



T.C.
OSMANİYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yunus KILIÇ

PERİFERAL VE NON-PERİFERAL
HİDROBENZOİN SUBSTİTUE OPTİKÇE
AKTİF FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE AGREGASYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

OSMANİYE – 2018

**T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**PERİFERAL VE NON-PERİFERAL HİDROBENZOİN
SUBSTİTUE OPTİKÇE AKTİF FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AGREGASYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yunus KILIÇ

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**OSMANIYE
HAZİRAN-2018**

TEZ ONAYI

PERİFERAL VE NON-PERİFERAL HİDROBENZOİN SUBSTİTUE OPTİKÇE AKTİF FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AGREGASYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yunus KILIÇ tarafından Doç. Dr. Halil Zeki GÖK danışmanlığında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalı'nda hazırlanan bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.


Danışman: Doç. Dr. Halil Zeki GÖK
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ



Üye: Prof. Dr. Sabri ULUKANLI
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ



Üye: Doç. Dr. Yaşar GÖK
Biyomalzeme Anabilim Dalı, MAKÜ



Yukarıdaki jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve /.....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Çoşkun ÖZALP
Enstitü Müdürü, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

.....

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir.

Proje No: TÜBİTAK MAG-115R015

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Yunus KILIÇ



ÖZET

PERİFERAL VE NON-PERİFERAL HİDROBENZOİN SUBSTİTUE OPTİKÇE AKTİF FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AGREGASYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yunus KILIÇ
Yüksek Lisans, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Halil Zeki GÖK

Haziran 2018, 93 sayfa

Periferal ve non-periferal konumlarda dört kiral hidrobenezoinin bağlı olduğu optikçe aktif yeni dörtmetalo ftalosiyanın (Zn ve Co) bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu bu çalışma kapsamında yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu ¹H NMR, IR, UV-Vis, Dairesel dikroizm (CD) ve MALDI-TOF MS spektral verileri kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen tüm ftalosiyanın kompleksleri yaygın olarak kullanılan organik çözücüler içerisinde oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptir. Periferal ve non-periferal konumlarda hidrobenezoin içeren tetra-substitue metalo ftalosiyanın bileşiklerinin spektral ve agregasyon özellikleri kıyaslamalı olarak çalışılmıştır. Ftalosiyanın kompleksleri **4-7** çalışılan $2-10 \times 10^{-6}$ mol dm⁻³ konsantrasyon aralığında tetrahidrofur ve N,N-dimetilformamid içerisinde agregasyon eğilimi göstermemişlerdir

Anahtar Kelimeler: Kiral ftalonitril, Optikçe aktif ftalosiyanın, Agregasyon

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND AGGREGATION PROPERTIES OF PERIPHERAL AND NON-PERIPHERAL HYDROBENZOIN SUBSTITUTED OPTICALLY ACTIVE PHTHALOCYANINES

Yunus KILIÇ
M.Sc., Department of Chemistry
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Halil Zeki GÖK

June 2018, 93 pages

The synthesis and characterization of a novel hydrobenzoin substituted optically active phthalonitrile **2** and **3** together with optically active tetra-substituted zinc(II) phthalocyanine **4** and **6**, and cobalt(II) phthalocyanine **5** and **7** bearing hydrobenzoin at peripheral and non-peripheral positions, respectively, were described. Structures of the newly synthesized compounds are determined by ^1H NMR, UV-Vis, Circular Dichroism (CD), IR and mass spectral data. The solvent and concentration effects on the aggregation properties of the phthalocyanines were determined. To investigate the aggregation behaviors of phthalocyanine complexes **4-7**, Beer-Lambert's experiment was carried out at the concentrations between 10×10^{-6} and 2×10^{-6} mol dm $^{-3}$ in tetrahydrofuran and N,N-dimethylformamide. The phthalocyanine complexes **4-7** demonstrated no aggregation behavior in N,N-dimethylformamide and tetrahydrofuran from concentrations in the range of $2 - 10 \times 10^{-6}$ mol dm $^{-3}$.

Key Words: Chiral phthalonitrile, Optically active phthalocyanine, Aggregation



Aileme...

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Halil Zeki GÖK'e,

Yüksek lisans öğrenimimsüresinceözellikle laboratuvardaki engin tecrübelerini bize öğreten, hiçbir yardımdankaçınmayan hocam Sayın Doç. Dr. Yaşar GÖK'e,

Yardımlarını bizden eksik etmeyen, bilgisini bize aktarmaktan kaçınmayan bölüm hocalarımdan Sayın Prof. Dr. Sabri ULUKANLI'ya,

Tez çalışmalarım sırasında her zaman bana destek olan, kıymetli çalışma arkadaşım İlker Ümit KARAYİĞİT'e,

Tezin düzenlenmesinde emeği geçen İrem Tutkum AYKUT'a teşekkür ederim.

Bu çalışma MAG-115R015 numaralı proje kapsamında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
TEZ BİLDİRİMİ	
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Ftalosiyanimler.....	2
1.2. Ftalosiyanimlerin Türleri ve Sentezleri.....	5
1.2.1. Metalo Ftalosiyanimler (MPc)	5
1.2.2. Metalsiz Ftalosiyanimler (H ₂ Pc)	7
1.2.3. Naftaftalosiyanimler (Nc).....	8
1.2.4. Subftalosiyanimler (SubPc).....	8
1.2.5. Süperftalosiyanimler (SuperPc).....	9
1.2.6. Asimetrik Ftalosiyanimler	9
1.2.7. Polimerik Ftalosiyanimler	10
1.2.8. Dendritik Ftalosiyanimler.....	13
1.2.9. Çok Çekirdekli Ftalosiyanimler	15
1.2.10. Top Tipi Ftalosiyanimler.....	16
1.3. Ftalosiyanimlerin UV/Vis Spektroskopisi.....	17
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	20
3. MALZEME VE YÖNTEM	25
3.1. Kullanılan Cihazlar	25
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	26
3.3.1. (1R,2R)-1,2-Difeniletan-1,2-diol (1) Bileşiğinin Sentezi.....	26
3.4. Orijinal Maddelerinin Sentezi	27
3.4.1. 3-((1'R,2'R)-2-Hidroksi-1',2'-difeniletoksi)ftalonitril (2) Bileşiğinin Sentezi	27
3.4.2. 4-((1'R,2'R)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi)ftalonitril (3) Bileşiğinin Sentezi	28
3.4.3. Çinko(II) Ftalosiyanim Komplekslerinin Sentezi İçin Genel Yöntem	30
3.4.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-{(1'R,2'R)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi}ftalosiyanimato Çinko(II) (4) Bileşiğinin Sentezi.....	31

3.4.5.	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-{(1'R,2'R)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi}ftalosiyanimato Çinko(II) (6) Bileşiminin Sentezi.....	32
3.4.6.	Kobalt(II) Ftalosiyanim Komplekslerinin Sentezi İçin Genel Yöntem	33
3.4.7.	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-{(1'R,2'R)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi}ftalosiyanimato Kobalt(II) (5) Bileşiminin Sentezi.....	34
3.4.8.	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-{(1'R,2'R)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi}ftalosiyanimato Kobalt(II) (7) Bileşiminin Sentezi.....	35
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	37
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	47
	KAYNAKLAR	49
	ÖZGEÇMİŞ	57
	EKLER.....	58



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Mpc ve porfirin	3
Şekil 1.2. MPC'lerin geometrik şekilleri	4
Şekil 1.3. Pc halkasında isimlendirme yöntemi	5
Şekil 1.4. Mpc'lerin sıkça kullanılan elde edilme yöntemi.....	6
Şekil 1.5. Metalsiz Pc elde edilmesi.....	7
Şekil 1.6. 1.2- ve 2,3-naftalosiyanın	8
Şekil 1.7. Bir SubPc gösteriliş şekli	9
Şekil 1.8. Substitue SuperPc elde edilmesi	9
Şekil 1.9. Simetrik olmayan Pc'lerin 4 yapısal izomerik karışımı.....	10
Şekil 1.10. Pc'nin bir yan grup aracılığıyla bir polimer zincirine bağlanması	11
Şekil 1.11. Merkez atom esas alınarak polimer oluşturma	11
Şekil 1.12. Düzlemsel polimerize ftalosiyanın [PcM] _n	12
Şekil 1.13. Network polimer Pc	13
Şekil 1.14. İlk dendritik olupta suda çözünebilen Pc	14
Şekil 1.15. Aksiyal merkez atomuna bağlı dendritik Pc	15
Şekil 1.16. Çok çekirdekli Pc	16
Şekil 1.17. İlk top-tipi Pc bileşiği, Odabaş vd,'nin elde ettiği top-tipi Pc	17
Şekil 1.18. Metalsiz Pc için görülmesi istenen UV-Vis spektrumu.....	18
Şekil 1.19. D _{4h} simetrisindeki Pc metalli türevleri için çıkması gereken genel ultraviyole-görünür alan spektrumu	19
Şekil 2.1. Sentezlenen ilk optikçe aktif ftalosiyanın bileşikleri.....	20
Şekil 2.2. Periferol olmayan konumlardan BINOL ile bağlanmış ftalosiyanın bileşikleri.....	21
Şekil 2.3. BINOL grubunun taç eter birimi ile ve direkt Pc halkasına bağlandığı örnekler.	22
Şekil 2.4. İlk optikçe aktif ftalosiyanın dimeri.....	22
Şekil 2.5. Kiral hidrobenzoin substitue monomerik ve polimerik MPC bileşikleri.....	23
Şekil 2.6. Periferol konumlarda hacimli grup içeren agregasyona uğramayan Pc kompleksi	24
Şekil 3.1. (1) bileşiğinin sentezi.....	26

Şekil 3.2. (2) bileşiğinin sentezi.....	27
Şekil 3.3. (3) bileşiğinin sentezi.....	28
Şekil 3.4. (4) bileşiğinin sentezi.....	31
Şekil 3.5. (6) bileşiğinin sentezi.....	32
Şekil 3.6. (5) bileşiğinin sentezi.....	34
Şekil 3.7. (7) bileşiğinin sentezi.....	35
Şekil 4.1. Ftalonitril 2-3 ve metalo ftalosiyanın bileşikleri 4-7'nin sentez yolu.....	37
Şekil 4.2. Ftalosiyanın metal kompleksleri 4-7'nin THF çözücü içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumları.....	40
Şekil 4.3. Çinko (II) ftalosiyanın (4) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu.....	42
Şekil 4.4. Çinko (II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu.....	42
Şekil 4.5. Kobalt(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu.....	42
Şekil 4.6. Kobalt(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu.....	43
Şekil 4.7. Çinko(II) ftalosiyanın (4) bileşiğinin DMF ve THF içerisinde farklı derişimlerdeki çözeltilerinin kullanılması ile yapılan Lambert-Beer çalışması.....	44
Şekil 4.8. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin THF içerisinde kaydedilmiş CD ve elektronik spektrumları.....	45

SİMGELER ve KISALTMALAR

% ee	% Enantiyomerik Fazlalık
°C	Santigrat Derece
¹³ C-NMR	Karbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
A	Absorbans
Å	Angström
Ar	Aril
BINAP	2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil
BINOL	1,1'-binaftol
CDCl ₃	Dötero kloroform
cm ⁻¹	Dalga Sayısı
d	Dublet
DCM	Diklorometan
dk	Dakika
dm	Desimetre
DMF	N,N-Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsulfoksit
DMSO-d ₆	Döterodimetilsulfoksit
e.n	Erime noktası
ES	Elektro Sprey
Et	Etil
EtOAc	Etil asetat
EtOH	Etil alkol
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
g	Gram
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyenin
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
Hz	Hertz
<i>i</i> -Bu	İzobutil
İPA	İzopropanol
J	Etkileşme Sabiti (Hz)

KBr	Potasyum bromür
L-DOPA	(<i>S</i>)-2-amino-3-(3,4-dihidroksifenil) propanoik asit
m	Multiplet
M	Molarite
Me	Metil
MeOH	Metil alkol
MHz	Megahertz
mL	Mililitre
mmol	Milimol
MPc	Metal ftalosiyenin
MS	Kütle Spektroskopisi
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
<i>o</i> -	Orto-
Ph	Fenil
ppm	Milyonda bir birim
R	Alkil
ras	Rasemik
s	Singlet
SAD	Sharpless Asimetrik Dihidroksilasyon
SubPc	Subftalosiyenin
SuperPc	Süper ftalosiyenin
t	Triplet
^t Bu	Tersiyer Butil
^t BuOH	Tersiyer-butanol
^t BuOK	Potasyum- <i>tert</i> -butoksit
TEA	Trietilamin
THF	Tetrahidrofur
TMSCl	Trimetilsilil klorür
UV	Ultraviyole
δ	Kimyasal Kayma

1. GİRİŞ

Ftalosiyanın bileşikleri 1907 yılında şans eseri elde edilmiş ve bu bileşiklerin yapıları X-ray analizi ile 75-80 yıl önce doğrulanmıştır (Byrne vd., 1934; Dent ve Linstead, 1934). Ftalosiyanın tarihi dikkat çekici spektral özellikleri ile başlar (Linstead, 1934). Ftalosiyanın ve bunların metal kompleksleri, kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı başlangıçta sadece boyar madde olarak kullanılmıştır (Erk and Hengelsberg, 2003; Topuz vd., 2013). Bu boyaların renklerinin derinliği ve saflığı, görünür bölgede 670 nm civarında çoğunlukla molar absorptivite katsayısı $10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'i aşan değerlerdeki absorpsiyon bandından kaynaklanmaktadır (Stilmann ve Thomson, 1974). Görünür bölgede bu şekilde şiddetli bir absorpsiyon yapan bu bileşik sınıfına, aksiyal ligandların koordine olabilmesi ve farklı metallerin bağlanabilmesi kristal ve çözeltilerinde renklerinin çeşitlenmesine sebep olmaktadır. Bu durumun da spektroskopi ve sentez ile ilgili kimyagerlerin dikkatini çekmesi kaçınılmazdı. Linstead'ın ftalosiyanın üzerine ilk makaleleri incelendiği zaman, komplekslerin renklerinin merkez kaviteye bağlanan metal ile nasıl değiştiği görülebilmektedir (Byrne vd., 1934; Dent ve Linstead, 1934).

Son yıllarda substitue ve substitue olmayan ftalosiyanın türleri sanayinin birçok dalında ve özellikle tıpta çok değişik kullanım alanları bulmuştur (Rosenthal, 1987; Ben-Hur ve Chan, 2003; Makhseed vd., 2013).

Ftalosiyanın bileşiklerinin sahip olduğu kimyasal ve termal kararlılığın yanı sıra yüksek molar absorpsiyon katsayıları, hızlı elektron transfer yetenekleri ve çeşitli grupların eklenmesi ile farklılandırılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı bu bileşik sınıfı son yıllarda birçok alanda çokça araştırmaya konu olmakla birlikte teknolojik ve ticari açıdan da oldukça umut vaat etmektedir (Leznoff ve Lever, 1998; McKeown, 1998). Yakın bir zamanda, periferik pozisyonlarda hacimli grupların bulunduğu ve bu grupların TiO_2 yüzeyine etkin bir tutunma sağlayabildiği bir ZnPc bileşiği, güneş enerjisini elektrik enerjisine %17'lik bir verimle dönüştürebilmiştir (Cho, vd., 2017).

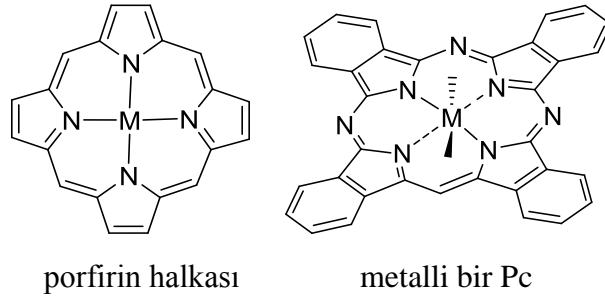
Metalo ftalosiyenin bileşiklerinin birçok organik çözücü içerisindeki sınırlı çözünürlükleri, bu bileşiklerin güncel uygulamalarda kullanımını kısıtlayan en önemli faktörlerden biridir. Ftalosiyenin iskeletinin non-periferel ve periferel kısımlarına çeşitli grupların bağlanması ile metalo ftalosiyenin bileşiklerinin çözünürlüklerini artırmak ve böylece daha geniş bir kullanım alanına sahip olması sağlanmaya çalışılmaktadır. Ftalosiyenin iskeletinin benzen halkalarının periferel ve non-periferel konumlarına çeşitli grupların eklenmesi yöntemi, yüksek çözünürlüğe sahip ve çözücü içerisinde agregasyona uğramayan ftalosiyenin metal komplekslerinin sentezlenmesi için en çok kullanılan sentetik stratejilerden biridir(Koray vd., 1986; Bilgin ve Gök, 2002; Bilgin vd., 2003; Bayar vd., 2009; Ogunbayo vd., 2009).

Ftalosiyenin bileşiklerinin birçok uygulama alanında artan önemine rağmen, ftalosiyenin halkasına optikçe aktif bir bileşiğin bağlanması ancak 1993 yılında rapor edilmiştir (Kobayashi vd., 1993) ve o tarihten beri, optikçe aktif bileşikler içeren ftalosiyeninlerin sentezine yönelik çalışmaların sayısı oldukça sınırlı kalmıştır. Sınırlı yapılan bu çalışmalarda, ftalosiyenin iskeletine kiral binaftol bağlanması üzerine yoğunlaşmıştır ve kiral gruplar çoğunlukla ftalosiyenin halkasının β pozisyonunda bulunmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, kiral hidrobenezoinin 3-, ve 4-nitroftalonitril ile reaksiyonundan mono substitue kiral iki adet ftalonitril bileşiği ve yeni ftalonitril bileşiklerinin metal tuzları varlığındaki siklotetramerizasyonu reaksiyonu sonucu periferel ve non-periferel pozisyonlarda kiral hidrobenezoin içeren optikçe aktif tetra-substitue metalo ftalosiyenin bileşiklerinin (Zn ve Co) sentezleri amaçlanmıştır.

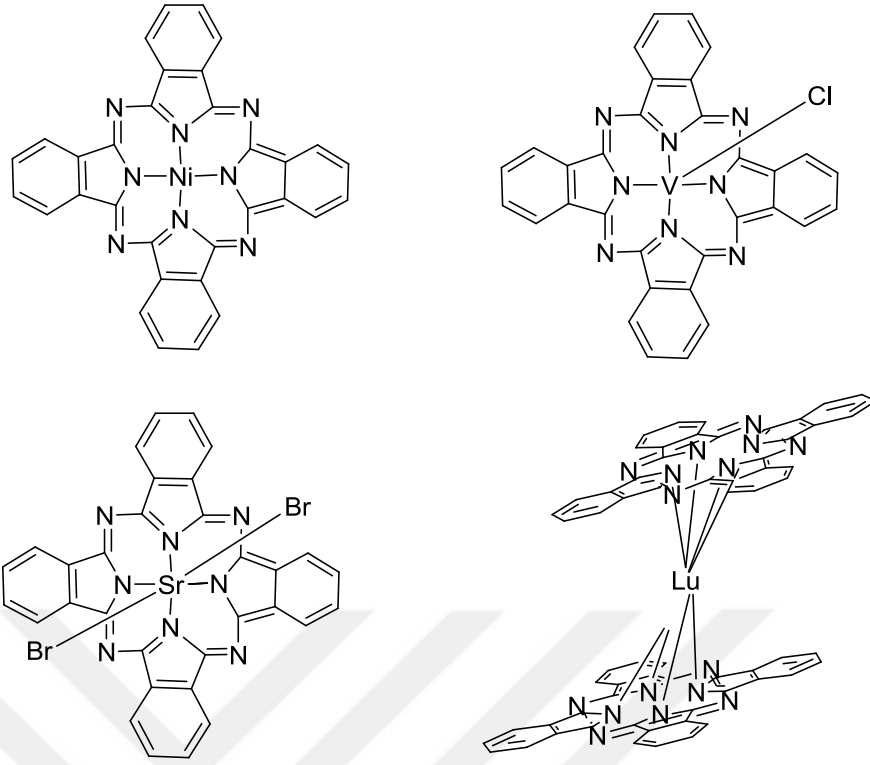
1.1. Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler (Pc), 18 π -elektron sistemine sahip düzlemsel bir makrosiklikten meydana gelmişlerdir. Ftalosiyeninler porfirinler gibi doğal olarak doğada bulunmazlar. Şekilsel olarak, dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için ftalosiyeninlere, tetrabenzotetraazaporfirinler de denilebilir (Leznoff ve Lever, 1998).



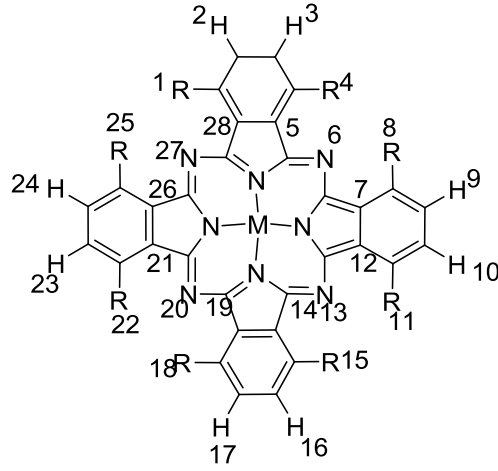
Şekil 1.1. Mpc ve porfirin [Bryne, vd., 1934]

İlk kez 1907 yılında Ftalosiyanın “South Metropolitan Company”de Londra’da araştırmacı olan J. Tcherniac ve A. Braun , asetik anhidrit ve ftalimidden, yüksek sıcaklıkta o-siyano benzamid üretimi esnasında aniden mavi renkli bir madde gözlemlemişler. İlerleyen yıllarda Weid Fribourg Üniversitesinde De Diesbach ve Von der 1927 yılındaki çalışmalarında CuCN ile o-dibromobenzen çözücü olarak ise piridinin kullanıldığı ortamda tepkimeye sokarak benzeni nitrillemek isterken %23 verimle mavi renkli bir ürünü elde etmişlerdir. Ftalosiyanın yapısı ilk olarak Linstead ve arkadaşlarınca 1933 yılında ortaya çıkarıldı. Linstead ve arkadaşları “ftalosiyanın” adınıözümseniyip birkaç metalo ftalosiyanınin yapısını aydınlatmışlardır (Bryne, vd., 1934; Dent ve Linstead, 1934).



Şekil 1.2. MPc'lerin geometrik şekilleri a) kare düzlem b) kare piramit c) tetragonal d) sandviç [Turek, vd., 1987]

Ftalosiyanın Metal içermeyenleri “dihidrojen ftalosiyanın” (H_2Pc), “serbest baz ftalosiyanın” veya sadece “ftalosiyanın” (Pc) olarak isimlendirilirler. Merkezinde metal atomu içeren ftalosiyanın ise “MPc” şeklinde katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak adlandırılırlar (“ZnPc” gibi). Makrosiklik ftalosiyanın halkaları için belirli bir numaralandırma sistemi benimsenmiştir.



Şekil 1.3. Pc halkasında isimlendirme yöntemi [McKeown, 1998]

Makrosiklik yer değiştirme için 4 (dört) benzen birimi üzerinde 16 (onaltı) uygun konum bulunur. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23 ve 24 nolu karbon atomları çevresel peripheral (p konumlar ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22 ve 25 nolu karbon atomları çevresel olmayan non-peripheral (np) konumlar olarak isimlendirilir (McKeown, 1998).

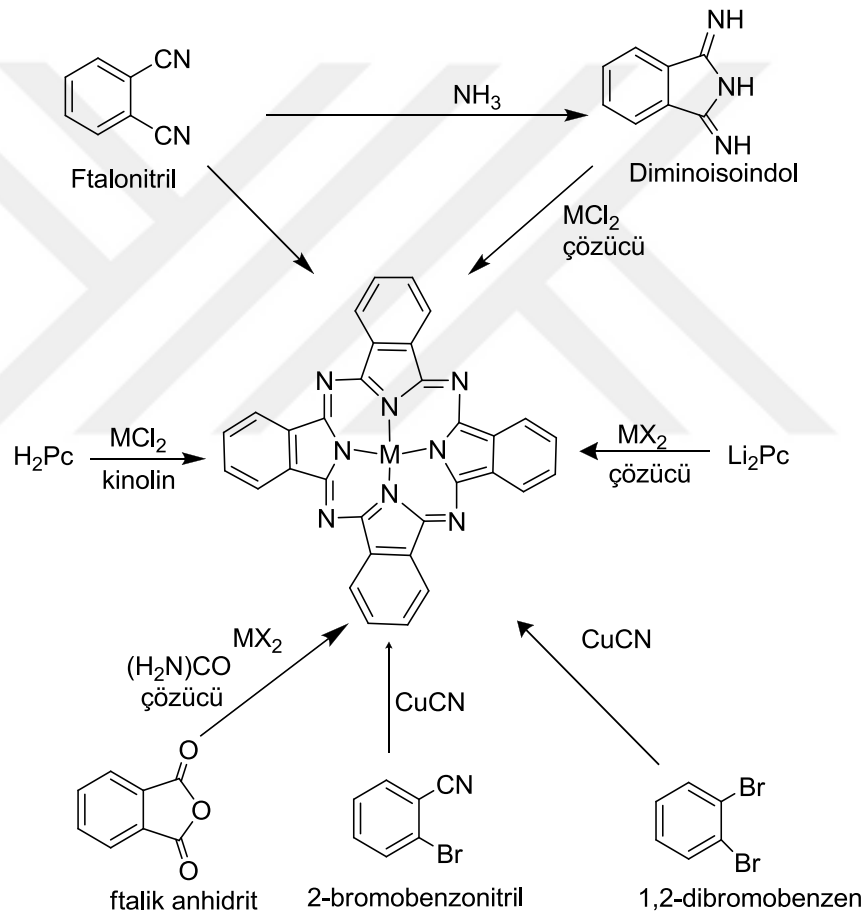
1.2. Ftalosiyanın Türleri ve Sentezleri

1.2.1. Metal Ftalosiyaninler (MPc)

Bir ftalosiyanın sentezi için lazım olan reaksiyon koşulları, makrosikliğin etrafındaki yapıya eklenen metale ve ek substitüentlere ve göre değişir. Genellikle, çözünebilir substitue türevlerin eldesinde, nonsubstitue ftalosiyanın yapılarının eldesinden daha ılımlı koşullarda gerçekleştirilir. Bunun sebebi, substituentlerin ısıl duyarlılığıdır. Bununla beraber, başlangıçtaki maddenin artan çözünürlüğü sayesinde elde edilen ürünün tepkimeüstünde pozitif bir etkisi olabilir. Yakın zamanlarda yapılan araştırmalar, reaksiyonun oluşması için gerekli ısının düşürülmesine yönelik gerçekleştirilmiştir. Uygulanan işlemlerin çoğu defa, Linstead tarafından geliştirilen lityum yöntemi (Kobayashi ve Lever, 1987; Wöhrle, vd., 1993) ile Tomoda'nın yönteminden (Tomado, vd., 1980; Tomado, vd., 1983) türetilmiştir. Her iki halde de tepkime, riflaks olan pentan-1-ol veya benzer bir alkol içinde gerçekleştirilir. Tomoda'nın yönteminde bir baz olarak katalitik miktarlarda 1,8-

diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) kullanılırken, Linstead'in yönteminde kullanılan lityum alkoksitler, başka bir metal tuzu ilavesiyle diğer bir metalo ftalosiyanın çeşidine basitçe dönüştürülebilen bir lityum ftalosiyanın ara ürününün oluşumuna sebebiyet vermektedir. Ayrıca sülfürik asitle işleme tabi tutularak serbest baz (H_2Pc) elde edilebilir.

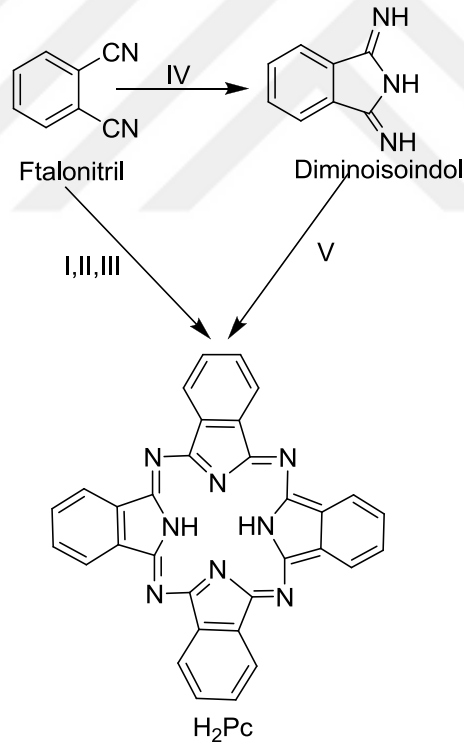
Bu yöntemler başka merkez atomlar (örneğin, H_2 , Cu , Zn , Ni , Pt , Pd , Lu , vb.) içeren çok sayıda ftalosiyanın yapılarının eldesinde kullanılmasına rağmen, tüm metalo ftalosiyaninler bu yöntemlerden biriyle sentezlenemeyebilir.



Şekil 1.4. Mpc'lerin sıkça kullanılan elde edilme yöntemi [Tomado, vd., 1980]

1.2.2. Metalsiz Ftalosiyanimler (H_2Pc)

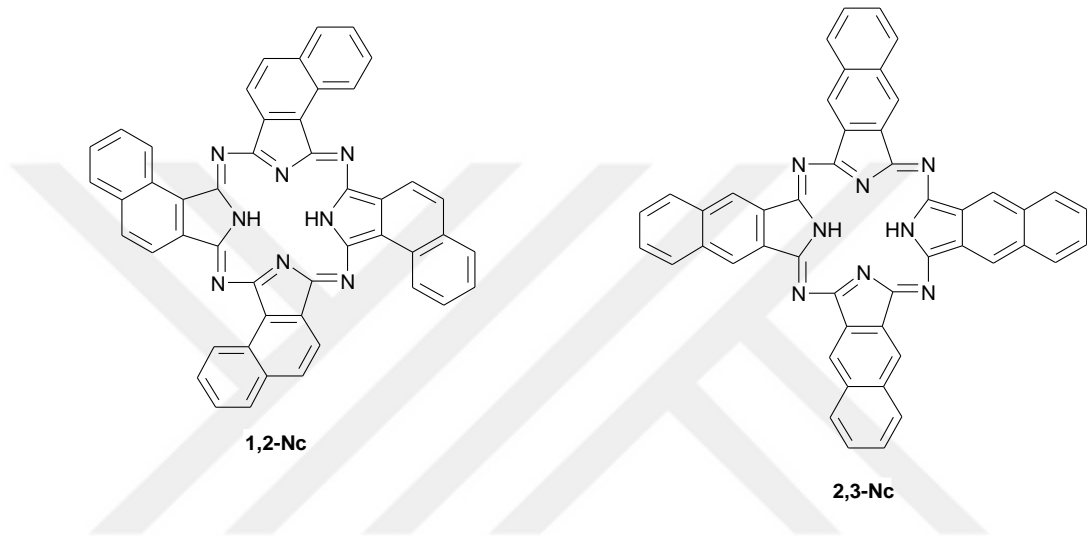
Metalsiz ftalosiyanimler, çoğunlukla ftalonitrilden çözücü kullanarak ya da kullanmayarak sentezlenebilir. 1-pentanol, 2-(dimetilamino)etanol benzeri hidrojen verici çözücüler metalsiz ftalosiyanim hazırlamasında sıkça başvurulan çözücülerdir (Kobayashi ve Lever, 1987; Wöhrle, vd., 1993). Son ürünün istenen sonucuna ulaşmak için DBU ya da susuz amonyak gibi bazik katalizörler ilave edilebilir. Bazı olarak sodyum alkoksit ya da lityum kullanıldığında ise, tepkime sonucunda alkali metal ftalosiyanim oluşur. Bu alkali metal ftalosiyanim su veya asit ile işleme tabi tutulursa serbest baz olan metalsiz ftalosiyanimlerin türevi elde edilir (Terekhov, vd., 1996). Metalsiz ftalosiyanim sentezini çözücü kullanmadan, hidrokinon ve ftalonitril yaklaşık $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılır (Ahsen, vd., 1988). Metalsiz ftalosiyanim türevleri hazırlanabilmesi için bu yöntemlerin dışında da başka yöntemler kullanılabilir.



Şekil 1.5. Metalsiz Pc elde edilmesi: I.lityum, pentanol ve su ile reaksiyona sokulması II. DBU ile pentanolde kaynatma III. Hidrokinon ile eritme IV. Yüksek kaynama noktasına sahip alkolde kaynatma V. Metanol, amonyak, sodyum metoksit [Ahsen, vd., 1988]

1.2.3. Naftaftalosiyeninler (Nc)

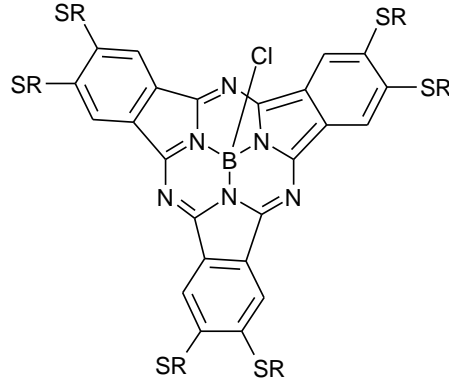
Naftaftalosiyeninler bütün izoindol alt birimlerine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. İlk başta naftalonitril bileşiğine bağlı olarak, iki çeşit naftaftalosiyenin vardır. Eğer 1,2-naftalonitril bileşiğinden başlanacaksa, 1,2-naftaftalosiyenin (1,2-Nc), 2,3-naftalonitril bileşiğinden başlanacaksa, 2,3-naftaftalosiyenin (2,3-Nc) sentezlenmektedir (Kobayashi, 1992).



Şekil 1.6. 1,2- ve 2,3-naftalosiyenin [Kobayashi, 1992]

1.2.4. Subftalosiyeninler (SubPc)

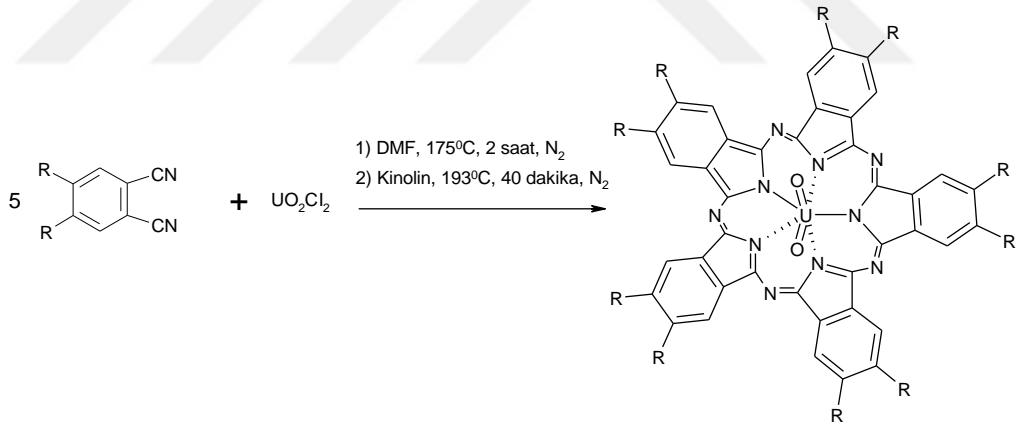
1972 yılında subftalosiyeninler ilk kez Meller ve Ossko tarafından ftalonitril ile bor halojenürlerin tepkimesinden sentezlenmiştir (Meller ve Ossko, 1972). Genel ftalosiyeninler, düzlemsel yapıdadırlar ve yapısında dört diiminoizoindol birimi bulundurlar. Subftalosiyeninler ftalosiyeninlerin en düşük homologlarıdır ve üç diiminoizoindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlandığı kase biçimli düzlemsel olmayan aromatik makrosikliklerdir (Rauschnabel ve Hanack, 1995).



Şekil 1.7. Bir SubPc gösteriliş şekli [Meller ve Ossko, 1972]

1.2.5. Süperftalosiyaninler (SuperPc)

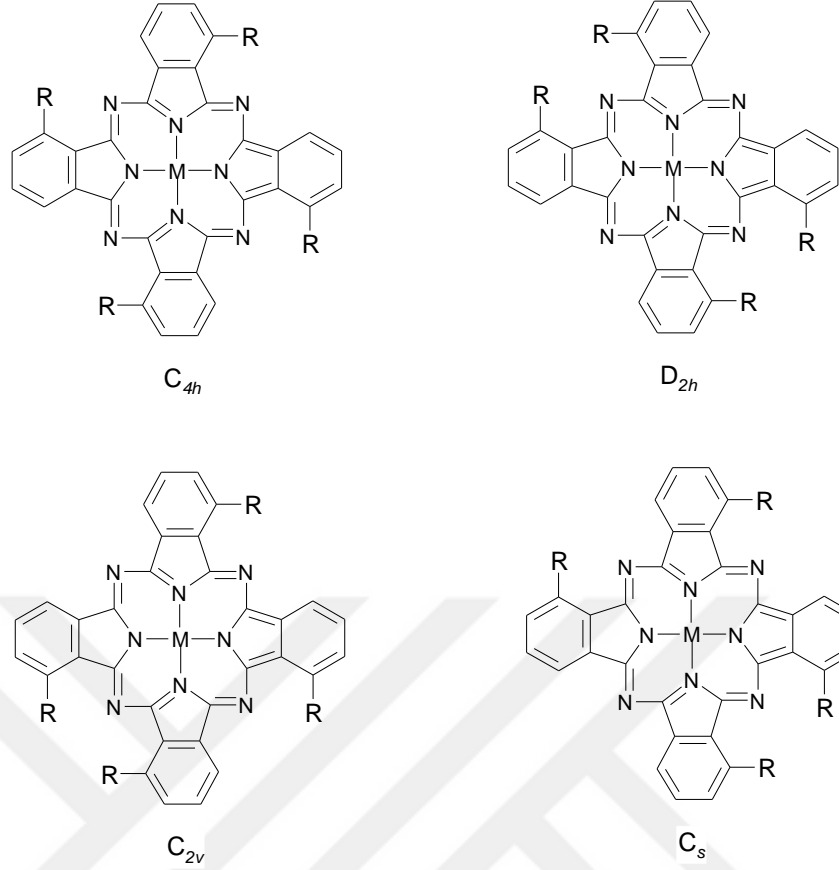
Susuz UO_2Cl_2 (uranyum klorürün) o-disiyanobenzen ile olan tepkimesi siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanin kompleksi oluşumuylandırmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim içeren bir pentakis (diiminoizoidol) kompleksi yani süperftalosiyanin (SuperPc) sentezlenir (Schmid, vd., 1996).



Şekil 1.8. Substitue SuperPc elde edilmesi [Schmid, vd., 1996]

1.2.6. Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler, bir asimetrik substitue ftalonitrilden başlanarak (3-, 4-, 3,4, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6- substitue) veya iki değişik ftalonitril kullanılarak elde edilebilirler. Simetrik olmayan monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerinin bir karışımını oluştururlar.

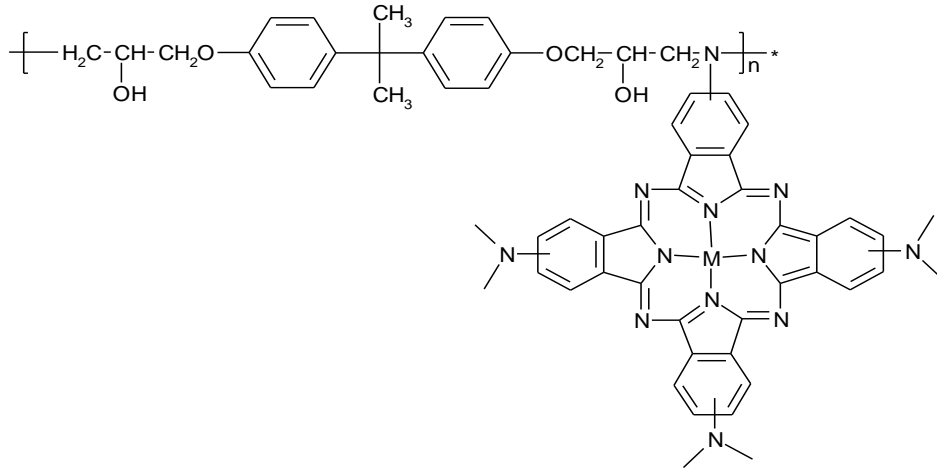


Şekil 1.9. Simetrik olmayan Pc'lerin 4 yapısal izomerik karışımı [Sommerauer, vd., 1996]

Simetrik olmayan bir substitue ftalosiyanınin bir izomerini ayırmak veya elde etmek için birden fazla deneme yapılmasına rağmen, ürün karışımı yalnızca iki halde ayrılmıştır (Sommerauer, vd., 1996). Sentezlenen ftalosiyanınlerin sayısı, bir ftalonitrilin aşırısını kullanarak veya self-kondenzasyona uğramayan tetrafenilftalonitril türü bir ftalonitril kullanılarak azaltılabilir.

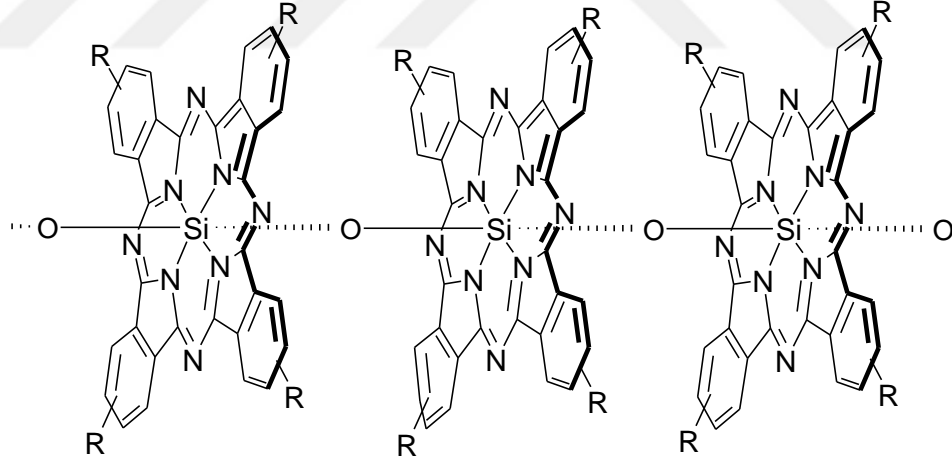
1.2.7. Polimerik Ftalosiyanınler

Bir ftalosiyanınin bir polimerle birleşmesi veya bir polimerin içine bir ftalosiyanınin yerleştirilmesi, ilginç özellikleri olan bileşiklerin elde edilmesinde etkili bir yöntemdir. Ftalosiyanınleri içeren polimerlerin sentezinde birkaç yöntem bulunmaktadır. En basit yöntem, ftalosiyanınin bir yan grup aracılığıyla polistiren gibi normal bir polimer zincirine ve ya polikondenze yan gruplara bağlanmasıdır (Qiu, vd., 2005).

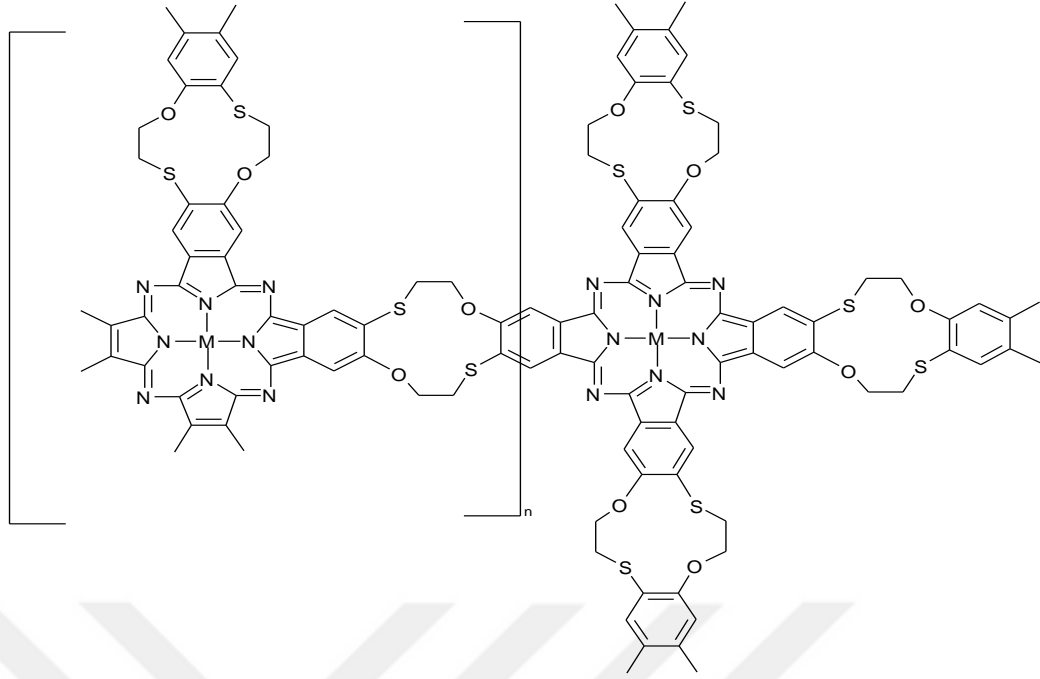


Şekil 1.10. Pc'nin bir yan grup aracılığıyla bir polimer zincirine bağlanması [Qiua, vd., 2005]

Ftalosiyanın polimerleri oluşturmanın başka bir yolu da merkez atomun polimerik zincirin bir parçası olarak kullanılmasıdır. Germanyum, silisyum ve kalay gibi elementler oksijen ve diğer kalkojenler ile köprü oluşturabilirler.



Şekil 1.11. Merkez atom esas alınarak polimer oluşturma [Chen, vd., 2000]

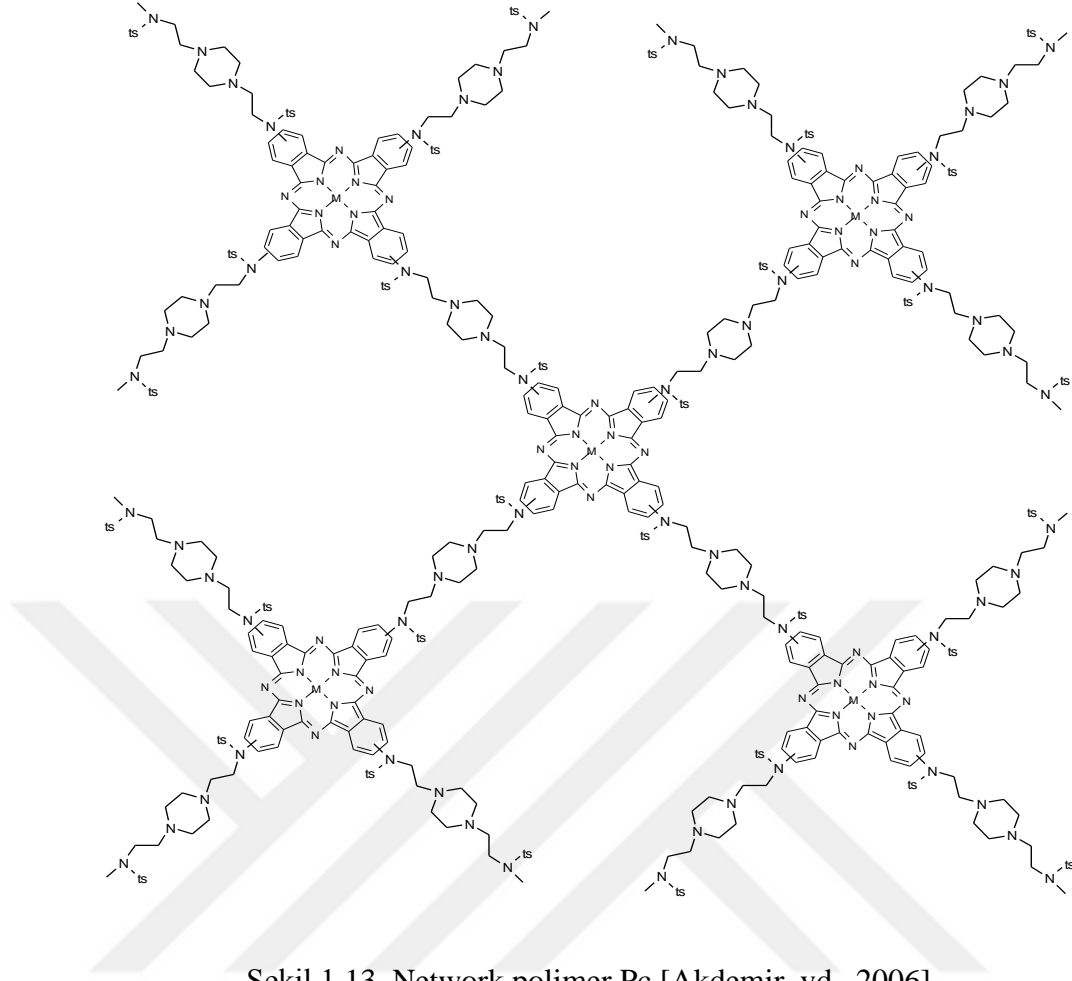


Şekil 1.12. Düzlemsel polimerize ftalosiyanın $[PcM]_n$ [Gürek ve Bekaroğlu, 1997]

Silisyum, germanyum ve kalay gibi elementleri içeren ftalosiyanınlar, merkez atomlarının polimere bağlanmasıyla polimerlere katılabilirler. $[PcSiO]_n$ için polimerizasyon derecesi (n), 65-140 arasında değişim göstermektedir. Demir oksijenle sadece bir köprülü dimer oluştururken, tetrazin, pirazin, diizosiyano benzen ve siyanür benzeri bidentat ligandlar ile bir polimer oluşturmak üzere bazı başka geçiş metalleri şeklinde bağlanabilir (Chen, vd., 2000).

Diğer bir yöntemde, ftalosiyanınları düzlemsel makrosiklikleri aracılığıyla polimerize etmektir (Şekil 1.12) (Gürek ve Bekaroğlu, 1997).

Ftalosiyanın network polimerleri sentezlemek için başka bir hareket tarzı ise, makrosiklikler arasında köprü birimleri olarak taç eterler veya dioksi-para-fenilen gibi başka grupların kullanılmasıdır (Akdemir, vd., 2006).

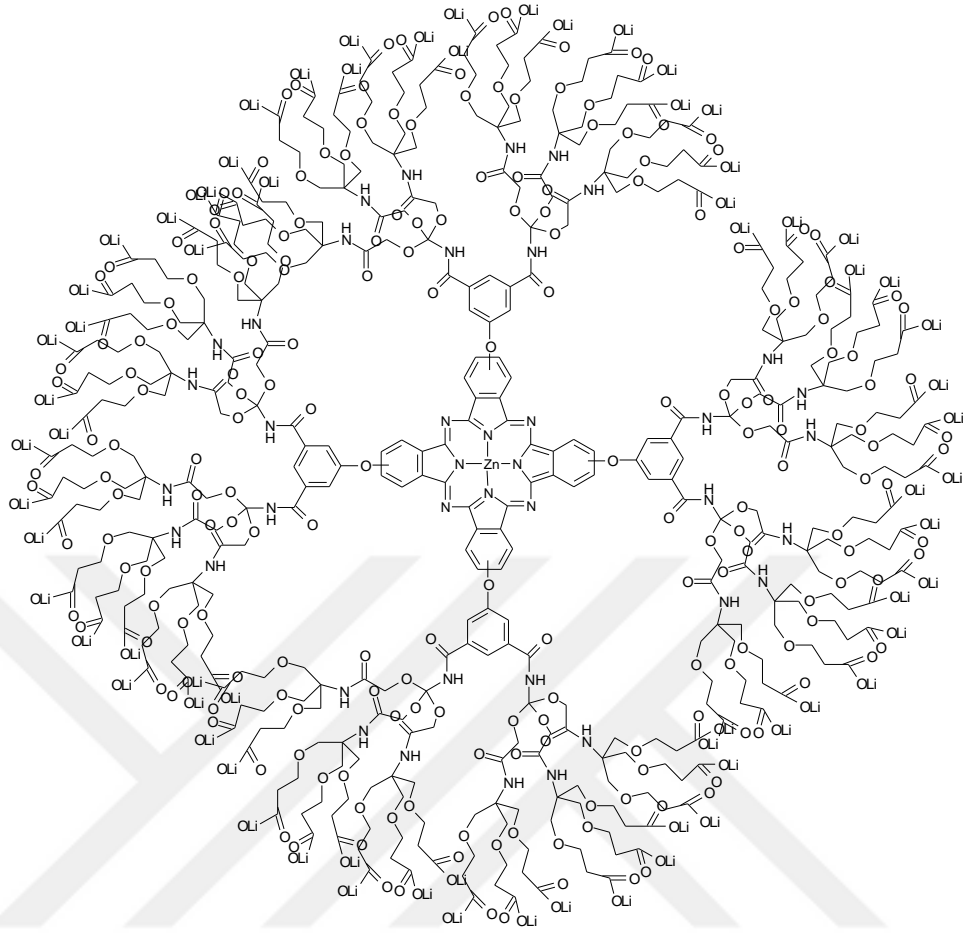


Şekil 1.13. Network polimer Pc [Akdemir, vd., 2006]

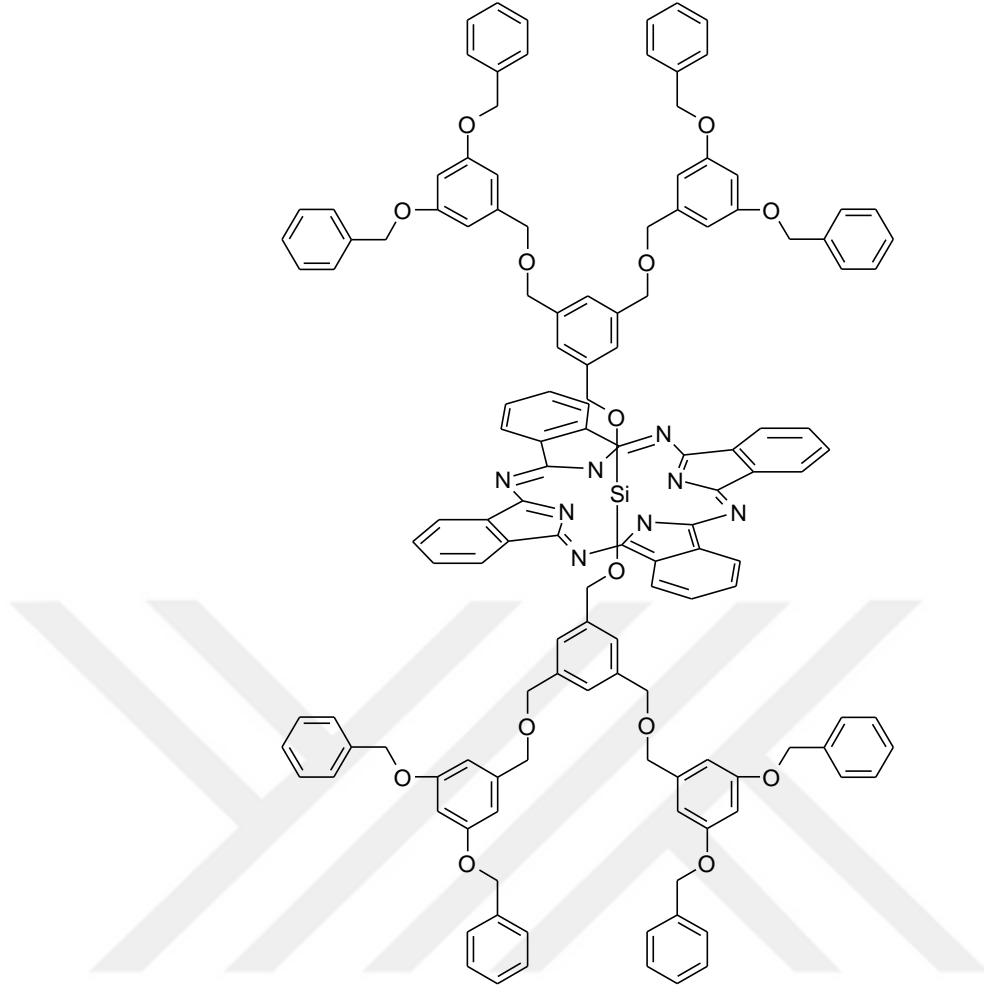
1.2.8. Dendritik Ftalosiyanimler

1998 yılında Kobayashi ve arkadaşları tarafından ilk dendritik ftalosiyanimin yapısı elde edilmişti. Çinko ftalosiyanimin [3,5-(dikarboksi)-fenoksi] ilk olarak elde edilmiştir. Bu ftalosiyanimin içeriğindeki sekiz amino grubu ve bu gruplara bağlı karboksietilesterler, disikloheksilkarbodiimid ile muamelesinden sonra su-metanol karışımı içerisinde LiOH ile hidrolize edildi. Bu tepkimenin yinelenmesi ile ikinci jenerasyon dendrimer elde edildi. İkinci jenerasyon dendrimerin hidrolize uğratılması ile, ilk defa suda çözünebilir dendritik ftalosiyanimin sentezlenmiş oldu. (Kimura, vd., 1997).

Silikon ftalosiyanimin ikinci dendritik ftalosiyanimin örneğidir. Bu bileşik üstteki dendritik ftalosiyaniminden farklıdır. Burada dendritik substituentler doğrudan ve aksiyal pozisyonlarda merkez atoma bağlanmışlardır (Brevis, vd., 1998).



Şekil 1.14. İlk dendritik olupta suda çözünebilen Pc [Kimura, vd., 1997]



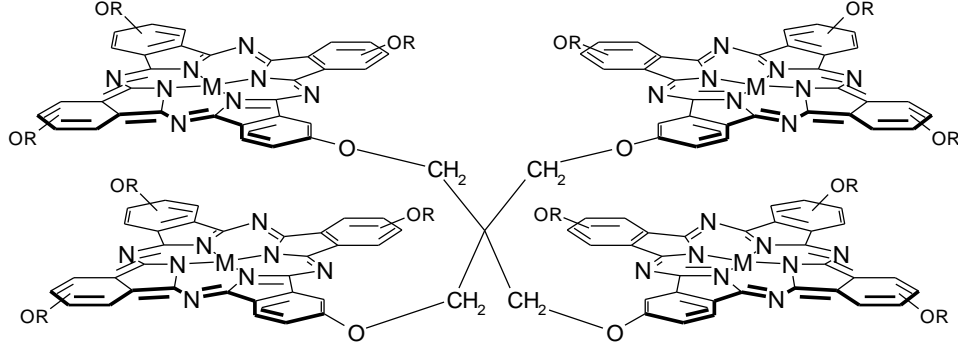
Şekil 1.15. Aksiyal merkez atomuna bağlı dendritik Pc [Brevis, vd., 1998]

1.2.9. Çok Çekirdekli Ftalosiyanimler

Metalo ftalosiyanimler, bir fuel hücre katodunda çoğunlukla oksijen indirgeme de kullanılmaktadırlar. Polimerik ve dimerik ftalosiyanim türevleri oksijen indirgeme de mono nükleer türevlerine nazaran daha etkilidirler. Bu nedenle çok çekirdekli ftalosiyanim türlerinin elektrokatalitik olarak daha çok etkili olarak kullanılabilceği düşünülmektedir. Polinükleer ftalosiyanim yapısının elde edilmesi için Nevin ve arkadaşları, her bir ftalosiyanim halkasının benzo gruplarından birine pentaeritrolün kovalent bağlanması sonucu gerçekleştirmişlerdir (Şekil 1.16).

Bu tetranükleer bileşik, yapısında bulunan pentaeritrol gurubunun ftalosiyanim merkezlerini spiro konformasyonunda tutmaktadır. Bu daima kofasiyal eksenlerde iki

ftalosiyanin merkezinin bulunmasını sağlamaktadır. Bu düzenlenme ile oksijen indirgenmesinde tesiri olan Co(III)-Co(II) veya Co(II)-Co(I) sistemi bu yapının içinde daha etkili olmaktadır (Nevin, vd., 1987).



Şekil 1.16. Çok çekirdekli Pc [Nevin, vd., 1987]

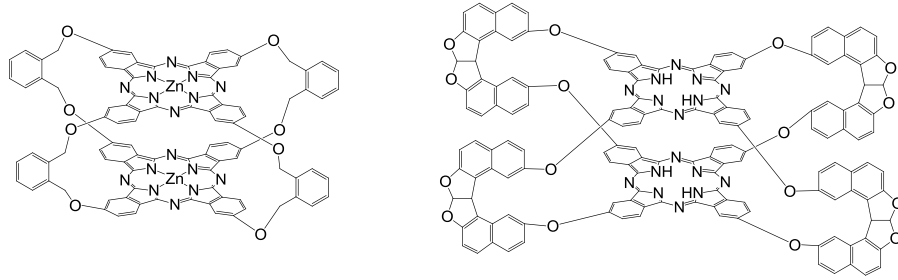
1.2.10. Top Tipi Ftalosiyaninler

Çift çekirdekli ftalosiyanin çalışmaları ve sentezleri modern ftalosiyanin kimyasının yeni konularından biridir. Çift çekirdekli ftalosiyaninler, halkaları arasındaki etkileşim ve kovalent bağlı köprülerinden dolayı, özel elektrokatalitik ve fotokatalik özelliklere sahip olabilmektedirler (Macruccio vd., 1985). Çift çekirdekli ftalosiyaninlerin aynı anda birden fazla çapraz kovalent bağlar ile bağlandığı ve top-tipi olarak adlandırılan yeni tip ftalosiyanin türü ilk kez Tolbin ve ark. (2002) tarafından literatüre verilmiştir. Bu bileşiklerde, iki ftalosiyanin molekülü aksenal (kofasiyal) olarak üst üste gelirler ve benzenin periferel veya periferel olmayan bölgeleri üzerinden dört grup tarafından birbirlerine bağlanırlar. İki ftalosiyanin halkası arasındaki mesafe, kimyasal ve fiziksel özellikleri bu bağlantıyı sağlayan gruplar ile ilişkilidir ve kendi monomer türevlerinden farklılık gösterir (Bekaroğlu, 2010).

Tolbin ve arkadaşları, yeni tip olan bu ftalosiyanin bileşiğini elde etmek için 1,2-bis(3,4-disiyanometoskimetil)-benzen bileşiğini kullanarak, 1,2-bis(hidroksimetil) benzen ile 4-nitroftalonitril bileşiğinin DMSO (Dimetil sülfoksit) içinde K_2CO_3 (Potasyum karbonat) varlığındaki tepkimesinden elde edilmişlerdir (Tolbin vd., 2002). Daha sonra bu bisftalonitril bileşiğini $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ ile DBU ve izoamil

alkol ile o-diklorobenzen içerisinde 14 saat süresince 180°C'deki reaksiyonundan top-tipi çinko ftalosiyenin bileşiğini %2'ye yakın bir verimle elde etmişlerdir. Yine bu grubun yaptığı bir sonraki çalışmada, aynı top-tipi ftalosiyenin bileşiğini katı faz metoduyla $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ bileşiğini 10 katı kadar kullanarak katalizörsüz 250°C'de 5 dakika ısıtarak %33 verimle sentezlemişlerdir (Şema 8) (Tolbin vd., 2003).

Tolbin ve arkadaşlarının literatüre 2002 ve 2003 yılında verdikleri ilk top-tipi ftalosiyenin örneklerinden sonra, aynı konuda Odabaş ve arkadaşlarının 2007 yılındaki araştırmalarına kadar sentezleme yapılmamıştır. Odabaş ve arkadaşları, 4,4'-(1a,8b-dihidronafto[b]-naftofuro-[3,2-d]furan-7,10-dil)bis(oks)difaltonitril bileşiğini kullanarak, mono ve kofasiyal ftalosiyenleri sentezlemişlerdir. Elde edilen bu ftalosiyenin bileşiklerinin sentezini gerçekleştirildikten sonra elektriksel özelliklerini ele almışlardır (Odabaş vd., 2007). Bu çalışmada elde ettikleri top-tipi ftalosiyenin bileşiğinin homo Fe(II)-Fe(II) ve hetero Fe(II)-Co(II) çift çekirdekli türlerinin yapılarını da elde ederek, bu bileşiklere ait spektroeletrokimyasal, elektrokimyasal, elektriksel ve gaz sensör özelliklerini de başka bir çalışmalarında rapor etmişlerdir (Odabaş vd., 2010) (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. Soldaki ilk top-tipi Pc bileşiği, sağdaki Odabaş vd.,'nin elde ettiği top-tipi Pc [Odabaş vd., 2010]

1.3. Ftalosiyenlerin UV/Vis Spektroskopisi

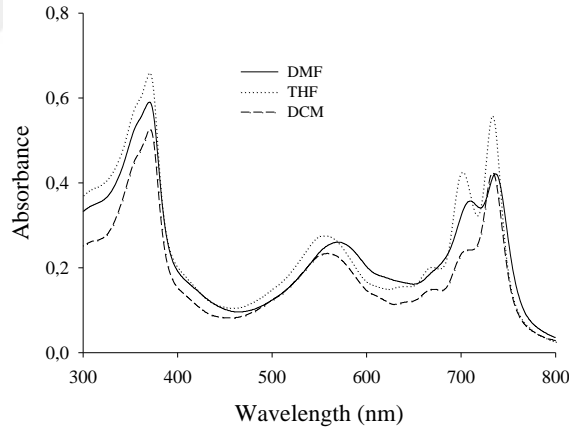
Ultraviyole-görünür bölge spektrumlarında ftalosiyenler sahip oldukları zengin π -elektron sisteminden dolayı iki karakteristik bant gözlemlenir. Bunlar Q ve B (soret) bantlarıdır. Q bantları 600-750 nm arasında soğurma yapan Pc^{2-} halkasının HOMO

(En yüksek dolu molekül orbitalinden), LUMO (En düşük dolu olmayan molekül orbitaline) π - π^* geçişiyle oluşmaktadır. B (soret) bantları ise 300-400 nm arasında soğurma yapan daha düşük şiddetli ve a_{2u} - e_g^* arasındaki π - π^* geçişini göstermektedirler. (Leznoff ve Lever, 1993). Metal ftalosiyanimler sahip oldukları D_{4h} simetrisinin etkisiyle bir tane şiddetli Q bandı gösterirler.

D_{2h} simetrisine sahip Metalsiz ftalosiyanimler ise sahip oldukları bu moleküler simetriden dolayı Q bandı ikiye yarılmış çift bant şeklinde gözlemlenir. (Çamur, vd., 2009; Özgül, 2012).

❖ Serbest baz ftalosiyanimler için genel ultraviyole-görünür alan spektrumu:

Serbest baz ftalosiyanim durumunda, molekülün D_{2h} nokta grubuna sahip olmasından dolayı Q bandı ikiye yarılmış şekilde ortaya çıkmaktadır. Bütün temel belirgin geçişler x ya da y yönlerinde polarize olmaktadır. Serbest baz ftalosiyanim durumunda beklenen geçişlerin gözlemlendiği UV-Vis spektrumu aşağıdaki şekilde verilmiştir.

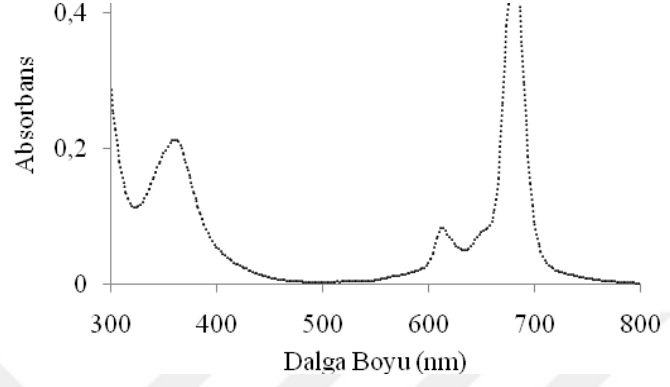


Şekil 1.18. Metalsiz Pc için görülmesi istenen ultraviyole-görünür bölge spektrumu [Gök ve Gök, 2014a]

❖ Metalo ftalosiyanim bileşikleri için (D_{4h} simetrisindeki) için ultraviyole-görünür alan (UV-Vis) spektrumu:

Ftalosiyanim halkasının merkezine bir metal atomu bağlandığında, molekülün nokta grubu D_{4h} simetrisine dönüşmektedir. D_{4h} simetrisine sahip metalo ftalosiyanim kompleksleri UV-Vis spektrumunda 670 nm civarında şiddetli bir absorpsiyon yapan

tekli Q bandı ile karakterize edilirler (Minor, vd. 1985). Metalli ftalosiyanın bileşiklerine ait örnek bir ultraviyole-görünür alan spektrumu Şekil 1.18'de gösterilmektedir.

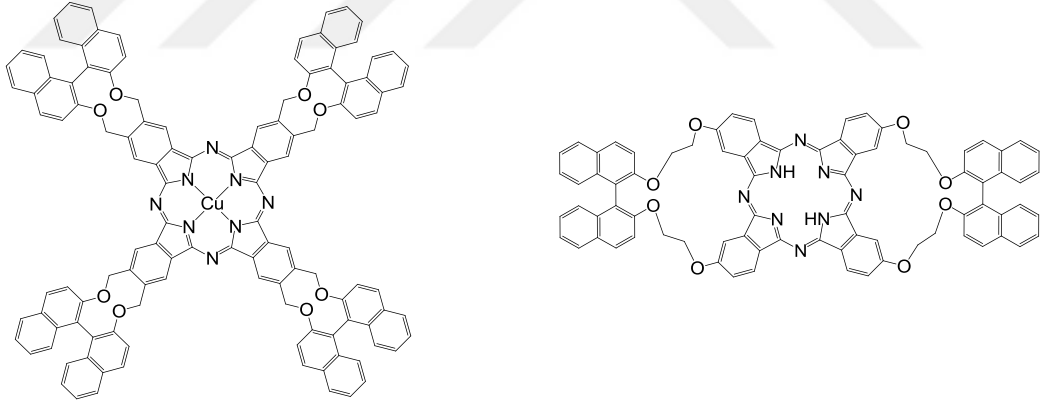


Şekil 1.19. D_{4h} simetrisindeki Pc metalli türevleri için çıkması gereken genel ultraviyole-görünür alan spektrumu [Gök ve Gök, 2014b]

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yoğun şekilde çalışılan ftalosiyanın kimyasında, optikçe aktif ftalosiyanınlar ile ilgili yapılan çalışmaların sayısı oldukça sınırlıdır. Yapılan literatür taramasında, optikçe aktif ftalosiyanınlar ile ilgili yapılan çalışmaların çoğunluğunda kiral grup olarak C_2 -simetrik optikçe aktif BİNOL kullanılmış ve ftalosiyanın halkasına bağlanmıştır. Az sayıda olsa da, farklı tipte kiral grupların ftalosiyanın iskeletine bağlandığı çalışmalar mevcuttur. Kiral grupların, ftalosiyanın iskeletine periferel konumlardan bağlandığı örneklerin sayısı, periferel olmayan konumlardan bağlandığı örneklerin sayısına kıyasla daha fazladır.

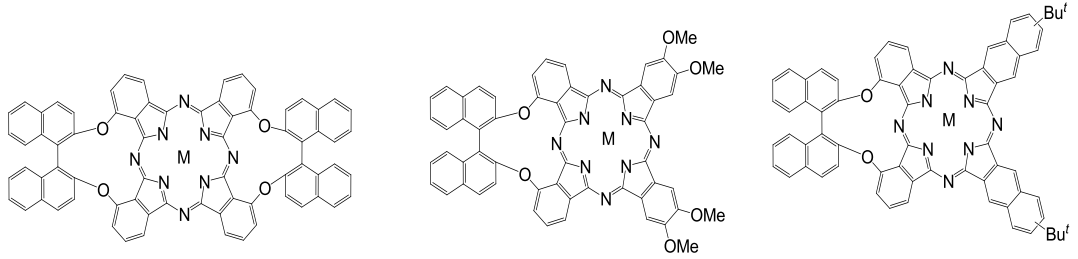
Sıkça literatürde görülen ligandlardan (-)-(S)- ve (+)-(R)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil (BİNOL), Kobayashi ve arkadaşları tarafından kullanarak ilk optikçe aktif CuPc'nin (S) ve (R) formlarını %4-5 verimle sentezlemişlerdir. Yine aynı çalışmada iki binaftil ile bağlanmış ftalosiyanın bileşiğinin (S) ve (R) formları %2'lik verimle sentezlenmiştir (Şekil 2.1) (Kobayashi vd.,1993).



Şekil 2.1. Sentezlenen ilk optikçe aktif ftalosiyanın bileşikleri [Kobayashi vd.,1993]

Optikçe aktif bu ftalosiyanınlar çok düşük verimlerle elde edildiği için, Kobayashi aynı yapıları daha yüksek verimle sentezlemek için yeni bir yaklaşım geliştirmiştir. Çalışmasında, ilk basamak olarak kararlı başlangıç bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmiştir. Bunun için, (-)-S- ve (+)-(R)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil (BİNOL) ile 3-nitroftalonitril bileşiğini reaksiyona sokarak %90'nın üzerinde bir

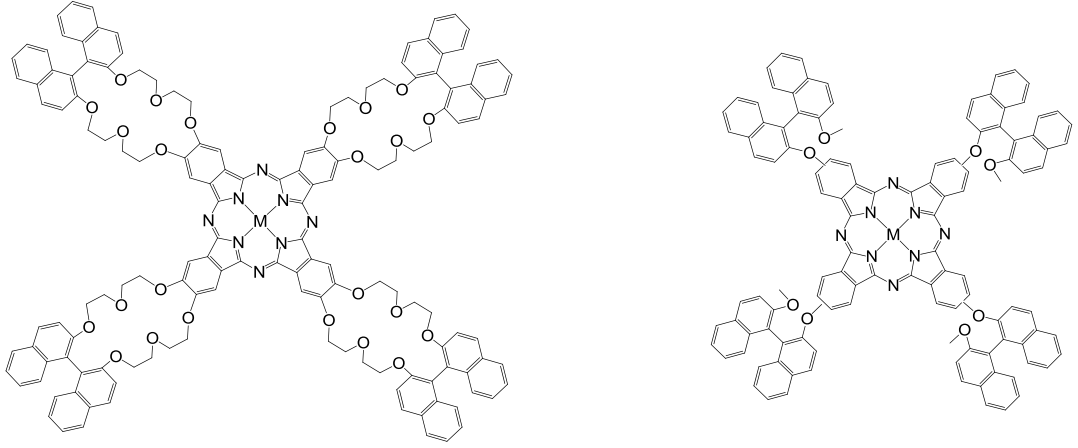
verimle ve optikçe aktifliği kaybetmeden bisftalonitril bileşimini sentezlemiştir. Bu bileşimin en önemli özelliği, hacimli disiyanofenoksi gruplarının, binaftil grubu ile bir arada olduğunda oluşturduğu sterik engellemeden dolayı, genel olarak uygulanan ftalosiyanın bileşiği sentezi yöntemlerinde rasemleşmeye uğramamasıdır. Bu yeni yaklaşımla verim %30'a kadar çıkmıştır (Kobayashi, 1998).



Şekil 2.2. Periferol olmayan konumlardan BİNOL ile bağlanmış ftalosiyanın bileşikleri [Liu vd., 2000]

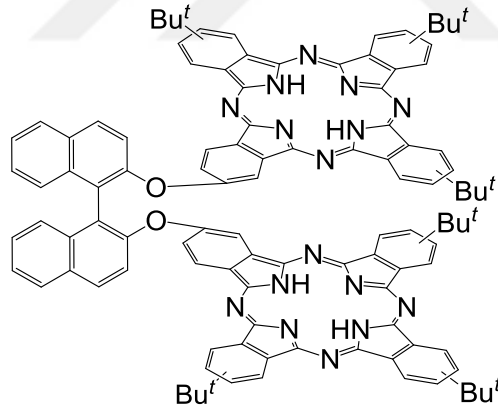
Liu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, (-)-S- ve (+)-(R)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftili (BİNOL) kullanarak çok adımlı sentez yolu ile kiral binaftil grubunu ftalosiyanın halkasına taç eter birimi ile bağlamışlardır. Çalışmalarında metallsiz ftalosiyanın bileşiminin (S) ve (R) formlarını %29 verimle, bakır ftalosiyanın bileşiminin (S) ve (R) formlarını yaklaşık %40 verimlerle elde etmişlerdir (Liu vd., 2000).

Liu ve arkadaşları, yaptıkları diğer bir çalışmada, optikçe aktif ftalosiyanınların ince film üretiminde kullanılması amacıyla, (-)-S- ve (+)-(R)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftilin, 6,6' konumlarında dodesil grubunun bağlı olduğu optikçe aktif bileşiği, taç eter birimi vasıtasıyla ftalosiyanın iskeletine bağlamışlardır (Liu vd., 2001). 2002 yılında ise, 2-hidroksi-2'-metoksi-1,1'-binaftil ve 4-nitroftalonitrilin reaksiyonundan elde edilen ftalonitril başlangıç bileşimini kullanarak tetrasubstitue kiral ftalosiyanın bileşimini sentezlemişlerdir. Bu bileşimin Langmiur-Blodgett ince filmini üreterek özelliklerini incelemişlerdir (Liu vd., 2002).



Şekil 2.3. Soldaki BINOL grubunun taç eter birimi ile ve direkt sağdaki Pc halkasına bağlandığı örnekler [Liu vd., 2001]

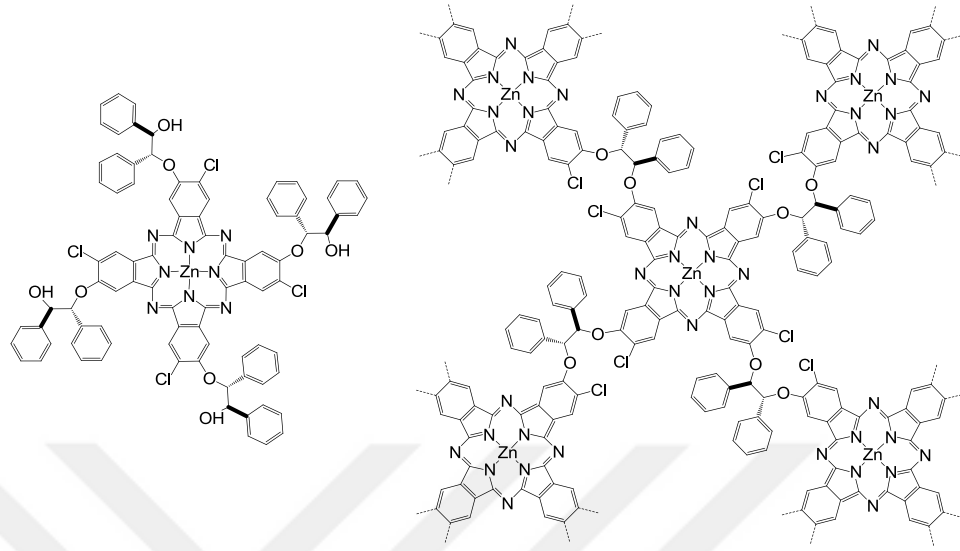
Nemykin ve arkadaşları, (-)-S- ve (+)-(R)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftilin (BINOL) bir ekivalentinin, 4-nitroftalonitrilin iki ekivalenti ile reaksiyonundan elde edilen bisftalonitril bileşiğini kullanarak ilk optikçe aktif ftalosiyanın dimerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Nemykin vd, 2007).



Şekil 2.4. İlk optikçe aktif ftalosiyanın dimeri [Nemykin vd., 2007]

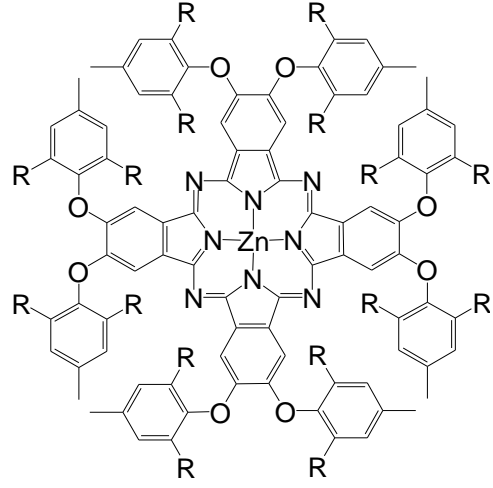
Yapılan diğer bir çalışmada, kiral hidrobzoinin 4,5-dikloroftalonitril ile reaksiyonu sonucu optikçe aktifmono ve bis-ftalonitril bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen kiral ftalonitril bileşiklerinin, çinko tuzu varlığında ve kinolin içerisinde gerçekleştirilen tepkimesi sonucu optikçe aktif monomerik ve polimerik yapıda çinko(II) ftalosiyanın bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen monomerik yapıdaki metalo ftalosiyanın bileşiminin birçok çözücü içerisindeki çözünürlüğünün oldukça iyi olduğu belirlenmiştir (Gök ve Gök, 2014c).



Şekil 2.5. Kiral hidrobenzoin substitue monomerik ve polimerik MPc bileşikleri [Gök ve Gök, 2014c]

Ftalosiyanın bileşiklerinin fotodinamik kanser tedavisi gibi diğer birçok önemli olan uygulama alanlarında kullanımını sınırlayan en büyük etken, bu bileşiklerin düşük çözünürlüğü ve çözelti içerisinde agregasyona uğrama eğilimleridir. Makseed ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada sentezledikleri çinko(II) ftalosiyanın bileşiminin su içerisinde dahi agregasyona uğramadığını göstermişlerdir. Bu bileşimin periferik konumlarda taşıdığı hacimli gruplar çözelti içerisinde agregasyonu engellemiştir (Makseed vd. 2013).



Şekil 2.6. Periferel konumlarda hacimli grup içeren agregasyona uğramayan Pc kompleksi [Makseed vd., 2013]

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

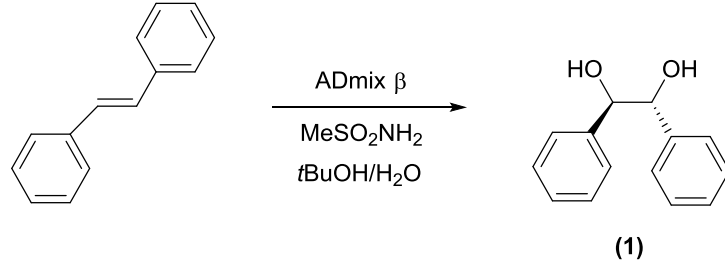
FT-IR Spektrofotometresi	: Perkin Elmer Spectrum 65
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 400 MHz
Kütle Spektrofotometresi	: Agilent LC/MSD ve Bruker Daltonics MALDİ TOF
Elementel Analiz	: LECO 932 Model
Analitik Terazı	: Denver Marka Analitik Terazı
Erime Noktası	: Thermo Scientific 9200
Etüv	: Memmert
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	: IKA RCT Basic
Döner Buharlaştırıcı	: IKA RV8 Model Evaporatör
Su Banyosu (Kriyostat Cihazı)	: Polyscience AD07R-40-A12E Modeli
UV-Vis Spektrofotometre	: PG-T80+ Spektrofotometre
Polarimetre	: Rudolph Autopol-I
Dairesel Dikroizm (CD)	: Jasco-810

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmanın sentez aşamasında kullanılan kimyasal maddeler: 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril, transstilben, AD-mix- β , metansülfonamit, destile su, ftalimid, tiyonil klorür, sülfürik asit, nitrik asit, *N,N*-dimetilformamid, dimetilsulfoksit, diklorometan, preparatif TLC, tetrahidrofuran, kloroform, dietil eter, hekzan, azot gazı, argon gazı, etil asetat, silikajel, potasyum bromür, hekzan, etil alkol, potasyum hidroksit, sodyum sülfat, magnezyum sülfat, fosfor pentaoksit, sodyum bikarbonat, sodyum klorür, kobalt(II) klorür, kuru CaCl₂, çinko asetat, potasyum karbonat, DBU, amonyum hidroksit, n-pentanol. Reaksiyonlarda kullanılan organik çözücüler standart kayıtlı yöntemler kullanılarak saflaştırılmış ve kurutulmuştur (Perrin ve Armarego, 1989).

3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

3.3.1. (1R,2R)-1,2-Difeniletan-1,2-diol (1) Bileşiğinin Sentezi

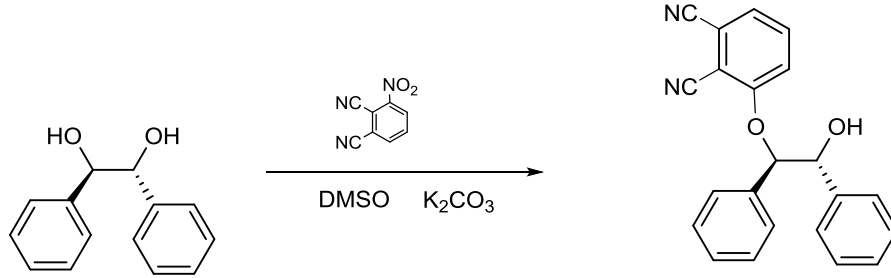


Şekil 3.1. C₂-simetrik kiral hidrobenzoin (1) bileşiğinin sentezi [Sharpless vd., 1992]

Bir kriyostat hücresi içine 100 mL *t*-butanol ve 100 mL saf su konularak içerisine 40 g AD-mix-β ilave edildi ve karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Karışmakta olan reaksiyon içeriğine metansulfonamid (3.44 g, 36.04 mmol) ilave edilerek karışımın sıcaklığı kriyostat yardımı ile 0 °C'ye soğutuldu. Trans alken bileşiği (5 g, 27.73 mmol) 0 °C'de karışmakta olan reaksiyon içeriğine tek seferde katıldı ve heterojen bir içeriğe sahip bu reaksiyon çözeltisinin 0 °C'de 3 gün süre ile karışmaya bırakıldı. Sürenin bitimi ile reaksiyon içeriğinin sıcaklığının oda sıcaklığına kadar ısınması sağlandı. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon içeriğine Na₂SO₃ (46.86 g, 371.8 mmol) katıldı. İlavenin ardından reaksiyon içeriğinin oda sıcaklığında 24 saat daha karışması sağlandı. Bu sürenin bitiminde, 100 mL etil asetat eklenerek karışımdan organik faz ayrıldı. Kalan sulu faz iki kez 50 mL'lik etil asetat ile ekstrakte edildi. Organik fazla birleştirilerek 2 M'lık KOH ile yıkandı ve organik faz susuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Daha sonra organik faz krozeden süzülerek düşük basınç altında çözücüsü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürünün saflaştırılması silikajel dolgulu kolon üzerinden hekzan-etil asetat (8:2) çözücü karışımı ile saflaştırıldı. Verim: 4,61 g (% 78 verim, % 99 ee); e.n.: 149-151°C(Sharpless vd., 1992).

3.4. Orijinal Maddelerinin Sentezi

3.4.1. 3-((1'R,2'R)-2-Hidroksi-1',2'-difeniletoksi)ftalonitril (2) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.2. (2) bileşiğinin sentezi

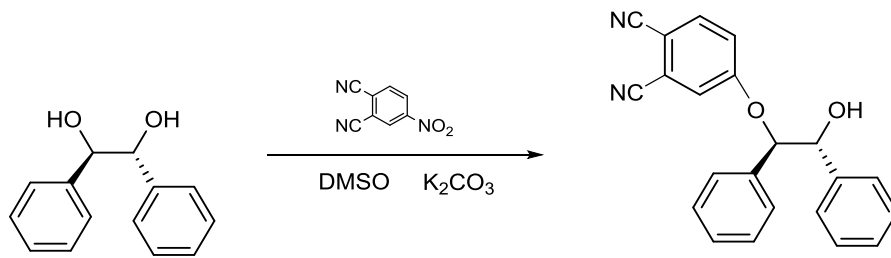
Hidrobenzoin(1) (1.5 g, 7.01 mmol) ve DMSO (22,5 mL) iki boyunlu bir balon içerisine katılarak inert atmosferi altında ve oda sıcaklığında bu karışımın manyetik karıştırıcı yardımıyla karışması sağlandı. 3-nitroftalonitril (1,21 g; 7,01 mmol) bileşiği karışmakta olan bu reaksiyon içeriğine eklenerek oda sıcaklığında 15 dk daha karışması sağlandı. 15 dk sonra iyice ezilmiş ve kurutulmuş K₂CO₃ (0,967 g; 7,01 mmol) oda sıcaklığında karışıyor olan reaksiyon içeriğine tek porsiyon olarak eklendi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC (ince tabaka kromatografisi) ile takip edildi.

Yapılan gözlemler sonrası reaksiyonun oda sıcaklığında 3 saat içerisinde tamamlandığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı bu süre sonunda 1'e 3 oranında (v/v) su-buz karışımı üzerine döküldü ve karışmaya bırakıldı. Karışımın sıcaklığı oda sıcaklığına ulaştığında diklorometan ile ekstrakte edildi. Diklorometan fazları su fazından bir ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve organik faz içerisine susuz Na₂SO₄ katılarak ortamdaki suyun tamamen uzaklaşması sağlandı. Daha sonra organik faz krozeden süzülerek, süzüntünün düşük basınç altında çözücüsü uzaklaştırıldı. Ele geçen ham ürün silikajel dolgululu kolon üzerinden diklorometan-etil asetat (95:5) çözücüsü kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 1,55 g (% 65) beyaz renkli katı elde edildi.

Formül : C₂₂H₁₆N₂O₂

Molekül ağırlığı	: 340.12 g/mol
¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ	: 7,43 (t, <i>J</i> = 8,3 Hz, H), 7,29 (dd, <i>J</i> = 7,8 Hz, <i>J</i> = 0,8 Hz, H), 7,25-7,20 (m, 6H), 7,11 (m, 2H), 7,05 (m, 3H), 5,27 (d, <i>J</i> = 7,5 Hz, H), 5,10 (d, <i>J</i> = 7,5 Hz, H), 3,09 (br, OH) ppm.
¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃) δ	: 160.3, 137.9, 135.0, 134.3, 128.9, 128.7, 128.4, 128.2, 127.3, 127.1, 121.1, 125.7, 119.0, 117.0, 115.2, 113.1, 105.8, 87.4, 77.9 ppm.
IR (KBr)	: 3500 (OH), 3064, 3033, 2910, 2232 (C≡N), 1734, 1579, 1462, 1285, 1043, 793, 764, 701 cm ⁻¹
MS (ESI neg)	: 375.2 [M+Cl] ⁻
Erime Noktası	: 128-130 °C
Optik Çevirme	: $[\alpha]_D^{20} = +237.7$ (<i>c</i> = 1, kloroform)
Kiral HPLC	: Kolon: Chiral ART Amylose-C, Çözücü sistemi: <i>n</i> -hekzan/isopropil alkol (30:70), akış hızı: 0.5 ml/dk, dalga boyu: 254 nm, t: 40°C alıkonma zamanı t = 15.94 dk

3.4.2. 4-((1'*R*,2'*R*)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi)ftalonitril (3) Bileşiğinin Elde Edilmesi



Şekil 3.3. (3) bileşiğinin sentezi

Hidrobenzoin (**1**) (1,0 g, 4,67 mmol) ve DMSO (16 mL) iki boyunlu bir balon içerisine katılarak inert atmosferi altında ve oda sıcaklığında bu karışımın manyetik karıştırıcı yardımıyla karışması sağlandı. 4-nitroftalonitril (0,89 g; 4,67 mmol)

bileşigi karışmakta olan bu reaksiyon içeriğine eklenerek oda sıcaklığında 15 dk daha karışması sağlandı. 15 dk sonra iyice ezilmiş ve kurutulmuş K_2CO_3 (0,64 g; 4,67 mmol) oda sıcaklığında karışıyor olan reaksiyon içeriğine tek porsiyon olarak eklendi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC (ince tabaka kromatografisi) ile takip edildi. Yapılan gözlemler sonrası reaksiyonun oda sıcaklığında 3 saat içerisinde tamamlandığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı bu süre sonunda 1'e 3 oranında (v/v) su-buz karışımı üzerine döküldü ve karışmaya bırakıldı. Karışımın sıcaklığı oda sıcaklığına ulaştığında diklorometan ile ekstrakte edildi. Diklorometan fazları su fazından bir ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve organik faz içerisine susuz Na_2SO_4 katılarak ortamdan suyun tamamen uzaklaşması sağlandı. Daha sonra organik faz krozedden süzülerek, süzüntünün düşük basınç altında çözücüsü uzaklaştırıldı. Ele geçen ham ürün silikajel dolgululu kolon üzerinden diklorometan-etil asetat (95:5) çözücüsü kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 0,811 g (% 51) beyaz renkli katı elde edildi.

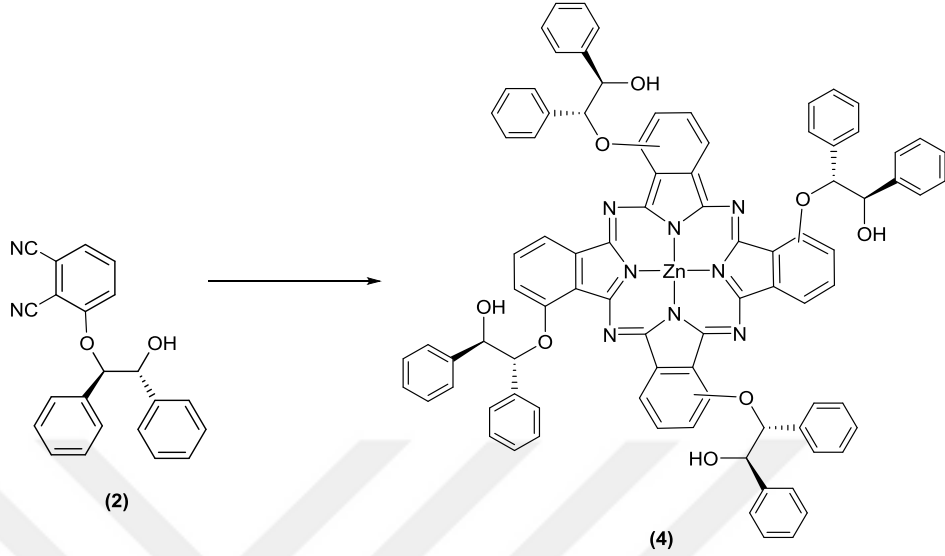
Formül	: $C_{22}H_{16}N_2O_2$
Molekül ağırlığı	: 340.12 g/mol
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ	: 7,59 (d, $J = 8,8$ Hz, H), 7,26-7,24 (m, 7H), 7,16 (dd, $J = 8,8$ Hz, $J = 2,5$ Hz, H), 7,10 (dd, $J = 7,8$ Hz, $J = 1,25$ Hz, 2H), 7,01 (dd, $J = 7,8$ Hz, $J = 1,25$ Hz, 2H), 5,21 (d, $J = 7,3$ Hz, H), 5,01 (d, $J = 7,3$ Hz, H), 2,35 (br, OH) ppm.
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ	: 160.9, 138.0, 135.1, 134.9, 129.0, 128.8, 128.5, 128.3, 127.2, 127.0, 121.1, 120.7, 117.4, 115.4, 115.0, 107.9, 86.5, 78.1 ppm.
IR (KBr)	: 3472 (OH), 3063, 3034, 2909, 2231 ($C\equiv N$), 1730, 1596, 1562, 1492, 1315, 1291, 1250, 11998, 1007, 838, 764, 699 cm^{-1}
MS (ESI neg)	: 375.2 $[M+Cl]^-$
Erime Noktası	: 59-60°C
Optik Çevirme	: $[[\alpha]]_D^{20} = +9.99$ ($c = 1$, kloroform);

Kiral HPLC : Kolon: Chiral ART Amylose-C, Çözücü: *n*-hekzan/isopropil alkol (30:70), akış hızı: 0.5 ml/dk, dalga boyu: 254 nm, t: 40°C alıkonma zamanı t= 17.49 dk

3.4.3. Çinko(II) Ftalosiyanın Komplekslerinin Sentezi İçin Genel Yöntem

Bir Schlenk tüpü içerisine kiral ftalonitril bileşiklerinden(2) veya (3)'ün üzerine, Zn(CH₃COO)₂, 3 damla DBU ve 2,5 mL *n*-pentil alkol katılarak inert atmosfer altında 140 °C'e sıcaklıkta 24 saat boyunca bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılması ile 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-{(1R,2R)-2-hidroksi-1,2-difeniletoksi} ftalosiyaninato çinko(II) bileşiği **6** ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-{(1R,2R)-2-hidroksi-1,2-difeniletoksi} ftalosiyaninato çinko(II) bileşiği **4**'ün sentezleri gerçekleştirilmiştir. 24 saatlik süre sonunda reaksiyon içeriğinin sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesine izin verildi. Reaksiyon çözeltisi bir balona alınarak düşük basınç altında döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsünün uzaklaştırılması sağlandı. Geriye kalan bakiye silikajel dolgulu kolondan flash kolon kromatografisi tekniği kullanılarak ve/veya preparatif ince tabaka kromatografisi yöntemlerinin biri veya birkaçının kullanılması ile saflaştırıldı.

3.4.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-{(1'R,2'R)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi}ftalosiyanoato Çinko(II) (4) Bileşiminin Elde Edilmesi



Şekil 3.4. Non-periferal tetrasubstitue çinko(II) ftalosiyanın (4) bileşiminin sentezi

3-((1'R,2'R)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi)ftalonitril (2) (0.2 g; 0.588 mmol) ve $Zn(CH_3CO_2)_2$ (0.055 g; 0.29 mmol); reaksiyon süresi: 24 saat; ilk silikajel kolondan önce hekzan/dietil eter (7:3), ardından hekzan/ dietil eter (5:5) ve son olarak kloroform çözücü sistemleri kullanılarak alınan ürün, ikinci silikajel kolondan önce metanol ve ardından kloroform çözücü sistemi ile saflaştırıldı. Yeşil renkli katı elde edildi. Verim: 0.025 (%10)

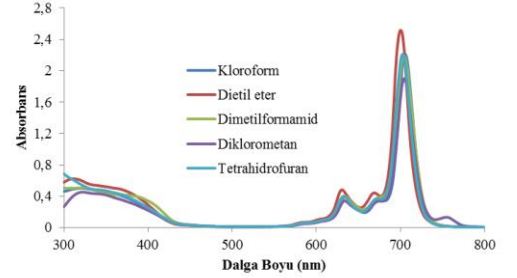
Formül	: $C_{88}H_{64}N_8O_8Zn$
Molekül ağırlığı	: 1424.41 g/mol
1H -NMR (400 MHz, d-THF) δ	: 10,1-8,83 (m, 12H), 7,88-6,95 (m, 40H), 6,01-5,40 (m, 8H) ppm.
^{13}C -NMR (100 MHz, d-THF) δ	: 156,3, 153,5, 140,7, 135,3, 128,2, 128,1, 127,9, 127,8, 127,7, 127,4, 127,3, 127,3, 127,2, 127,0, 121,3, 115,3, 87,4, 78,9 ppm.
IR (KBr)	: 3451, 3271 (OH), 3064, 3034, 2923, 1767, 1723,

1609, 1560, 1482, 1455, 1382, 1275, 1155, 1055, 749,
701 cm^{-1}

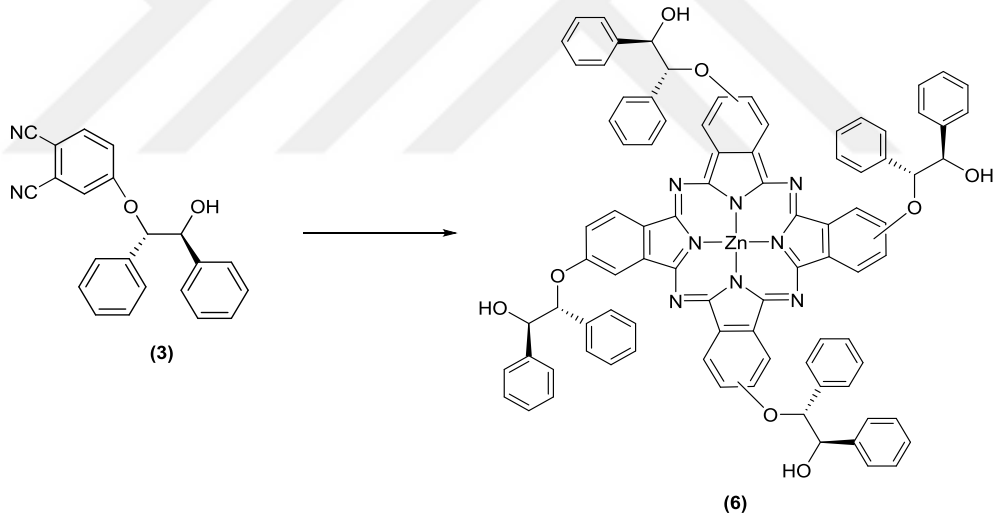
Erime Noktası : 220-221°C

MS (MALDI-TOF) : 1425,7 $[\text{M}+\text{H}]^+$

UV-Vis: λ_{max} , nm (DMF): 322 (4,71),
(log ϵ): 634 (4,60), 704 (5,31)
(THF): 320 (4,74),
632 (4,60), 702 (5,34)



3.4.5. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-{(1'R,2'R)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi}ftalosiyano Çinko(II) (6) Bileşğinin Elde Edilmesi

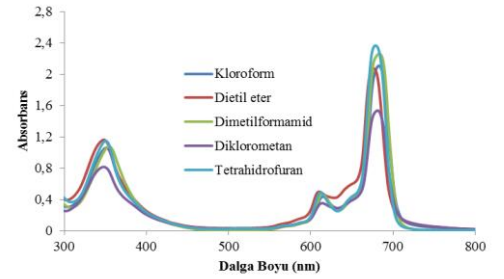


Şekil 3.5. Periferel tetrasubstitue çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşğinin sentezi

4-((1'R,2'R)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi)ftalonitril (3) (0.2 g; 0.588 mmol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (0.055 g; 0.29 mmol); reaksiyon süresi: 24 saat; silikajel kolondan metanol ve ardından kloroform çözücü sistemleri kullanılarak flash kromatografi ile saflaştırıldı. Yeşil renkli katı elde edildi. Verim: 0.056 (%22)

Formül	: $C_{88}H_{64}N_8O_8Zn$
Molekül ağırlığı	: 1424,41 g/mol
1H -NMR (400 MHz, d-THF) δ	: 9,13 (m, 6H), 8,86 (m, 6H), 7,50-6,89 (m, 40H), 5,88 (m, 4H), 5,29 (m, 4H) ppm,
IR (KBr disk)	: 3419 (OH), 3029, 2924, 1715, 1608, 1485, 1452, 1398, 1335, 1277, 1225, 1092, 1046, 766, 746, 698 cm^{-1}
Erime Noktası	: $>300\text{ }^\circ C$
MS (MALDI-TOF)	: 1426,4 $[M+2H]^+$

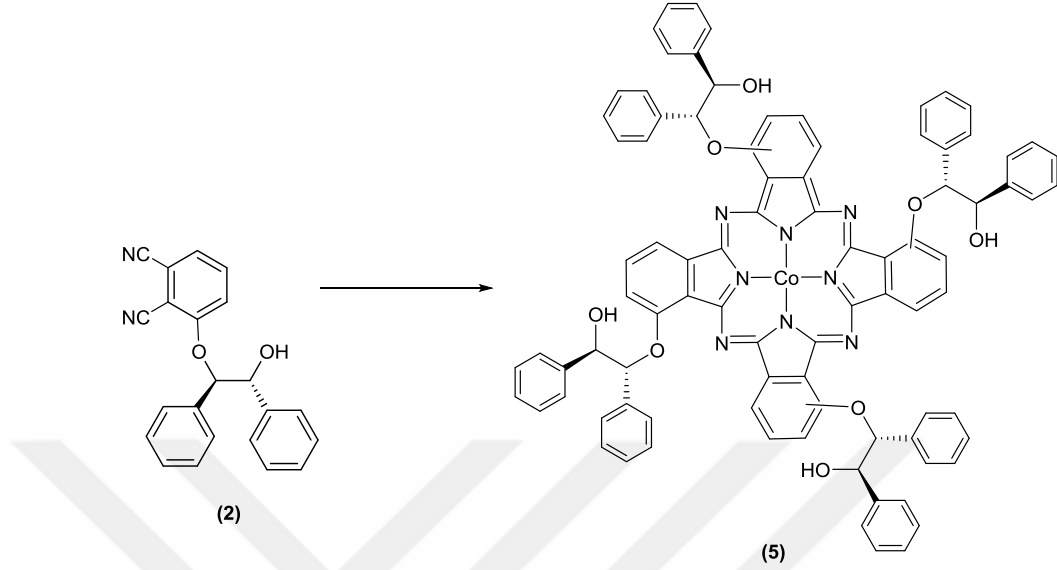
UV-Vis: λ_{max} , nm	(DMF): 354 (5,03), 614(4,67), 684 (5,35)
(log ϵ):	(THF): 350 (5,06), 612 (4,69), 678 (5,37)



3.4.6. Kobalt(II) Ftalosiyenin Komplekslerinin Sentezi İçin Genel Yöntem

Bir Schlenk tüpü içerisine kiral ftalonitril bileşiklerinden (2) veya (3)'ün üzerine, $CoCl_2$, 3 damla DBU ve 2,5 mL n-pentil alkol katılarak inert atmosfer altında $140\text{ }^\circ C$ 'e sıcaklıkta 24 saat boyunca bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılması ile 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-{(1R,2R)-2-hidroksi-1,2-difeniletoksi} ftalosiyaninato kobalt(II) bileşiği 7 ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-{(1R,2R)-2-hidroksi-1,2-difeniletoksi}ftalosiyaninato kobalt(II) bileşiği 5'in sentezleri gerçekleştirilmiştir. 24 saatlik süre sonunda reaksiyon içeriğinin sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesine izin verildi. Reaksiyon çözeltisi bir balona alınarak düşük basınç altında döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsünün uzaklaştırılması sağlandı. Geriye kalan bakiye silikajel dolgululu kolondan flash kolon kromatografi tekniği kullanılarak ve/veya preparatif ince tabaka kromatografisi yöntemlerinin biri veya birkaçının kullanılması ile saflaştırıldı.

3.4.7. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-((1'R,2'R)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi)ftalosiyanimato Kobalt(II) (5) Bileşiminin Sentezi

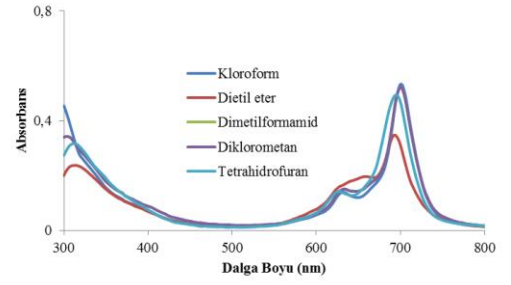


Şekil 3.6. Non-periferal tetrasubstitue kobalt(II) ftalosiyanimato (5) bileşiminin sentezi

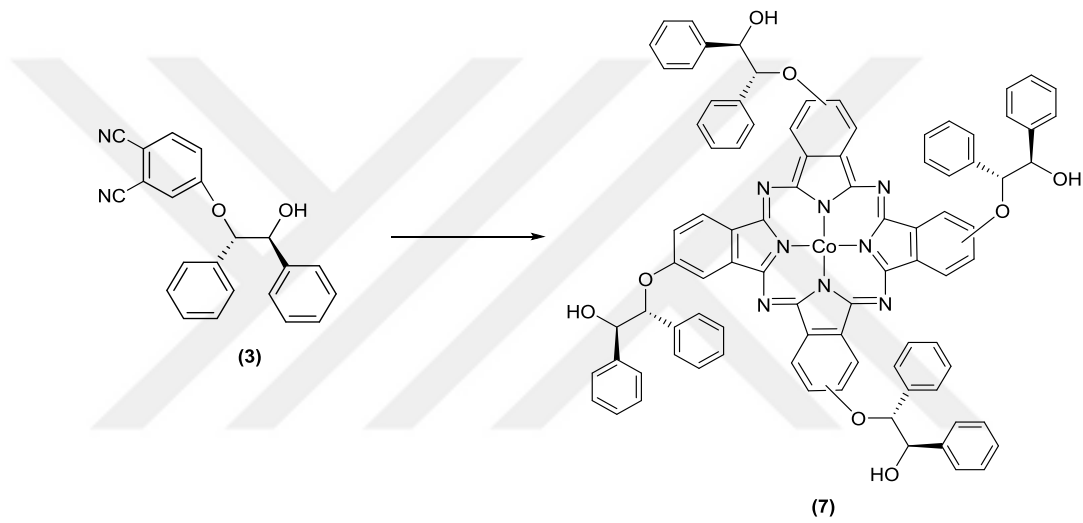
3-((1'R,2'R)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi)ftalonitril (2) (0.19 g; 0.543 mmol) ve CoCl_2 (0.035 g; 0.27 mmol); reaksiyon süresi: 24 saat; Silikajel kolondan önce hekzan/dietil eter (5:5) ve ardından klororom/metanol (98:2) çözücü sistemleri kullanılarak alınan ürün, ince tabaka kromatografisi yöntemiyle kloroform/metanol (98.5:1.5) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli katı elde edildi. Verim: 0.043 (%21)

Formül	: $\text{C}_{88}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_8\text{Co}$
Molekül ağırlığı	: 1419.42 g/mol
IR (KBr)	: 3342 (OH), 3061, 3031, 2925, 1721, 1608, 1483, 1458, 1271, 1029, 757, 699 cm^{-1}
Erime Noktası	: 220-223 °C
MS (MALDI-TOF)	1419.4 [M] ⁺

UV-Vis: λ_{\max} , nm (DMF): 304 (4.54),
(log ϵ): 634 (4.18), 700 (4.72)
(THF): 312 (4.50),
628 (4.15), 694 (4.69).



3.4.8. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-{(1'R,2'R)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi}ftalosiyanimato Kobalt(II) (7) Bileşiminin Elde Edilmesi



Şekil 3.7. Periferal tetrasubstitue kobalt(II) ftalosiyanimin (7) bileşiminin sentezi

4-((1'R,2'R)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi)ftalonitril (3) (0.4 g; 1.18 mmol) ve CoCl_2 (0.075 g; 0.58 mmol); reaksiyon süresi: 24 saat; silikajel kolondan sırasıyla hekzan/dietil eter (3:7) ve kloroform/metanol (99:1) çözücü sistemleri kullanılarak flash kromatografi ile saflaştırıldı. Mavi renkli katı elde edildi. Verim: 0.093 (%22)

Formül : $\text{C}_{88}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_8\text{Co}$

Molekül ağırlığı : 1419.42 g/mol

IR (KBr) : 3552, 3436 (OH), 3062, 3033, 2903, 1709, 1612, 1524, 1477, 1411, 1343, 1275, 1230, 1137, 1064, 1013, 751, 699 cm^{-1}

Erime Noktası : 297-298 °C

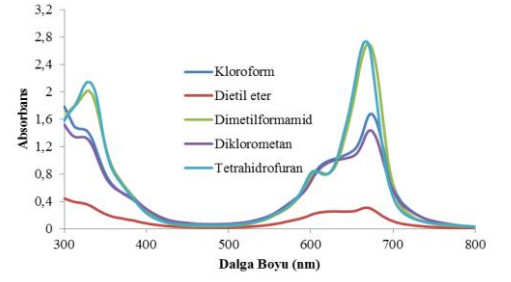
MS (MALDI-TOF) : 1419.4 [M]⁺

UV-Vis: λ_{\max} , nm (DMF): 330 (5.31), 670

(log ϵ): (5.43)

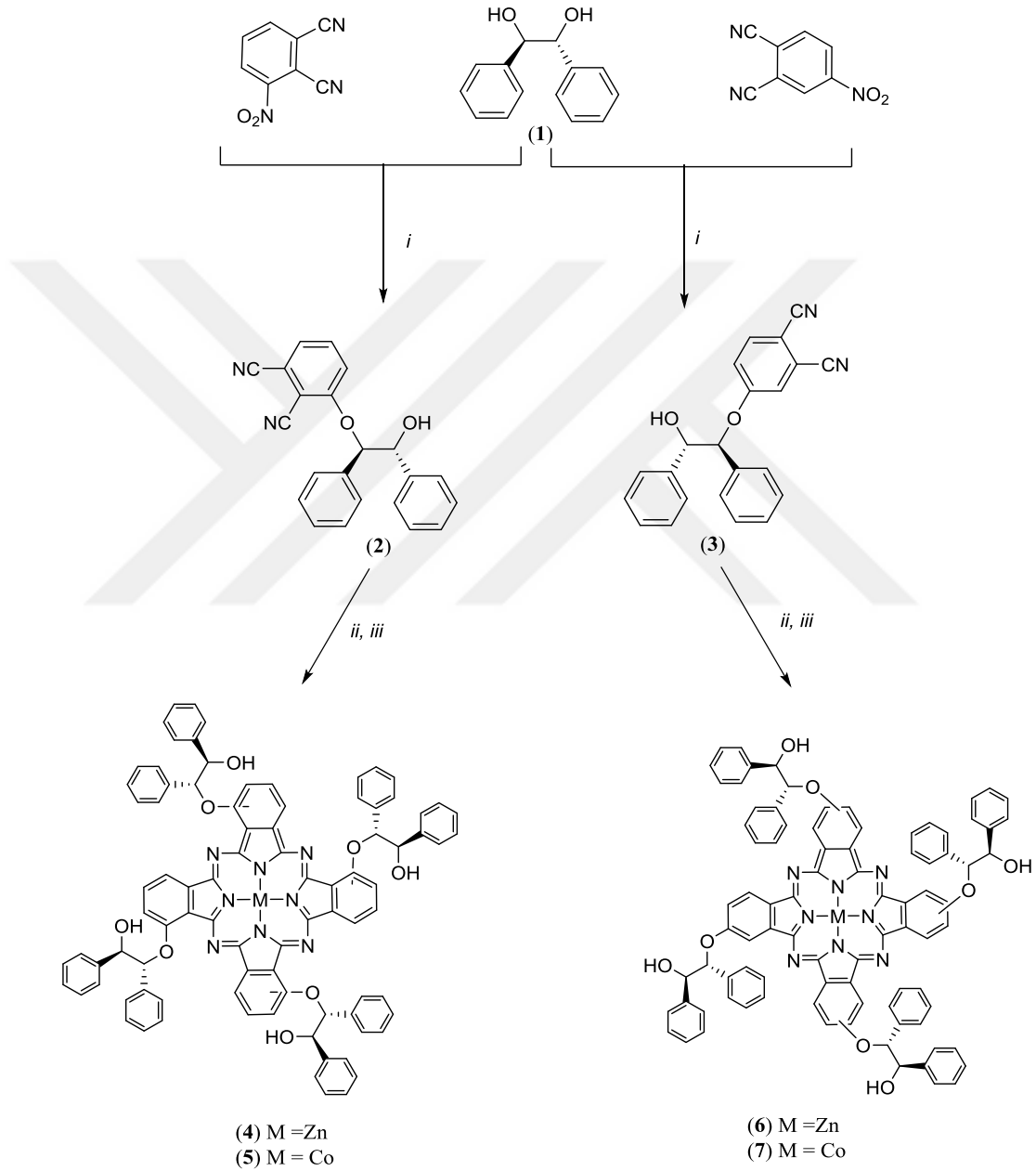
(THF): 328 (5.33), 668

(5.44)



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

(1*R*,2*R*)-1,2-difenil-1,2-diol substitue kiral ftalonitriller **2-3** ve bunların optikçe aktif ftalosiyanın türevleri **4-7**'nin sentezleri Şekil 4.1'de gösterilen sentez yoluna göre gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Mono substitue ftalonitril bileşikleri **2-3** ve metalliftalosiyanın bileşikleri **4-7**'nin sentez yolu; Reaksiyon şartları: (i) dimetilsulfoksit, potasyum karbonat, oda sıcaklığı; (ii) çinko asetat, n-pentil alkol, DBU, 140 °C; (iii) kobalt(II) klorür, n-pentanol alkol, DBU, 140 °C

3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril bileşiklerinin (*1R,2R*)-1,2-difenil-1,2-diol ile baz olarak potasyum karbonat varlığında DMSO içerisindeki reaksiyonlarından, sırasıyla, hedeflenen optikçe aktif 3-((1'*R,2'R*)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi)ftalonitril **2** ve 4-((1'*R,2'R*)-2-hidroksi-1',2'-difeniletoksi)ftalonitril **3** bileşikleri orta verimlerle elde edilmişlerdir. Kiral ftalonitril bileşikleri **2** ve **3**'ün KBr disk tekniği kullanılarak alınan FT-IR spektrumları incelendiğinde, spektrumların dalga sayılarındaki küçük kaymalar dışında oldukça benzer oldukları gözlenmiştir. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında, $-C\equiv N$ grubuna ait kuvvetli gerilim titreşim bandının **2** bileşiği için 2232 cm^{-1} 'de, **3** bileşiği için 2231 cm^{-1} 'de ve $-OH$ grubu için gerilim titreşiminin **2** bileşiği için 3500 cm^{-1} 'de, **3** bileşiği için 3472 cm^{-1} 'de ortaya çıkmış olması hedeflenen **2** ve **3** bileşiklerinin oluştuğunu desteklemektedir. Ayrıca, 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril bileşiklerinin yapısında bulunan $-NO_2$ fonksiyonel grubunun varlığında 1350 ve 1550 cm^{-1} 'de gözleniyor olan titreşim sinyallerinin, **2** ve **3** bileşiklerinin kaydedilen IR spektrumlarında kaybolması da (Kantekin, vd. 2003) önerilen yapılarla uygunluk içerisinde dir.

2 ve **3** bileşiklerinin kesin yapılarını belirleyebilmek için $CDCl_3$ içerisinde 1H NMR spektrumları kaydedilmiştir. Bileşiklerin 1H NMR spektrumu incelendiğinde, bileşiklerin yapısında bulunan $-OH$ grubuna ait proton sinyallerinin **2** bileşiği için $\delta = 3,09\text{ ppm}$ 'de, **3** bileşiği için $\delta = 2,35\text{ ppm}$ 'de singlet ve yayvan sinyaller olarak gözlenmesi önerilen yapılar ile uyum içerisinde dir. **2** ve **3** bileşiklerinin yapılarında bulunan alifatik-CH protonları kaydedilen 1H NMR spektrumunda iki farklı dubletler şeklinde ortaya çıkmışlardır. Gözlenen bu dubletlerin yerleri **2** bileşiği için $J = 7,5\text{ Hz}$ 'lik eşleşme sabiti değeri ile $\delta = 5,27$ ve $5,10\text{ ppm}$ 'de iken, **3** bileşiği için $J = 7,3\text{ Hz}$ 'lik eşleşme sabiti değeri ile $\delta = 5,21$ ve $5,01\text{ ppm}$ 'de gözlenmişlerdir. Geri kalan aromatik protonlar $\delta = 7,60-7,00\text{ ppm}$ bölgesinde üst üste çakışmış bir halde ve çoklu yarılmalarda şeklinde gözlenmiştir. Aynı bileşiklerin kaydedilen ^{13}C NMR spektrumlarında, bileşiklerin yapılarında bulunan karbon atomlarına ait karbon sinyalleri beklendiği şekli ile ortaya çıkmıştır. Başlangıç bileşikleri **2** ve **3**'ün yapısında bulunan $-C\equiv N$ gruplarına ait karbon atomlarının sinyalleri, **2** bileşiği için $\delta = 115,2; 113,1\text{ ppm}$ 'de ve **3** bileşiği için $\delta = 115,4; 115,0\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkmışlardır. Bileşiklerin yapısında yer alan oksijen atomlarının bağlı olduğu alifatik karbon atomlarına ait karbon sinyalleri, sırasıyla, **2** bileşiği için $\delta = 87,4$ ve $77,9$

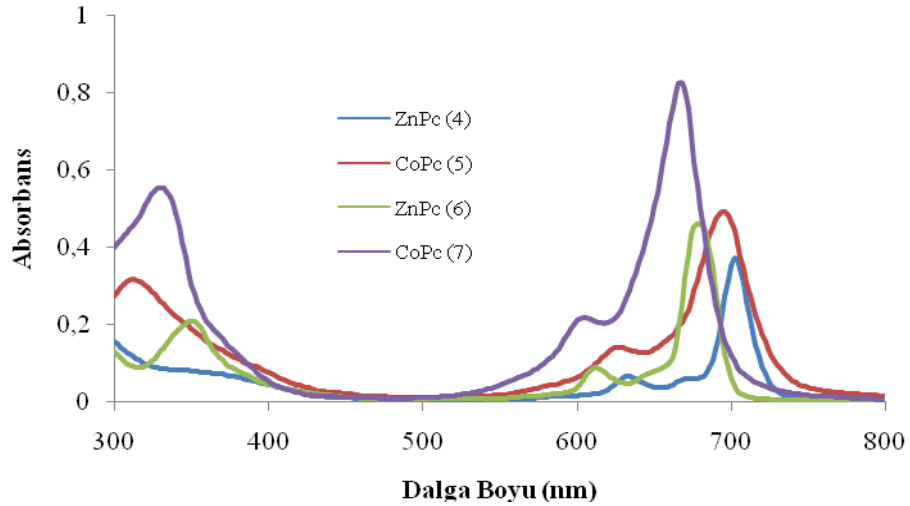
ppm'de, **3** bileşiği için ise $\delta = 86,5$ ve $78,1$ ppm'de gözlenmişlerdir. Ortaya çıkan bu karbon sinyalleri önerilen yapı ile uyum içerisindedir. **2** ve **3** bileşiğinin hesaplanan elementel analiz sonucu değerleri ile bulunan elementel analiz sonucu değerlerinin uyum içerisinde olması ve bileşiklerin yapılan kütle analizi sonucunda elde edilen kütle spektrumunda bileşiklere ait beklenen moleküler iyon sinyallerinin $m/z = 375,1$ $[M+Cl]^-$ de ortaya çıkmış olması önerilen yapılar ile uyum içerisindedir.

Çinko(II) ftalosiyanın bileşikleri **4** ve **6**, sırasıyla, ftalonitril bileşikleri **2** ve **3**'ün çinko(II) asetat ile katalitik miktarda DBU'nun varlığında n-pentalol içerisindeki reaksiyonun bir Schlenk tüpü içerisinde azot atmosferi altında gerçekleştirilmesi ile elde edilmişlerdir. Mavi-yeşil renkli reaksiyon ürünleri olan metal ftalosiyaninler silikajel kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırılmışlardır. Ele geçen çinko(II) ftalosiyanın bileşikleri **4** ve **6**'nın alınan IR spektrumlarında, 2230 cm^{-1} dolaylarında ortaya çıkan $C\equiv N$ yapısına ait kuvvetli titreşim bantlarının ftalosiyanın bileşikleri **4** ve **6**'nın IR spektrumlarında gözlenmemesi ve $-C=N$ grubuna karşılık gelen yeni bir titreşim bandının **4** bileşiği için 1609 cm^{-1} 'de ve **3** bileşiği için 1608 cm^{-1} 'de gözlenmesi ftalonitril türevleri **2** ve **3**'ün siklotetramerizasyon reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Çinko ftalosiyanın komplekslerinin yapısında olan $-OH$ grubuna ait gerilim titreşimlerinin **4** ve **6** bileşikleri için, sırasıyla, 3451 ve 3419 cm^{-1} 'de gözlenmesi önerilen yapılar ile uyum içerisindedir.

4 ve **6** bileşiklerinin alınan 1H NMR spektrumunda, aromatik protonlar **4** bileşiği için $\delta = 10,1-8,83$ (m, 12H), $7,88-6,95$ (m, 40H) ppm ve **6** bileşiği için $\delta = 9,13$ (m, 6H), $8,86$ (m, 6H), $7,50-6,89$ (m, 40H) ppm de gözlenmiştir. Alifatik $-CH$ protonları ise **4** bileşiği için $\delta = 6,01-5,40$ (m, 8H) ppm ve **6** bileşiği için $\delta = 5,88$ (m, 4H), $5,29$ (m, 4H) ppm'de ortaya çıkmıştır. Metalo ftalosiyanın bileşikleri **4** ve **6**'nın MALDİ-TOF spektrofotometresi ile kaydedilen kütle spektrumlarında, ZnPc **4** bileşiği için moleküler iyon sinyalinin $m/z = 1425,7$ $[M+H]^+$ ve ZnPc **6** bileşiği için moleküler iyon sinyalinin $m/z = 1426,4$ $[M+2H]^+$ da gözlenmiş olması önerilen yapıları desteklemektedir.

Kobalt(II) ftalosiyanin bileşikleri **5** ve **7**, sırasıyla, ftalonitril bileşikleri **2** ve **3**'ün kobalt(II) klorür ile katalitik miktarda DBU'nun varlığında n-pentalol içerisinde 140°C'de 24 saatlik reaksiyonun bir Schlenk tüpü içerisinde azot atmosferi altında gerçekleştirilmesi ile elde edilmişlerdir. Başlangıç bileşikleri **2** ve **3**'ün yapısında yer alan $-C\equiv N$ grubuna ait kuvvetli titreşim bantlarının, elde edilen kobalt(II) ftalosiyanin bileşikleri **5** ve **7**'nin kaydedilen IR spektrumlarında gözlenmemesi hedeflenen ftalosiyanin bileşiklerinin oluşuma yönelik bir kanıt olarak kabul edilebilir. Kobalt(II) ftalosiyanin bileşiklerinin kaydedilen IR spektrumları, çinko(II) ftalosiyanin analoglarının kaydedilen IR spektrumları dalga sayılarındaki küçük değişimler dışında oldukça büyük benzerlikler göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanin bileşikleri **4** ve **6**'nın 1H NMR spektrumları, kobalt(II) merkez atomunun paramanyetik özelliğinden dolayı kaydedilememiştir (Şen ve Yıldız, 2017). Elde edilen kobalt(II) ftalosiyanin bileşikleri **4** ve **6**'nın kütle spektrumları incelendiğinde, her iki bileşik için moleküler iyon piki için $m/z = 1419,4 [M]^{+}$ 'de gözlenmesi önerilen yapıları doğrulamaktadır.

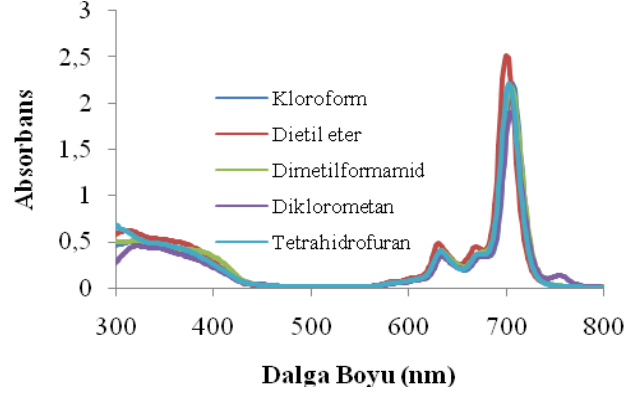
Ftalosiyanin metal kompleksleri **4-7**'nin THF (Tetrahidrofuran) çözücü içerisinde kaydedilen ultraviyole-görünür alan spektrumları Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



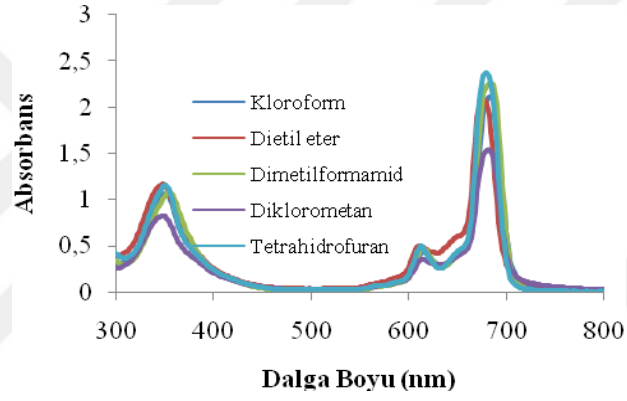
Şekil 4.2. Ftalosiyanin metal kompleksleri **4-7**'nin Tetrahidrofuran çözücü içerisinde kaydedilen ultraviyole-görünür alan spektrumları (derişim = $10 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$)

Ftalosiyenin bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarında genellikle iki ana absorpsiyon bandının ortaya çıkması beklenmektedir. Bunlardan bir tanesi, UV bölgede 300-500 nm aralığında ortaya çıkan B bandı ve diğer ise görünür bölgede 600-800 nm aralığında ortaya çıkan ve daha şiddetli bir absorpsiyona sahip olan Q bandı olarak tanımlanır (Leznoff ve Lever, 1998). Metal merkez atomu içeren substitue veya substitue olmayan D_{4h} simetrisine sahip ftalosiyenin bileşikleri, UV-Vis spektrumlarında şiddetli ve yarılmamış Q bandı ile karakterize edilirler (Takahashi, vd., 1995). Çinko(II) ftalosiyenin bileşikleri **4** ve **6**'nın THF içerisinde kaydedilen spektrumları incelendiğinde, **4** bileşiği için tekli ve yarılmamış Q bandı absorpsiyonu 704 nm'de gözlenirken bu değer **6** bileşiği için 680 nm olarak kaydedilmiştir. **4** ve **6** bileşiklerinin B bandı absorpsiyonu için UV bölge incelendiğinde, **4** bileşiği için 320 nm ve **6** bileşiği için 350 nm'de birer absorpsiyon bandının olduğu gözlenmiştir. Kobalt(II) ftalosiyenin bileşikleri **5** ve **7** karakteristik Q bandı absorpsiyonlarını sırasıyla 694 nm ve 668 nm'de yaparken, B bandı absorpsiyonlarını ise sırasıyla, 372 ve 338 nm'de yaptıkları görülmüştür. Non-periferel konumlardan susbtitue olmuş **4** ve **5** ile periferel konumlardan susbtitue olmuş **6** ve **7** bileşiklerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, non-periferel konumlardan susbtitue olmuş **4** ve **5** bileşiklerinin Q bantlarına ait absorpsiyon değerlerinin periferel analoglarına göre daha kırmızıya kaydığı gözlenmiştir. Literatür incelendiğinde, non-periferel konumlara bir bağlanmanın gerçekleşmesi ile periferel konumlara bir bağlanmasının gerçekleşmesini kıyaslandığında, ftalosiyenin iskeletinin elektron yoğunluğunun non-periferel konumlara bir bağlanmanın gerçekleşmesi durumunda daha çok arttığı belirtilmiştir. Artan bu elektron yoğunluğu da non-periferel ftalosiyenin bileşiklerinin daha düşük enerjili alanda absropsiyon yaptığını göstermektedir (Canlıca, 2011a; Canlıca, vd. 2011b).

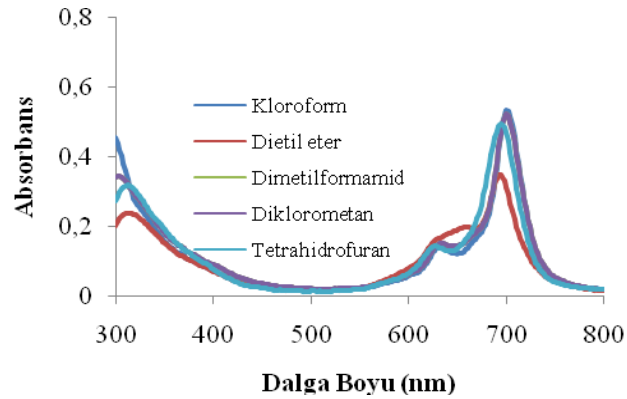
Metallo ftalosiyenin bileşikleri **4-7**'nin agregasyon özellikleri dietil eter, DMF, THF, $CHCl_3$ ve CH_2Cl_2 gibi farklı organik çözücüler içerisinde incelenmiştir. Her bir metallo ftalosiyenin bileşiğinin Q bandı absorpsiyonun çözücüye göre değişimi Şekil 4.3 – Şekil 4.6'da verilmiştir.



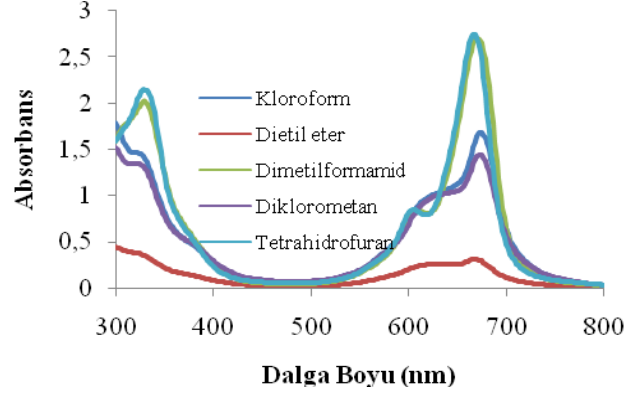
Şekil 4.3. ZnPc(4) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde alınmış UV-Vis spektral verileri (konsantrasyon = 10×10^{-6} mol dm^{-3})



Şekil 4.4. ZnPc(6) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde alınmış UV-Vis spektral verileri (konsantrasyon = 10×10^{-6} mol dm^{-3})



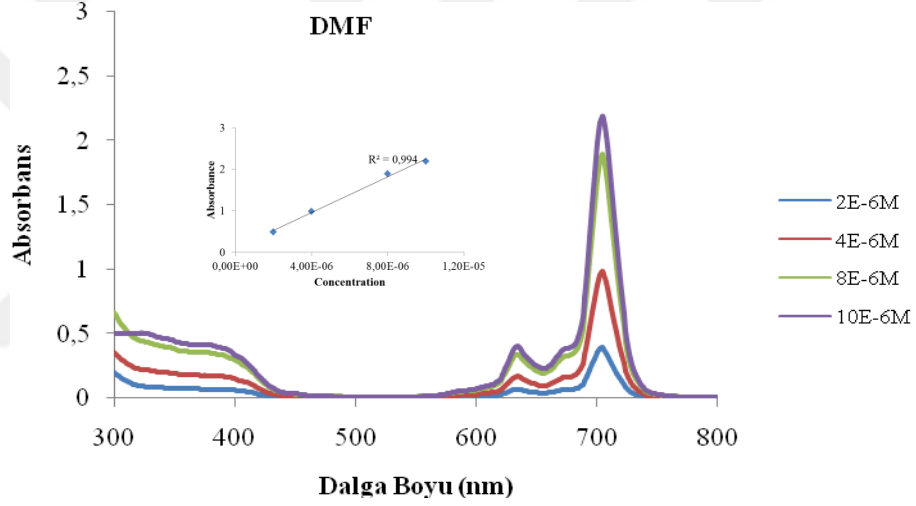
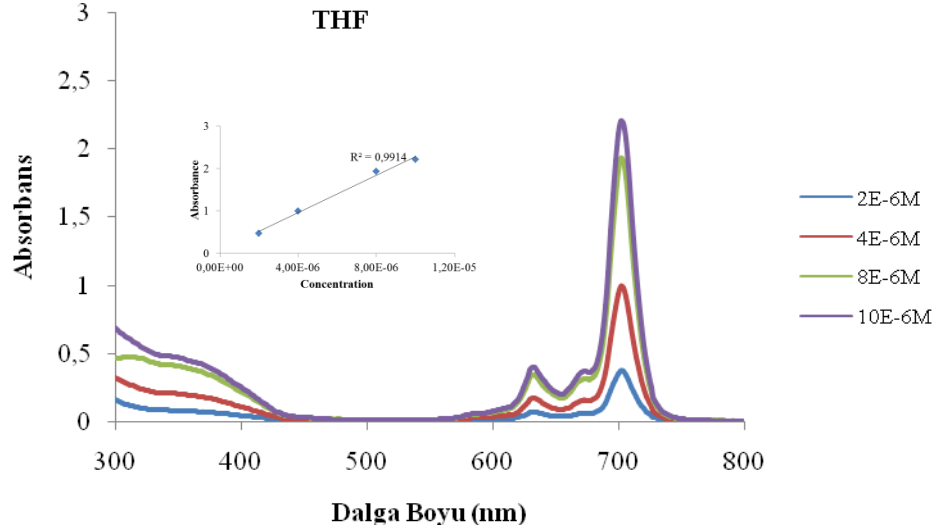
Şekil 4.5. CoPc(5) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde alınmış UV-Vis spektral verileri (konsantrasyon = 10×10^{-6} mol dm^{-3})



Şekil 4.6. CoPc(7) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde alınmış UV-Vis spektral verileri (konsantrasyon = 10×10^{-6} mol dm^{-3})

Kobalt(II) ftalosiyanın bileşikleri **5** ve **7**'nin UV-Vis spektrumunda çözücü değişimine bağlı olarak Q bandı bölgesinde değişimlerin olduğu gözlenmiştir. **5** ve **7** bileşiklerinin dietyl eter, diklorometan ve kloroform çözücülerinde alınan UV-Vis spektrumları incelendiğinde, bileşiklerin Q bandı absorpsiyonuna ait bandın şiddetinin azaldığı ve genişlediği görülmektedir. Q bandının şiddetinde azalma veya yayvanlaşma çözelti içerisindeki monomerik ve oligomerik formda bulunan ftalosiyanın türlerine atfedilmektedir. Çözücünün dietyl eterden, DMF'ye doğru değiştirildiğinde (bu durumda çözücünün dielektrik sabiti artmaktadır) çözelti içerisinde bulunan monomer-dimer dengesi monomer türler lehine değişmektedir. Daha önceki çalışmalar göstermiştir ki, düşük dielektrik sabitine sahip çözücüler içerisinde ftalosiyanın bileşikleri daha fazla dimer oluşturma eğilimindedir (Allcock ve Neenan, 1986). Çinko(II) ftalosiyanın bileşikleri **4** ve **6**, kullanılan tüm organik çözücüler içerisinde agregasyon eğilimi göstermemiştir.

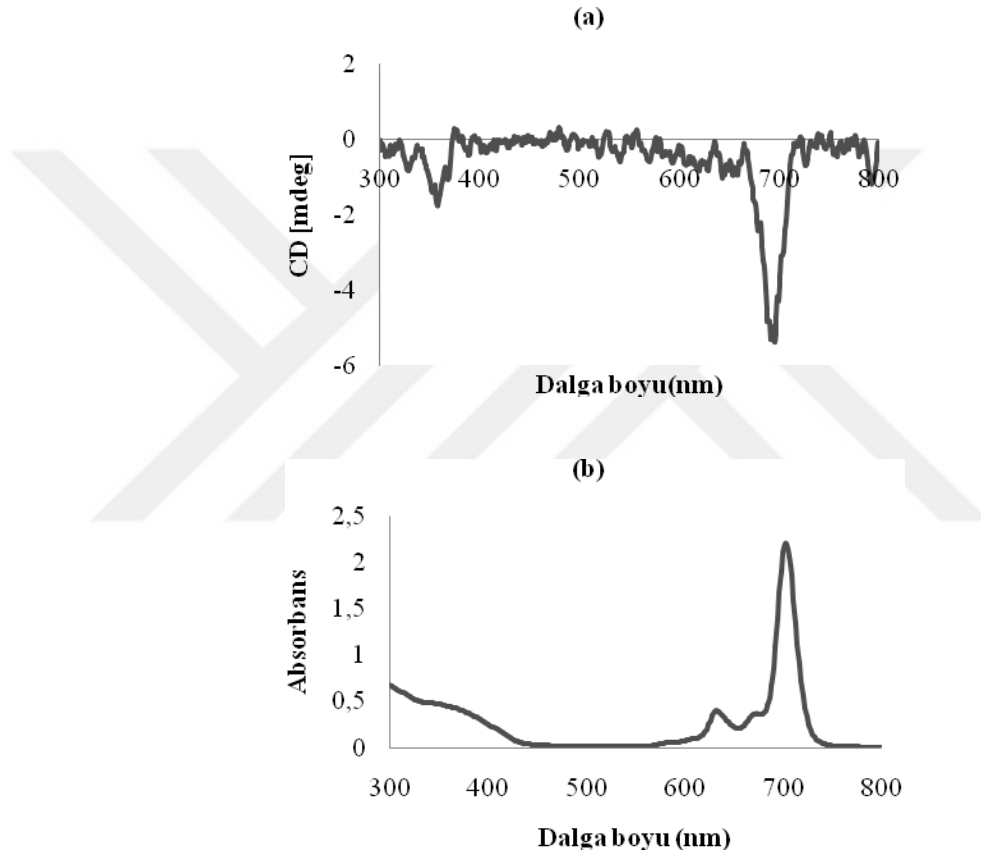
Serbest baz ftalosiyanın bileşikleri ile metaloftalosiyanın bileşiklerinin farklı derişimlerdeki UV-Vis spektrumları kaydedilip derişim değişimi ile absorbans değerindeki artış grafiğe geçildiğinde o ftalosiyanın bileşiğinin agregasyon eğiliminde olup olmadığı belilenebilmektedir (Maksheed ve Samuel, 2009). Sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri **4-7**'nin agregasyon özellikleri farklı derişimlerde Dimetilformamid ve Tetrahidrofuran çözücüsü içerisinde incelenmiştir (**4** bileşiği için Şekil 4.7, bileşik **5-7** için ekler kısmına bakınız).



Şekil 4.7. ZnPc(4) bileşiğinin dimetilformamidve tetrahidrofuran içerisinde farklı konsantrasyonlardakiçözeltilerinin hazırlanması ile yapılan Beer-Lambert çalışması

Kaydedilen UV-Vis spektrumları incelendiğinde, metalo ftalosiyanın bileşiklerinin THF ve DMF içerisinde hazırlanan çözeltilerinde gözlenen Q bandı absorpsiyonunun şiddetinin çözeltilini derişimin artması ile artıyor olması ve bu artış sırasında Q bandının sol tarafında agregatlaşmış türlere ait yeni bir bandın ortaya çıkmıyor olması (Snow ve Jarvis, 1984), bu ftalosiyanın bileşiklerinin çalışılan derişim aralığında agregasyona uğramadığını göstermektedir. Hidrobenzoin biriminin non-periferal konumlarda bağlı olduğu ftalosiyanın bileşikleri **4** ve **5** ile periferal konumlarda olduğu **6** ve **7** ftalosiyanın bileşikleri yapılarında dört adet kiral

hidrobenzoin birimi içermektedir. Bu kiral hidrobenzoin gruplarının varlığından dolayı, elde edilen ftalosiyanın bileşiklerinin dairesel dikroizm (CD) aktivitesi göstermesi beklenmektedir. Bu gözlemin yapılabilmesi için metalo ftalosiyanın bileşikleri **4-7**'nin CD ölçümleri oda sıcaklığında ve THF çözücü içerisinde yapılmıştır. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiği **4**'e ait 300-800 nm aralığında kaydedilen CD spektrumu Şekil 4.8'de gösterilmektedir (Metalo ftalosiyanınlar **5-7** için ekler kısmına bakınız).



Şekil 4.8. Çinko(II) ftalosiyanın kompleksinin tetrahidrofuran içerisinde kaydedilmiş (a) Dairesel dikroizm ve (b) elektronik spektrumları (derişim: 10×10^{-6} M)

Metal ftalosiyanın bileşikleri **4-7**'nin kaydedilen CD spektrumları incelendiğinde, her bileşiğin 300-800 nm aralığında negatif CD sinyaline sahip olduğu ve herbirinin CD spektrumunda şiddetli iki bandın görüldüğü gözlenmiştir. CD spektrumlarında ortaya çıkan şiddetli bu bantların, ftalosiyanın bileşiklerinin kaydedilen UV-Vis spektrumlarında ortaya çıkan Q ve B bandı absorpsiyonlarına karşılık geldiği ve

dalga boylarının benzer olduğu belirlenmiştir. Daha nceki yapılan alışmalar, *R* konformasyonuna sahip bileşiklerin CD spektrumlarında negatif CD sinyali verirken, *S* konformasyonuna sahip bileşiklerin pozitif CD sinyali verdiğini ortaya koymuştur (Kobayashi, vd., 1993; Tian, vd., 2013). Metalo ftalosiyanın bileşikleri **4-7**'nin kaydedilen CD spektrumlarında hepsinin negatif CD sinyali göstermesi bütün ftalosiyanın bileşiklerinin *R* konformasyonuna sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, ftalosiyanın iskeletinin periferal ve non-periferal konumlarına bağlanmış (*1R,2R*)-1,2-difenil-1,2-diol bileşiğinin sahip olduğu kiral bilginin moleküler seviyede ftalosiyanın halkasına aktarıldığını göstermektedir (Karaca, vd. 2013).



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, literatüre kayıtlı olmayan 6 adet yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen iki yeni bileşik(*IR,2R*)-1,2-difenil-1,2-diol substitue ftalonitril bileşikleri **2** ve **3**'tür. Bu bileşiklerin farklı metal tuzları ile olan siklotetramerizasyon reaksiyonlarından iki adet kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği ve iki adet çinko(II) ftalosiyanın bileşiği elde edilmiştir. Tez kapsamında sentezleri yeni yapılan bu altı bileşiğin yapısal karakterizasyonu çeşitli spektroskopik tekniklerin kullanımı ile yapılmıştır. Bu teknikler; ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR, UV-Vis, MALDİ-TOF; LC-MS/MS teknikleridir.

Ftalosiyanın kimyası alanında yapılan araştırmaların amaçlarından biri, ftalosiyanın moleküllerinin yapısal kontrolünü sağlayarak bu bileşiklerin bilim ve teknoloji alanında uygulanabilirlik kabiliyetlerini artırmaktır. Bu amaçla, benzen halkasının periferel ve periferel olmayan konumlarına çok çeşitli gruplar bağlayarak, periyodik tablodaki hemen hemen her metal iyonu ile çok sayıda ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. Bu bilgiler ışığı altında bu tez kapsamında, hacimli ve sterik engelli kiral hidrobzoin grubunun ftalosiyanın yapısının periferel ve non-periferel pozisyonlarına bağlanmasıyla, daha sterik engelli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede, birçok organik çözücü içerisinde çözünürlüğü fazla olan ve çözeltili içerisinde agregasyona uğramayan ftalosiyanın bileşikleri elde edilmiştir.

Ftalosiyanın kimyasına yönelik yoğun akademik ilgiye rağmen, optikçe aktif ilk ftalosiyanın 1993 yılında raporlanmıştır ve o tarihten sonra, optikçe aktif bileşikler içeren ftalosiyanın elde edilmesine yönelik çalışmaların sayısı epey sınırlı kalmıştır. Az sayıdaki bu çalışmalarda, ftalosiyanın iskeletine kiral binaftol bağlanması konusuna yoğunlaşmıştır ve kiral gruplar çoğunlukla ftalosiyanın halkasının β pozisyonunda bulunmaktadır. Bu tez kapsamında, (*IR,2R*)-1,2-difenil-1,2-diol grubu kullanılarak, hem α (non-periferel) hem de β (periferel) substitue optikçe aktif çinko(II) ve kobalt(II) ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen metalo ftalosiyanın bileşiklerinin α ve β konumlarında taşıdığı hidrobzoin iskeletinin sahip olduğu kiral bilgiyi ftalosiyanın iskeletine moleküler

seviyede aktardığı CD ölçümleri ile gösterilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen çinko(II) ftalosiyeninler **4, 6** ve kobalt(II) ftalosiyeninler **5, 7** bileşiklerinin kloroform, diklorometan, dietil eter, *N,N*-dimetilformamid ve tetrahidrofuran tipi yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde rahatlıkla çözünebildikleri görülmüştür. Metal ftalosiyenin bileşikleri **4-7**'nin $2 \times 10^{-6} \text{M}$ - $10 \times 10^{-6} \text{M}$ derişim aralığı için ultra viyole görünür alan spektrumları dimetilformamid ve tetrahidrofuran içerisinde kaydedilmiştir. Çalışılan derişim aralıklarında metal ftalosiyenin bileşikleri **4-7**'nin agregasyon davranışı göstermediği Lambert-Beer çalışması ile gösterilmiştir. Ftalosiyenin bileşiklerinin agregasyonu uğramaması, teknolojik uygulamalar için son derece önemlidir.

Günümüzde, enantiyomerik olarak saf bileşiklerin sentezi, tıbbi ve zirai ilaçların büyük oranının kiral merkez içermesi nedeniyle dikkat çeken konulardan biri haline gelmiştir. Organik kimyada, tek bir enantiyomer sentezi farklı yollar kullanılarak yapılabilir. Bunlar içerisinde, az miktarlarda katalizör ile yüksek miktarlarda kiral moleküller elde edilmesiyle katalitik enantiyoseçici reaksiyonlar en çok çalışılan konulardan biridir. Enantiyoseçici reaksiyonlar arasında ise en sık karşılaşılan katalitik reaksiyon çeşiti, kiral organik ligandların metal komplekslerinin kullanımındır. Metal kompleksleri kiral organik ligandın geçiş metaline bağlanmasından oluşur. Dikkate değer olan, yüksek aktivite ve seçiciliğin başarısının önkoşulu ligandların eklenmesi ile metalin düzenlenmesidir. Kiral ligand, metal merkezinin seçiciliğini ve reaktivitesini düzenleyerek olası iki enantiyomerden sadece birinin seçici olarak oluşmasını sağlar. Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyenin bileşikleri, optikçe aktif olduklarından dolayı çeşitli katalitik enantiyoseçici reaksiyonlarda ligand veya katalizör olarak kullanılma potansiyeline sahip oldukları düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertaş, M., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivatives of A Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 401, 1988.
- Aitken, R.A., Kilenyi, S.N., *Asymmetric Synthesis*, Blackie Academic and Professional, London, ISBN 0-7514-0190-0, 1995.
- Akdemir, N., Açar, E., Şaşmaz, S., Gümrükçüoğlu, İ.E., Çelebi, A., Synthesis and Properties of 1,4-Bis[N-(2-Tolylsulphonylaminoethyl)]-1,4-Diazacyclohexane Bridged Network Polymeric Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 69, 1-6, 2006.
- Allcock, H.R., Neenan, T.X., Synthesis of polyphosphazenes bearing covalently linked copper phthalocyanine units, *Macromol*, 19, 1495-1501, 1986.
- Andre, J.J., Holczer, K., Petit, P., Riou, M.J., Clarisse, C., Even, R., Fourmigue, M., Simon, J., Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato)lutetium, *Chemical Physics Letters*, 115(4-5), 463-466, 1985.
- Bayar, Ş., Dinçer, H.A., Gonca, E., The synthesis of some phthalocyanines derived from bulky substituted phthalonitriles, *Dyes and Pigments*, 80, 156-162, 2009.
- Bekaroğlu, Ö., Ball-type phthalocyanines: Synthesis and properties, *Structure and Bonding*, 135, 105-106, 2010.
- Ben-Hur, E., Chan, W.S., (Editors: Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R.), *The Porphyrin Handbook: Applications of Phthalocyanines*, Elsevier, 2003.
- Bilgin, A., Gök, Y., Ertem, B., Synthesis and characterization of novel metal-free phthalocyanines containing four cylindrical or spherical macrotricyclic moieties, *Tetrahedron Letters*, 44, 6937-6941, 2003.
- Bilgin, A., Gök, Y., Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free Phthalocyanines Substituted with Four Diazadithiatetraoxa or Diazahexaoxamacrobicyclic Moieties, *Tetrahedron Letters*, 43, 5343-5347, 2002.

- Brevis, M., Clarkson, G.J., Goddard, V., Helliwell, M., Holder, A.M., Mckeown, N.B., Silicon Phthalocyanines with Axial Dendritic Substituents, *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 1092–4, 1998.
- Byrne, G.T., Linstead, R.P., Lowe, A.R., Phthalocyanines. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide, *Journal of Chemical Society*, 1017, 1934.
- Canlica, M., Booyesen, I.N., Nyokong, T., Synthesis and electrochemical behavior of novel peripherally and non-peripherally substituted ball-type cobalt phthalocyanine complexes, *Polyhedron*, 30, 522-528, 2011.
- Canlica, M., Nyokong, T., The synthesis and photophysical properties of peripherally and non-peripherally substituted ball-type Mg(II) and Zn(II) phthalocyanines, *Dalton Transactions*, 40, 1497-1502, 2011.
- Chen, P., Tang, D., Wang, X., Chen, H., Liu, M., Li, J., Liu, X., Monolayer Behaviors and LB Films of Dihydroxo(phthalocyaninato) Silicon and Its Polymer One-dimensional Phthalocyaninato-polysiloxanes, *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 175, 171–178, 2000.
- Cho, K.T., Trukhina, O., Roldán-Carmona, C., Ince, M., Gratia, P., Grancini, G., Gao, P., Marszalek, T., Pisula, W., Reddy, P.Y., Torres, T., Nazeeruddin, M. K., Molecularly Engineered Phthalocyanines as Hole-Transporting Materials in Perovskite Solar Cells Reaching Power Conversion Efficiency of 17.5%, *Advanced Energy Materials*, 7, 1601733, 2017.
- Çamur, M., Bulut, M., Kandaz, M., Güney, O., Synthesis characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents, *Polyhedron*, 28(2-3), 233-238, 2009.
- Dent, C.E., Linstead, R.P., Phthalocyanines. Part IV. Copper Phthalocyanines, *Journal of Chemical Society*, 1027, 1934.
- Enders, D., Jaeger, K.E., Asymmetric synthesis with chemical and biological methods, Wiley-VCH, Weinheim, 446, 2007.
- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E., Denel *Organik Kimya*, Ankara Üniversitesi, Ankara, 133-136, 2000.
- Erk, P., Hengelsberg, H., (Editors: Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R.), *The Porphyrin Handbook: Applications of Phthalocyanines*, Elsevier, 2003.

- Fleischer, E.B., Miller, C.K., Webb, L.E., Crystal and molecular structures of some metal tetraphenylporphines, *Journal of the American Chemical Society*, 86(12), 2342-2347, 1964.
- Fraser, R.R., *Asymmetric Synthesis*, Volume 1 (Chapter 9), Academic Press, Orondo, 1983.
- Gök H.Z., Gök Y., Synthesis and characterization of new organosoluble metal-free and metallophthalocyanines substituted by four macrocycles containing piperazine moiety, *Inorganic Chemistry Communications*, 40, 164-167, 2014a.
- Gök Y., Gök H.Z., Synthesis, characterization and spectral properties of novel zinc phthalocyanines derived from C₂ symmetric diol, *Journal of Molecular Structure*, 1067, 169-176, 2014b.
- Gök, Y., Gök, H.Z., Synthesis, characterization and spectral properties of novel zinc phthalocyanines derived from C₂ symmetric diol, *Journal of Molecular Structure*, 1067, 169-176, 2014c.
- Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö., Dioxo-dithia Macrocycle-bridged Dimeric with Hexakis(alkylthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, Volume 1, 67–76, 1997.
- Jaffé, H.H., Orchin, M., *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York, 1964.
- Kantekin, H., Şahinbaş, H.Z., Ocak, Ü., Gök, Y., The synthesis and characterization of a novel (E,E)-dioxime and its mono- and heterotrinary complexes containing an 18-membered dioxadithiadiazamacrocycle, *Journal of Coordination Chemistry*, 56(3), 193-202, 2003.
- Karaca H., Sezer, S., Tanyeli, C., Synthesis of L-prolinol substituted novel optically active phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 90, 100-105, 2011.
- Kılıçarslan, S., Hidrobenzoin türevi yeni kiral ligandlar ve uygulamaları, *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye*, (43), 2016.
- Kılıçarslan, M.B., Kantekin, H., ve Koca, A., Synthesis, electrochemical, in-situ spectroelectrochemical and in-situ electrocolorimetric characterization of new phthalocyanines containing macrocyclic moieties, *Dyes and Pigments*, 103, 95-105, 2014.

- Kimura, M., Nakada, K., Yamaguchi, Y., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N., Dendric Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization of A Zinc(II) Phthalocyanine[8]³-arborol, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1215–6, 1997.
- Kobayashi, N, (Editors: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.), *Phthalocyanines-Properties and Applications, Volume 2 (Chapter 3)*, VCH, New York, 1992.
- Kobayashi, N., Kobayashi, Y., Osa, T., Optically active phthalocyanines and their circular dichroism, *Journal of American Chemical Society*, 115, 10994-10995, 1993.
- Kobayashi, N., Lever, A.B.P., Cation or solvent induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, 109(24), 7433-7441, 1987.
- Kobayashi, N., Optically Active Phthalocyanines, *Coordination Chemistry Reviews*, 219-221, 99-123, 2001.
- Kobayashi, N., Phthalocyanines, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, 345–353, 1999.
- Kobayashi, N., Optically active “adjacent” type non-centrosymmetrically substituted phthalocyanines, *Chemical Communications*, 487-488, 1998.
- Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö., Preparation of a Novel Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties, *Chemical Communication*, 932-933, 1986.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications, Volumes 1–4*, VCH, Weinheim, 1998.
- Lin, G.-Q., Li, Y.-M., Chan, A.S.C., *Principles and Applications of Asymmetric Synthesis*, Wiley, New York, 2001.
- Linstead, R.P., Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring Matters, *Journal of Chemical Society*, 1016, 1934.
- Liu, H., Liu, Y., Liu, M., Chen, C., Xi, F., Synthesis and properties of optically active 6,6'-didodecyl-1,1'-binaphthyl-phthalocyanine linked through crown ether units, *Tetrahedron Letters*, 42, 7083-7086, 2001.
- Liu, H., Liu, Y., Zhu, C., Liu, M., Wang, C., Chen, C., Xi, F., Synthesis and highly ordered thin films of optically active 2'-methoxy-1,1'-binaphthyl substituted phthalocyanines, *Synthetic Metals*, 131, 135-139, 2002.

- Liu, H.-W., Chen, C.-F., Ai, M., Gong, A.-J., Xi, F., Synthesis of optically active 1,1'-binaphthyl-phthalocyanines linked via a crown ether unit, *Tetrahedron: Asymmetry*, 11, 4915-4922, 2000.
- Makhseed, S., Machacek, M., Alfadly, W., Tuhl, A., Vinodh, M., Simunek, T., Novakova, V., Kubat, P., Rudolfe, E., Zimcik, P., Water-soluble non-aggregating zinc phthalocyanine and in vitro studies for photodynamic therapy, *Chemical Communication*, 49, 11149-11151, 2013.
- Maksheed, S., Samuel, J., The synthesis and characterization of zincphthalocyanines bearing functionalized bulky phenoxy substituents, *Dyes and Pigments*, 82(1), 1-5, 2009.
- Marcuccio, S.M., Svirskaya, P.I., Greenberg, S., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C., Binuclear phthalocyanines covalently linked through two- and four-atom bridges, *Canadian Journal of Chemistry*, 63, 3057-3069, 1985.
- McKeown, N.B., *Phthalocyanine materials-synthesis, structure and function*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- Meller, A., Ossko, A., Phthalocyaninartige Bor-Komplexe, *Monatshefte Fur Chemie*, 103, 150, 1972.
- Nemykin, V.N., Koposov, A.Y., Subbotin, R.I., Sharma, S., Preparation and characterization of first optically active rigid phthalocyanine dimmers, *Tetrahedron Letter*, 48, 5425-5428, 2007.
- Nevin, W.A., Liu, W., Hempstead, M.R., Marcuccio, S.M., Melnik, M., Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, 26, 891, 1987.
- Odabaş, Z., Altındal, A., Salih, B., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö., Synthesis, characterization and electrical properties of novel mono- and cofacial bisphthalocyanines bridged with four [1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl] units, *Tetrahedron Letters*, 48, 6326-6329, 2007.
- Odabaş, Z., Koç, İ., Altından, A., Özkaya, A.R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and electrochemical, in situ spectroelectrochemical, electrical and gas sensing properties of ball-type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four

- [1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl] bridges, *Synthetic Metals*, 160, 967-977, 2010.
- Ogunbayo, T.B., Ogunsipe, A., Nyokong, T., The syntheses, characterization and fluorescence spectra of novel, octakis(alkylthiophthalocyanato) nickel(II) and palladium(II) complexes, *Dyes and Pigments*, 82, 422-426, 2009.
- Özgül, G., 4-hidroksi-3-metoksibenzoik asit türevi ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 9-12, 34-40, 2012.
- Perrin, D.D., Armarego, W.L.F., *Purification of Laboratory Chemicals*, Second Edition, Pergamon, Oxford, 1989.
- Qiu, L., Zhaia, J., Shena, Y., Guob, L., Mab, G., Liub, Y., Mib, J., Qianb, S., Preparation of A Novel Class of Phthalocyanine Containing Cross-Linked Polymers and Their Thin Films, *Thin Solid Films*, 471, 96– 99, 2005.
- Rauschnabel, J., Hanack, M., New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, *Tetrahedron Letters*, 36, 1629, 1995.
- Robertson, J.M., An X-Ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound, *Journal of the Chemical Society*, 1195-1209, 1936.
- Rosenthal, I., Ben-Hur, E., Greenberg, S., Concepcion-Lam, A., Drew, D., Leznoff, C.C., The effect of substituents on phthalocyanine photocytotoxicity, *Photochemistry and Photobiology*, 46, 959-963, 1987.
- Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M., Hanack, M., (Editors: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.), *Phthalocyanines: properties and applications*, Volume 4, VCH Publishers: NewYork, 1996.
- Sen, S.P., Yildiz, S.Z., The investigation of oxidative bleaching performance of peripherally Schiff base substituted tri-nuclear cobalt-phthalocyanine complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 462, 30–39, 2017.
- Sharpless, K.B., Amberg, W., Bennani, Y.L., Crispino, G.A., Hartung, J., Jeong, K.S., Kwong, H.L., Morikawa, K., Wang, Z.M., Xu, D., Zhang, X.L., The Osmium-Catalyzed Asymmetric Dihydroxylation: A New Ligand Class and a Process Improvement, *The Journal of Organic Chemistry*, 57, 2768–2771, 1992.

- Snow, A.W., Jarvis, N.L., Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanine compounds, *Journal of the American Chemical Society*, 106(17), 4706-4711, 1984.
- Sommerauer, M., Rager, C., Hanack, M., Separation of 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrasubstituted phthalocyanines with newly developed HPLC phases, *Journal of the American Chemical Society*, 118, 10085-10093, 1996.
- Stilmann, M.J., Thomson, A.J., Assignment of the Charge-transfer Bands in Some Metal Phthalocyanines. Evidence for the S=1 state of Iron(II) Phthalocyanine in Solution, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 70, 790-804, 1974.
- Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y., Itoh, M., Synthesis and spectral and electrochemical properties of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octabutylthiophthalocyaninatozinc (II), *Inorganica Chimica Acta*, 232, 69-73, 1995.
- Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R., Leznoff, C.C., Synthesis of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octaalkynylphthalocyanines and The Effects of Concentration and Temperature on Their ¹H-NMR Spectra, *The Journal of Organic Chemistry*, 61, 3034-3040, 1996.
- Tian, J., Jing, L., Zhang, C., Ji, L., Zhu, P., Zhang, X., Helical Self-Assembly of Optically Active Phthalocyanine Derivatives Bearing Four Optically Active (S)-2-Methylbutoxy Moieties at the α Position of the Phthalocyanine Ring, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 5281-5287, 2013
- Tolbin, A.Y., Ivanov, A.V., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S., Preparation of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derivative from it, *Mendeleev Communication*, 12, 96-97, 2002.
- Tolbin, A.Y., Ivanov, A.V., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S., Synthesis of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7, 162-166, 2003.
- Tomado, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S., Synthesis of Phthalocyanines From Phthalonitrile with Strong Organic Bases, *Chemistry Letters*, 1277-1280, 1980.
- Tomado, A., Saito, S., Shiraishi, S., Synthesis Of Metallophthalocyanines From Phthalonitrile with Strong Organic Bases, *Chemistry Letters*, 313, 1983.

- Topuz, B.B., Gündüz, G., Mavis, B., Çolak, Ü., Synthesis and characterization of copper phthalocyanine and tetracarboxamide copper phthalocyanine deposited mica-titania pigments, *Dyes and Pigments*, 96, 31-37, 2013.
- Turek, P., Petit, P., Andre, J.-J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G., Maitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, *Journal of the American Chemical Society*, 109, 5119-5122, 1987.
- Weissman, G.R., *Asymmetric Synthesis*, Volume 1 (Chapter 8), Academic Press, Orlando, 1983.
- Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A., A simple synthesis of 4,5-disubstituted-1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, 24(25), 194-196, 1993.
- Yamaguchi, S., *Asymmetric Synthesis*, Volume 1 (Chapter 7), Academic Press, Orlando, 1983.

ÖZGEÇMİŞ

- 1. Adı Soyadı** : YunusKILIÇ
2. Doğum Tarihi : 21 Mart 1973
3. Ünvanı : Kimya Mühendisi
4. Öğrenim Durumu: LİSANS

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Fırat Üniversitesi ELAZIĞ	1997
Yüksek Lisans	Kimya	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi	-

5. Yayınlar:

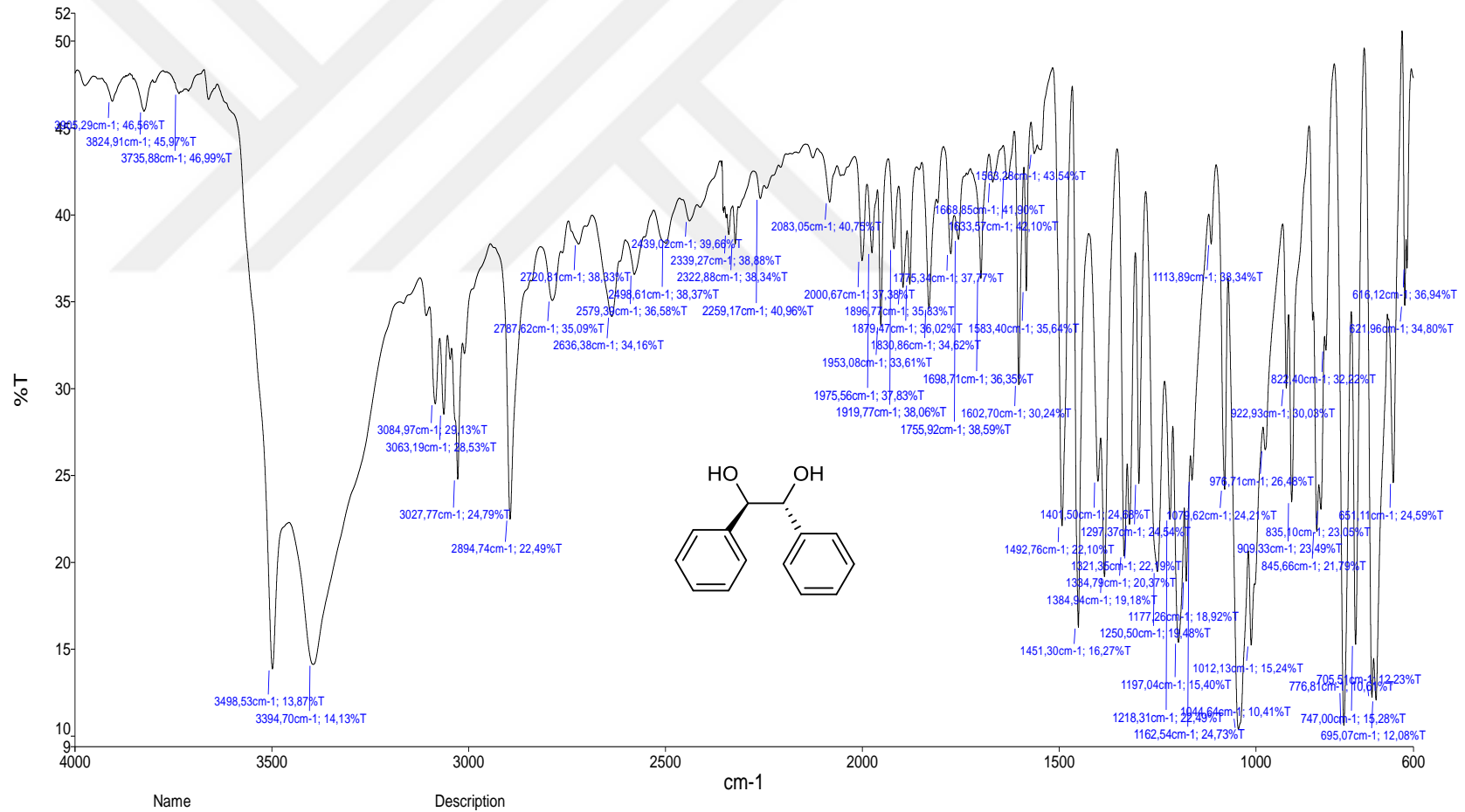
5.1 Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

6. Ulusal ve uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

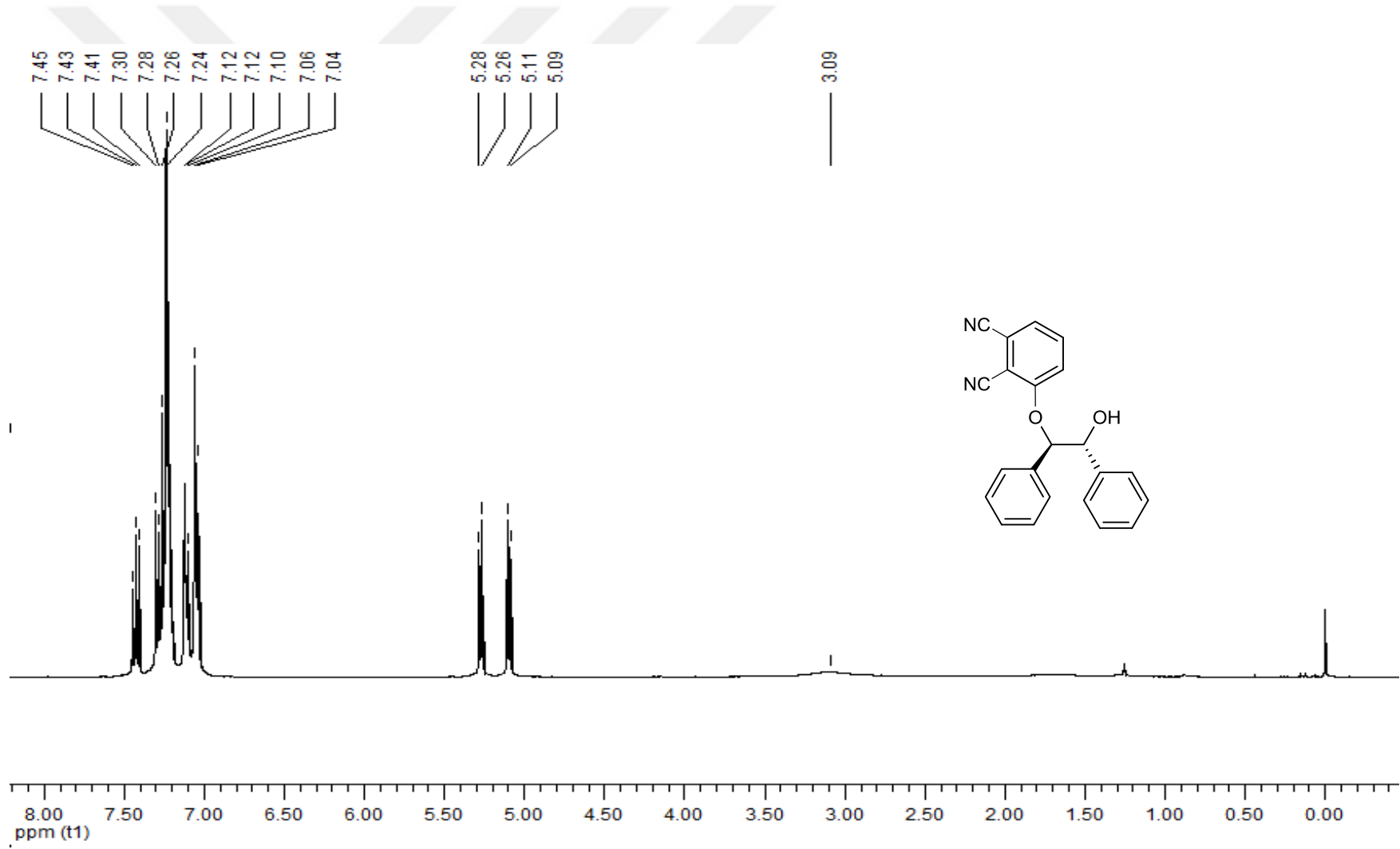
7. Projeler:

EKLER

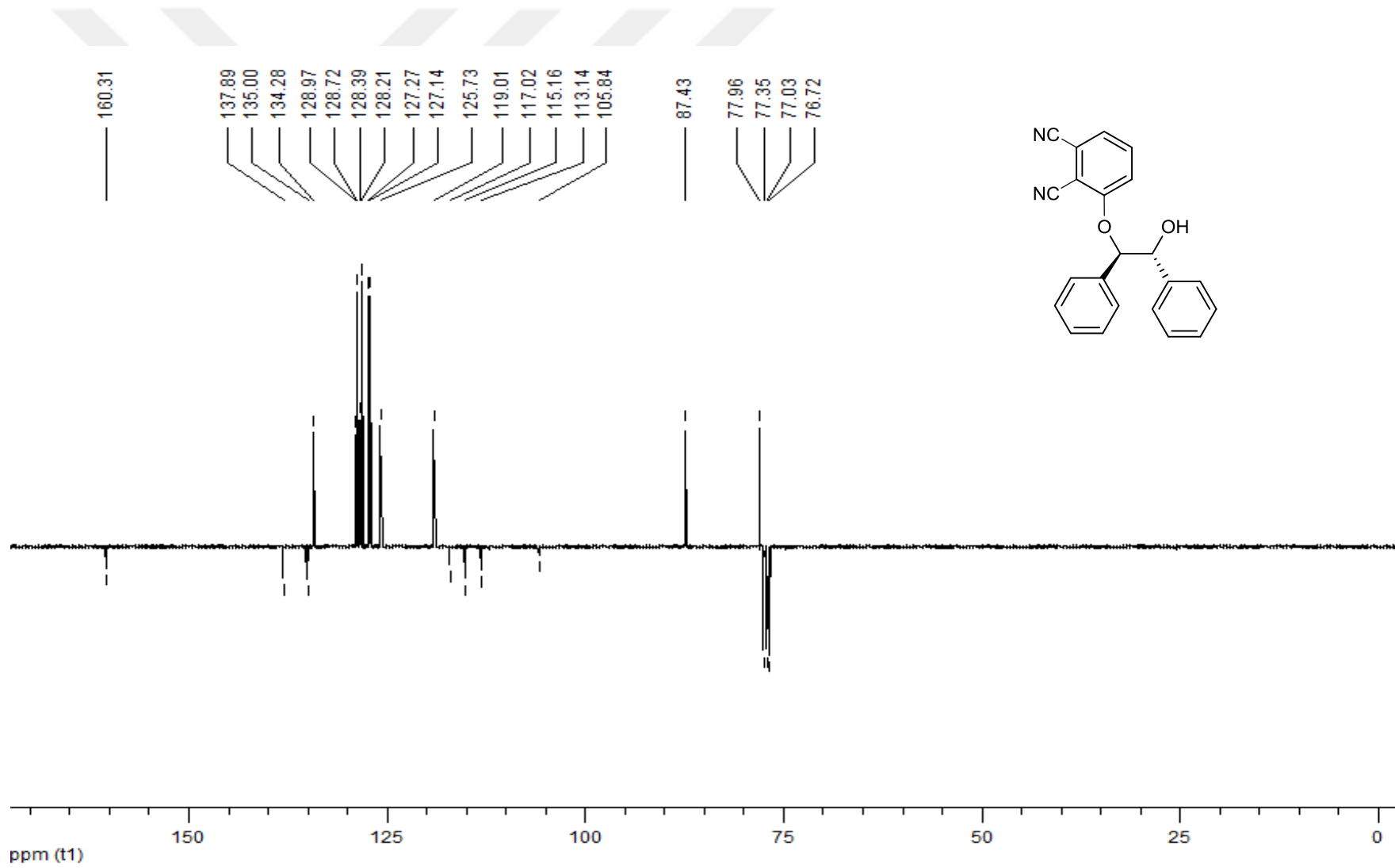




EK-1: (1R,2R)-1,2-difeniletan-1,2-diol bileşğinin FT-IR spektrumu



EK-2: (2) bileşğinin ¹H-NMR spektrumu

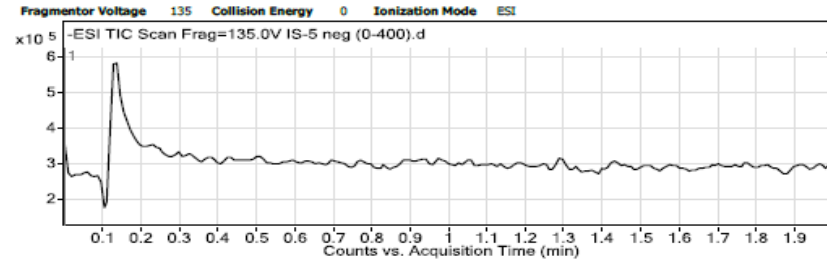


EK-3: (2) bileşğinin ^{13}C -NMR (APT) spektrumu

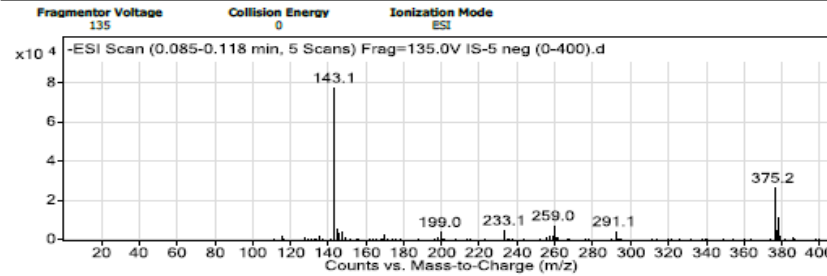
Qualitative Analysis Report

Data Filename	IS-5 neg (0-400).d	Sample Name	
Sample Type	Sample	Position	P1-C2
Instrument Name	Instrument 1	User Name	
Acq Method		Acquired Time	6/28/2016 10:06:19 AM
IRM Calibration Status	Not Applicable	DA Method	gentamisin.m
Comment			

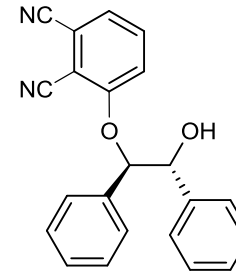
User Chromatograms



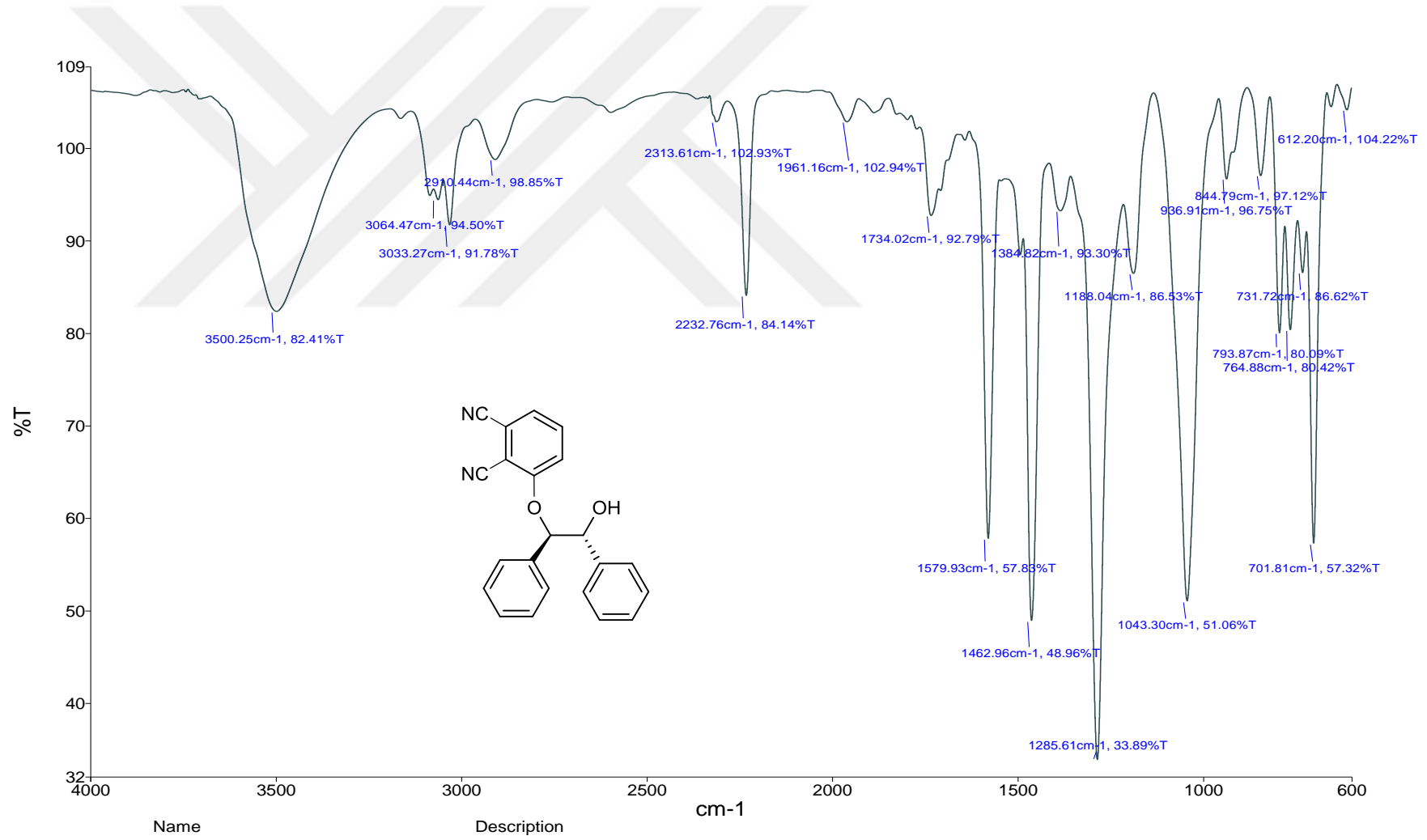
User Spectra



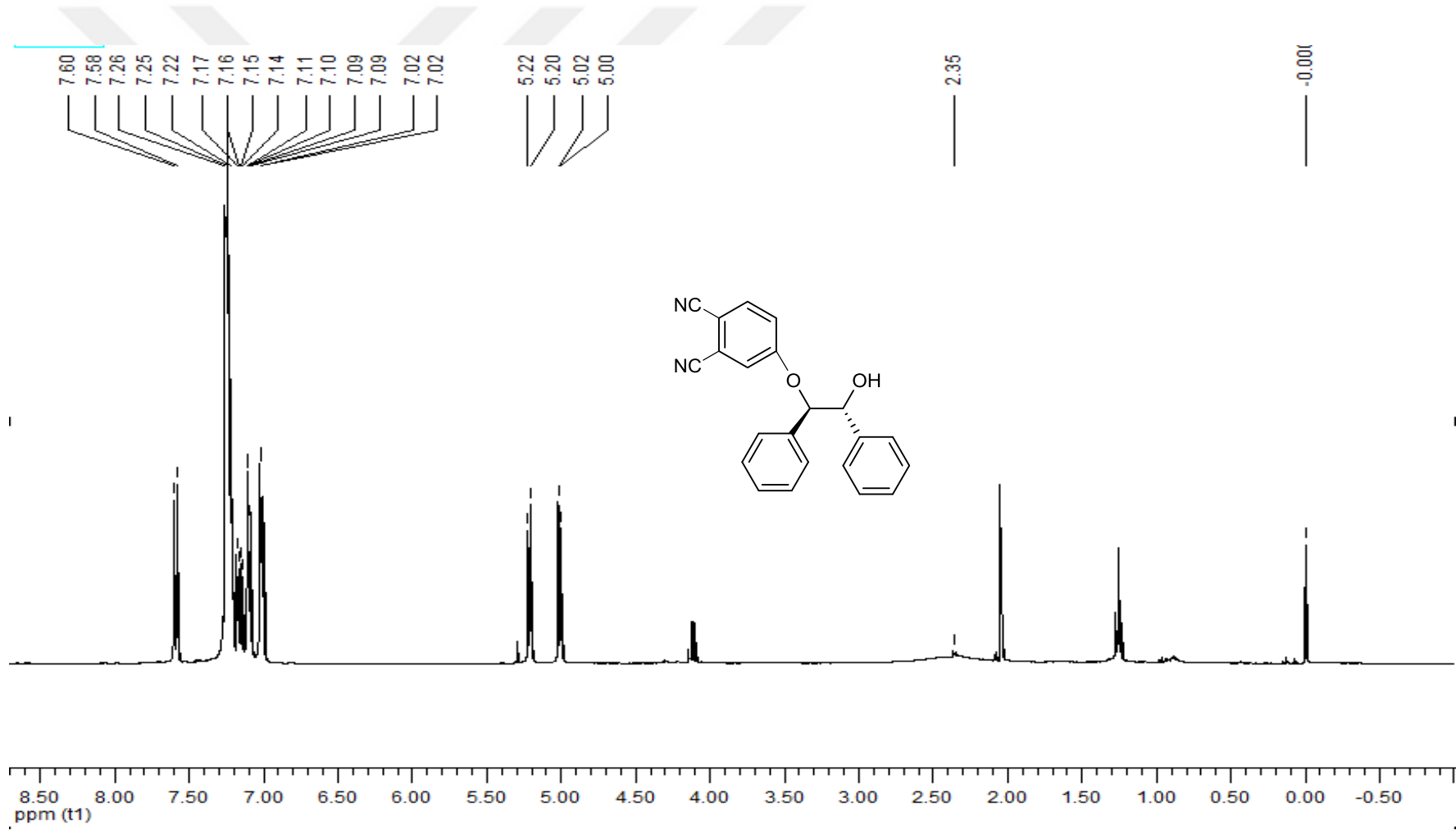
Peak List		
m/z	z	Abund
142.9		9093.2
143.1	1	77623.7
144.2	1	5987.4
146.9		4438.1
233.1		4952
259		7360.5
291.1		4476.7
375.2	1	26605.9
376.3	1	4896.9
377.2	1	11426.2



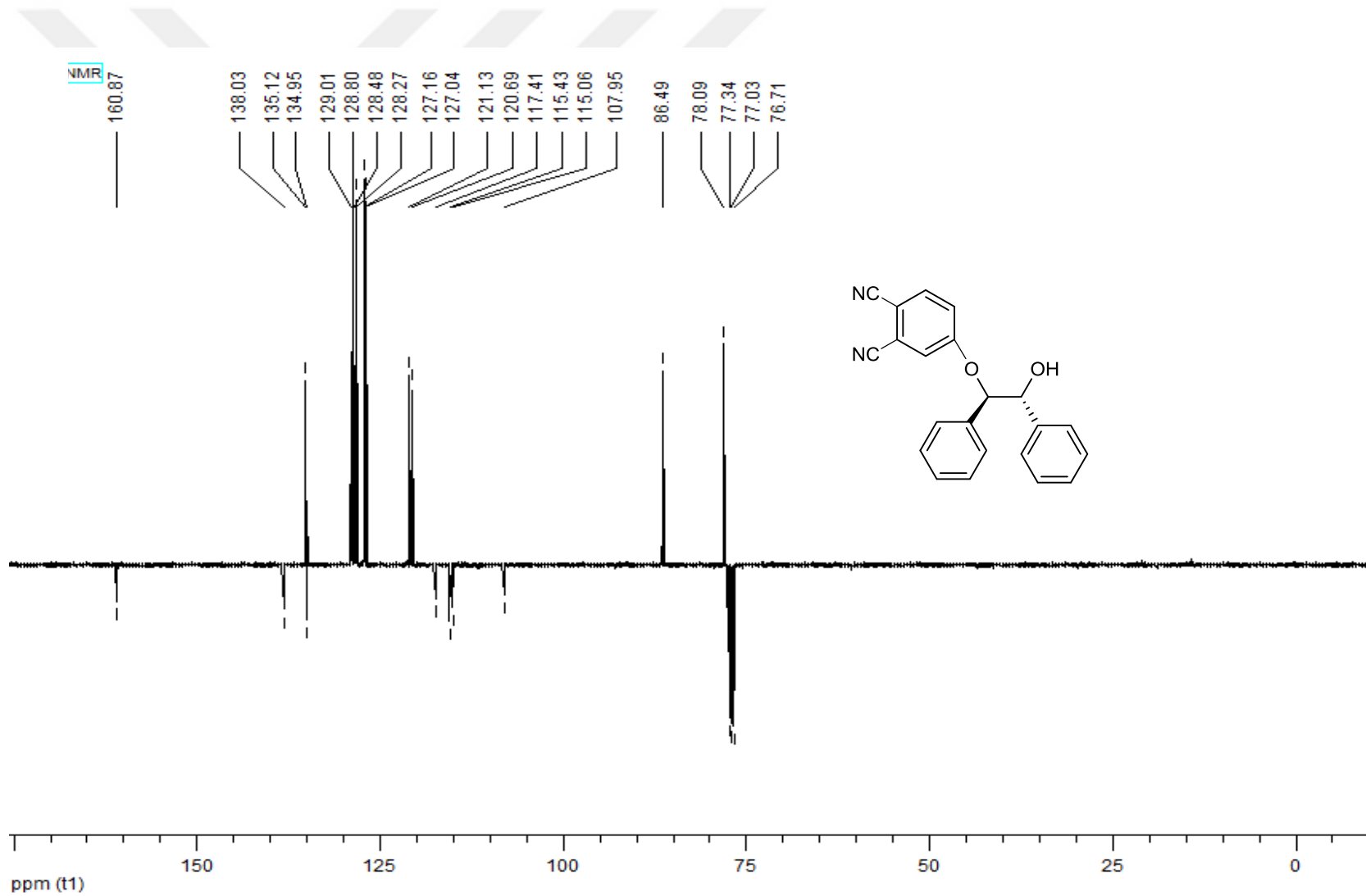
EK-4: (2) bileşinin LC-MS/MS spektrumu



EK-5: (2) bileşğinin FT-IR spektrumu



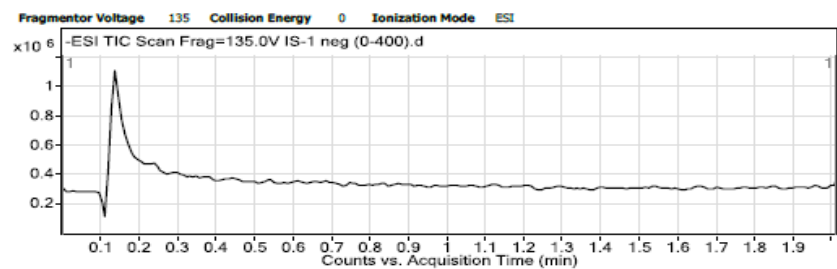
EK-6: (3) bileşğinin ¹H-NMR spektrumu



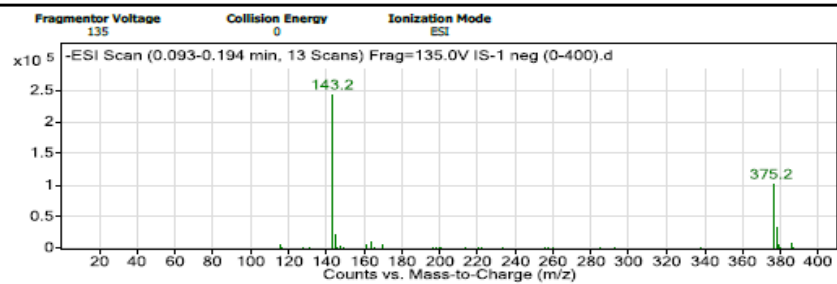
EK-7: (3) bileşinin ¹³C-NMR spektrumu

Qualitative Analysis Report

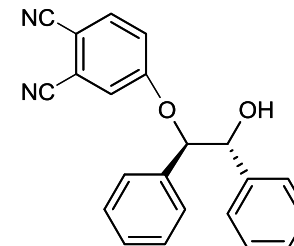
Data Filename IS-1 neg (0-400).d Sample Name
Sample Type Sample Position P1-C1
Instrument Name Instrument 1 User Name
Acq Method Acquired Time 6/28/2016 10:09:00 AM
IRM Calibration Status Not Applicable DA Method gentamisin.m
Comment
User Chromatograms



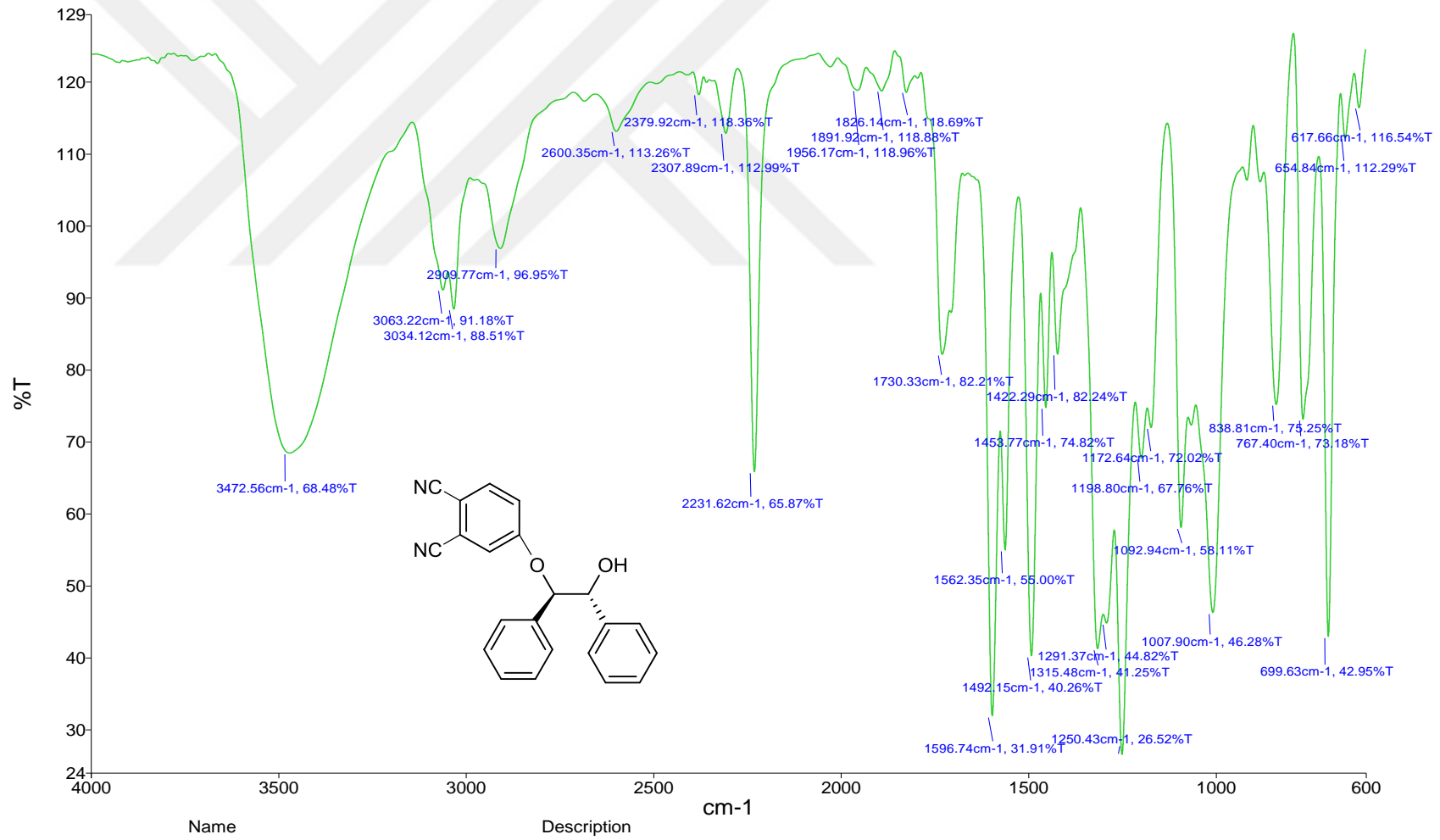
User Spectra



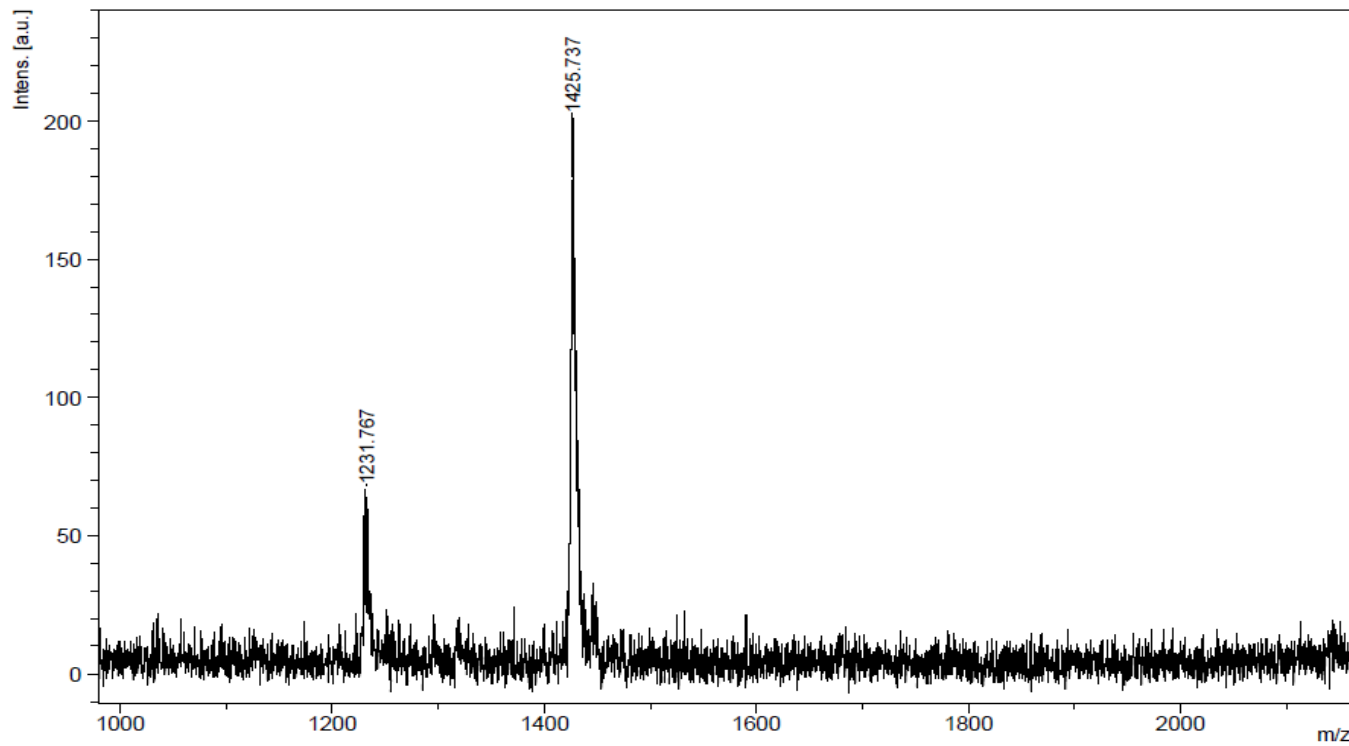
m/z	z	Abund
143.2	1	244210.2
144.1	1	22149.2
375.2	1	102299.1
376.2	1	25328.4
377.2	1	35457.8



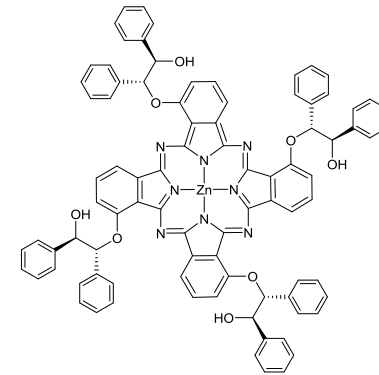
EK-8: (3) bileşğinin LC-MS/MS spektrumu



EK-9: (3) bileşğinin FT-IR spektrumu



m/z	SN	Quality Factor	Res.	Intens.	Area
1231.767	5.4	-	3645	66.60	32
1425.737	-	-	-	133.62	-



Date of Acquisition 2017-01-02T15:16:03.000

File Name D:\Data\bcosutis-34_DHB\0_H11\1

Performed by

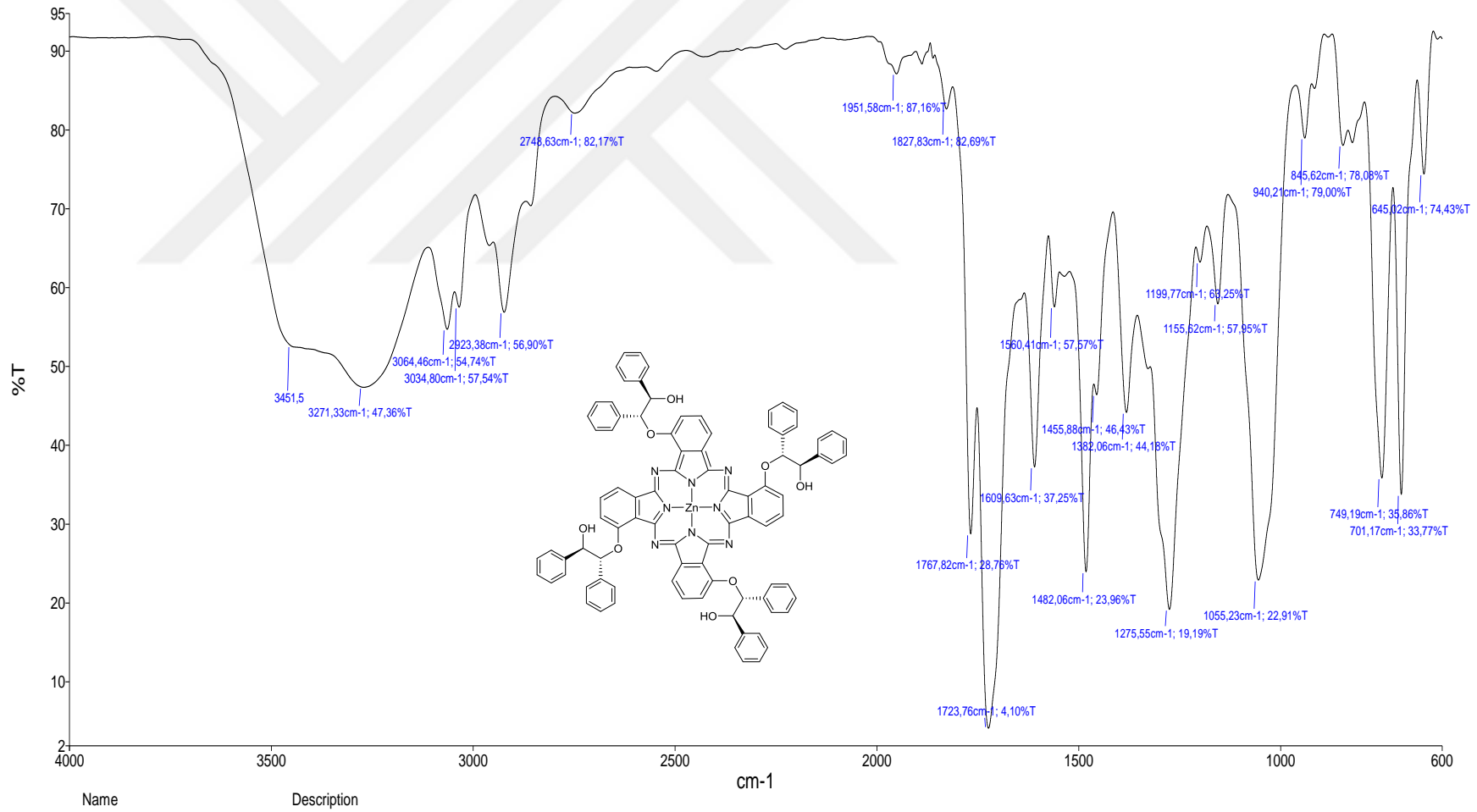
Date / Sign

Viewed by

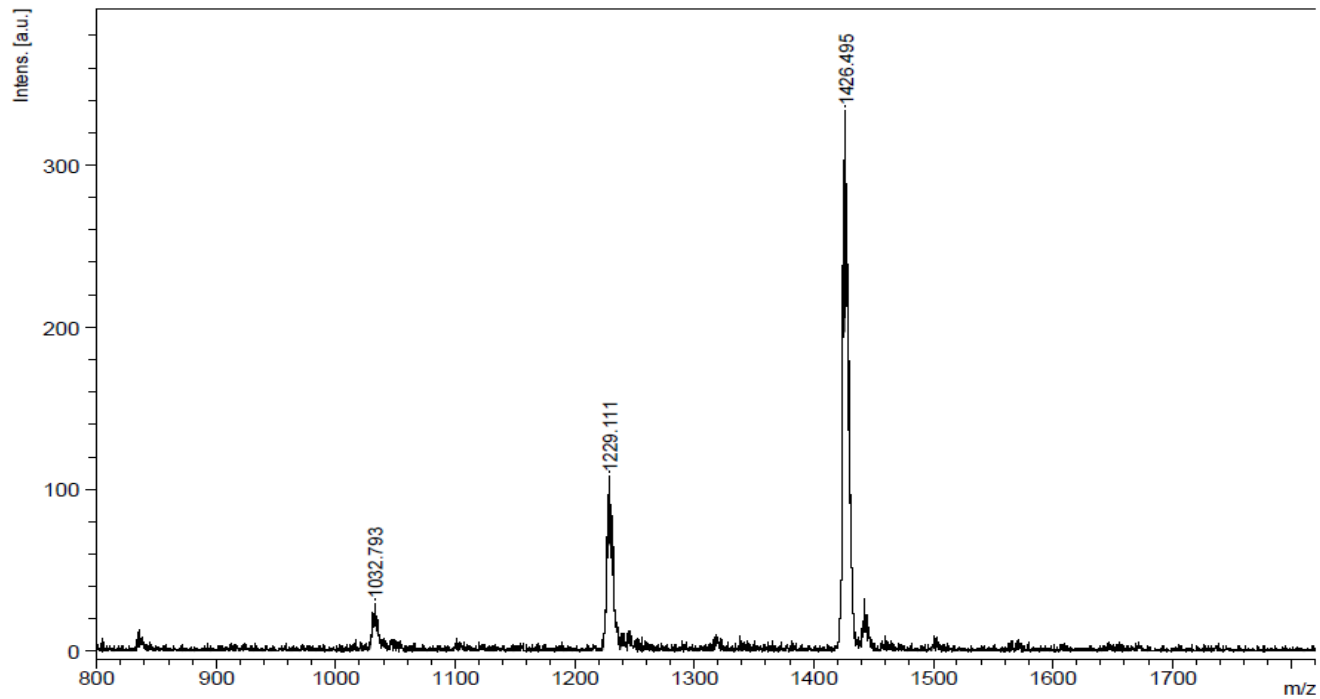
Date / Sign

**BRUKER
DALTONICS**
printed: 1/2/2017 3:16:42 PM

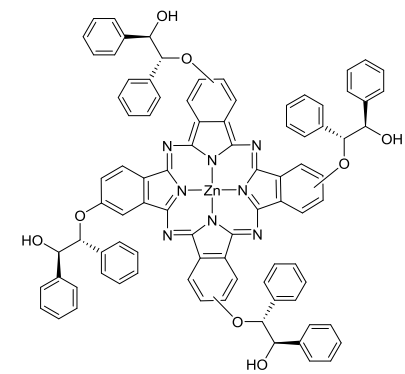
EK-10: (4) bileşğinin MALDI-TOF spektrumu



EK-11: (4) bileşinin FT-IR spektrumu



m/z	SN	Q	Res.	Intens.	Area
1032.793	9.9	u	3123	29.67	20
1227.182	23.8	a	2007	73.90	59
1229.111	34.7	i	2440	107.90	84
1426.495	111.4	t	2735	333.86	262



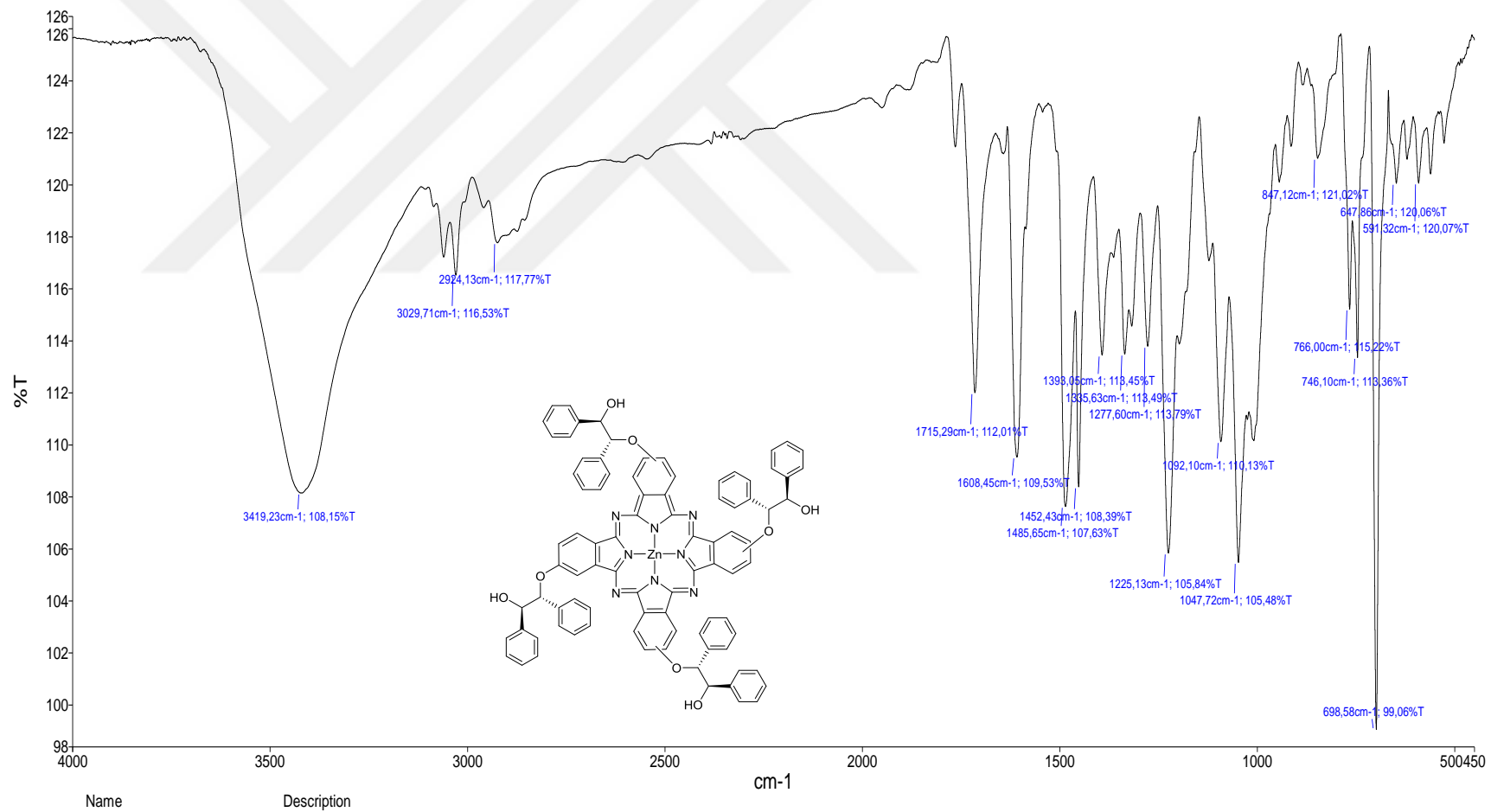
Date of Acquisition 2015-04-08T22:01:07.000

File Name D:\Data\bcosut\BHF1-(ZNPC)_DIT0_C4\1

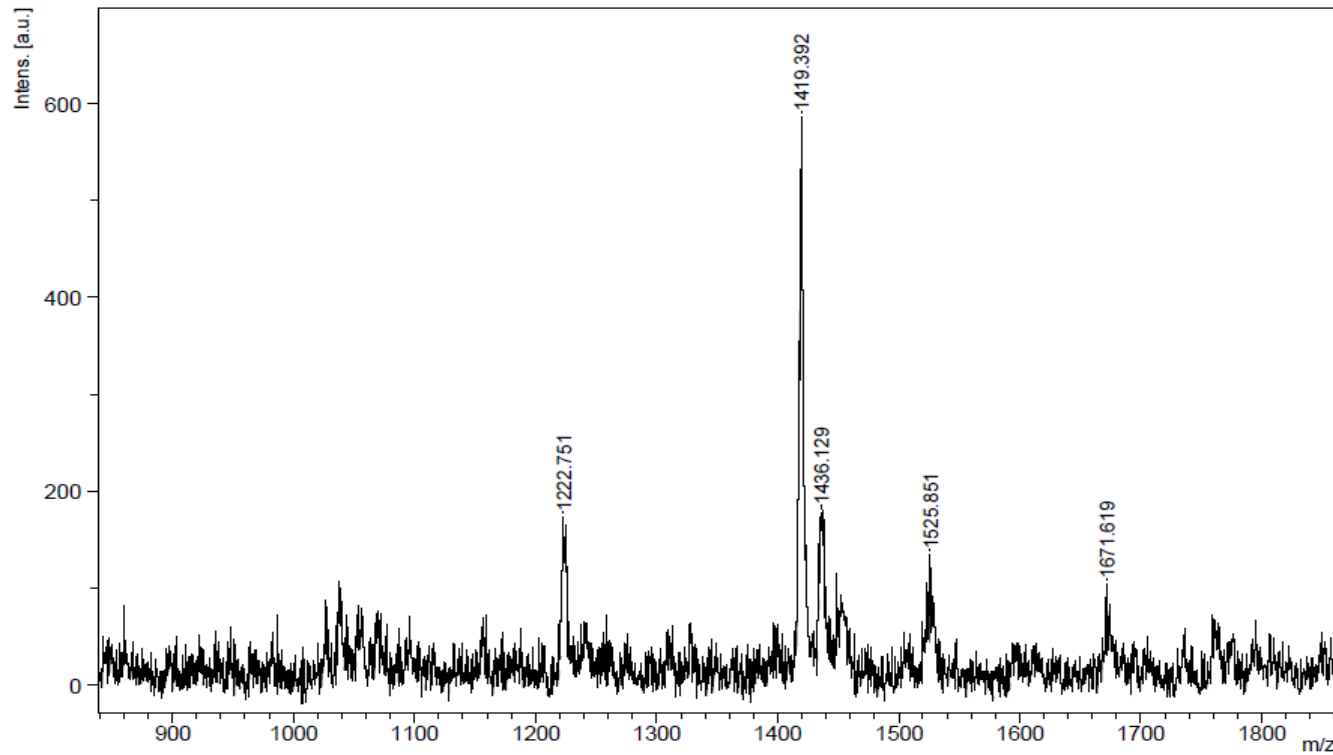
Performed by	Viewed by
Date / Sign	Date / Sign

BRUKER DALTONICS
 printed: 4/8/2015 10:01:29 PM

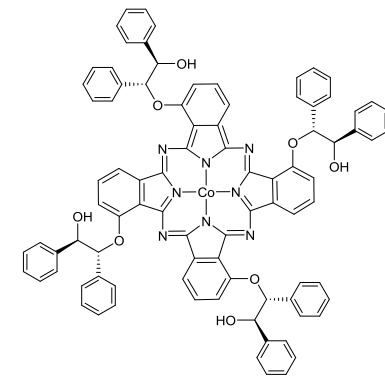
EK-12: (6) bileşğinin MALDI-TOF spektrumu



EK-13: (6) bileşinin FT-IR spektrumu



m/z	SN	Quality Factor	Res.	Intens.	Area
1222.751	4.5		1793	173.88	179
1419.392				536.47	
1436.129	4.4		4644	177.94	106
1525.851	3.3		1581	134.01	158
1671.619	2.6		3535	104.32	76



Date of Acquisition 2017-01-02T15:05:56.000

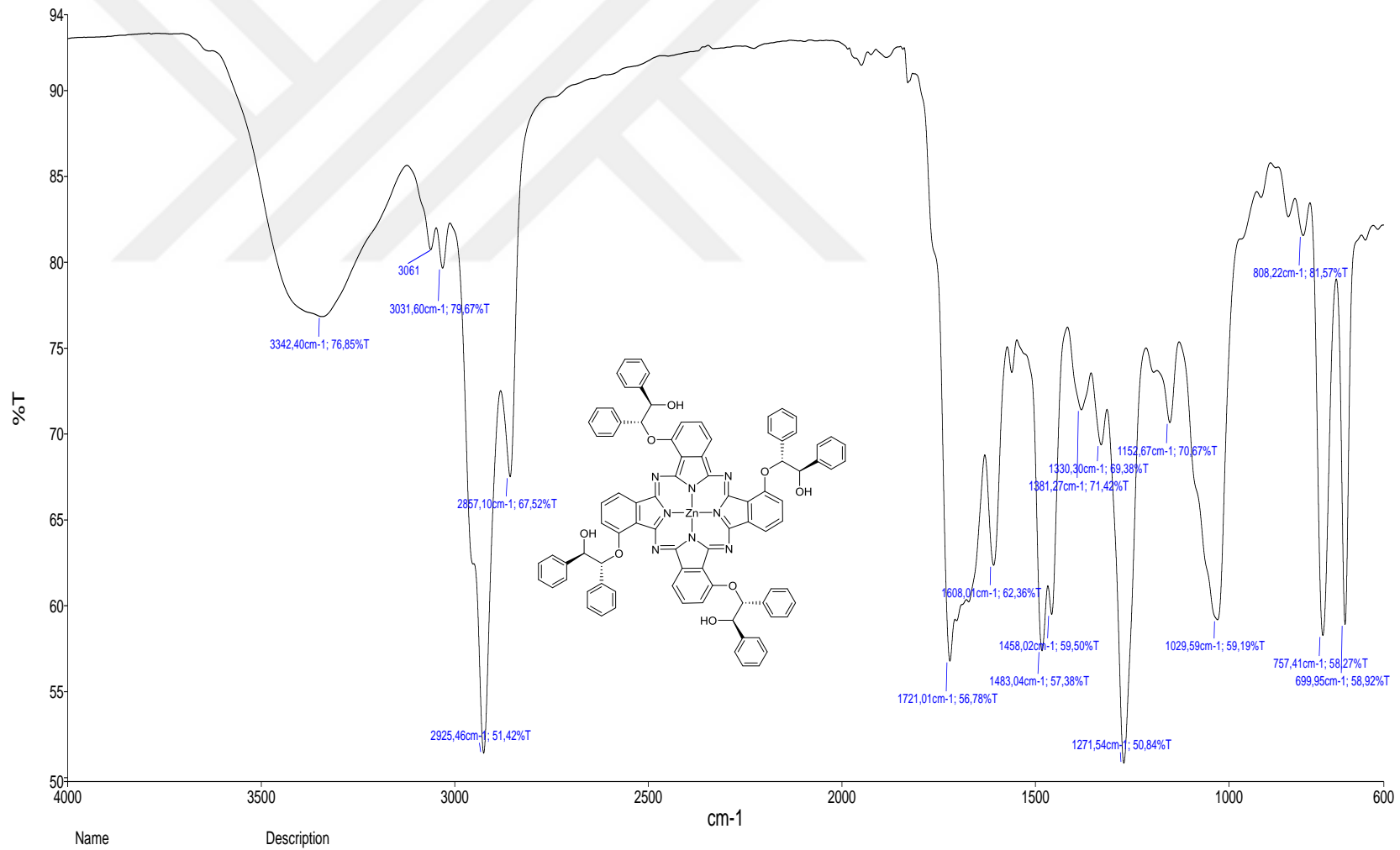
File Name D:\Data\bcosutis-38_DIT\0_G4\1

Performed by
Date / Sign

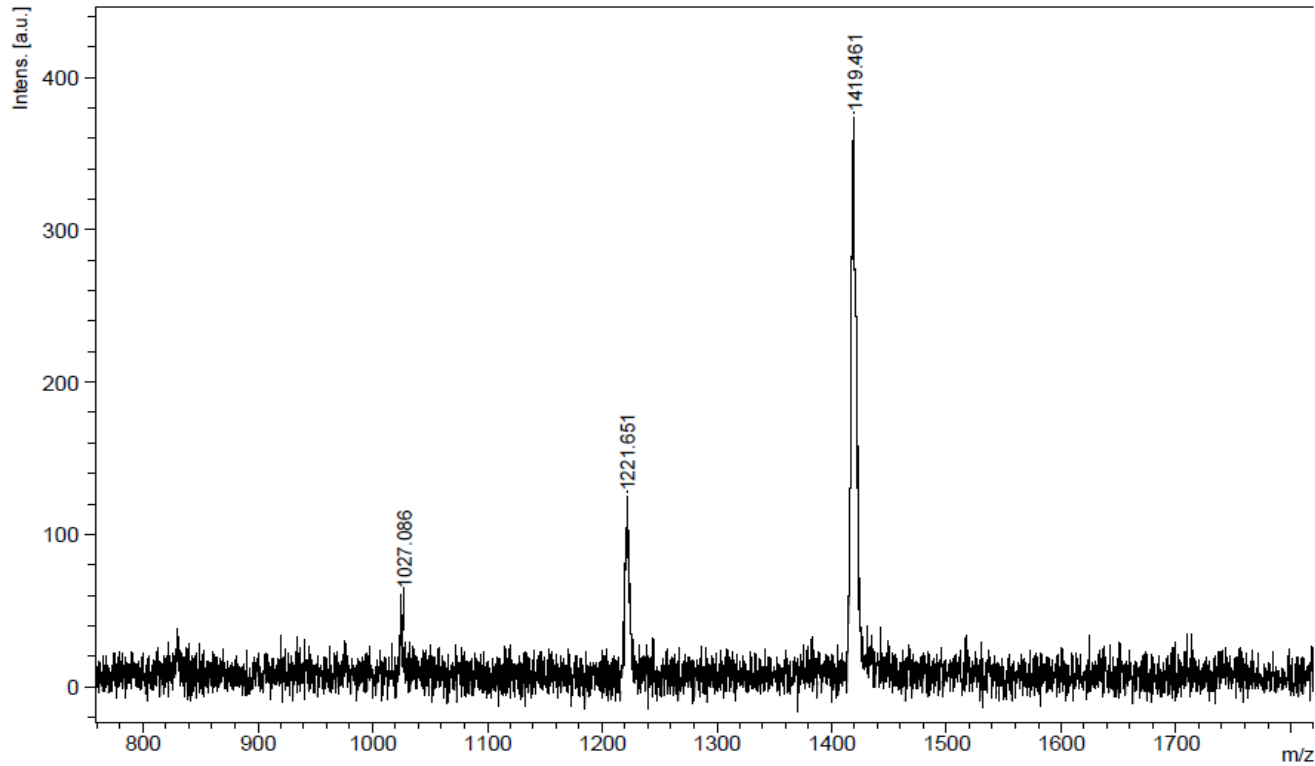
Viewed by
Date / Sign

BRUKER DALTONICS®
printed:1/2/2017 3:07:40 PM

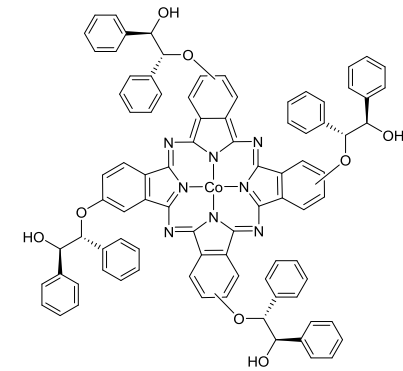
EK-14: (5) bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu



EK-15: (5) bileşinin FT-IR spektrumu



m/z	SN	Quality Factor	Res.	Intens.	Area
1027.086				25.18	
1221.651				124.76	
1419.461				321.19	



Date of Acquisition 2017-03-01T14:01:17.000

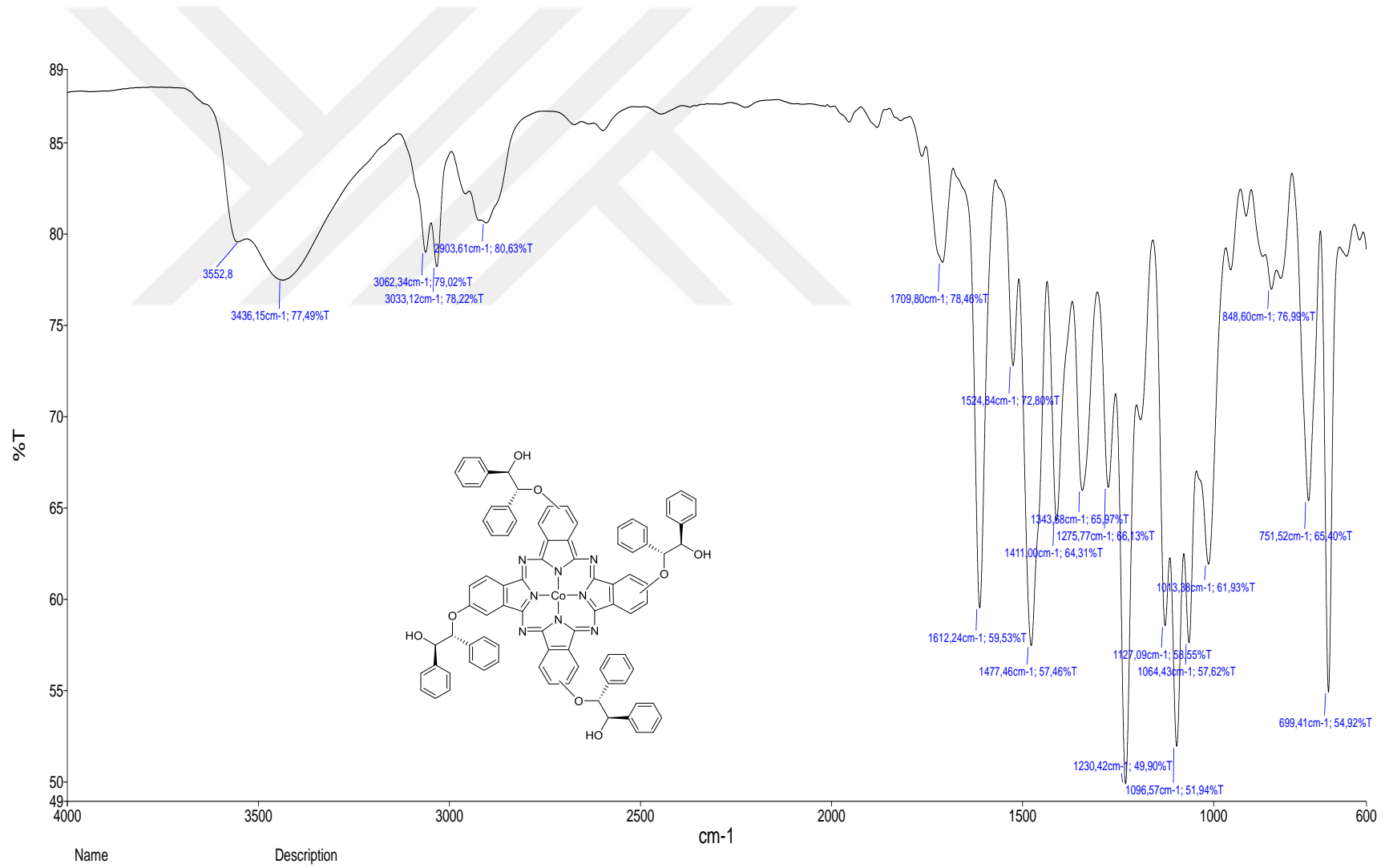
File Name D:\Data\bcosut\MS-30_DHB\0_H9\1

Performed by
Date / Sign

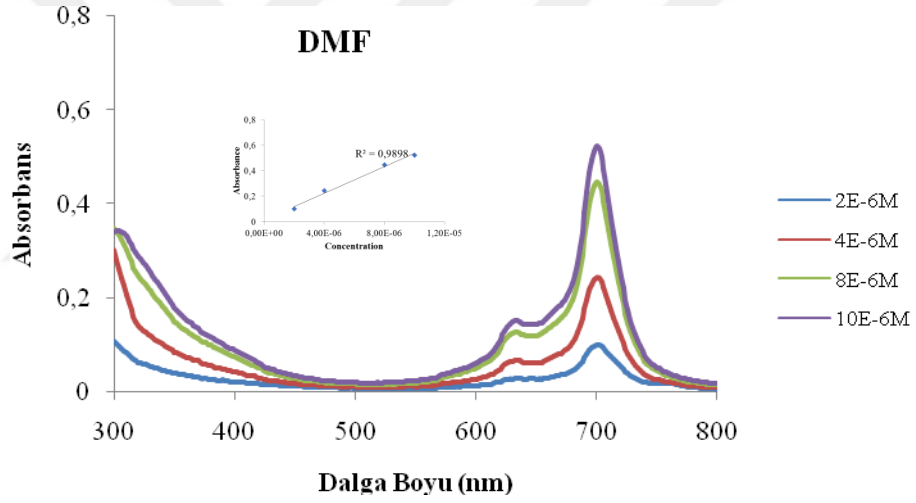
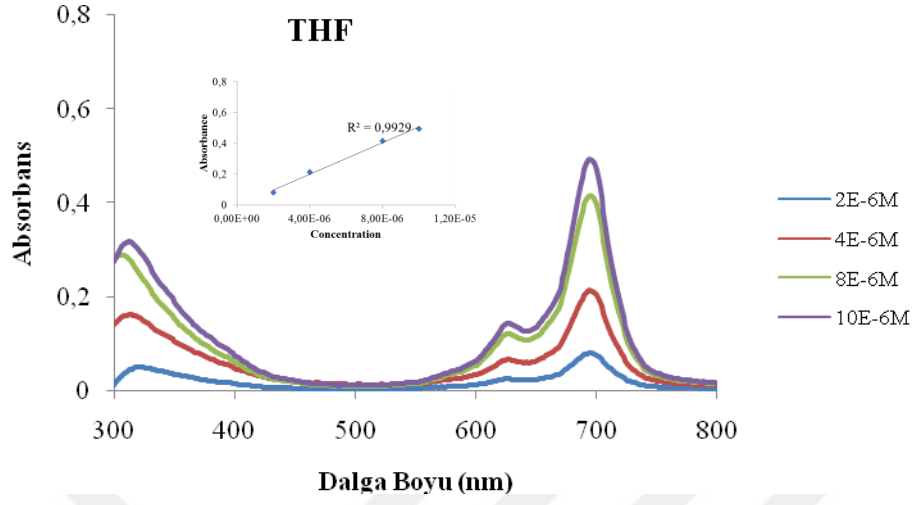
Viewed by
Date / Sign

BRUKER DALTONICS
printed:3/1/2017 2:01:56 PM

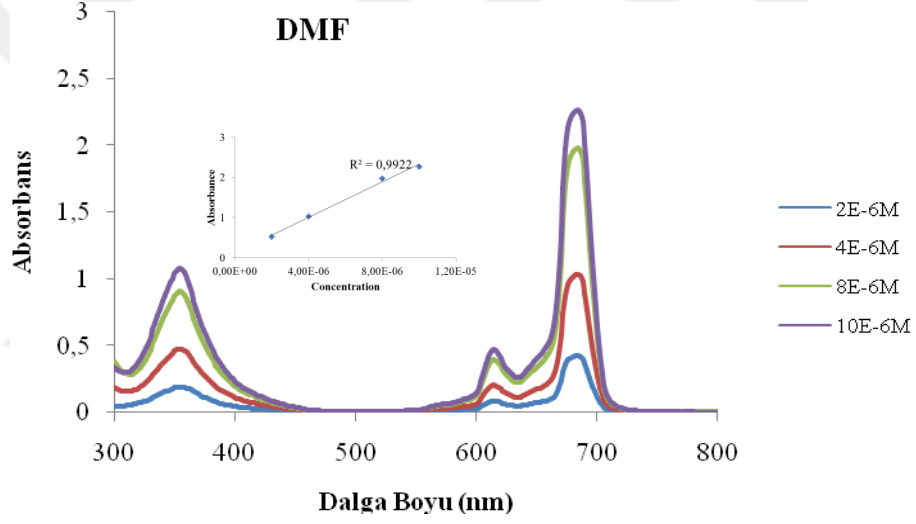
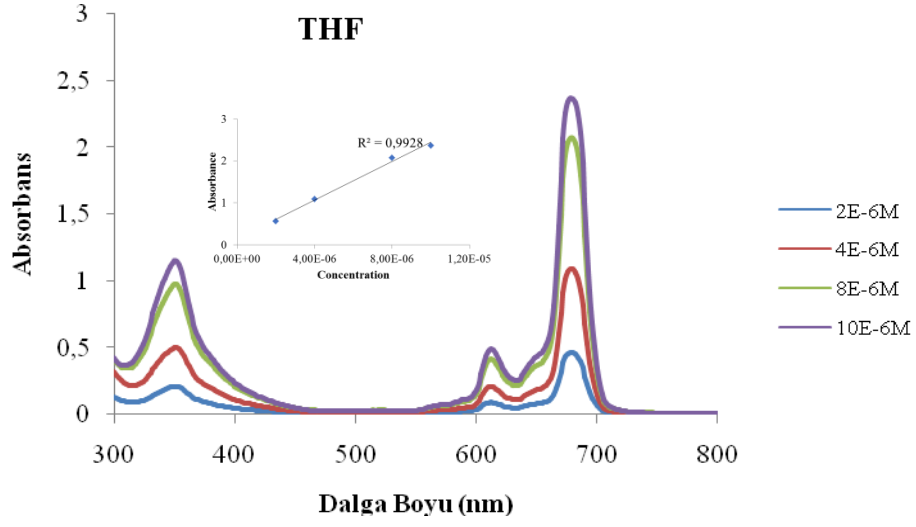
EK-16: (7) bileşiminin MALDI-TOF spektrumu



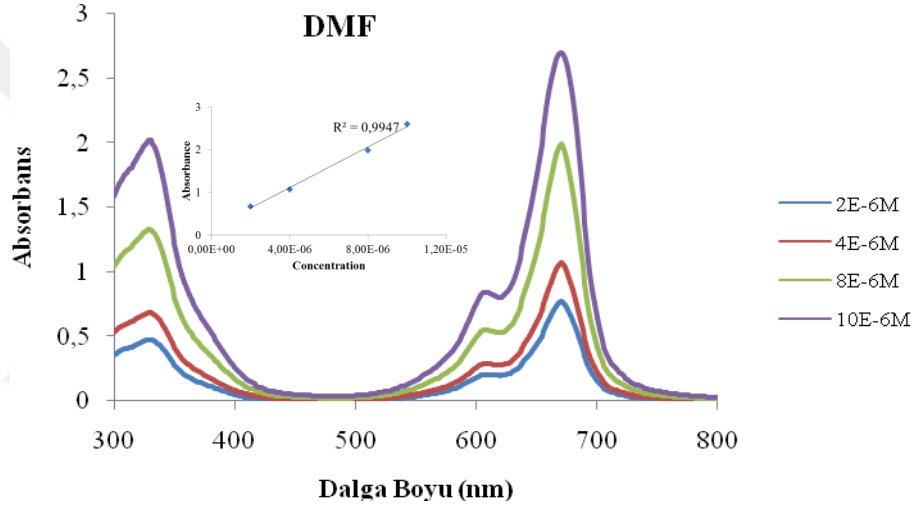
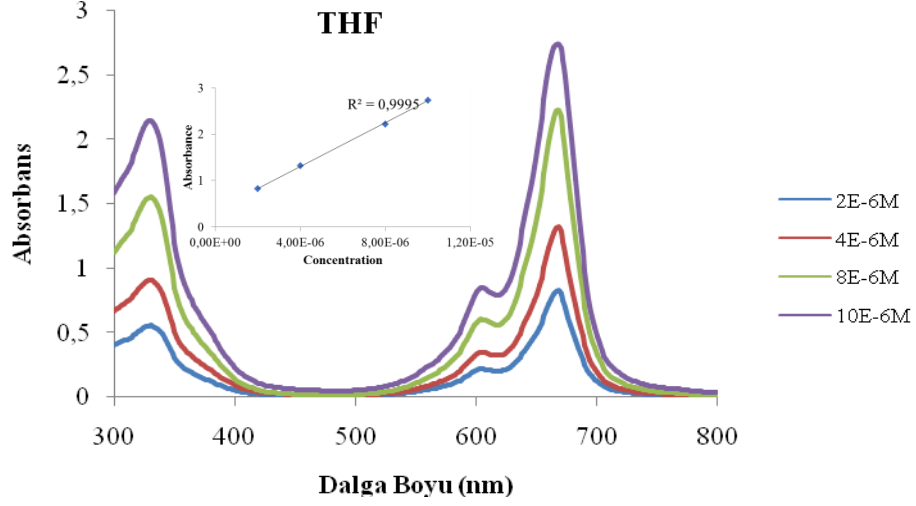
EK-17: (7) bileşinin FT-IR spektrumu



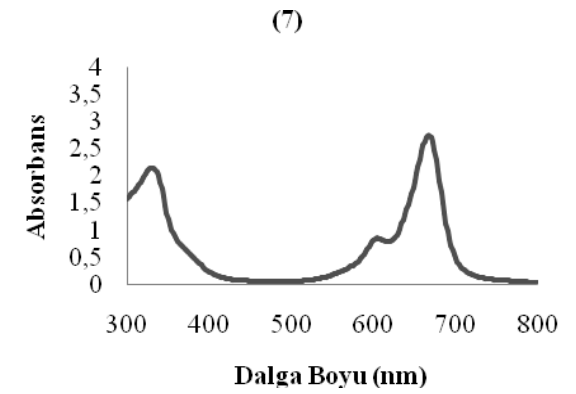
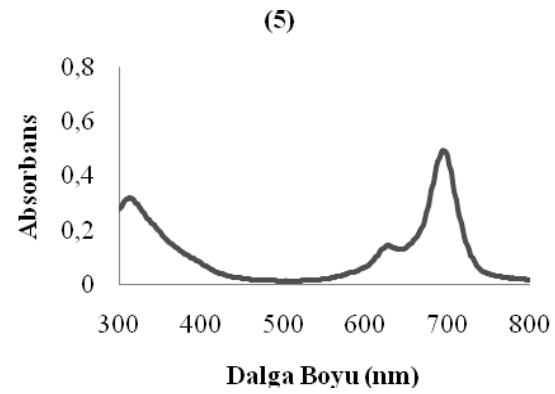
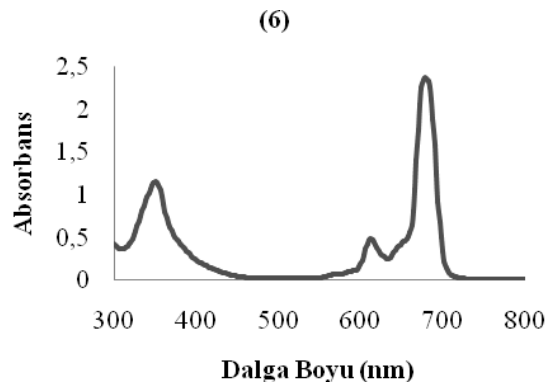
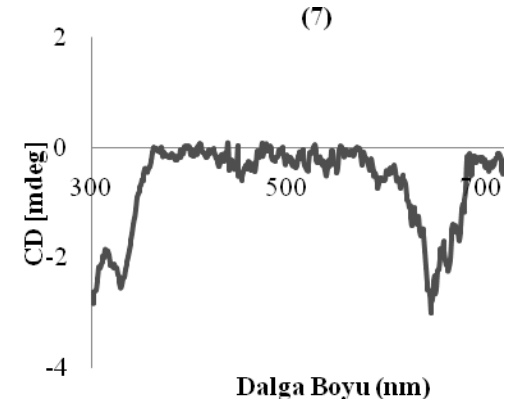
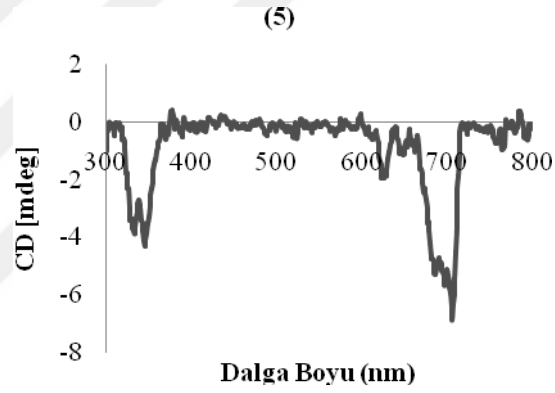
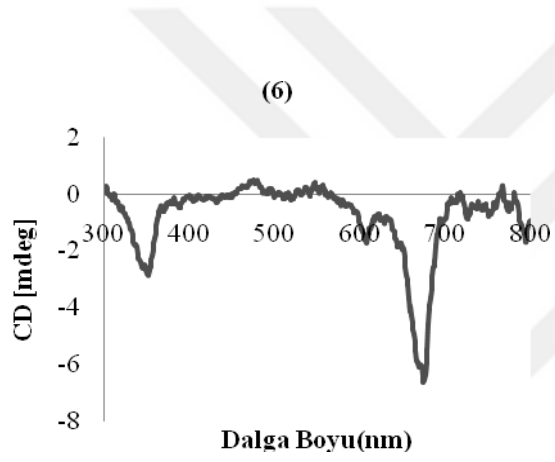
EK-18: Kobalt(II) ftalosıyanın (5) bileşğının DMF ve THF farklı derişimlerdeki çözeltilerinin kullanılması ile yapılan Lambert-Beer çalışması (Derişimler: 2×10^{-6} , 4×10^{-6} , 8×10^{-6} , 10×10^{-6} M). Beer-Lambert eğrisi grafik alanı içine yerleştrilmiştir.



EK-19: Çinko(II) ftalosiyenin (6) bileşiminin DMF ve THF farklı derişimlerdeki çözeltilerinin kullanılması ile yapılan Lambert-Beer çalışması (Derişimler: 2×10^{-6} , 4×10^{-6} , 8×10^{-6} , 10×10^{-6} M). Beer-Lambert eğrisi grafik alanı içine yerleştirilmiştir.



EK-20: Kobalt(II) ftalosiyenin (7) bileşiminin DMF ve THF farklı derişimlerdeki çözeltilerinin kullanılması ile yapılan Lambert-Beer çalışması (Derişimler: 2×10^{-6} , 4×10^{-6} , 8×10^{-6} , 10×10^{-6} M). Beer-Lambert eğrisi grafik alanı içine yerleştirilmiştir.



EK-21: Çinko(II) ftalosiyanin **6**, kobalt(II) ftalosiyaninler **5** ve **7**'nin THF içerisinde kaydedilmiş CD and elektronik spektrumları (Derişim: 10×10^{-6} M)



OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 24/07/2018

Tez Başlığı / Konusu: PERİFERAL VE NON-PERİFERAL HİDROBENZOİN SUBSTİTUE OPTİKÇE AKTİF FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AGREGASYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Özet ve Abstract, c) Giriş, d) Ana bölümler ve e) Sonuç, f) Kaynakça kısımlarından oluşan toplam 80 sayfalık kısmına ilişkin, 24/07/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme tiplerinden biri uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 24 'tür.

Filtreleme Tip 1 (maksimum %30)

- 1- Kabul/Onay ve Bildirim sayfaları hariç,
- 2- Kaynakça hariç,
- 3- Alıntılar dahil,
- 4- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç.

Filtreleme Tip 2 (maksimum %10)

- 1- Kabul/Onay ve Bildirim sayfaları hariç,
- 2- Kaynakça hariç,
- 3- Alıntılar hariç,
- 4- 5 Kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç.

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Yunus KILIÇ

Öğrenci No: 15GKM002

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı:

Statüsü: Y.Lisans Doktora

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

Doç. Dr. Halil İbrahim GÖL

RAPORU DÜZENLEYEN

Arş. Gör. Yunus Ziya KAYA

(Unvan, Ad Soyad, İmza)