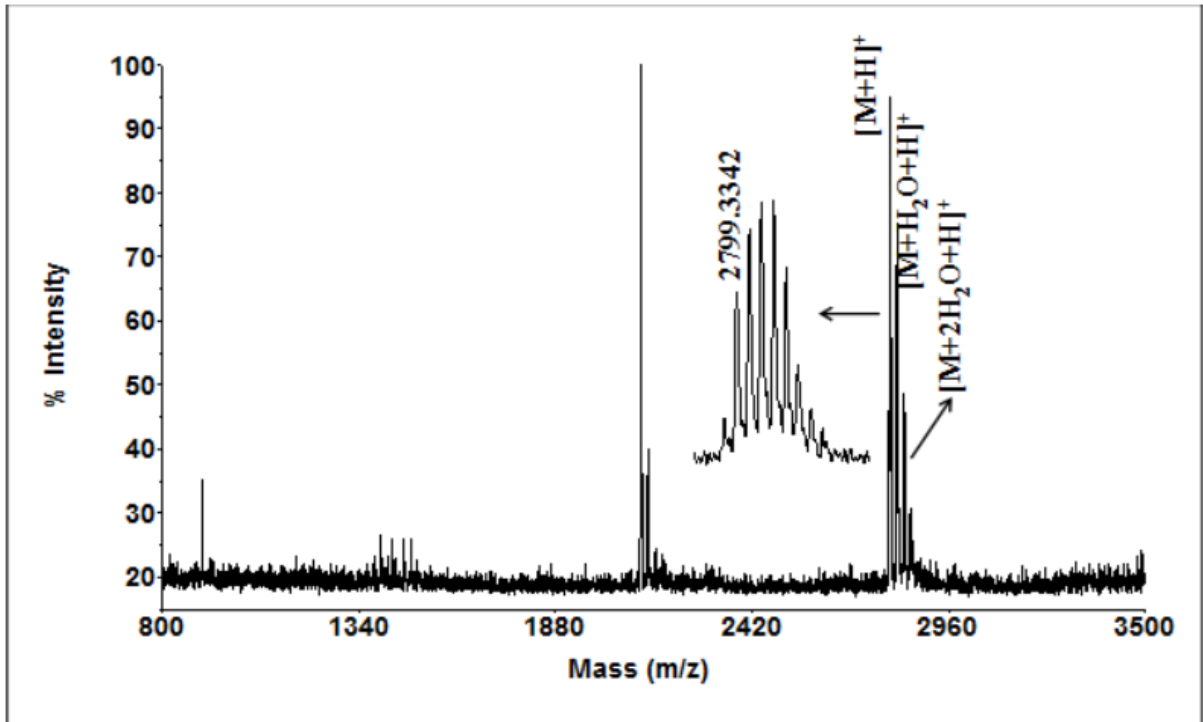
Şekil 3.4 (4) nolu bileşiğin sentez şeması.

Molekül Formülü	$C_{184}H_{178}CoN_{16}O_8$
Molekül Ağırlığı	2800,49 g/mol
Ürün Ağırlığı (Verimi %):	18 g (17%)
Çözünürlük	CHCl ₃ , DMF, DMSO, DCM
FT-IR ν (cm ⁻¹)	800, 903, 983, 1055, 1243, 1448, 1473, 1521, 1653, 1771, 2116, 2324, 2666.
Renk	Yeşil
UV-vis spektrumu DMSO içinde (λ_{max})	Q Bandı: 696 nm ($\log \epsilon = 4.54$) B Bandı: 320 nm ($\log \epsilon = 4,73$)
Erime noktası	>300 °C

Tablo 3.1 (4) bileşiğin deneysel sonuçları.



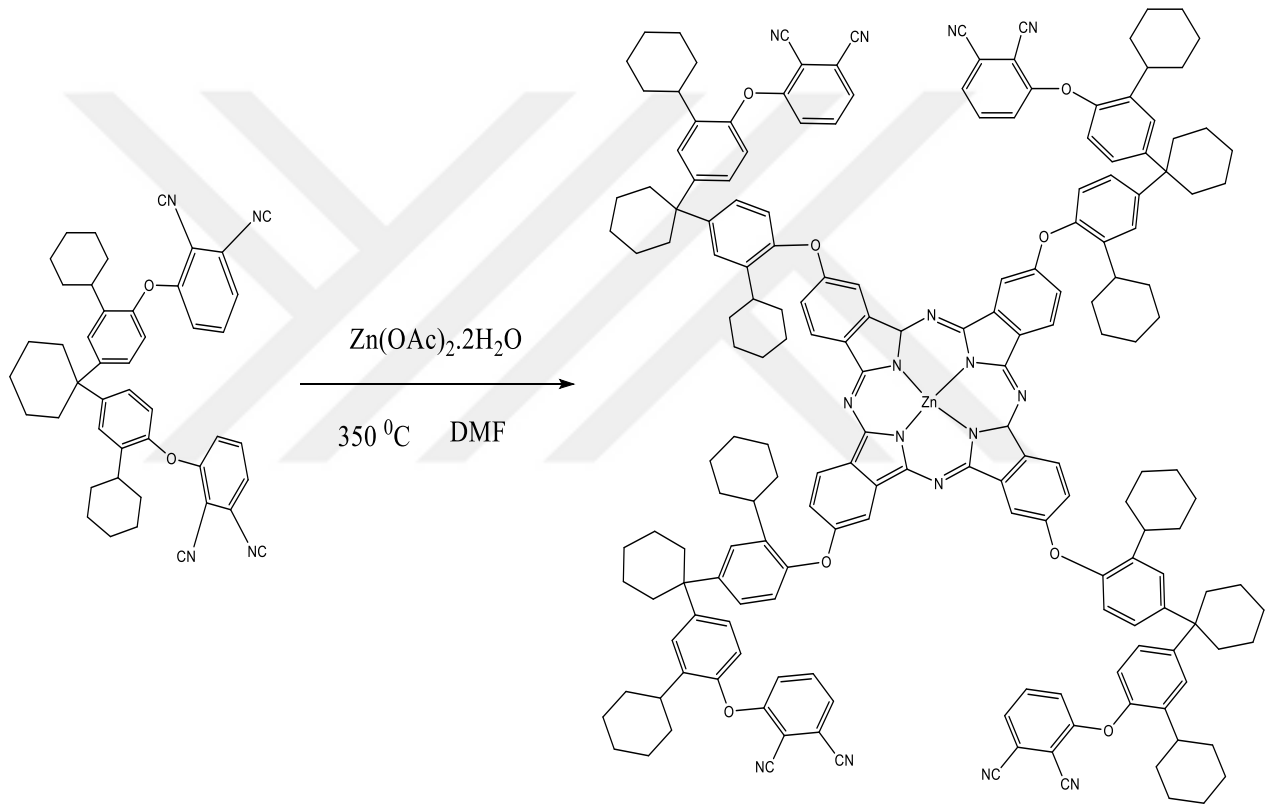
Şekil 3.5 (4) bileşiğin UV-vis spektrumu



Şekil 3.6 (4) nolu bileşiğin MALDİ-TOF kütle spektrumu.

3.1.3 [2, 10, 16, 24]{Tetrakis(3,3)-sikloheksilidenbis(2-Sikloheksilfenoksiftalonitril)} ftalosiyaniatoçinko(II) (5) sentezi

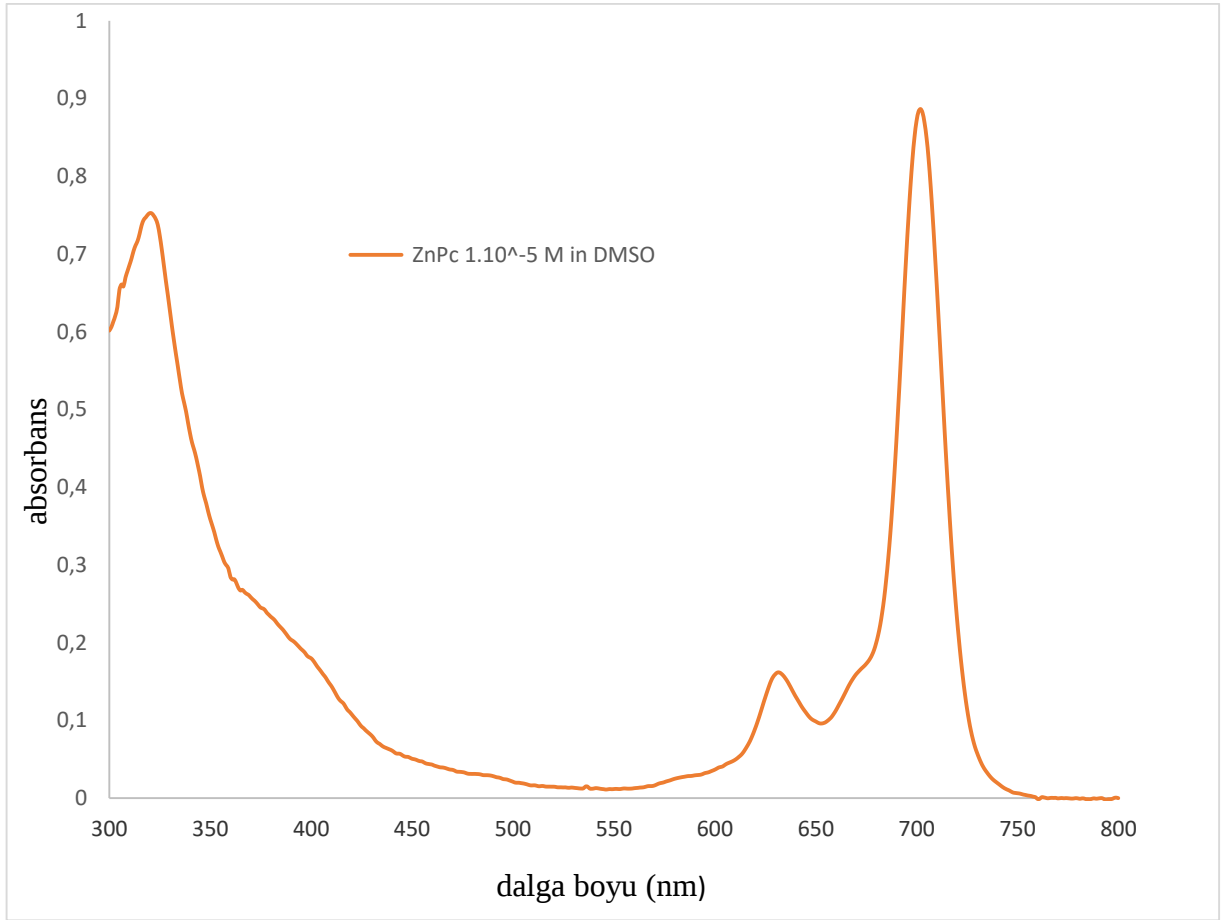
0.1g (0.15 mmol) 3,3 -sikloheksilidenbis(2-sikloheksilfenoksiftalonitril) ve 0.11g (0,6 mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 mL DMF içerisinde ısı tabancası ile 350-400°C sıcaklıkta üç dakika ısıtıldı. Renk yeşile dönünce reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı ve karışım damla damla asetik asit içine ilave edilerek çöktürüp, süzüldü ve saf su ile yıkanarak kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürün çözücü olarak DCM kullanarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.



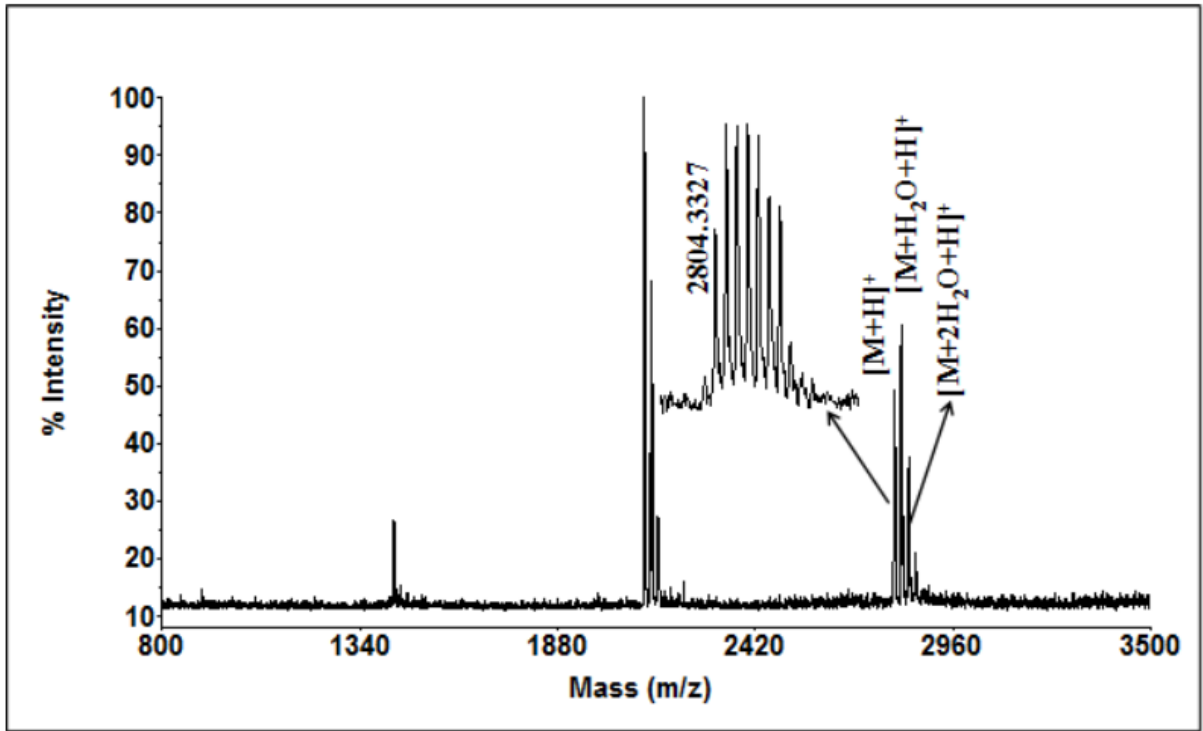
Şekil 3.7 (5) nolu bileşiğin sentez şeması.

Molekül Formülü	$C_{184}H_{178}N_{16}O_8Zn$
Molekül Ağırlığı	2806,93 g/mol
Erime Noktası	> 350 °C
Çözünürlük	CHCl ₃ , DMF, DMSO, DCM
FT-IR ν (cm ⁻¹)	799, 984, 1136, 1219, 1272, 1440, 1576, 1783, 1995, 2116, 2350, 2667.
Renk	Yeşil, mavi
Ürün Ağırlığı (Verimi %)	30 mg (28%)
UV-vis spektrumu DMSO içinde (λ_{max})	Q Bandı: 703 nm (log ϵ = 4.94) B Bandı: 323 nm (log ϵ = 4,87)

TABLO 3.3 (5) nolu bileşiğe ait deneysel sonuçlar.



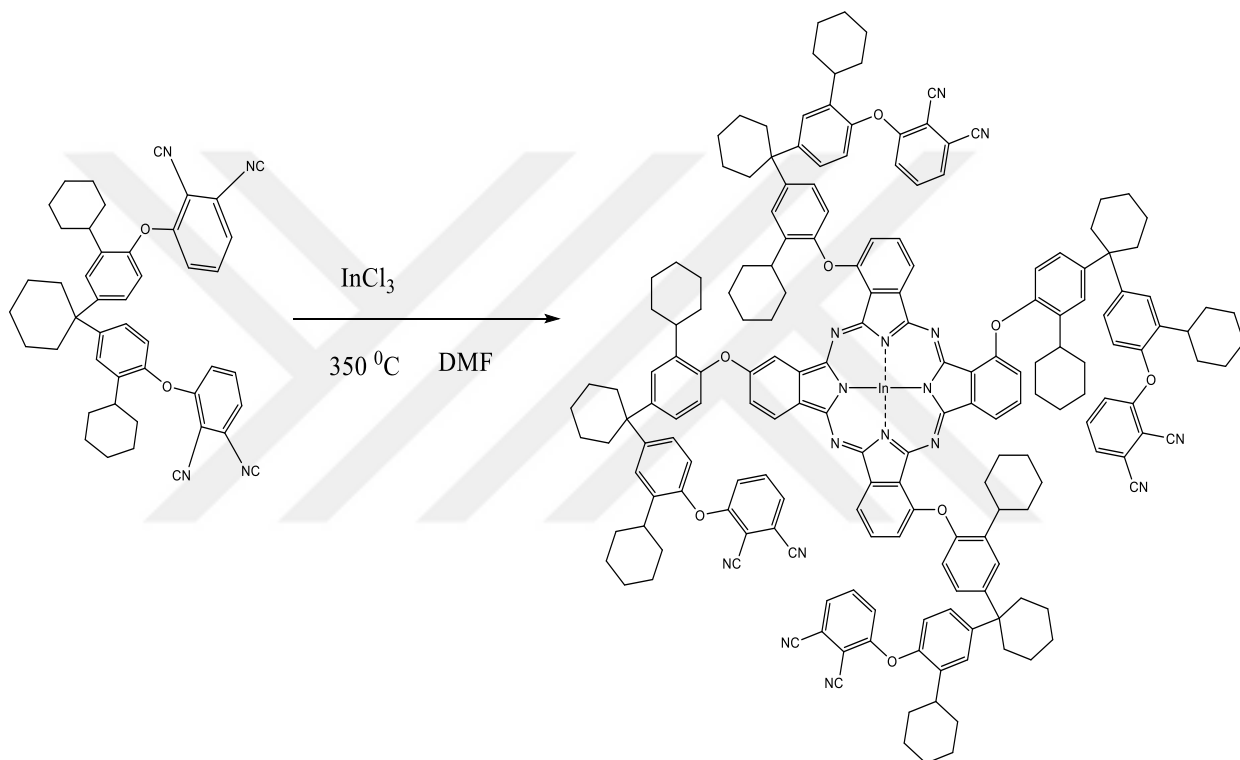
Şekil 3.8 (5) nolu bileşiğin UV-vis spektrumu.



Şekil 3.9 (5) nolu bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumu.

3.1.4 [2, 10, 16, 24]{Tetrakis(3,3)-sikloheksilidenbis(2-Sikloheksifenoksiftalonitril)} ftalosiyanimatoindium(III)(6) Sentezi:

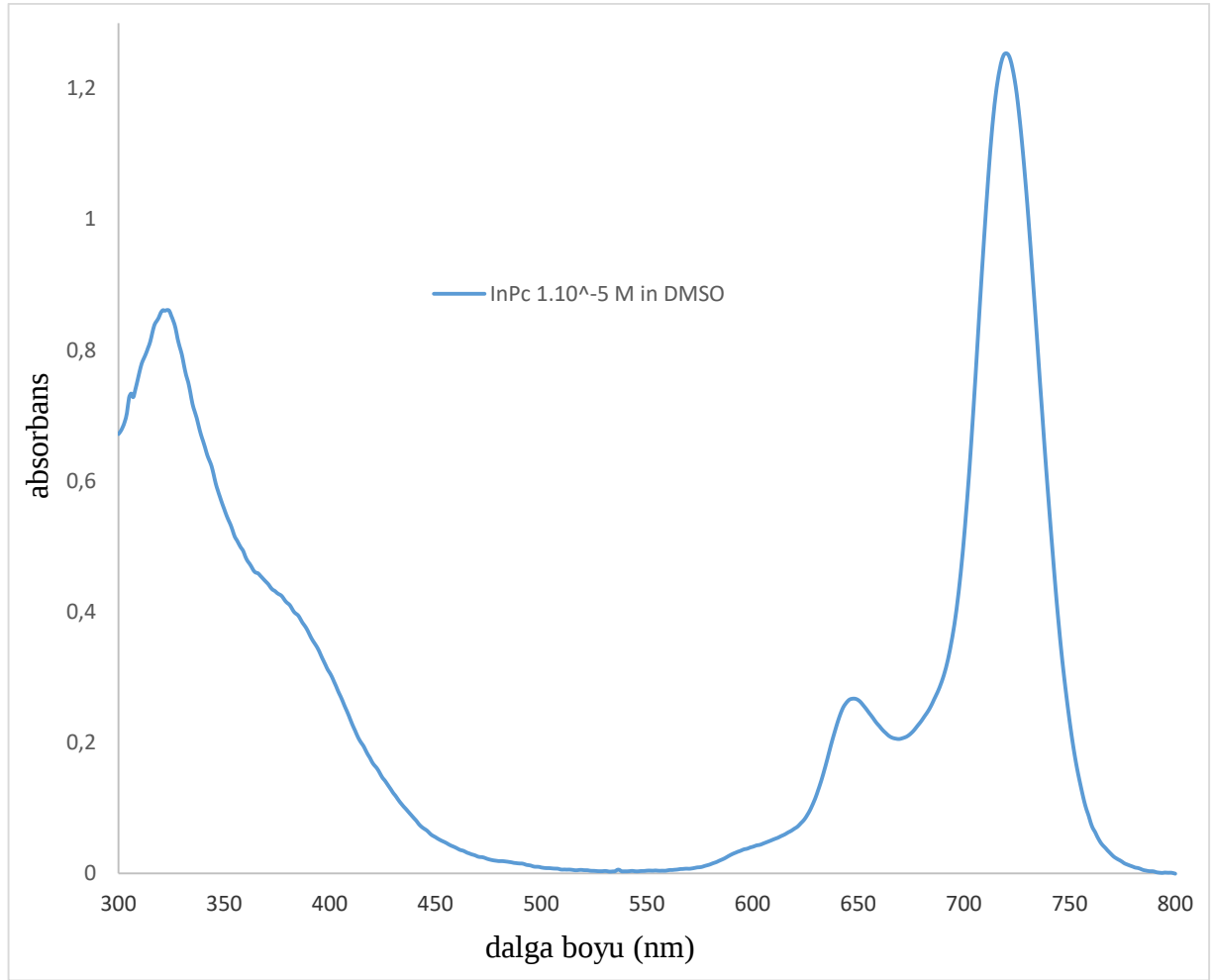
0.1g (0.231 mmol) 3,3-sikloheksilidenbis(2-Sikloheksifenoksiftalonitril) ve 0.43g (0.196mmol) In(III) klorür 1 mL DMF içerisinde ısı tabancası ile 350°C sıcaklıkta üç dakika ısıtıldı. Renk yeşile dönünce reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı ve karışım damla damla asetik asit içine ilave edilerek çöktürölüp, süzölldü ve saf su ile yıkanarak kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürün çölzölcü olarak DCM kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.



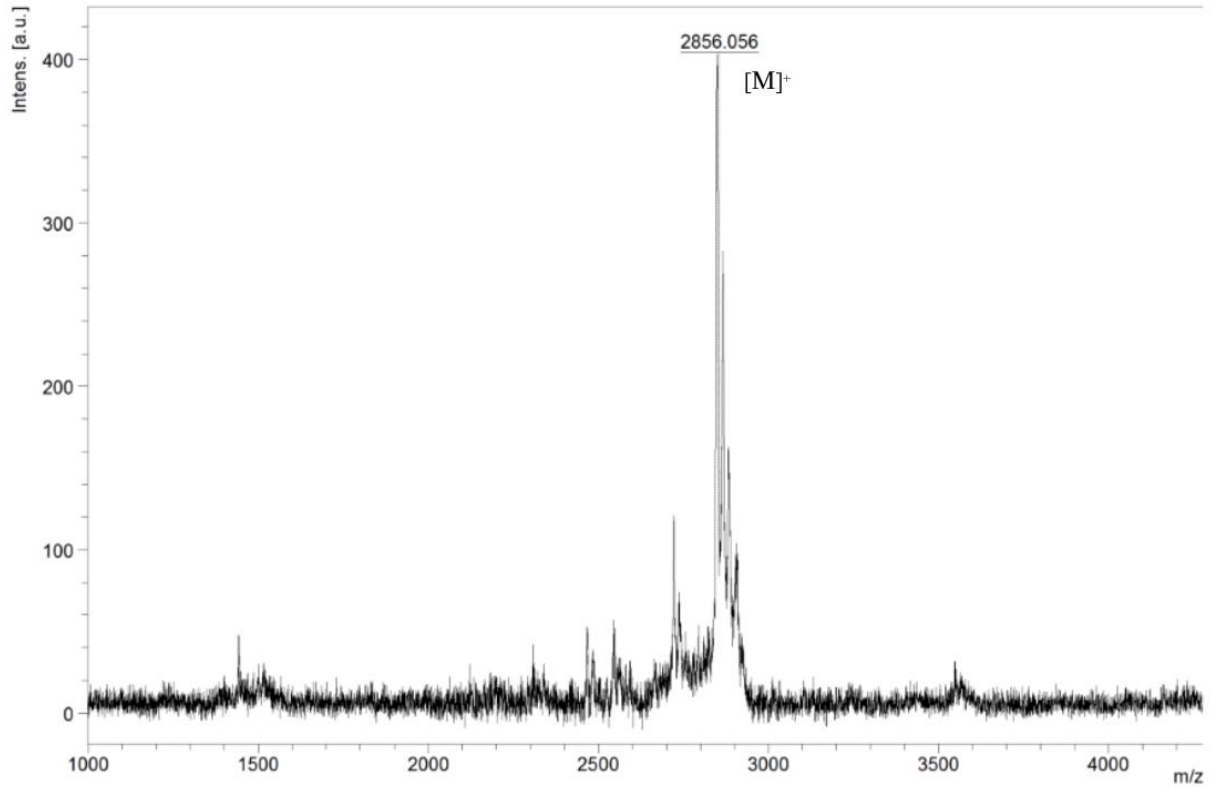
Şekil 3.10 (6) nolu bileşiğin Sentez şeması.

Molekül Formülü	$C_{184}H_{178}InN_{16}O_8$
Molekül Ağırlığı	2856,37 g/mol
Ürün Ağırlığı (Verimi %)	35 g (32 %)
Erime Noktası	>300 °C
Çözünürlük	CHCl ₃ , DMF, DMSO, DCM
FT-IR ν (cm ⁻¹)	794, 984, 1138, 1220, 1270, 1454, 1491, 1574, 1744, 1975, 2012, 2158, 2503, 2929.
Renk	Yeşil
UV-vis spektrumu DMSO içinde (λ_{max})	Q Bandı: 721 nm (log ϵ = 5,1) B Bandı: 323 nm (log ϵ = 4,93)

Tablo 2.4 (6) nolu bileşiğin deneysel sonuçları.



Şekil 3.11 (6) bileşiğin UV-vis spektrumu.



Şekil 3.12 (6) nolu bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumu.

BÖLÜM (IV)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle kuru DMF ve K_2CO_3 varlığında başlangıç bileşiği [3,3'-sikloheksilidenbis(2-sikloheksilfenoksiftalonitril)] (3),

3-nitroftalonitril (1) ve 1,1-bis[3-sikloheksil-4-hidroksifenil]sikloheksan (2) ile reaksiyona sokularak sentezlendi. Daha sonra bu başlangıç bileşiği kullanılarak (4),(5),(6) nolu [Co(II),Zn(II),In(III)] ftalosiyanın bileşikleri sentezlendi.

Sentezlenen yeni tip orijinal bileşikler çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırıldıktan sonra yapıları UV-Vis, FT-IR, 1H -NMR ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatmıştır. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin farklı derişimlerdeki agregasyon ve teorik özellikleri incelenmiştir.

4.1. 3,3 -sikloheksilidenbis(2-sikloheksilfenoksiftalonitril) sentezi (3)

3-Nitroftalonitril, 1,1-bis[3-sikloheksil-4-hidroksipinil]sikloheksan ve potasyum karbonat (K_2CO_3) dimetilformaid (DMF) çözücüsü varlığında oda sıcaklığında reaksiyona sokulması ile %94,5 verimle (3) nolu bileşiği sentezlenmiştir. Ürün $CHCl_3$, DMF, DMSO, CH_2Cl_2 , THF ve Aseton çözücülerinde çözünmektedir.

Bileşiğe ait FT-IR spektrumunda 2232 cm^{-1} deki belirleyici nitril ($-C\equiv N$) pikinin ortaya çıkması ve 1595 cm^{-1} de $C=C$ gerilme, 1249 cm^{-1} de aromatik eter Ar-O-Ar bandı, 1484 cm^{-1} de aromatik $C=C$ gerilme, $2926-2852\text{ cm}^{-1}$ de alifatik $-CH$ ve $-CH_3$ bantları hedeflenen bileşiğin sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

1H - NMR (d-DMSO) (δ , ppm) δ 7.77-7.82 (m, 4H), 7.37 (br s, 2H), 7.23 (dd, J= 8.30 ve 2.10 Hz, 2H), 7.10 (dd, J= 7.28 ve 2.10 Hz, 2H), 7.03 (d, J= 8.32 Hz, 2H), 2.62-2.70 (m, 4H), 1.62-1.75 (m, 10H), 1.37-1.1.50 (m, 10H), 1.16-1.30 (m, 8H).

1H -NMR'da gözlenen kimyasal kayma değerleri, eşleşme sabitleri ve integrasyon sonuçları bileşiğin 3,3 -sikloheksilidenbis(2-sikloheksilfenoksiftalonitril) olduğunu doğrulamaktadır.

4.2 [2, 10, 16, 24]{Tetrakis(3,3)-sikloheksilidenbis(2-Sikloheksilfenoksiftalonitril)} ftalosiyaniyatokobalt(II)] (4) sentezi:

(3) nolu bileşiği $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu ile DMF içerisinde 3 dakika boyunca 350°C 'ye kadar ısıtıldı. Karışımın rengi yeşile dönünce reaksiyon tamamlandığı anlaşıldı. Karışımı asetik asit içerisine dökülerek çöktürülüp, süzüldü ve saf su ile yıkandı. %17 verimle erime noktası 350°C 'nin üzerinde olan ürün elde edildi. Oluşan ürün DCM, DMF, THF ve DMSO çözücülerinde çözünmektedir.

Bileşiğe ait FT-IR spektrum sonuçlara bakıldığında başlangıç bileşiğinde görülen 2232 cm^{-1} deki nitril ($-\text{C}\equiv\text{N}$) pikinin olmaması, 1243 cm^{-1} de Ar-O-Ar gerilme, 1574 cm^{-1} de aromatik $-\text{C}=\text{C}$ bandı, 1774 cm^{-1} de $\text{C}=\text{N}$ gerilme bantları bileşiğin sentezlendiğini gösterir.

Şekil 3.5 de gösterilen $1 \times 10^{-5}\text{ M}$ konsantrasyonda DMSO çözücüsü varlığında alınan UV-Vis spektrumunda B bandı 320 nm 'de ($\log\epsilon=4,73$) ve Q bandı 696 nm 'de ($\log\epsilon=4,54$) ayrıca 627 nm 'de ($\log\epsilon=4,11$) karakteristik omuz gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır.

Kütle spektrumu incelendiğinde 2799 'de $[\text{M}]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

4.3 [2, 10, 16, 24]{Tetrakis(3,3)-sikloheksilidenbis(2-Sikloheksilfenoksiftalonitril)} ftalosiyanimatoçinko(II)] (5) sentezi

(3) nolu bileşiğinin $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu ile DMF içerisinde üç dakika boyunca 350°C 'ye ısıtıldı. Karışımın rengi yeşile dönünce reaksiyonun tamamlandığı anlaşıp, karışımı asetik asit içerisine dökülerek çöktürüldü. Çökelti asetik asit ve saf su ile yıkandı. %28 verimle erime noktası 350°C 'nin üzerinde olan ürün elde edildi. Oluşan ürün DMF, THF, DCM ve DMSO çözücülerinde çözünmektedir.

Sentezlenen (5) nolu bileşiğe ait FT-IR spektrum Sonuçlara bakıldığında başlangıç bileşiğinde görülen 2232 cm^{-1} deki nitril ($-\text{C}\equiv\text{N}$) pikinin olmaması, 1272 cm^{-1} de Ar-O-Ar gerilme, 1575 cm^{-1} de aromatik $-\text{C}=\text{C}$ bandı, 1718 cm^{-1} de $\text{C}=\text{N}$ gerilme, $3030\text{-}2667\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik $-\text{CH}$ bantları yapının oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.9).

Şekil 3.8 de gösterilen $3 \times 10^{-5}\text{ M}$ konsantrasyonda DMSO çözücüsü varlığında alınan UV-Vis spektrumunda B bandı 323 nm 'de ($\log\epsilon=4,87$) ve Q bandı 703 nm 'de ($\log\epsilon=4,94$) ayrıca 632 nm 'de ($\log\epsilon=4,2$) karakteristik omuz gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır.

Kütle spektrumu incelendiğinde 2804 'de $[\text{M}]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

3.4 [2, 10, 16, 24]{Tetrakis(3,3)-sikloheksilidenbis(2-Sikloheksifenoksiftalonitril)}ftalosiyanimatindium(III)](6) Sentezi

(3) nolu bileşiğin In(III) tuzu ile DMF içerisinde üç dakika boyunca 380°C'ye kadar ısıtılarak, maddenin rengi yeşile döndüğünde reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Maddemiz asetik asit içerisine dökülerek çöktürüldü. Çökelti asetik asit ve saf su ile yıkandı. %32 verimle erime noktası 350°C'nin üzerinde olan ürün elde edildi. Oluşan ürün DCM, DMF, THF ve DMSO çözücülerinde çözünmektedir.

Bileşiğe ait FT-IR ölçüm sonuçlarına bakıldığında; başlangıç bileşiğinde bulunan 2232 cm⁻¹ deki keskin nitril (-C≡N) pikinin çıkmaması, 1277 cm⁻¹ de Ar-O-Ar gerilme, 1594 cm⁻¹ de aromatik -C=C bandı, 1714 cm⁻¹ de C=N gerilme, 2871-2964 cm⁻¹ aralığında alifatik -CH bantları yapının oluştuğunu göstermektedir.

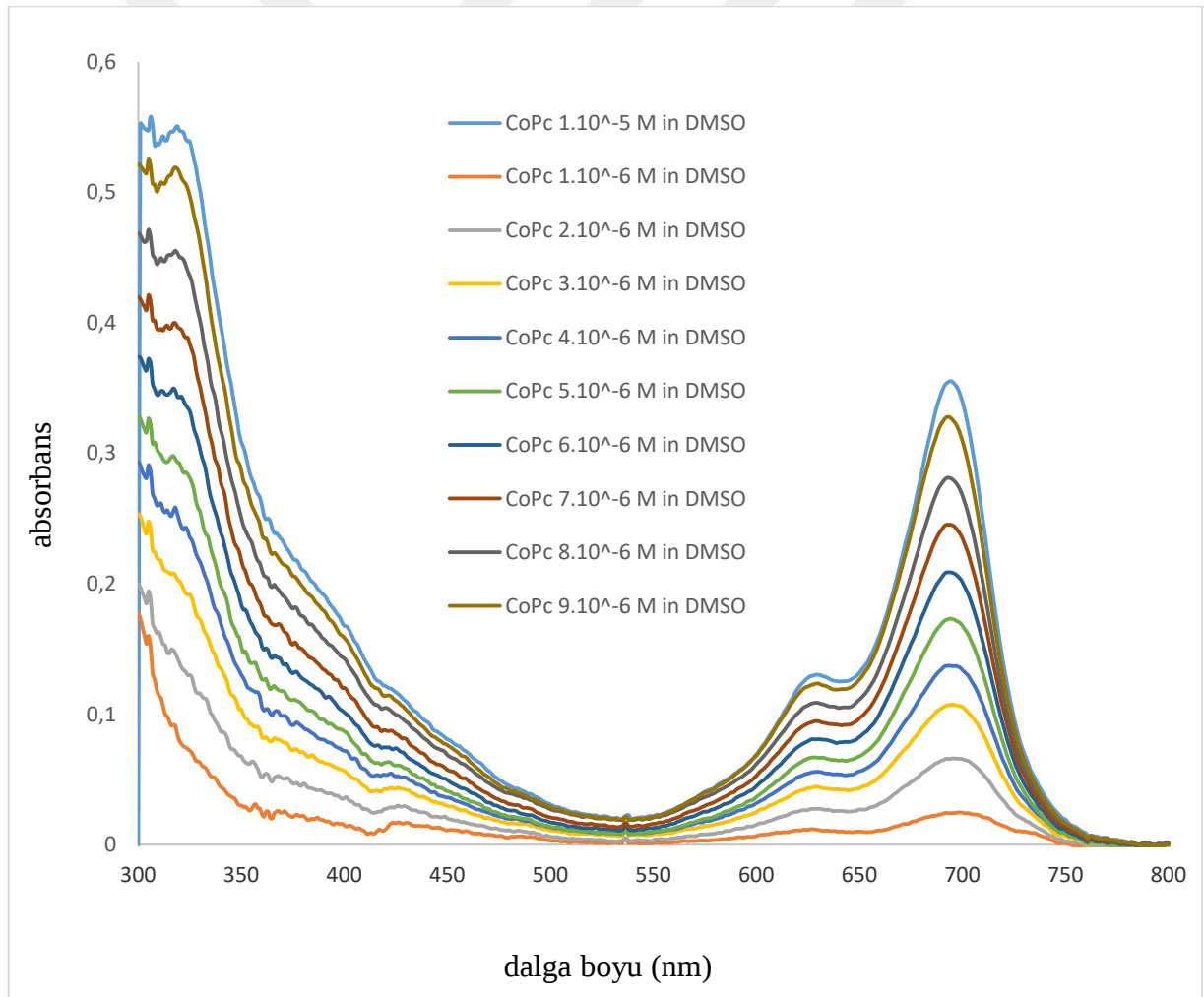
Şekil 3.11 da gösterilen 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda DMSO çözücüsü varlığında alınan UV-Vis spektrumunda B bandı 324 nm'de (logε=4.93) ve Q bandı 721 nm'de (logε=5,1) ayrıca 649 nm'de (logε=4.43) karakteristik omuz gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır.

Kütle spektrumu incelendiğinde 2856'da [M]⁺ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

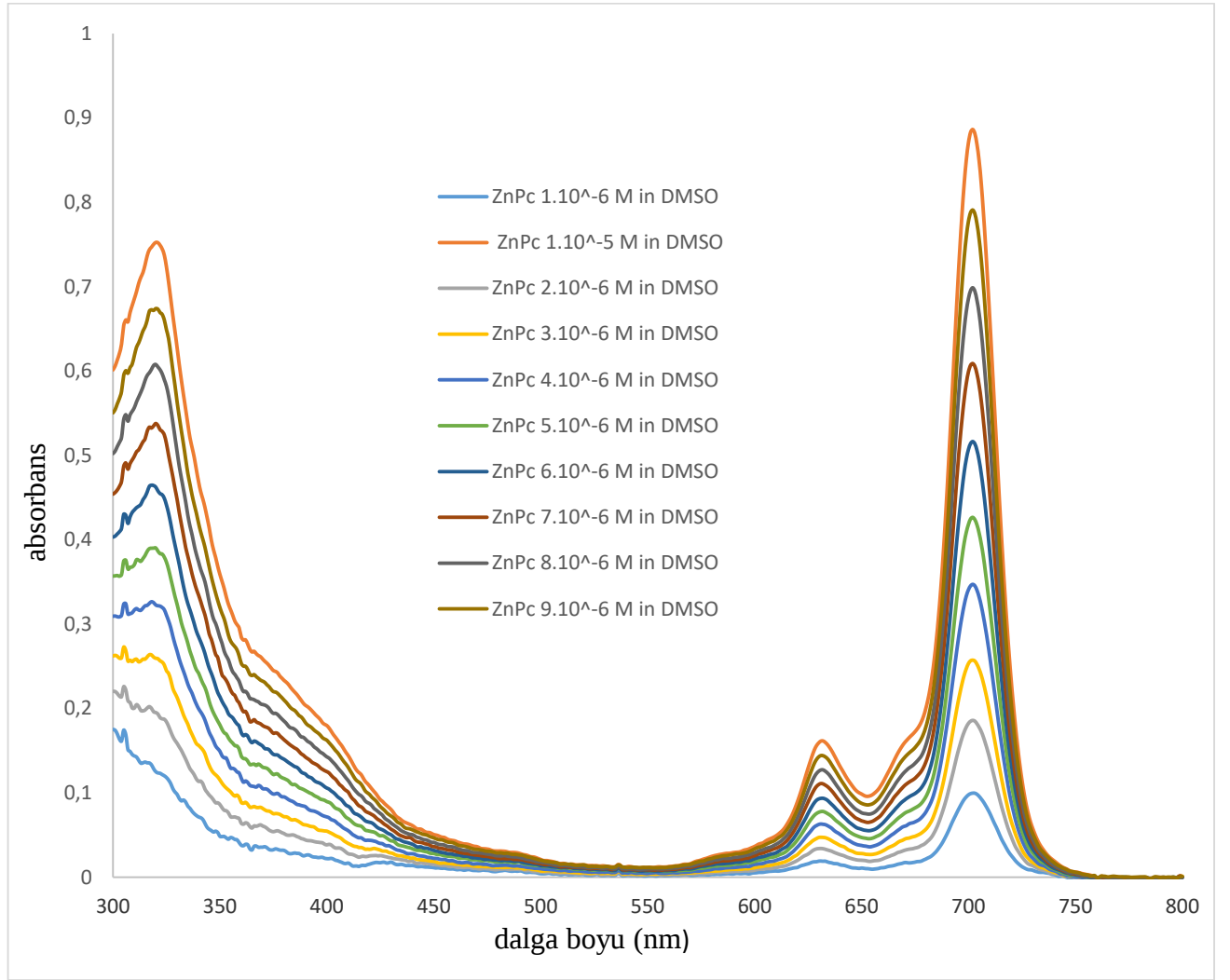
4.5 Deneyisel sonuçlar

4.5.1 Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin agregasyon özelliklerinin incelenmesi

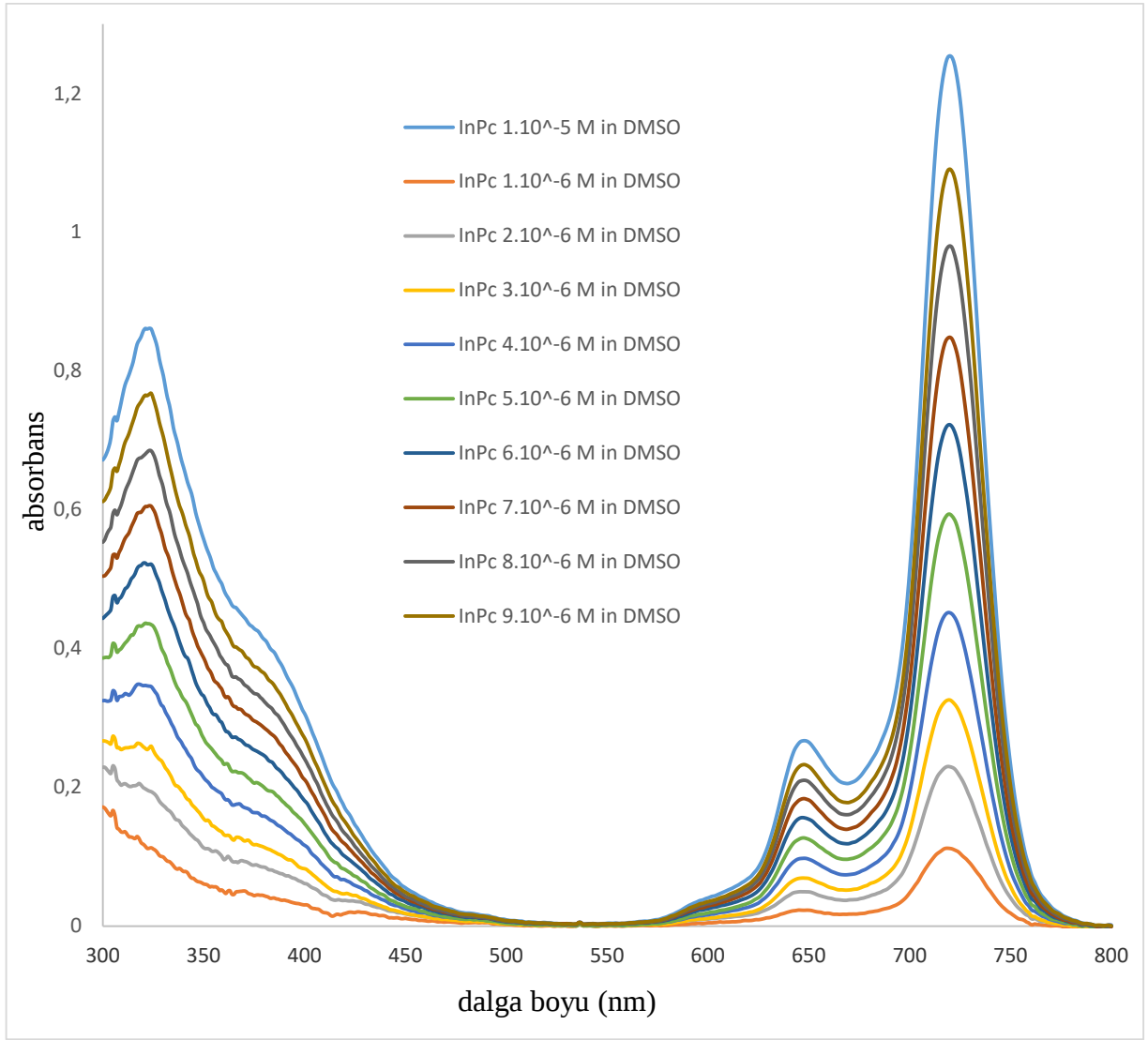
(4, 5, 6) nolu ftalosiyanin bileşiklerinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M dan 1×10^{-6} M'a kadar 10 farklı konsantrasyondaki absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen UV verileri incelendiğinde, ftalosiyanin bileşikler DMSO içerisinde agregasyona uğramadıkları görülmüştür. Ftalosiyaninler için karakteristik olan Q ve B bandı sentezlenen ftalosiyaninler için de beklenen bölgede gelmiştir. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin DMSO çözücüsündeki çözünürlüğü, farklı derişimlerdeki agregasyonu ve teorik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 4.1 (4) nolu bileşiğinin DMSO içerisinde alınmış farklı Konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumun değişikliği.



Şekil 4.2 (5) nolu bileşiğinin DMSO içerisinde alınmış farklı Konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumun değişikliği



Şekil 4.3 (6) nolu bileşiğinin DMSO içerisinde alınmış farklı Konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumun değişikliği

4.5.2 Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin singlet oksijen üretebilme kapasitesinin incelenmesi

Ftalosiyanin bileşiklerinin singlet oksijen kuantum verimleri (Φ_{Δ}), 10 μM stok çözelti hazırlanarak DPBF'in azalışına göre belirlenmiştir ve aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{std} \times \frac{\frac{\Delta A}{\Delta t}}{\frac{\Delta A}{\Delta t}^{std}} \times \frac{\alpha_{std}}{\alpha_{numune}}$$

Şekil 4.4 Ftalosiyanin bileşiklerinin singlet oksijen kuantum verimleri hesaplama denklemi

Φ_{Δ} : numunenin singlet oksijen kuantum verimi.

Φ_{Δ}^{std} : Standard ftalosiyanin bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi.

$\Delta A / \Delta t$: numunenin varlığında DPBF absorbans değişimi.

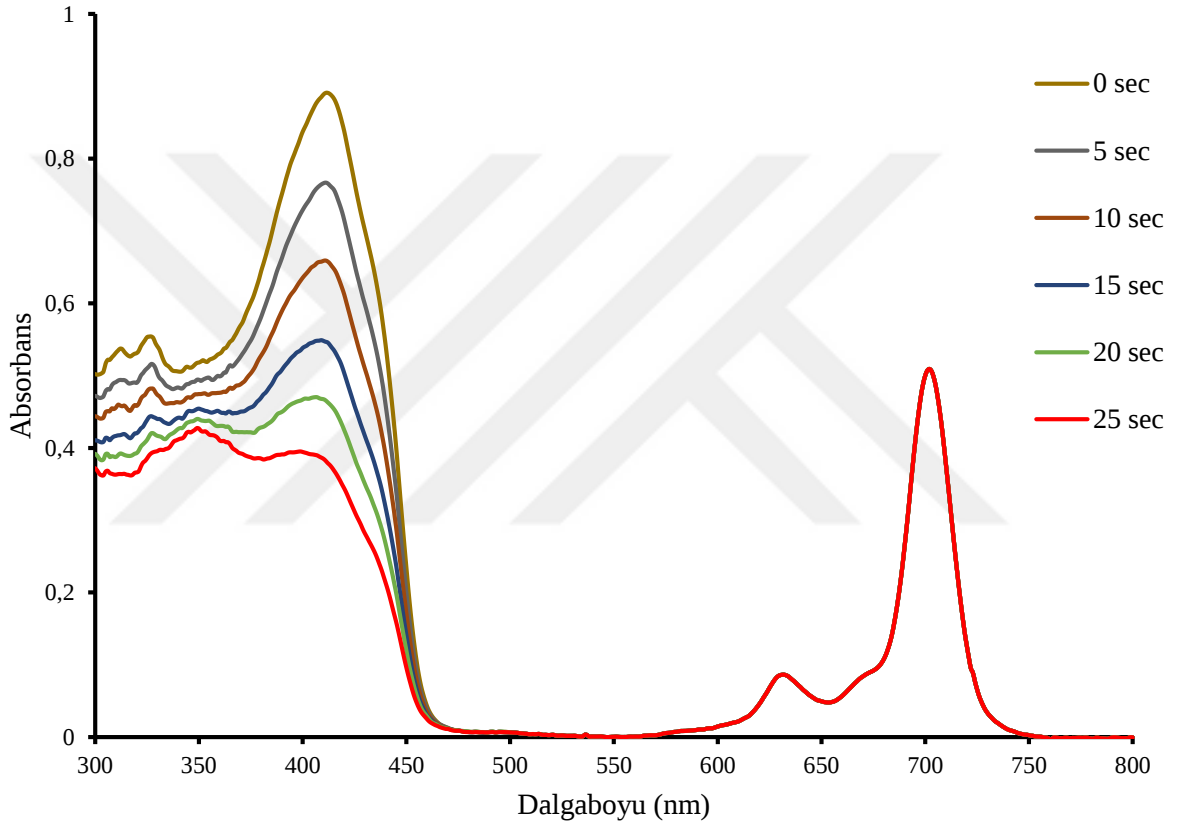
$\Delta A / \Delta t$: standard maddenin varlığında bileşiği varlığında DPBF absorbans Değişimi

α_{numune} : numunenin absorpladığı ışığın miktarı

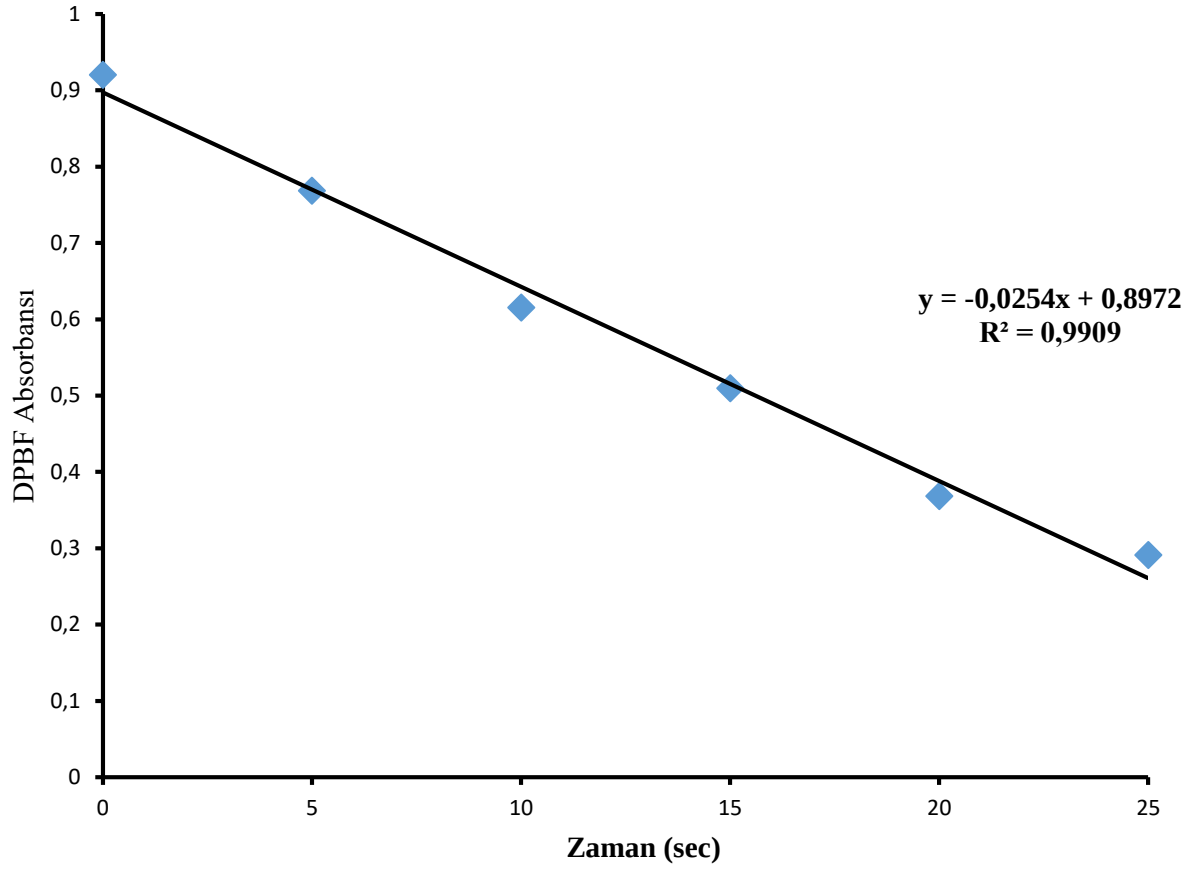
α_{std} : Sübstitüentsiz çinko ftalosiyanin bileşiğinin absorpladığı ışığın miktarı

Singlet oksijen kuantum verimleri incelendiğinde, çinko metali içeren sübstitüe ftalosiyanin kompleksinin (5) kuantum verimi 0.73 iken, indiyum metali içeren sübstitüe ftalosiyanin kompleksinin (6) kuantum verimi 0.49'dur. Çinko metalli ftalosiyanin bileşiği, referans unsübstitüe çinko ftalosiyanin (ZnPc) standart bileşiğinin singlet oksijen kuantum

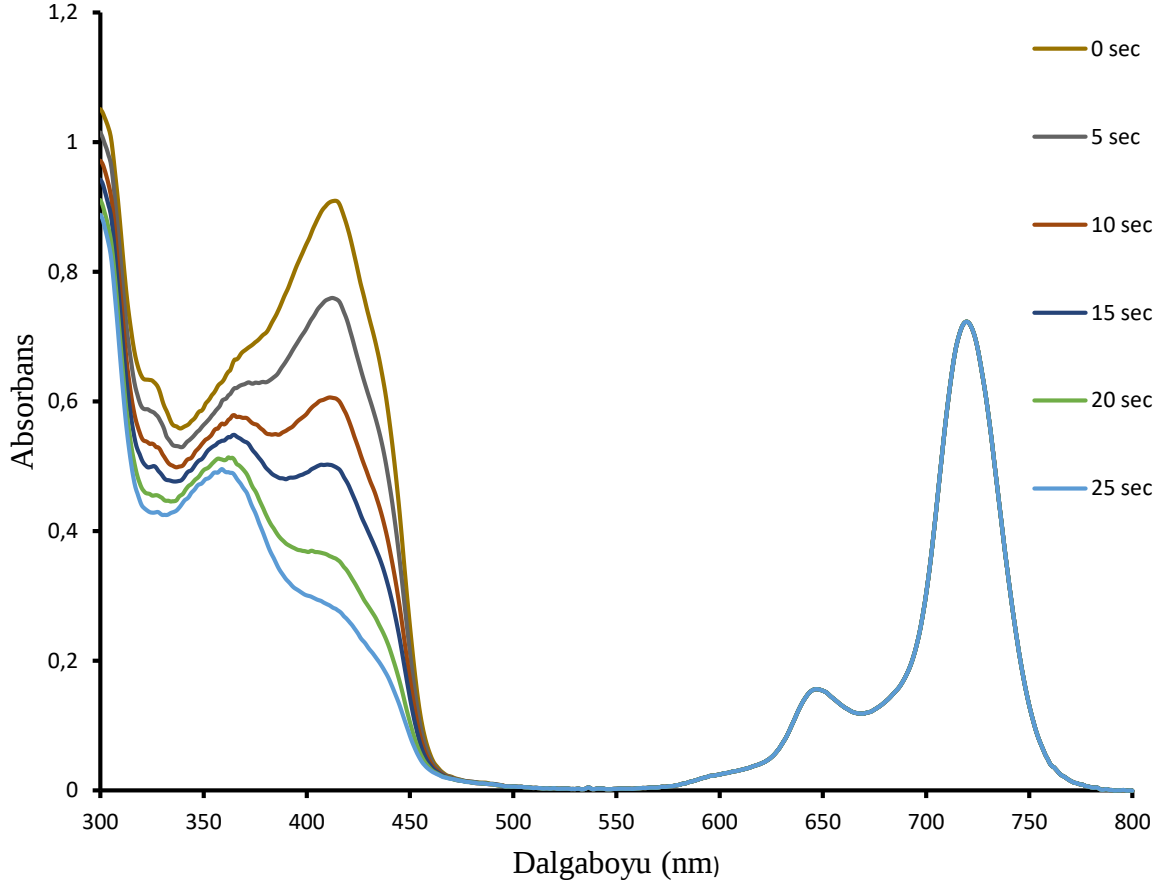
veriminden daha iyi düzeydedir. İndiyum metalli ftalosiyanin bileşiği ise referans unsüstitüe çinko ftalosiyanin (ZnPc) standart bileşiğinin singlet oksijen kuantum veriminden daha düşüktür. Kobalt ftalosiyanin kompleksi, kobalt metalinin paramanyetik özellik göstermesinden dolayı singlet oksijen üretmemiştir. Tüm bu sonuçlar doğrultusunda, çinko metalli ftalosiyanin bileşiği, iyi düzeydeki singlet oksijen kuantum verimi dolayısıyla daha derin fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümler için uygun bir aday moleküldür.



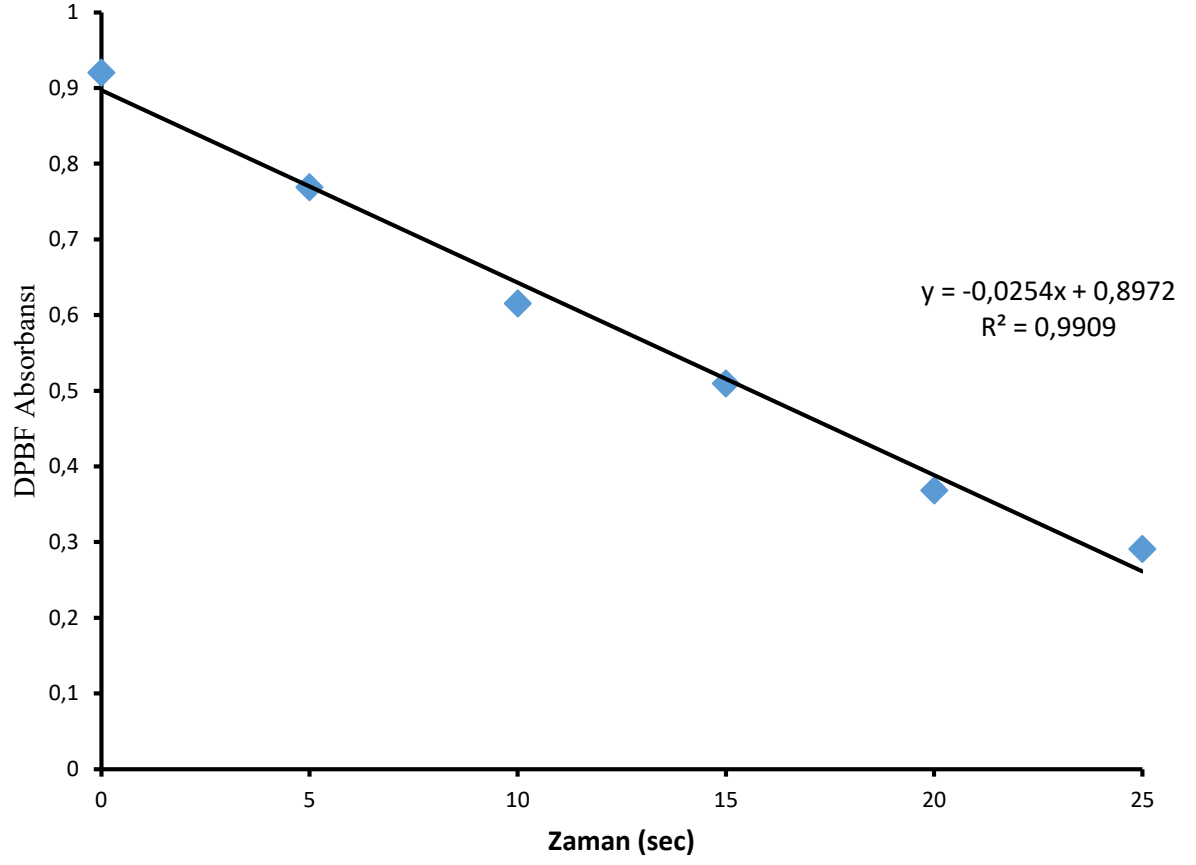
Şekil 4.5 (5) nolu bileşiğin ve DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi



Şekil 4.6 (5) nolu bileşiğin ve DPBF karışımının absorbansının zamana karşı eğim grafiği



Şekil 4.7 (6) nolu bileşiğin ve DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi



Şekil 4.8 (6) nolu bileşiğin ve DPBF karışımının absorbansının zamana karşı eğim grafiği

	Q band $\lambda_{\max}$ (log ϵ)	B band $\lambda_{\max}$ (log ϵ)	Φ_{Δ}
(5)	702 (4.95)	302 (4.88)	0.73
(6)	720 (5.10)	323 (4.94)	0.49
(4)	694 (4.55)	321 (4.74)	-
Standard ZnPc	672 (5.20)	344 (4.63)	0.67

Tablo 4.1 Çinko ve indiyum ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisindeki optik parametreleri

KAYNAKLAR

- [1] Juan Xie. and Nicolas Bogliotti. (2014) Synthesis and Applications of Carbohydrate-Derived Macrocyclic Compounds. American Chemical Society.
- [2] Michael T. M. Choi, Chi-Fung Choi and Dennis K. P. Ng. Assembling tetrapyrrole derivatives through axial coordination. Tetrahedron 60 (2004) 6889–6894.
- [3] John Mack and Nagao Kobayashi.(2011) Low Symmetry Phthalocyanines and Their Analogues. Chem. Rev. 2011, 111, 281–321.
- [4] Hua Lu and Nagao Kobayashi. (2016) Optically Active Porphyrin and Phthalocyanine Systems. American Chemical Society
- [5] Rüveyda A , Cansu B. S, entürk , Z. O. The effect of the position of the trimethoxy groups as distant substituents on the spectral and acid sensing properties of phthalocyanines. Polyhedron 222 (2022) 115929.
- [6] Linstead R.P (1934) Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters”, Journal of Chemical Soceity,
- [7] E.Kakı, N.Gögsu, A.Altındal, B.Salih, Ö.Bekaroglu (2019) Synthesis, characterization, electrochemistry and VOC sensing properties of novel metallophthalocyanines with four cyclohexyl-phenoxyphthalonitrile groups. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines 23:166-174.
- [8] McKeown N.B. (1998) chemistry of Solid state materials, Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, University of Manchester.
- [9] Linstead, R. (1934) Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters, Journal of the Chemical Society (Resumed), C Vol. 1016-1017.

- [10] S.Shimizu, H. Zhu, and Nagao Kobayashi. (2010) Azaphenylene Phthalocyanines: Phthalocyanine Analogues with Six-Membered-Ring Units Instead of Five-Membered-Ring Units. Chem. Eur. J.
- [11] Robertson, J.M. (1935). An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, J. Chem. Soc., 29, 615-621.
- [12] Christian G. Claessens¹, Werner J. Blau, Michael Cook, Michael Hanack, Roeland J. M. Nolte, Tomás Torres, and Dieter Woëhrle. Phthalocyanines and Phthalocyanine Analogues: The Quest for Applicable Optical Properties. Monatshefte für Chemie 132, 3±11 (2001)
- [13] Hanack, M., Heckmann, H., Polley R., (1997). Phthalocyanines and related compounds. Ernst Schaumann Ed. Methods of Organic Chemistry. Germany.
- [14] J Jiang a, M. Bao, L. Rintoul , Dennis P. Arnold.(2006) Vibrational spectroscopy of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes.
- [15] A. Günsel, A. T. Bilgiçli, C. Kandemir, R. Sancak, G. Arabaci, M. N. Yarasir. (2020) Comparison of novel tetra-substituted phthalocyanines with their quaternized derivatives: Antioxidant and antibacterial properties
- [16] Çakır Tetra Süstitüe Ftalosiyenin Sentezi ve Elektropolimerizasyon Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.
- [17] M. Kandaz , Meryem N.U. Yarasir, A. Koca , O Bekarog˘lu.(2002) Synthesis, characterization and electrochemistry of novel differently octasubstituted phthalocyanines.
- [18] Sastre A., del Rey B., Torres T., (1996), "Synthesis of novel unsymmetrically substituted push-pull phthalocyanines" The Journal of Organic Chemistry, 61 (24), 8591-8597.

- [19] G. de la Torre, G. Bottari, and T. Torres.(2016) Phthalocyanines and Subphthalocyanines: Perfect Partners for Fullerenes and Carbon Nanotubes in Molecular Photovoltaics.
- [20] Ali H., Van Lier J. E., (1999), "Metal complexes as photo-and radiosensitizers" Chemical Reviews, 99 (9), 2379-2450.
- [21] christian g. Claessens, uwe hahn, tomás torres.(2008) Phthalocyanines: From Outstanding Electronic Properties to Emerging Applications. Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain.
- [22] Victor N. Nemykina , and Evgeny A. Lukyanets. Synthesis of substituted phthalocyanines.(2010). a Department of Chemistry & Biochemistry, 1039 University of Minnesota. US.
- [23] M. N. MısıR , G MısıR , O. Bekircan , H. Kantekin , D. Oztürk , M. Durmus,(2021) Sulfur bridged new metal-free and metallo phthalocyanines carrying 1,2,4-triazole rings and their photophysical properties. Polyhedron 207 (2021) 115361.
- [24] H. Qu, J. Pan, T. Wang, C. Jiang, Q. Zhao, X.Yu, H. Gong, X. Fan , T. Zhang, J.He. Cobalt phthalocyanine-derived Co porous composites for tunable electromagnetic absorptionMaterials Chemistry and Physics 287 (2022) 126308.
- [25] B. B. Topuz, G. Gündüz b, B. Mavis, Ü. Çolak.(2013) Synthesis and characterization of copper phthalocyanine and tetracarboxamide copper phthalocyanine deposited mica-titania pigments.96-31-37.
- [26] C. Defeyt,P. Vandenabeele, B. Gilbert,Van Pevenage,dR. Clootseand D. Strivay. (2012) copper phthalocyanine blue pigments inmodern artists'paints by X-ray powderdiffraction, attenuated total reflectancemicro-fourier transform infrared spectroscopyand micro-Raman spectroscopy

- [27] S. Baranton, C. Coutanceau, J.-M. Leger, C. Roux, P. Capron.(2005) Alternative cathodes based on iron phthalocyanine catalysts for mini- or micro-DMFC working at room temperature. *Electrochimica Acta* 51 (2005) 517–525
- [28] Alexander B. Sorokin. (2013) *Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis*. Institut de
Albert Einstein, 69626 Villeurbanne cedex, France.
- [29] S.Kong, X. Wang, Lu Bai, Y. Song, F. Meng. Multi-arm ionic liquid crystals formed by pyridine-mesophase and copper phthalocyanine. *Journal of Molecular Liquids* 288 (2019) 111012
- [30] J. Zhoua , G. Yanb, J. Wangb , L. Biea , S. Liua , X. Hea , F. Menga, Self-assembly and ionic conductivity of phthalocyanine-containing liquidcrystalline compound films. *Thin Solid Films* 709(2020)138148
- [31] Pinar S, John M, Tebello N, ndium phthalocyanines: Comparative photophysicochemical properties and photodynamic antimicrobial activities against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Journal of Molecular Structure* 1250 (2022) 131850.
- [32] Sergio D. Ezquerra R, Federico V , Hernan ´ B. Rodríguez , Julieta M, Leonor P. R , Beatriz L , María C. García V.(2022) Chalcogen bearing tetrasubstituted zinc (II) phthalocyanines for CT26 colon carcinoma cells photodynamic therapy.201 (2022) 110110.
- [33] Darya K , Dmitry B, Pavel K, Aleksandr S, Pavel P, Khaoula K, Mahmut D ,Tamara B,(2022) "Halogen-substituted zinc(II) phthalocyanines: Spectral properties and structure of thin films.754 (2022) 139301
- [34] Mukhopadhyay S., Hogarth, C. A., (1994), "Gas sensing properties of phthalocyanine langmuir—blodgett films", *Advanced Materials*, 6 (2), 162-164.

- [35] R. Zhou, F. Jose, W. Gopel, Z. Z. Ozturk and Ö. Berkoğlu. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors. *APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY*, VOL. 10, 557-577 (1996)
- [36] A. Wang, L. L. Long, C. Zhang. Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: a brief overview. *Tetrahedron* 68 (2012) 2433e2451
- [37] Rabert, D., George Arthur, W. Snow. (1995) Synthesis of 3-nitrophthalonitril and Tetra-substituted phthalocyanines. Naval research laboratory Washington. DC.
- [38] V. Aranyos, Ana. M., Castano and Helena Grennberg. (1999) An application of stille coupling for the preparation of arylated phthalonitrile and phthalocyanines.
- [39] A. Shaabani, R. Maleki-Moghaddam, A. Maleki, A. H. Rezayan. Microwave assisted synthesis of metal-free phthalocyanine and metalophthalocyanines. *Dyes and Pigments* 74 (2007) 279e282
- [40] Ö. SEVEN, B. DİNDAR, B. GÜLTEKİN, (2009) Microwave-Assisted Synthesis of Some Metal-Free Phthalocyanine Derivatives and a Comparison with Conventional Methods of their Synthesis. *Turkish Journal of Chemistry*
- [41] Dieter Wohrle, Elke Preußner. Polymeric phthalocyanines and their precursors. Synthesis and analytical characterization of polymers from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid derivatives. *Makromol. Chem.* 186, 2189-2207 (1985)
- [42] Chen, Z., Ren, Y., Qin, Y., Wu, H., Ma, S., Ren, J., Amine, K. 2011. Solid state Synthesis of LiFePO₄ studied by in situ high energy X-ray diffraction. *Journal of Materials Chemistry*, 21(15), 5604-5609.
- [43]. Gregory, P. 2000. Industrial applications of phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(4), 432-437.

[44]. MING, Y. C. 2011. Fabrication of Metal Tetraamine Phthalocyanine Polymer Modified

Electrodes for Nitric Oxide Sensing Studies (Doctoral dissertation).

Murray, C. A. 2010. The Electronic and Vi Matrix-Isolated Phthalo (Doctoral dissertation, Department of Chemistry, National University of Ireland, Maynooth).

[45]. A. Burczyk, A. Loupy, D. Bogdala and A. Petit. Improvement in the synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation. *Tetrahedron* 61 (2005) 179–188.

[46]. A. ngela Sastre, B. D. Rey, and T. Torres. Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines. *J. Org. Chem.* 1996, 61, 8591-8597.

[47]. K. Diller, Anthoula C. Papageorgiou, F. Klappenberger, F. Allegretti, Johannes V. Bartha and W. Auwa'rter. In vacuo interfacial tetrapyrrole metallation. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45, 1629.

[48]. Alexander G. Martynov, J. Mack, A. K. May, T. Nyokong, Y. G. Gorbunova, and Aslan Yu Tsivadze. Methodological Survey of Simplified TD-DFT Methods for Fast and Accurate Interpretation of UV–Vis–NIR Spectra of Phthalocyanines. *ACS Omega* 2019, 4, 7265–7284

[49]. N. Kobayashi, H. Ogata, N. Nonaka, and Eugene A. Lukyanets. Effect of Peripheral Substitution on the Electronic Absorption and Fluorescence Spectra of Metal-Free and Zinc Phthalocyanines. *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 5123–5134.

[50] Alicja S, Kamil K , Bolesław B , Kamil K , Danuta W. (2021) Determination of phthalocyanines energy gaps based on spectroscopic and electrochemical studies and DFT calculations. *Journal of Molecular Liquids* 341 (2021) 116800.

[51]. Saleem I. Qashoua , E.F.M. El-Zaidiab, A.A.A. Darwishc,d, T.A. Hanafy. (2009) Methylsilicon phthalocyanine hydroxide doped PVA films for optoelectronic applications: FTIR spectroscopy, electrical conductivity, linear and nonlinear optical studies.

[52]. S. P. Keizer, J. Mack, Barbara A. Bench, Sergiu M. Gorun, M. J. Stillman. (2002) Spectroscopy and Electronic Structure of Electron Deficient Zinc Phthalocyanines.

[53]. T.G.LinBen, M. Hanack. (1994)Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Pht halocyanines.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-soyad: Muzamil NIAZY

EĞİTİM BİLGİLERİ

sangar high school: 2006-2010

Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi kimya mühendisliği: 2012-2018

