

T.C
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİMERİK VE TRİMERİK FTALOSİYANİNLERİN ARACI
MOLEKÜLLERLE BİRBİRİNE BAĞLANMASIYLA DEĞİŞEN
GEOMETRİSİ VE AGREGASYON ÖZELLİKLERİ

MUZAFFER KÖÇ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİMERİK VE TRİMERİK FTALOSİYANİNLERİN
ARACI MOLEKÜLLERLE BİRBİRİNE
BAĞLANMASIYLA DEĞİŞEN GEOMETRİSİ VE
AGREGASYON ÖZELLİKLERİ

MUZAFFER KÖÇ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
YRD. DOÇ. DR. FABIENNE DUMOULİN

GEBZE
2016

T.R
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**AGGREGATION PROPERTIES OF
DIMERIC AND TRIMERIC
PHTHALOCYANINES LINKED BY
SPACERS OF DIFFERENT GEOMETRIES**

MUZAFFER KÖÇ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. FABIENNE DUMOULIN

GEBZE
2016



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 1.9./01./2016. tarih ve 2016/...05. sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/02/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Muzaffer KÖÇ'ün tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Fabienne DUMOULİN

ÜYE

: Prof. Dr. Vefa AHSEN

ÜYE

: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Mesut GÖRÜR

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Catherine HİREL

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Ftalosiyanimlerde agregasyon uygulamalar için çok önem arz etmektedir. Moleküllerin bir arada düzenlenme durumları o molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli değişiklikler meydana getirmektedir. Bu değişiklikler ise uygulamalardaki kullanımlarında amaçlanan birçok etki parametrelerinde olumsuz değişikliklere yol açmaktadır.

Bu sebeple ftalosiyanimlerin uygulamalar için tasarımı yapılırken yapı aktivite ilişkisi göz önünde bulundurulması planlanan sentezler için yol gösterici olacaktır.

Bu tez çalışmasında ara bağlantı moleküller kullanarak dimer ve trimer ftalosiyanimlerin tasarımı ve sentezi gerçekleştirildi. Tasarımda öncelikle iki monomer birim ftalosiyanim yapısını birarada tutacak ara bağlantılı moleküller dizayn edildi. Bu ara bağlantı moleküller katekol, rezorsinol, tert-butil katekol, floroglusinol ve monoetilen glikol olarak tasarlandı. Bu tasarımda ilave büyük hacim etkisi, geometri etkisi, rijid karakter etkisi, ftalosiyanim sayısı (monomer, dimer, trimer) etkisi durumu incelenerek agregasyon özelliklerinin belirlenmesi amaçlandı.

İlk seri olarak planlanan okta S-hekzil süstitüe dimer ve trimer ftalosiyanimler, ikinci seri okta SO₂-hekzil süstitüe, üçüncü seri 1,3-O-hekzil süstitüe ve dördüncü seri olarak ise tetra tert-butil süstitüe dimer ve trimer ftalosiyanimlerinin tasarımları yapıldı. Dördüncü ve son seri olarak tetra tert-butil süstitüe dimer ve trimer ftalosiyanimlerin sentezleri gerçekleştirildi. Sentezlenen dimer ve trimer ftalosiyanimlerin spektroskopik analizleri ile istenen gerekli karakterizasyonlar yapıldı, başlangıçta amaçlanan geometri etkisi ve agregasyon özellikleri belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Dimer, Trimer, Ftalonitril, Ftalosiyanim, Agregasyon.

SUMMARY

Aggregation behavior of phthalocyanines is really important for the application areas of them. Different combinations of molecules give phthalocyanines with different physical and chemical properties. For this reason, structure-activity relationship leads the design of phthalocyanines while synthesizing them for the applications.

In this thesis, dimer and trimer phthalocyanines were synthesized by using inter-connected molecules. Firstly in the design stage, inter-connected molecules which can hold two monomer phthalocyanine structures together. These inter-connected molecules were chosen as catechol, resorcinol, tert-butyl catechol, phloroglucinol and monoethylene glycol. In this design, the additional large volume effect, geometry effect, rigid character effect and number of phthalocyanines (monomer, dimer, trimer) effect have been investigated to determine their aggregation properties.

The first series of octa S-hexyl substituted, the second series of octa SO₂-hexyl substituted, the third series 1,3 octa-hexyl substituted and the fourth series of tetra-butyl substituted dimer phthalocyanines were designed. The last and fourth series of tetra-butyl substituted dimer and trimer phthalocyanines were synthesized and characterized. All of the spectroscopic analyzes and required characterizations were accomplished including determining the geometry effect and aggregation properties which were the objectives initially.

Keywords: Dimer, Trimer, Phthalonitrile, Phthalocyanine, Aggregation.

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin tüm aşamalarında yardımcı olan, çalışmam süresince her türlü teşvik ve fedakârlığı esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, tez danışmanım, çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Fabienne DUMOULİN'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e teşekkür ederim.

Tez jürimde yer alan ve değerli görüşlerini aldığım sayın Prof. Dr. Vefa AHSEN, Prof. Dr. Ulvi AVCIATA, Yrd. Doç. Dr. Mesut GÖRÜR, Yrd. Doç. Dr. Catherine HİREL, Doç. Dr. Devrim ATILLA'ya ve GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve uzmanlarına teşekkür ederim.

Tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen Araştırma Görevlisi Dr. Ümit İşçi ve laboratuvardaki arkadaşlarım Gülçin EKİNEKER, Deniz Kutlu TARAKÇI, Ufuk KUMRU, Serkan ALPUGAN, Tuba Muhlise OKYAY, Zeynel ŞAHİN'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi desteğini esirgemeyen babam Cemil KÖÇ, annem Abide KÖÇ ve abim Eyüp KÖÇ, ablam Süreyya KÖÇ'e gösterdikleri sabırdan dolayı çok teşekkür ederim. Ayrıca manevi desteklerinden dolayı Hükümran ERDEM, Metin KÖÇ ve Yakup KÖÇ'e teşekkür ederim ve şuan hayatta olmayan değerli büyüğüm merhum Hacı Ali DOĞAN'ı ve kız kardeşim rahmetli Ayşe KÖÇ'ü geçmişteki katkılardan dolayı rahmetle anıyorum.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| ÖZET | v |
| SUMMARY | vi |
| TEŞEKKÜR | vii |
| İÇİNDEKİLER | viii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | xi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xii |
| TABLolar DİZİNİ | xviii |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER | 2 |
| 2.1. Ftalosiyanimler ve Uygulamaları | 2 |
| 2.2. Asimetrik Ftalosiyanimler | 7 |
| 2.3. Dimerik Ftalosiyanimler | 8 |
| 2.4. Ftalosiyanimlerin Agregasyonu | 13 |
| 2.4.1. Ftalosiyanim Yapısından Kaynaklanan Agregasyon Etkileri | 14 |
| 2.4.2. Agregasyona Sebep Olan Dış Etkiler | 15 |
| 2.4.3. Agregasyon Varlığının Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler | 16 |
| 2.4.3.1. Elektronik Spektroskopisi | 16 |
| 2.4.3.2. Floresans Spektroskopisi | 25 |
| 2.4.3.3. Buhar Basınç Osmometrisi | 26 |
| 2.4.3.4. NMR Spektroskopisi | 26 |
| 3. TEZ KONUSU, AMACI VE HEDEF MOLEKÜL TASARIMI | 28 |
| 3.1. Agregasyonun Önemi ve Uygulamalardaki Yeri | 28 |
| 3.2. Tez Konusu, Amacı ve Hedef Molekül Tasarımı | 29 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 31 |
| 4.1. Dimer ve Trimer Tipi Sübstitüe Ftalonitriller | 31 |
| 4.2. Dimer ve Trimer Tipi Sübstitüe Ftalonitril Sentezleri ve Karşılaştırmalı Karakterizasyonları | 33 |
| 4.3. Dimer ve Trimer Tipi Periferel Sübstitüe Ftalosiyanimler | 42 |
| 4.3.1. Dimer ve Trimer Tipi Periferel (-SR) Sübstitüe 1. Seri Ftalosiyanimler | 42 |

| | |
|--|----|
| 4.3.2. Dimer ve Trimer Tipi Periferal (-SO ₂) Süstitüe 2. Seri | |
| Ftalosiyeninler | 44 |
| 4.3.3. Dimer ve Trimer Tipi Periferal (-O-benzen-OR) Süstitüe 3. Seri | |
| Ftalosiyeninler | 49 |
| 4.3.4. Dimer ve Trimer Tipi Periferal Tersiyer-bütül Süstitüe 4. Seri | |
| Ftalosiyeninler | 54 |
| 4.3.4.1. Sentez | 55 |
| 4.3.4.2. Karşılaştırmalı Karakterizasyonlar | 58 |
| 5. DENEYSEL KISIM | 70 |
| 5.1. Sentezlenen Moleküllerin Numaralandırılması | 70 |
| 5.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar | 75 |
| 5.3. Başlangıç Maddeleri dimer ve trimer ftalonitrillerin (11, 12, 13, 14, 15, 16) Sentezi | 76 |
| 5.3.1. 11 Numaralı molekülün sentezi | 76 |
| 5.3.2. 12 Numaralı molekülün sentezi | 77 |
| 5.3.3. 13 Numaralı molekülün sentezi | 78 |
| 5.3.4. 14 Numaralı molekülün sentezi | 78 |
| 5.3.5. 15 Numaralı molekülün sentezi | 79 |
| 5.3.6. 16 Numaralı molekülün sentezi | 80 |
| 5.4. Dimer ve trimer ftalosiyeninlerin (44, 45, 46, 47, 48, 49) Sentezi | 81 |
| 5.4.1. 44 Numaralı molekülün sentezi | 81 |
| 5.4.2. 45 Numaralı molekülün sentezi | 82 |
| 5.4.3. 46 Numaralı molekülün sentezi | 83 |
| 5.4.4. 47 Numaralı molekülün sentezi | 84 |
| 5.4.5. 48 Numaralı molekülün sentezi | 85 |
| 5.4.6. 49 Numaralı molekülün sentezi | 86 |
| 6. SENTEZLERİ GERÇEKLEŞTİRİLEN MOLEKÜLLERİN SPEKTRUMLARI | 87 |
| 6.1. 11 Numaralı Molekülün Spektrumları | 87 |
| 6.2. 12 Numaralı Molekülün Spektrumları | 90 |
| 6.3. 13 Numaralı Molekülün Spektrumları | 93 |

| | |
|--|-----|
| 6.4. 14 Numaralı Molekülün Spektrumları | 96 |
| 6.5. 15 Numaralı Molekülün Spektrumları | 99 |
| 6.6. 16 Numaralı Molekülün Spektrumları | 102 |
| 6.7. 44 Numaralı Molekülün Spektrumları | 105 |
| 6.8. 45 Numaralı Molekülün Spektrumları | 108 |
| 6.9. 46 Numaralı Molekülün Spektrumları | 111 |
| 6.10. 47 Numaralı Molekülün Spektrumları | 114 |
| 6.11. 48 Numaralı Molekülün Spektrumları | 117 |
| 6.12. 49 Numaralı Molekülün Spektrumları | 120 |
| 7. SONUÇ | 123 |
| 8. KAYNAKLAR | 124 |
| ÖZGEÇMİŞ | 130 |
| EKLER | 131 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simgeler ve Kısaltmalar</u> | <u>Açıklamalar</u> |
|--------------------------------|--|
| CDCl ₃ | : Dötorokloroform |
| CHCl ₃ | : Kloroform |
| CuPc | : Bakır ftalosiyanın |
| DMSO-d ₆ | : Dötorodimetilsülfoksit |
| DCM | : Diklorometan |
| DMF | : Dimetilformamid |
| EtOH | : Etanol |
| FT-IR | : Fourier transform-infrared |
| HOMO | : En yüksek enerjili dolu moleküler orbital |
| H ₂ Pc | : Metalsiz ftalosiyanın |
| K ₂ CO ₃ | : Potasyum karbonat |
| LUMO | : En düşük enerjili boş moleküler orbital |
| MALDI-TOF-MS | : Matriks destekli lazer desorpsiyon/ionizasyon-uçuş zamanı-kütle spektrometresi |
| MgPc | : Magnezyum ftalosiyanın |
| NMR | : Nükleer magnetik rezonans |
| Pc | : Ftalosiyanın |
| PDT | : Fotodinamik terapi |
| TGA | : Termogravimetrik analiz |
| THF | : Tetrahidrofuran |
| UV-vis | : Ultraviyole-görünür bölge |
| X-RAY | : X-ışını spektroskopisi |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Sekil No:</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 2.1: Ftalosiyanın genel yapısı ve 18 pi elektron gösterimi. | 2 |
| 2.2: Alkoksü substitüe ftalosiyanın. | 3 |
| 2.3: Van Lier ve arkadaşlarının sentezlediği sülfonat çinko ftalosiyanın. | 4 |
| 2.4: AB ₃ asimetrik ftalosiyanınlar. | 7 |
| 2.5: A ₂ B ₆ dimer ftalosiyanın. | 8 |
| 2.6: Dimerik ftalosiyanın ve sentezi. | 9 |
| 2.7: Trialkil pentaeritrol dimer (ikiz) ftalosiyanın. | 11 |
| 2.8: Bakır dimer ftalosiyanın ve sentezi. | 11 |
| 2.9: Metalsiz dimerik ftalosiyanın ve sentezi. | 12 |
| 2.10: Polisiklik substitüe dimerik ftalosiyanın ve sentezi. | 12 |
| 2.11: Tersiyer-bütül substitüe çinko dimerik ftalosiyanın ve sentezi. | 13 |
| 2.12: H ve J agregatlar. | 14 |
| 2.13: Taç eter substitüe ftalosiyanınin UV-vis spektrumları. | 15 |
| 2.14: PcH ₂ 'nin kloroformda (11x10 ⁻⁶ M) farklı sıcaklıklarda elektronik absorpsiyon spektrumu. | 16 |
| 2.15: Dumoulin ve grubunun sentezlediği çinko ftalosiyanınlar ve UV-vis spektrumları. | 17 |
| 2.16: Sülfonil substitüe ftalosiyanın molekülünün yapısı ve UV-vis spektrumu. | 18 |
| 2.17: DEO ₆ -MPc molekülünün yapısı. | 19 |
| 2.18: Metalsiz polietilen glikol oksit ftalosiyanın TDEO ₆ -H ₂ Pc türevinin benzen içindeki farklı konsantrasyonlarında absorpsiyon spektrumu. | 19 |
| 2.19: Metalli polietilen glikol oksit ftalosiyanın TDEO ₆ -CuPc türevinin benzen içindeki farklı konsantrasyonlarında absorpsiyon spektrumu. | 20 |
| 2.20: Metalsiz polietilen glikol oksit ftalosiyanın TDEO ₆ -H ₂ Pc türevinin farklı solventler içindeki absorpsiyon spektrumu. | 21 |
| 2.21: TDEO ₆ -CuPc türevinin 4.68x10 ⁻⁶ M konsantrasyonunda farklı solventler içindeki absorpsiyon spektrumu. | 22 |
| 2.22: Trimer SubPc molekülünün yapısı. | 22 |
| 2.23: Trimer SubPc molekülünün UV-vis spektrumu. | 24 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.24: | Trimer SubPc molekülünün ve monomer SubPc moleküllerinin temel hal floresans spektrumu. | 25 |
| 2.25: | Jablonski diyagramı. | 26 |
| 2.26: | Metalsiz Beta-tetrakümilfenoksi ftalosiyanınin konsantrasyona bağlı olarak değişen ^1H NMR spektrumu. | 27 |
| 3.1: | Hedef molekül tasarımından istenen amaçlar. | 30 |
| 4.1: | Sentezlenen başlangıç maddelerinin reaksiyonları. | 32 |
| 4.2: | Sentezlenen başlangıç maddelerinin yapıları. | 33 |
| 4.3: | Ftalonitril moleküllerinin (11, 12, 13, 14, 15, 16) için FT-IR karşılaştırma spektrumu. | 35 |
| 4.4: | Sentezlenen ftalonitrillerin TGA grafikleri. | 37 |
| 4.5: | 11 ve 14 numaralı ftalonitrillerin TGA grafikleri. | 37 |
| 4.6: | 12 ve 15 numaralı ftalonitrillerin TGA grafikleri. | 38 |
| 4.7: | 13 ve 16 numaralı ftalonitrillerin TGA grafikleri. | 38 |
| 4.8: | 11, 12 ve 13 numaralı ftalonitrillerin TGA grafikleri. | 39 |
| 4.9: | Dimer ve trimer ftalonitrillerin X-ışını ile bulunan molekül yapıları. | 40 |
| 4.10: | Ftalonitril moleküllerinin (11, 12, 13, 14, 15, 16) ^1H NMR spektrumları. | 41 |
| 4.11: | Ftalonitril moleküllerinin (11, 12, 13, 14, 15, 16) ^{13}C NMR spektrumları. | 41 |
| 4.12: | Hedef (1. seri) monomer ftalosiyanınin molekülü. | 42 |
| 4.13: | Tasarlanan (1. seri) dimer ve trimer ftalosiyanıninler. | 42 |
| 4.14: | Tasarlanan (1. seri) dimer ve trimer ftalosiyanıninlerin reaksiyonları. | 43 |
| 4.15: | 28 numaralı molekül ve TLC görüntüsü. | 44 |
| 4.16: | 28 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 44 |
| 4.17: | Hedef (2. seri) monomer ftalosiyanınin molekülü. | 45 |
| 4.18: | Tasarlanan (2. seri) dimer ve trimer ftalosiyanıninler. | 45 |
| 4.19: | Tasarlanan (2. seri) dimer ve trimer ftalosiyanıninlerin reaksiyonları. | 46 |
| 4.20: | 35 numaralı molekülün yapısı. | 46 |
| 4.21: | 35 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 47 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.22: | 35 numaralı molekül ve TLC görüntüsü. | 47 |
| 4.23: | 35 numaralı molekülün ¹ H NMR spektrumu. | 48 |
| 4.24: | 35 numaralı molekülün FT-IR spektrumu. | 48 |
| 4.25: | Hedef (3. seri) monomer ftalosiyanın molekülü. | 49 |
| 4.26: | Hedef ara bağlantı yapılar. | 49 |
| 4.27: | Tasarlanan (3. seri) dimer ve trimer ftalosiyanınlar. | 50 |
| 4.28: | Tasarlanan (3. seri) dimer ve trimer ftalosiyanınların reaksiyonları. | 50 |
| 4.29: | 40 numaralı molekülün yapısı. | 51 |
| 4.30: | 41 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 51 |
| 4.31: | 25, 26 ve 40 numaralı bileşiklerin ¹ H NMR spektrum karşılaştırması (CDCl ₃). | 52 |
| 4.32: | 41, 42 ve 43 numaralı moleküllerin yapısı. | 53 |
| 4.33: | 41 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 54 |
| 4.34: | Hedef (4. seri) monomer ftalosiyanın molekülü. | 54 |
| 4.35: | Tasarlanan (4. seri) dimer ve trimer ftalosiyanınlar. | 55 |
| 4.36: | Tasarlanan (4. seri) dimer ve trimer ftalosiyanınların reaksiyonları. | 56 |
| 4.37: | 48 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 57 |
| 4.38: | 11 ve 44 numaralı moleküllerin FT-IR karşılaştırılması. | 58 |
| 4.39: | 13 ve 45 numaralı ftalonitril ve dimer ftalosiyanın ¹ H NMR spektrumları. | 59 |
| 4.40: | 14 ve 47 numaralı ftalonitril ve dimer ftalosiyanın ¹³ C NMR spektrumları. | 59 |
| 4.41: | 4. seri tüm ftalosiyanın moleküllerinin ¹ H NMR spektrumları. | 60 |
| 4.42: | 44 numaralı molekülün UV-vis spektrumu. | 61 |
| 4.43: | 45 numaralı molekülün UV-vis spektrumu. | 62 |
| 4.44: | 46 numaralı molekülün UV-vis spektrumu. | 62 |
| 4.45: | 47 numaralı molekülün UV-vis spektrumu. | 63 |
| 4.46: | 48 numaralı molekülün UV-vis spektrumu. | 63 |
| 4.47: | 49 numaralı molekülün UV-vis spektrumu. | 64 |
| 4.48: | 44 ve 47 numaralı moleküllerin UV-vis spektrumları. | 65 |
| 4.49: | 46 ve 48 numaralı moleküllerin UV-vis spektrumu. | 66 |
| 4.50: | 45 ve 49 numaralı moleküllerin UV-vis spektrumları. | 67 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.51: | 44, 45 ve 46 numaralı moleküllerin UV-vis spektrumları. | 68 |
| 4.52: | 44, 45, 46, 47, 48, 49 numaralı moleküllerin UV-vis spektrumları. | 69 |
| 5.1: | Ftalonitrillerin numaralandırılması. | 70 |
| 5.2: | 1. Seri ftalosiyeninlerin numaralandırılması. | 71 |
| 5.3: | 2. Seri ftalosiyeninlerin numaralandırılması. | 72 |
| 5.4: | 3. Seri ftalosiyeninlerin numaralandırılması. | 73 |
| 5.5: | 4. Seri ftalosiyeninlerin numaralandırılması. | 74 |
| 5.6: | 4, 4-(1,2-fenilenbis(oksi))diftalonitril (11). | 76 |
| 5.7: | 4, 4-(1,4-fenilenbis(oksi))diftalonitril (12). | 77 |
| 5.8: | 4, 4-(1,3-fenilenbis(oksi))diftalonitril (13). | 78 |
| 5.9: | 4, 4-(3,5-di-tert-butil-1,2-fenilen)bis(oksi)diftalonitril (14). | 78 |
| 5.10: | 4, 4-(etan-1,2-diyilbis(oksi))diftalonitril (15). | 79 |
| 5.11: | 4, 4, 4-(benzen-1,3,5-triltris(oksi))triftalonitril (16). | 80 |
| 5.12: | 44 Numaralı trimerik ftalosiyenin. | 81 |
| 5.13: | 45 Numaralı trimerik ftalosiyenin. | 82 |
| 5.14: | 46 Numaralı trimerik ftalosiyenin. | 83 |
| 5.15: | 47 Numaralı trimerik ftalosiyenin. | 84 |
| 5.16: | 48 Numaralı trimerik ftalosiyenin. | 85 |
| 5.17: | 49 Numaralı trimerik ftalosiyenin. | 86 |
| 6.1: | 11 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 87 |
| 6.2: | 11 numaralı molekülün FT-IR spektrumu. | 88 |
| 6.3: | 11 numaralı molekülün ¹ H NMR spektrumu. | 88 |
| 6.4: | 11 numaralı molekülün ¹³ C NMR spektrumu. | 89 |
| 6.5: | 11 numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı. | 89 |
| 6.6: | 12 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 90 |
| 6.7: | 12 numaralı molekülün IR spektrumu. | 91 |
| 6.8: | 12 numaralı molekülün ¹ H NMR spektrumu. | 91 |
| 6.9: | 12 numaralı molekülün ¹³ C NMR spektrumu. | 92 |
| 6.10: | 12 numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı. | 92 |
| 6.11: | 13 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 93 |
| 6.12: | 13 numaralı molekülün FT-IR spektrumu. | 94 |
| 6.13: | 13 numaralı molekülün ¹ H NMR spektrumu. | 94 |
| 6.14: | 13 numaralı molekülün ¹³ C NMR spektrumu. | 95 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 6.15: | 13 numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı. | 95 |
| 6.16: | 14 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 96 |
| 6.17: | 14 numaralı molekülün FT-IR spektrumu. | 97 |
| 6.18: | 14 numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu. | 97 |
| 6.19: | 14 numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu | 98 |
| 6.20: | 14 numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı. | 98 |
| 6.21: | 15 numaralı molekülün kütle spektrumu | 99 |
| 6.22: | 15 numaralı molekülün FT-IR spektrumu. | 99 |
| 6.23: | 15 numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu | 100 |
| 6.24: | 15 numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu | 100 |
| 6.25: | 15 numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı. | 101 |
| 6.26: | 16 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 102 |
| 6.27: | 16 numaralı molekülün FT-IR spektrumu . | 103 |
| 6.28: | 16 numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu. | 103 |
| 6.29: | 16 numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu. | 104 |
| 6.30: | 16 numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı. | 104 |
| 6.31: | 44 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 105 |
| 6.32: | 44 numaralı molekülün FT-IR spektrumu. | 105 |
| 6.33: | 44 numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu. | 106 |
| 6.34: | 44 numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu. | 106 |
| 6.35: | 44 numaralı molekülün UV-vis spektrumları. | 107 |
| 6.36: | 45 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 108 |
| 6.37: | 45 numaralı molekülün FT-IR spektrumu. | 108 |
| 6.38: | 45 numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu. | 109 |
| 6.39: | 45 numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu. | 109 |
| 6.40: | 45 numaralı molekülün UV-vis spektrumları. | 110 |
| 6.41: | 46 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 111 |
| 6.42: | 46 numaralı molekülün FT-IR spektrumu. | 111 |
| 6.43: | 46 numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu. | 112 |
| 6.44: | 46 numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu. | 112 |
| 6.45: | 46 numaralı molekülün UV-vis spektrumları. | 113 |
| 6.46: | 47 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 114 |
| 6.47: | 47 numaralı molekülün FT-IR spektrumu. | 114 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 6.48: | 47 numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu. | 115 |
| 6.49: | 47 numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu. | 115 |
| 6.50: | 47 numaralı molekülün UV-vis spektrumları. | 116 |
| 6.51: | 48 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 117 |
| 6.52: | 48 numaralı molekülün FT-IR spektrumu. | 117 |
| 6.53: | 48 numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu. | 118 |
| 6.54: | 48 numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu. | 118 |
| 6.55: | 48 numaralı molekülün UV-vis spektrumları. | 119 |
| 6.56: | 49 numaralı molekülün kütle spektrumu. | 120 |
| 6.57: | 49 numaralı molekülün FT-IR spektrumu. | 120 |
| 6.58: | 49 numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu. | 121 |
| 6.59: | 49 numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu. | 121 |
| 6.60: | 49 numaralı molekülün UV-vis spektrumları. | 122 |

TABLÖLAR DİZİNİ

| <u>Tablo No:</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| 2.1: Köprülü dimer ftalosiyanimler için değişen X, R ve verim değerleri. | 10 |
| 2.2: TDEO ₆ -CuPc türevinin koordine olmayan solventlerdeki logaritmik dimerizasyon sabitleri. | 20 |
| 4.1: Dimer ve trimer ftalonitrillerin verim değerleri. | 33 |
| 4.2: Ftalonitril molekülleri (11, 12, 13, 14, 15, 16) için hesaplanan ve bulunan molekül iyon pikleri. | 34 |
| 4.3: Sentezlenen ftalonitrillerin erime noktaları. | 36 |
| 4.4: Sentezlenen ftalosiyanimlerin bulunan kütle değerleri. | 56 |
| 4.5: Sentezlenen ftalosiyanimlerin verim değerleri. | 57 |
| 4.6: Tüm ftalosiyanim moleküllerinin CHCl ₃ içerisinde dalgaboyu (nm), log ϵ değerleri. | 60 |
| 4.7: Tüm ftalosiyanim moleküllerinin THF içerisinde dalgaboyu (nm), log ϵ değerleri. | 61 |
| 5.1: Gerçekleştiren sentezler için kullanılan kimyasal maddeler. | 75 |
| 5.2: Kullanılan cihazlar. | 76 |

1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadır. Ftalosiyanimler, fotodinamik terapi (PDT), non-lineer optik (NLO) ve sensör gibi uygulamalarda gereken ihtiyaçlara göre tasarım ve dizaynı yapılarak bu alanlarda kullanılmak üzere araştırılmaları sürdürülmektedir. Yeni ftalosiyanim türevleri sentezlenirken uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir. Genel olarak PDT uygulamalarında ftalosiyanimlerin amfifilik karakterde olması beklenir. Bu şekilde hücre içi alımında kolaylık sağlanır. Daha uzun dalga boylarında absorban verebilen bu bileşiklerde daha uzun triplet hal süresi görülür ve bu sayede singlet oksijen üretimi yüksek verimde gerçekleşir. Bu anlatılan parametreler kanser tedavisinde ftalosiyanimlerden beklenen özellikler olarak görülmektedir [1]-[6].

Ftalosiyanimlerin sıvı kristal özellikleri ise son yıllarda birçok araştırma konusu olmuş ve bununla ilgili tasarım ve sentezler gerçekleştirilmiştir [7]. Ftalosiyanimlerin agregasyon özellikleri ise bileşiklerin fotofiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli değişiklikler oluşturmaktadır. Birçok uygulama alanlarında ftalosiyanimlerin hedefe uygun olarak tasarım ve sentezinin gerçekleşmesi için öncelikle tasarımı yapılacak moleküllerin yapı-aktivite ilişkilerine etki edebilecek agregasyon özelliklerinin dikkate alınması gerekmektedir.

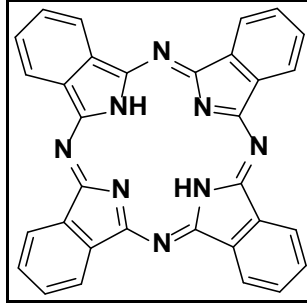
Bu çalışma kapsamında ise dimerik ve trimerik molekül tasarımı yapılarak, iki monomer ve üç monomer yapıyı bir arada tutacak bağlantı moleküllerin dizaynının gerçekleştirilmesi planlandı. Ara bağlantı molekülleri olarak katekol, tert-butil katekol, rezorsinol, hidrokinon, monoetilen glikol, floroglusinol molekülleri seçildi. Bu tasarımla hedeflenen amaçlar; süstitüent pozisyonu, büyüklüğü, monomer halka sayısı, ilave hacim ve rijid karakter etkisi gibi geometride meydana gelen değişimler sonucu agregasyon üzerinde ne gibi etkiler meydana getirdiği ve bu sonuçların tartışılması planlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyeninler ve Uygulamaları

Ftalosiyenin kelimesi ilk olarak 1933 yılında Linstead tarafından kullanılmıştır. Yapısında bulunan 18π elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyeninlerin rengi maviden, yeşil ve kahverengiye kadar değişebilmektedir (Şekil 2.1). Ftalosiyeninler, periyodik tablodaki metallerin hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedirler.

1927-1929 yılları arasında bakır [8], demir [9] ftalosiyenin bileşikleri sentezlendi ve saflaştırıldı. Linstead bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için çalışmalar yaptı [10]. Bundan sonraki on yıl boyunca yapılan çalışmalarda periferel Pc'lerin çözümler oldukları saptanmış ve literatür, patent çalışmalarında rapor edilmiştir [11]. Bu çalışmadaki ftalosiyeninler süstitüe gruplar, suda ve alkolde çözümlenen sülfonat ve karboksil gruplar içerirken, daha az polar organik çözümlerinde çözümlenen metoksi, etoksi ve fenoksi gruplar içeriyordu.

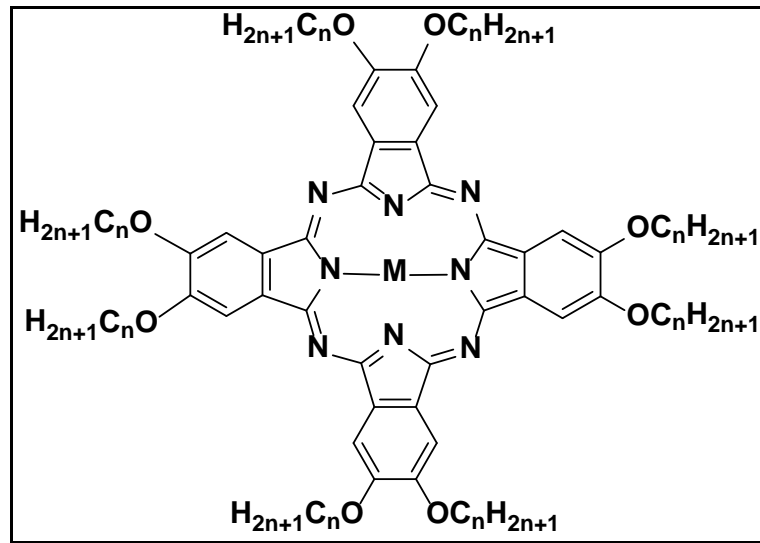


Şekil 2.1: Ftalosiyeninlerin genel yapısı ve 18π elektron gösterimi.

Teknolojik ürünler sınıfına giren metallsiz ve metalli ftalosiyeninler günümüzde oldukça önem kazanmıştır. Malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyeninler örneğin, non-lineer optik malzeme olarak [12]-[14], sıvı kristal olarak [15]-[17], moleküler yarı iletken olarak [18], elektrofotografide [19], optik veri depolamada [20], yakıt hücrelerinde [21], fotoelektrokimyasal hücrelerde [22], fotovoltajik hücrelerde [23], [24], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [25], elektrokromik madde olarak [26] ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak [27] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır.

Ftalosiyeninlerin 18 pi elektron yapısı ve bu yapısal durumdan kaynaklanan fotofiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde uygulamalarda ilgi çeken bileşikler olmuştur. Gelişen sanayi ihtiyaçları doğrultusunda bilim adamlarını ftalosiyeninler üzerindeki araştırmalarını artırmaya yönlendirmiştir. Bu sebeple farklı sübstituentler ve metaller denenmekte ve ftalosiyenin sentezleri gerçekleştirilmektedir.

Ftalosiyeninler periferel veya non-periferel sübstitüe gruplara bağlı olarak sıvı kristal özellik gösterirler. Bu bileşiklerde metal, sübstitüent gruplar ve bu grupların zincir uzunluğu gibi parametrelere bağlı olarak sıvı kristal özellikleri değişkenlik gösterir (Şekil 2.2) [7], [28].



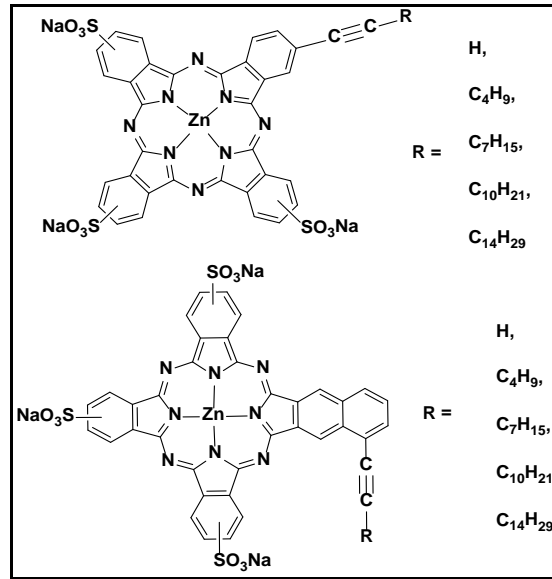
Şekil 2.2: Alkoksi sübstitüe ftalosiyenin.

Endüstride ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri, güneş pilleri uygulamalarında ilgi odağı haline getirmiş, transistör gibi malzemeler ile ilgili araştırmalarda kendine yer bulmuştur. Ftalosiyeninlerin yarı iletken sıvı kristal malzeme özelliği göstermeleri foto iletkenlik uygulamalarında önemini artırmıştır [28].

PDT uygulamalarında potansiyel fotosensitizer olarak tercih edilmesinin sebebi, bu bileşiklerin yaklaşık 700 nm’de absorbanları sebebiyle yüksek triplet hal kuantum verimleri ve bununla beraber oluşan yüksek singlet oksijen verimleri meydana getirmeleri sayesinde [29]-[33].

Ftalosiyeninlerin amfifilik karaktere sahip olmaları PDT uygulamalarında hücre alımında kolaylık sağladığı görülmüş ve kısa zincir bağlı sübstitüent içeren

çinko sülfonat ftalosiyeninlerin hücre içi alımının daha kolay olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 2.3) [34], [35].



Şekil 2.3: Van Lier ve arkadaşlarının sentezlediği sülfonat çinko ftalosiyenin.

Bu kullanım alanlarında daha verimli sonuçların elde edilmesi ftalosiyeninlerin agregasyon özelliklerinin sonuçlarına bağlıdır.

Konsept olarak agregasyon çözücü içinde moleküllerin biraraya gelip kümelenme olayı olarak tanımlanır. İlk ftalosiyenin araştırmalarında, ftalosiyenin (Pc) bileşiklerinin çoğu çözünemeyen ve yüksek kristalize olabilme kabiliyetine sahip olduğu belirlenmişti. Nadiren kristal olmayan ama çözünebilir Li₂Pc ve MgPc bileşiklerinin olduğu biliniyordu.

Pc bileşiklerinin ilk moleküler ağırlık ölçümü Linstead laboratuvarında yapıldı. Burada MgPc'nin kaynama noktası deneyi yapılırken, MgPc'nin naftalende çözüldüğü görüldü. Böylece MgPc'nin monomerik yapıda dihidrat formunda bulunduğu anlaşıldı [36]. Bu çalışma yapılana kadar ftalosiyenin bileşiklerinin agregasyonu ile ilgili ne bir çalışma yapılmıştı ne de araştırmaları merak edilmişti. Bu çalışmayla ftalosiyeninlerin agregasyon özelliklerinin araştırılmasının önü açılmış oldu.

İlk çözünebilir ftalosiyenin bileşiği suda çözünen periferik sülfonik asit Pc oldu. Ftalosiyeninlerin agregasyon çalışmalarını daha kolay yürütülmesi için ftalosiyeninlerin simetri tekliği, metal kompleks formasyonları, UV-vis

spektrumlarında güçlü ve uzun dalga boyunda absorbans vermeleri gibi ilgi çekici sitemleri dikkate alınmıştır.

Daha sonraki çalışmalarda ise Pc'lerde nötral, katyonik, metal koordinasyonu gibi özellikler ile birlikte büyüklük, süstitüe pozisyonu, periferel süstitüsyon sayısı gibi özelliklerin agregasyon üzerinde etkili olduğu anlaşıldı.

Bununla beraber agregasyon durumundaki elektronik etkileşimler, agregasyon olmadığı duruma kıyasla moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini (renk, fotodinamiklik, katalitik aktivite) değıştirdiği görüldü. Bunun sonucu olarak da bu sonuçlar PDT, Optik sınırlayıcı (Optical limiters), Optik filitre (Optical filters) uygulamalarında kullanılması için önemli oldu.

Organik bileşiklerin agregasyonu 1907 yılında Pc bileşiklerinin keşfinden daha öncelere dayanır [37]. 1888 yılında bir çözeltideki moleküllerin renk değışimleri solvent ve sıcaklık değışimleri ilk defa ilişkilendirildi.

1908 yılında ise suda çözünebilen bileşiklerin sıcaklık değışimleri, tuz ilavesi, farklı alkol-su karışımları ve konsantrasyon değışimlerinin sebep olduğu spektroskopik karakteristik özellikler incelendi. Bu çalışmada bu değışimlerin agregasyonun bozulmasına sebep olduğu görüldü [38].

Organik bileşiklerle yapılan çalışmalarda birçoğunun Lambert-Beer konsantrasyonlarının yoğunluk aralığında Lambert-Beer ile uyumlu olduğu belirlendi [39]. Bununla beraber Beer kanunundaki konsantrasyon vs.'deki çelişkiler, absorbans çizgisinin bileşiğin spektrumdaki konsantrasyona bağlı değışimi gösterge sayılabilir.

İlk ftalosiyanın UV-vis spektrumu 1937'de yayınlandı. Teşhis edilememesine rağmen agregasyonun kanıtı açıkça görüldü. Bu çalışmadan 7 yıl sonra sülfonat süstitüe ZnPc'lerde solvent (metanol, su), sıcaklık ve pH'a bağlı olarak agregasyonun varlığı nicel olarak tespit edildi [40]. Bu çalışmada ftalosiyanın bileşiğinde agregasyon büyüklüğü, yapısı, bağlanma konsepti (dimer, koplana, optical coupling) hakkında fikir yürütüldü.

Ftalosiyaninlerde agregasyon çalışmaları spektroskopik tekniklerle yapılırken diğer bir yandan diğer metodlarda çalışılıyordu. Özellikle dimerizasyon prosesi, dimerizasyondan daha yüksek agregasyonları ayırt etmek için kullanılmaya başlandı. Bu gelişme agregasyon yapısına bağlı olarak temel bilgiler verdi. Bu çalışmalarda kullanılan metotlar; ESR, NMR, floresans spektroskopisi, light scattering, kalorimetri, difüzyon ve vakum basınç osmometrisidir.

Yenilikçi Pc tasarımında ise agregasyonun kontrolü veya bertaraf edilmesi için birçok ilginç yaklaşımlar planlandı. Bunun için 1985 [41] ve 1987 [42] yıllarında binükleer ve mltinkleer ftalosiyanın sentezleri gerçekleştirildi. Konsantrasyona bağlı olarak Pc halkaları arasında moleküllerin yapısal özelliklerinden dolayı moleklii ve moleküllerarası kümeleşme belirlendi. 1986 yılında ise periferel ta eter sübstitüe ftalosiyanınlerin sentezleri gerçekleştirildi. Bu çalışmada ise agregat moleküllerin daha iyi bilinmesi için Polidispersity kontrolü yapıldı [43], [44]. Periferel ta eter grupları alkali metal grupları ilavesiyle agregat formasyonu ve yapısının kontrolü ve düzenlenmesi gerçekleştirildi. Agregasyonun sınırlandırılması ve elimine edilmesi için farklı yaklaşımlar gelişti. Alfa pozisyonunda ta eter içeren Pc'lerde halkanın sterik kalabalığı göz önüne alındı. Periferel sübstitüe dendimer grupların ve diğer büyük periferel sübstitüe yapılar ftalosiyanınlerin biraraya gelip toplanmasına engel olduğu düşünüldü.

1987 yılında okta periferel sübstitüe ftalosiyanın sentezleri gerçekleştirildi [45]. Bu bileşiklerin uzun zincir uzunluğuna sahip sübstitüent gruplar kullanıldığında agregasyon eğilimlerinin azaldığı görüldü [46]. Aynı yıl dendimerli Pc halkasına periferel grupların sübstitüe edilmesiyle agregasyon yavaşlatılarak durduruldu. Fakat dendimerin yapısına göre bu yaklaşım karışık sonuçlar verdi.

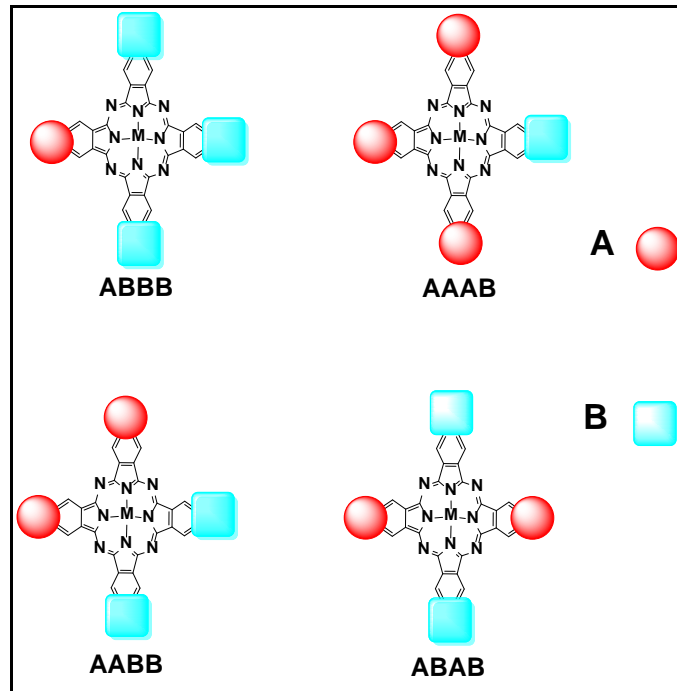
Diğer bir yaklaşımda ise ftalosiyanın halkasına beta periferel pozisyonunda 4 adet pentafenilbenzen sübstitüe edildiğinde agregasyonun bastırıldığı saptandı [47]. Pc halkasının bir yüzünün bu Şekilde bloke edilmesi dimer formasyona sebep olacak agregasyonu sınırlayan Őapka vazifesi olarak düşünüldü.

Ftalosiyanın agregasyonu genelde eř dzlemliler (coplanar) topluluk halinde gerçekleşir. Non-bonding etkileşimlerle oluşan monomerden dimere veya daha yüksek komplekslere dönüşen halkaların agregasyonu coplanar Şeklinde gerçekleşir. Bu durum kimyasal yapıya, agregasyona, molekül dinamiklerine bağlı olarak gerçekleştiği düşünülür.

Monomer yapının oluşumu metal ilavesiyle gerçekleşiyorsa ikinci bir monomerin yaklaşmasını engelleyen kovalent bağlı aksiyal ligandlardan bağımsız olduğu düşünülür. Buna zm olarak oktahedral koordinasyon yapan 4.grup metal iyonu kompleksi ftalosiyanın tasarımı düşünülebilir. Bu durumda aksiyal ligandlar Pc halkalarının yüzyüze etkileşimlerini engeller ve yaygın organik solventlerde znrlğn artırır [48].

2.2. Asimetrik Ftalosiyeninler

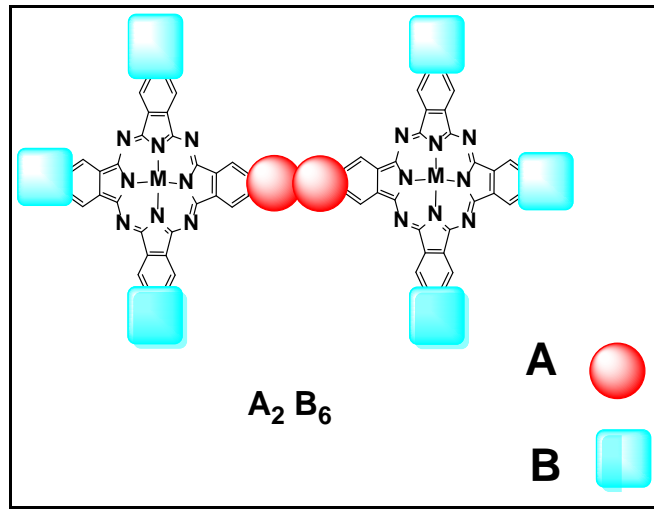
Günümüzde asimetrik ftalosiyenin bileşikleri birçok yeni uygulama alanı bulmaktadır. Uygulama alanlarından biri olan PDT’de hücre içi alımında istenilen amfifilik karakter oluşturmak için hidrofobik ve hidrofilik süstitüent gruplar seçilmekte ve bu tasarımlarla sentezleri gerçekleştirilmektedir. Yarı simetrik yapılar da asimetrik yapılar olarak kabul edilmektedir. Sentezlerinde ftalonitril veya diiminoizindolin karışımının siklotetramerizasyonu kullanılarak elde edilir. Teorik olarak iki farklı ftalonitril bileşiğinden altı farklı ftalosiyenin oluşumu beklenir. Asimetrik ftalosiyenin verimi kullanılan başlangıç maddelerinin miktarları kontrol edilerek artırılabilir. Pratikte ise sentez sonucunda daha büyük miktarlarda en az iki ftalosiyenin (simetrik ve asimetrik) oluşumu gözlenir. Bunun sonucunda bu ftalosiyenlerin kromatografik yöntemle ayrılması kolay olmaktadır. Seçilen iki farklı süstitüent grup içeren ftalonitriller ile istatistik metotla foksiyonel altı farklı ftalosiyenin ftalosiyenin bileşikleri sentezlenebilir ve konsantrasyonlarında değişiklik yapılarak farklı oranlarda ürün izomerleri elde edilebilir [49], [50]. Düzensiz olarak süstitüe olmuş asimetrik ftalosiyeninler genel olarak üç tip; AAAB, ABAB ve ABBB olarak adlandırılır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: AB₃ asimetrik ftalosiyeninler.

2.3. Dimerik Ftalosiyanimler

Dimerik ftalosiyanimlerde ise amaçlanan yapıya göre istatistiksel sentez yöntemi kullanılabilir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda sentezlenen dimerik ftalosiyanimlerin iki makrosiklik halka sayesinde kendine özgü spektroeletrokimyasal özellikler gösterdiği görülmüştür (Şekil 2.5). Bu sebeple birçok uygulama alanında kullanılması için sentezlerine önem verilmiştir. Genel olarak A_2B_6 şeklinde sentezleri gerçekleştirilmektedir.

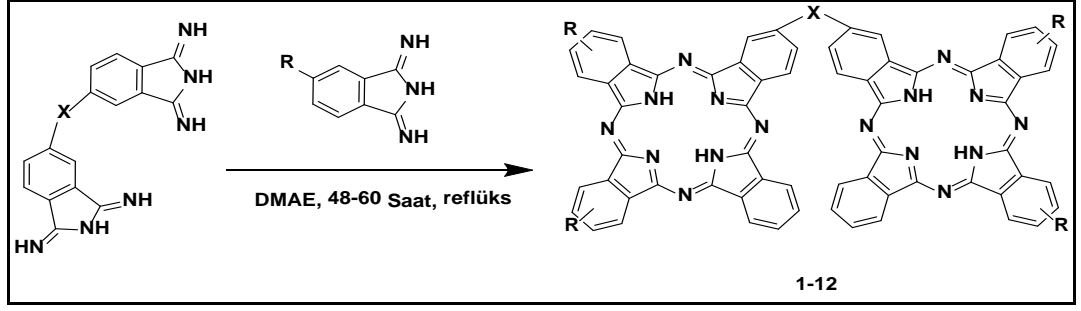


Şekil 2.5: A_2B_6 dimer ftalosiyanim.

Tamilova ve grubunun yaptığı araştırmalarda dimerik ftalosiyanimlerin sentezleri mercek altına alınmış ve şimdiye kadar yapılmış birçok dimer ftalosiyanimlerin sentezleri incelenmiştir [51]-[56].

İlk kovalent köprülü dimerik ftalosiyanimlerin 1980'lerin ortalarına doğru sentezlendiği belirtilmiştir.

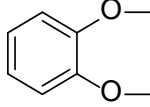
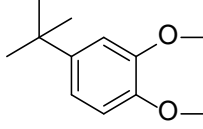
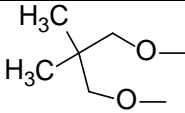
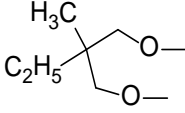
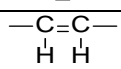
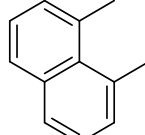
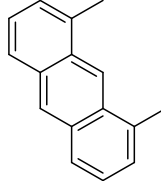
Neopentiloksi periferal süstitüe dimer ftalosiyanimlerin birçok organik çözücüde kolayca çözünebilmesi ve izole edilmesinin kolay oluşundan dolayı fizikokimyasal özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılmasına olanak sağlamıştır.



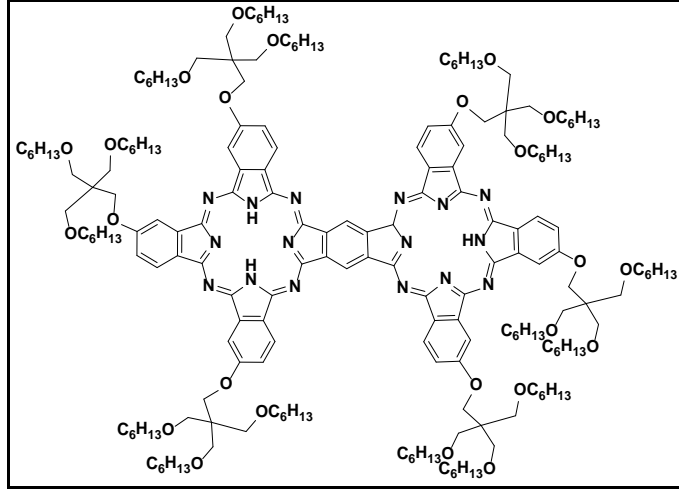
Şekil 2.6: Dimerik ftalosiyanın ve sentezi.

Tamilova'nın incelediği sentezlerde Şekil 2.6'da görülen birçok ara bağlantı (köprü) süstitüent (X) ve diğer makrosiklik yapıya süstitüe olan birçok gruplar (R) Tablo 2.1'de özetlenmiştir. Bu tablo incelendiğinde genel olarak dimer ftalosiyanınlerde verimin oldukça düşük olduğu görülmüştür. En yüksek verimin kovalent bağlı dimer ftalosiyaninde (11) belirlenmiştir.

Tablo 2.1: Köprülü dimer ftalosiyeninler için değişen X, R ve verim değerleri.

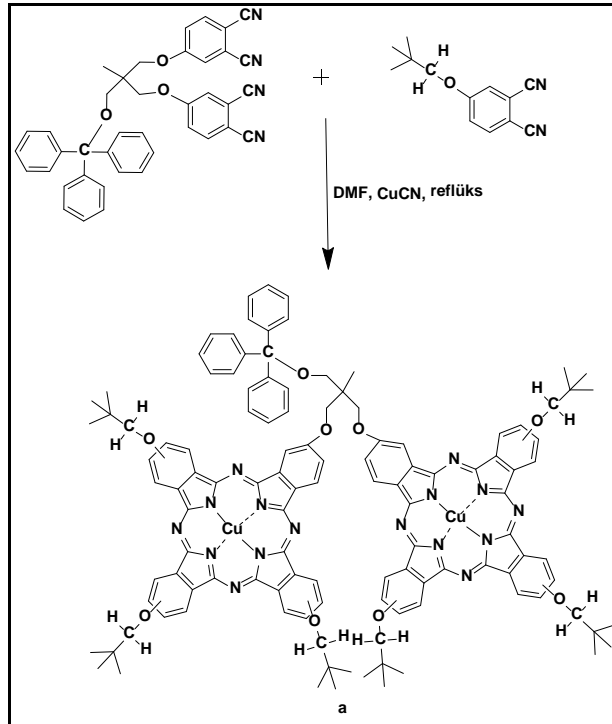
| X | R | Molekül | Verim | Referans |
|---|---|-------------|-------|----------|
|  | tert-butil-CH ₂ O | 1 | 10 | 54 |
|  | tert-butil-CH ₂ O [H -O-C- H] | 2 | 13 | 54 |
| -(CH ₂) ₂ - | tert-butil-CH ₂ O | 3a | 10 | 54 |
| -(CH ₂) ₂ - | tert-butil-(CH ₂) ₂ | 3b | 8 | 54 |
| -(CH ₂) ₂ - | MeSi-(CH ₂) ₂ | 3c | 7 | 54 |
| -(CH ₂) ₄ - | tert-butil-CH ₂ O | 4 | 1.4 | 54 |
|  | tert-butil-CH ₂ O | 5 | 17 | 55 |
|  | tert-butil-CH ₂ O | 6 | 10 | 54, 55 |
| -C≡C- | tert-butil-CH ₂ O | 7 | 7.4 | 52 |
|  | tert-butil-CH ₂ O | 8a,b | 28 | 52 |
|  | tert-butil-CH ₂ O | 9 | 8.7 | 56 |
|  | tert-butil-CH ₂ O | 10 | 12 | 56 |
| Yok | tert-butil-CH ₂ O | 11 | 33 | 56 |
| -O- | tert-butil-CH ₂ O | 12 | 11 | 53 |
| Molekül numaralandırmaları buldukları yayınlar için geçerlidir. | | | | |

Grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada ise trialkil pentaeritritol dimer (ikiz) ftalosiyenin sentezlenmiştir (Şekil 2.7). Bu moleküllerin elektronik absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. İkiz dimer ftalosiyenin bileşiminin diğerlerine kıyasla daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon verdiği görülmüştür. Büyük hacimli sübstüentlerin agregasyonu düşürdüğü gözlemlenmiştir [57].

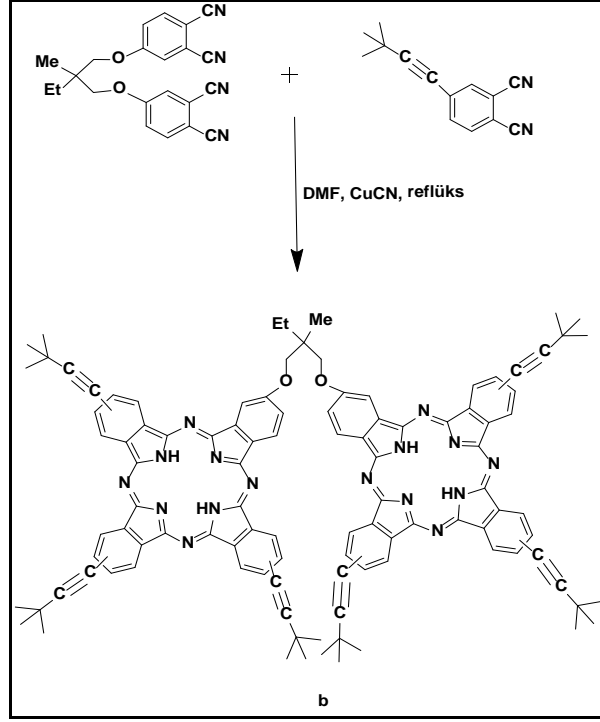


Şekil 2.7: Trialkil pentaeritritol dimer (ikiz) ftalosiyanın.

Diğer bir çalışmada ise daha büyük bir ara bağlantı substituent grup kullanılarak bakır dimer ftalosiyanın (**a**) sentezi gerçekleştirilmiştir [58]. Bu sentez sonucunda daha az verim (%1) elde edilmiştir (Şekil 2.8).

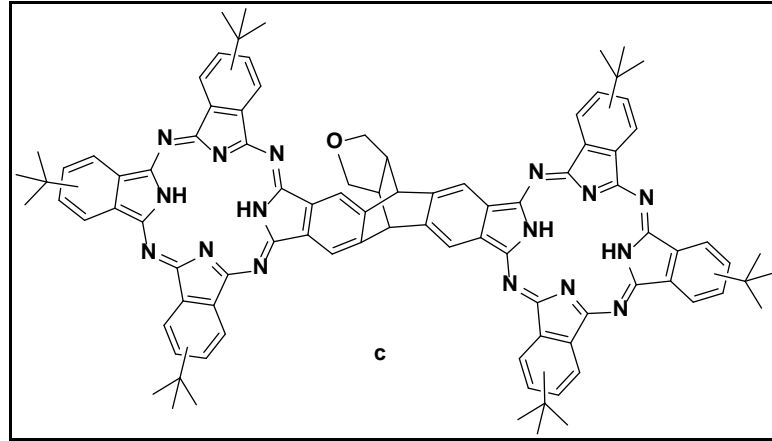


Şekil 2.8: Bakır dimer ftalosiyanın ve sentezi.



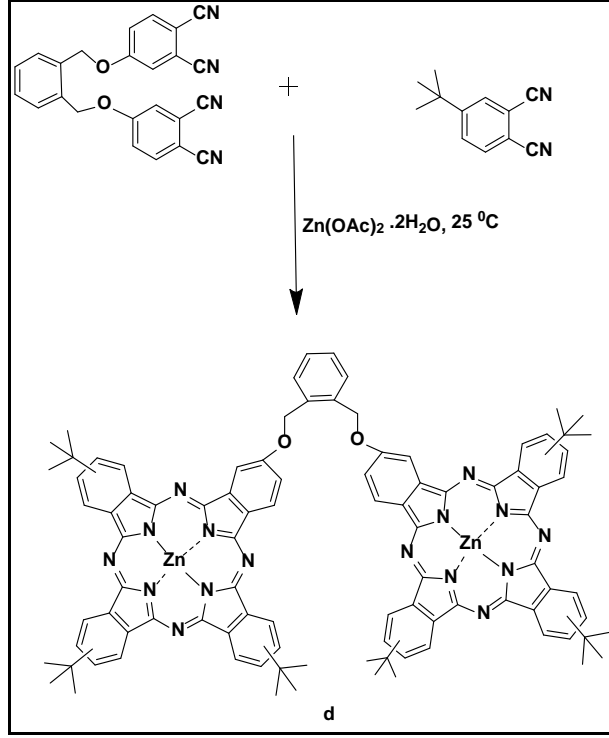
Şekil 2.9: Metalsiz dimerik ftalosiyanın ve sentezi.

Bu çalışmada ise güçlü bir baz olarak kullanılan $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OLi}$ ile dimerik bakır ftalosiyanın (b) sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.9). Verim %3.5 olarak belirlenmiştir [59].



Şekil 2.10: Polisiklik süstitüe dimerik ftalosiyanın ve sentezi.

Daha sonra ki yıllarda Asano ve Kobayashi [60] tarafından yapılan çalışmada ise polisiklik süstitüe tert-butil dimer ftalosiyanın (c) sentezi gerçekleştirildi (Şekil 2.10).



Şekil 2.11: Tersiyer-bütül süstitüe çinko dimerik ftalosiyanın ve sentezi.

Tolbin ve grubunun yaptığı çalışmalarda ise tert-butül süstitüe aromatik halka ara bağlantılı çinko dimer ftalosiyanın (**d**) sentezleri gerçekleşmiştir (Şekil 2.11) [61].

2.4. Ftalosiyanınların Aggregasyonu

Agregasyon, aynı tip atomların veya moleküllerin bir sıvı içerisinde bir araya gelip moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı kümelenmeleridir. Bu kümelere agregat adı verilir. Moleküler agregatlar çözücü içerisinde monomerlere göre farklı absorpsiyon spektrumları verirler. Soğurma bandlarında meydana gelen bu kaymalara bakılarak agregatların nasıl düzenlendiği tahmin edilebilir.

Moleküllerin yan yana dizilmesiyle oluşturduğu agregatlara J tipi, yüz yüze (karşılıklı) dizilmesiyle oluşturduğu agregatlara ise H tipi agregatlar adı verilir (Şekil 2.12) [62].



Şekil 2.12: a) H agregat, b) J agregatlar.

Ftalosiyanın agregasyon etkileri iki grupta incelenebilir. Bunlardan biri yapısından kaynaklanan etkiler, diğeri ise dış etkiler olarak tanımlanır.

2.4.1. Ftalosiyanın Yapısından Kaynaklanan Agregasyon Etkileri

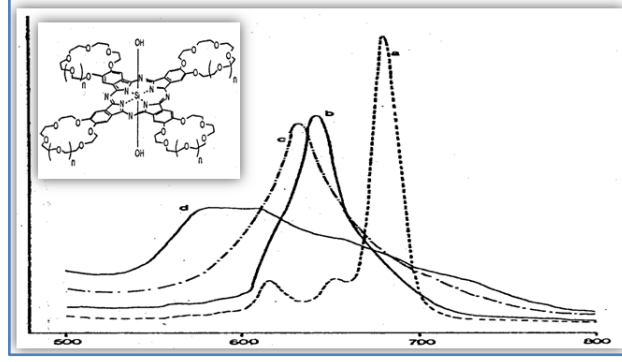
Ftalosiyanın yapısından kaynaklanan agregasyon etkileri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Sübstitüent pozisyon etkisi (Periferal ve non-periferal)
- Sübstitüent bağlayan atom türü (O, S vb.)
- Sübstitüent türü (Poliokso, alkil ve büyük hacimli moleküller)
- Metal iyonu (Zn, Cu vb).
- Aksiyal sübstitüentler varlığı

Sübstitüentlerin pozisyonu ve molekül yapısında agregasyonu etkileyen önemli unsurlardan biridir. Periferal pozisyonunda sübstitüentler agregasyon eğilimini azaltırlar. Hidrofobik gruplarla sübstitüe olmuş ftalosiyanın su içerisinde dimer oluşturmaya oldukça meyillidirler ve büyük hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğiliminin bir sonucu olarak daha yüksek sıralanmış kümeler oluştururlar.

Makrosiklik halkaları sübstitüent olarak içeren ftalosiyanın için çözelti ortamına ilave edilen alkali ve toprak alkali metal tuzlarının içerdikleri metal kationunun iyon çaplarının makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyon özellikleri değişir (Şekil 2.13) [63].

Aksiyal sübstitüentler ise molekülün bir yüzünü kapatarak diğeri bir monomerin yaklaşmasına izin vermezler. Böylece agregasyon oluşumu azalır.



Şekil 2.13: Taç eter süstitüe ftalosiyenin UV-vis spektrumları a) monomer b) dimer c) trimer d) oligomeri.

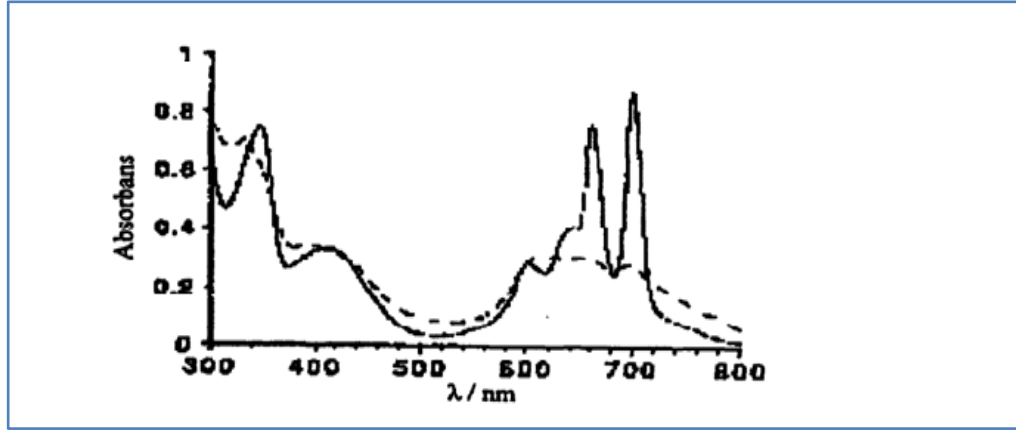
2.4.2. Agregasyona Sebep Olan Dış Etkiler

Ftalosiyenin moleküllerinin agregasyonuna etki eden başlıca etkenler:

- Çözücü etkisi
- Sıcaklık etkisi
- Konsantrasyon etkisi

Çözücü etkisi: Çözelti içindeki Pc'lerin absorpsiyon spektrumları iki ana bant içerir. 350 nm civarında Soret bandı (B bandı) ve 670 nm civarında Q bandıdır. Ftalosiyenin agregasyonuna çözücünün etkisi oldukça fazladır. Çözücülerin polariteleri arttıkça (dielektrik sabiti büyüdükçe) agregasyon eğiliminde artmaktadır. UV-vis ölçümlerinde bu polar çözücüler ile monomer Pc bileşiklerinin 675 nm'deki karakteristik Q bandlarının şiddetinin azaldığı görülmekte ve maviye kayma olmaktadır.

Sıcaklık etkisi: Diğer bir agregasyona etki eden parametre ise sıcaklıktır. Agregasyon ve sıcaklık ters orantılı olarak değişmektedir (Şekil 2.14) [62].



Şekil 2.14: PcH₂'nin kloroformda ($11 \times 10^{-6} \text{M}$) farklı sıcaklıklarda elektronik absorpsiyon spektrumu.

Son parametre olarakta konsantrasyon etkisi incelenebilir. Konsantrasyon arttıkça moleküllerin birbiri arasında toplanması agregasyonun oluşumunu kolaylaştırmaktadır.

2.4.3. Agregasyon Varlığının Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler

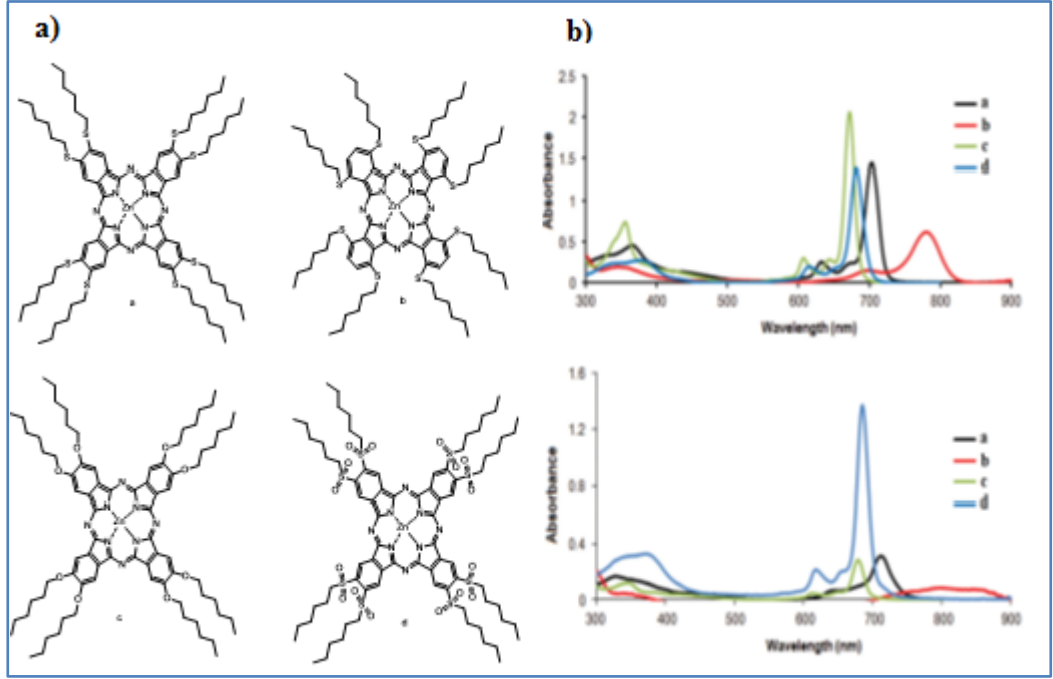
Ftalosiyanimlerde agregasyon varlığının belirlenmesinde genel olarak dört spektroskopik yöntem kullanılır. Bunlar elektronik spektroskopisi, floresans spektroskopisi, buhar basınç osmometrisi, NMR spektroskopisi olarak bilinir.

2.4.3.1. Elektronik Spektroskopisi

Bu teknikle ftalosiyanimlerin karakteristik Q bandı belirlenir ve absorbans değerleri ölçülür. Alınan sonuçlardan agregasyonun absorbansı daha kısa dalga boyuna kaydırıldığı ve absorbans pikinin genişlemesine yol açtığı rahatlıkla gözlenebilir. Çözelti içindeki Pc'lerin absorpsiyon spektrumları iki ana bant içerir. 350 nm civarında Soret bandı (B bandı) ve 670 nm civarında Q bandı oluşturur. Q bandı derişime, sıcaklığa veya çözelti içerisine eklenen (kosolvent, tuz, surfaktant, asit/baz) kimyasala bağlı olarak farklılıklar gösterir. Ftalosiyanimlerde agregasyonun varlığı en kolay elektronik spektrumlarında Q bandının değişimiyle gözlenir.

Grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada dört tane izomerik okta süstitüe çinko ftalosiyaniminin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Süstitüent pozisyonu ve farklılığı

dikkate alınarak elektronik ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.15) [64].



Şekil 2.15: a) Dumoulin ve grubunun sentezlediği çinko ftalosiyanimler, b) UV-vis spektrumları.

Bu çalışmada agregasyonun baskılanması için ve monomerik yapının oluşumunu kolaylaştırmak için iyi çözünürlüğe sahip DCM ve THF solventleri seçilmiştir. Elektron alma verme ve electron verme gücü, sübstitüentin pozisyonu dikkate alınarak araştırılmıştır.

THF ile alınan Uv ölçümleri sonucunda genel olarak bilindiği gibi non-periferal ftalosiyanimlerin daha yüksek dalga boyunda absorbans değerini verdiği bilinmektedir. Burada ise 2 numaralı non-periferal molekülün periferal moleküle kıyasla daha yüksek dalga boyunda absorbans verdiği görülmektedir (Şekil 2.15). THF ve DCM ile yapılan iki farklı ölçümlerde görüldüğü gibi 2 nolu molekül THF ile alınan ölçümlere kıyasla DCM ile yapılan ölçümlerde absorbans çok büyük ölçüde düşmüştür. Bu düşüş agregasyonun varlığını bariz bir şekilde katlamaktadır. Yani Kasha uyarılma teorisine göre bu J- agregasyon tipine uygun olduğu görülmüştür.

-Ohex süstitüe (c) molekülü, -Shex süstitüe (a) molekülünden daha fazla elektron verici (oksijene bağlı süstitüent) yapıya sahip olduğu için (a) molekülüne kıyasla daha uzun dalga boyunda absorbands yapmaktadır.

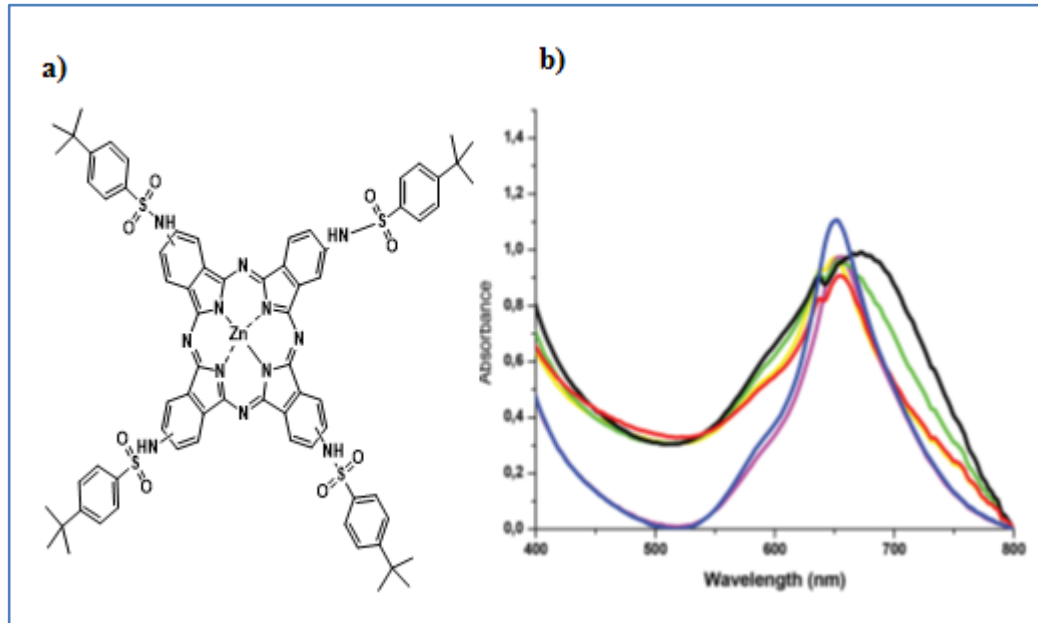
-SO₂hex süstitüe (d) molekülü ise hem elektron verici hem elektron çekici gruplar içerdiği için -Shex süstitüe (a) molekülüne kıyasla daha düşük dalga boyunda absorbands yapmaktadır.

-Ohex süstitüe (c) molekülünde elektrokimyasal ve teorik hesaplar sonucu HOMO-LUMO aralığı -SO₂hex süstitüe (d) molekülüne nazaran daha büyük olduğu için daha düşük dalga boyunda absorbands yapmaktadır.

Sonuç olarak elektron verici ve çekici gruplar, süstitüent pozisyonu gibi parametreler absorbands ve dalga dalga boyunu etki eden parametreler olup ilaveten agregasyon varlığını gösteren faktörlerdir.

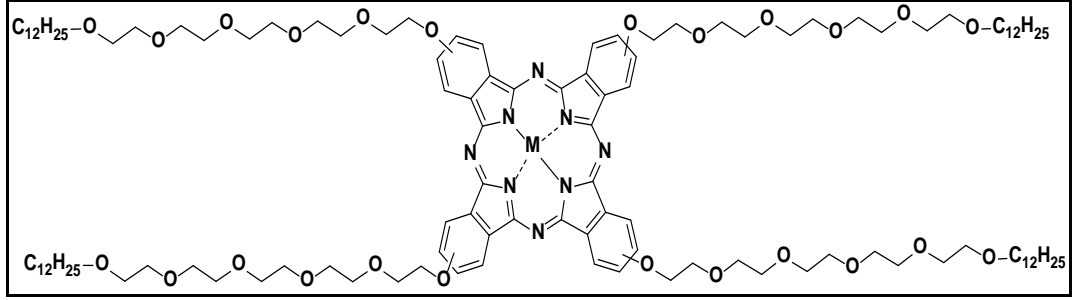
Diğer farklı bir çalışmada ise sülfonamid süstitüe simetrik demir ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiş ve birçok farklı polariteye sahip solventte UV-vis analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil.2.16) [65].

Sentezlenen molekülün aseton, THF, dimetilsülfoksit, kloroform, dimetilformamid ve asetonitril gibi çözücülerde yapılan UV-vis analizleri sonucunda daha polar solventlerde daha uzun dalga boylarında absorbands değerleri gözlemlenmiştir. 640 nm dalga boyunda agregasyon varlığı görülmüştür (Şekil 2.16).



Şekil 2.16: a) Sülfonil süstitüe ftalosiyanın molekülünün yapısı, b) UV-vis spektrumu.

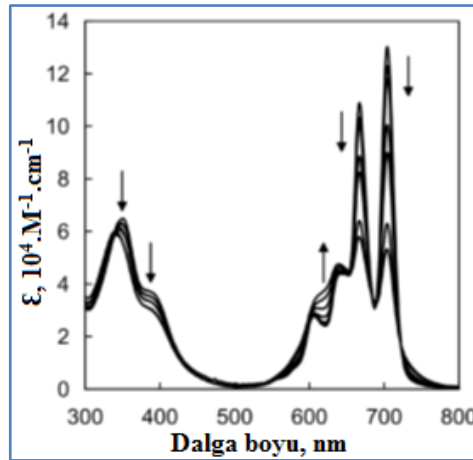
Bu çalışmada ise metalli (Cu^{+2}) ve metallsiz tetra B-polietilenoksit süstitüe ftalosiyenin sentezleri gerçekleştirilerek agregasyon üzerindeki solvent etkisi incelendi (Şekil 2.17) [66]. Amfifilik karakter dizayn gerçekleştirilerek hem hidrofilik hemde lipofilik özellikte tasarım yapıldı. Buna bağlı olarak kordine ve non-kordine solventlerde UV-vis spektroskopik ölçümler yapılarak agregasyonun gelişimi incelendi.



Şekil 2.17: DEO₆-MPc molekülünün yapısı, M= (H^+)₂, Cu^{+2} .

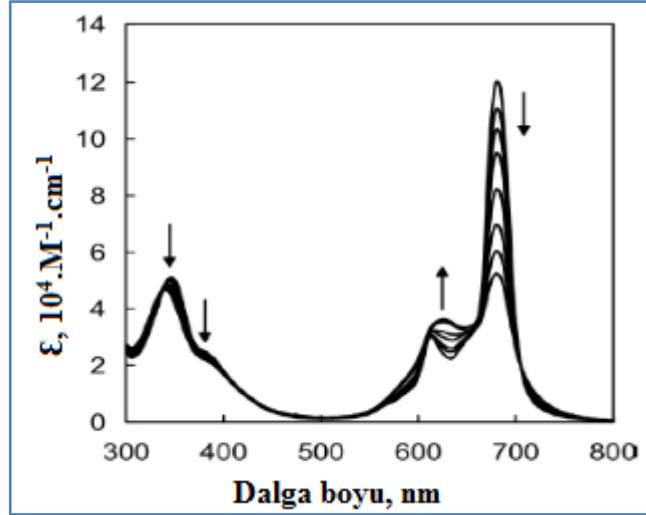
İlk önce artan konsantrasyonlara bağlı olarak benzen içinde yapılan UV-vis ölçümlerinde metallsiz polietilen oksit süstitüe ftalosiyenin bileşiğinde genel olarak görülen 667 ve 704 nm'lerdeki iki Q bandı absorpsiyonu görülmektedir [67]-[69].

Yapılan bu ölçümler artan konsantrasyon sonucu Q bandında absorbansın giderek azaldığı görülmektedir ve 600-650 nm aralığındaki omuz şeklindeki izobestik nokta ise artan konsantrasyona bağlı olarak absorbansın arttığı görülmüştür. Bu sonuçta agregasyonun konsantrasyon artışıyla birlikte arttığını göstermektedir (Şekil 2.18) [66].



Şekil 2.18: Metallsiz polietilen glikol oksit ftalosiyenin TDEO₆-H₂Pc türevinin benzen içindeki farklı konsantrasyonlarında absorpsiyon spektrumu (6.11×10^{-6} - 3.12×10^{-4} M).

Metalli bakır ftalosiyaninde ise benzen içinde yapılan UV-vis ölçümlerinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Benzen içinde alınan UV-vis ölçümlerinde artan konsantrasyon sonucunda absorpsiyonun düştüğü ve agregasyonun varlığı görülmüştür(Şekil 2.19) [66].

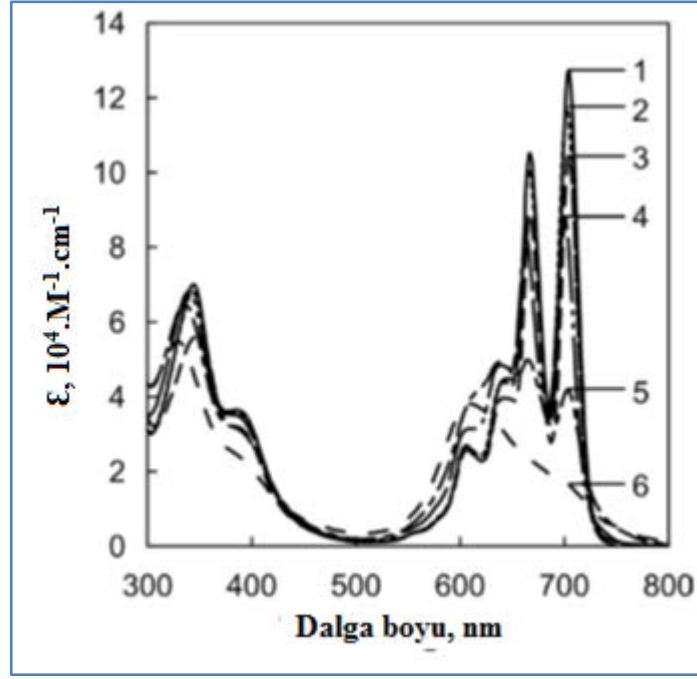


Şekil 2.19: Metallik polietilen glikol oksit ftalosiyanın TDEO₆-CuPc türevinin benzen içindeki farklı konsantrasyonlarında absorpsiyon spektrumu (2.08×10^{-6} - 3.16×10^{-4} M).

Tablo 2.2: TDEO₆-CuPc türevinin koordine olmayan solventlerdeki logaritmik dimerizasyon sabitleri.

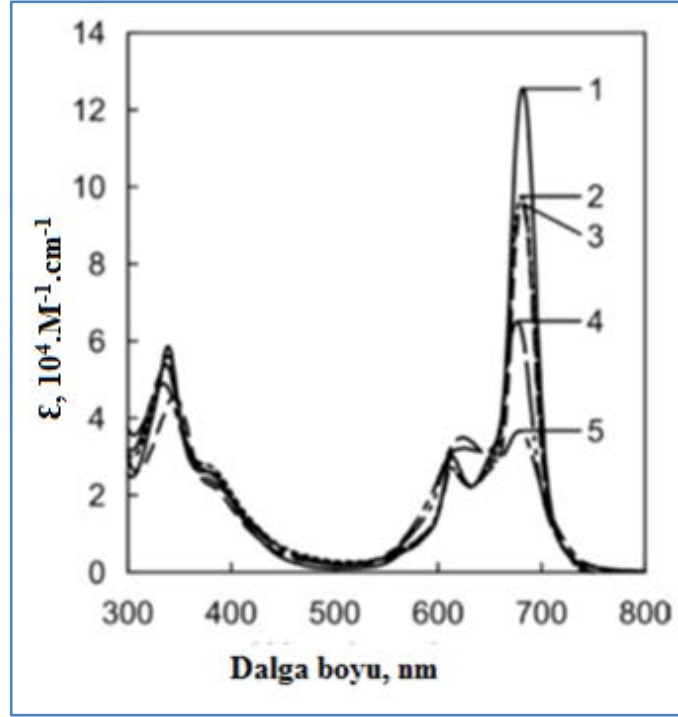
| Çözücü | Log K ₂ | |
|--------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| | TDEO ₆ -H ₂ Pc | TDEO ₆ -CuPc |
| Benzen | 4.21 | 4.26 |
| Karbon tetraklorür | 4.56 | 5.10 |
| Kloroform | 3.10 | 3.75 |
| Diklormetan | 3.32 | 4.00 |
| 1,2-Dikloretan | 3.77 | 4.09 |

Dimerizasyon sabitleri ise farklı solventler kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 2.2) [66]. Belirtilen solventlerde yapılan dimerizasyon sabitlerine bakıldığında metallik ftalosiyaninlerdeki dimerizasyon sabitlerinin metallsizlerdekilere kıyasla daha büyük olduğu görülmüş ve bu sebeple agregasyonun metallik ftalosiyaninlerde daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

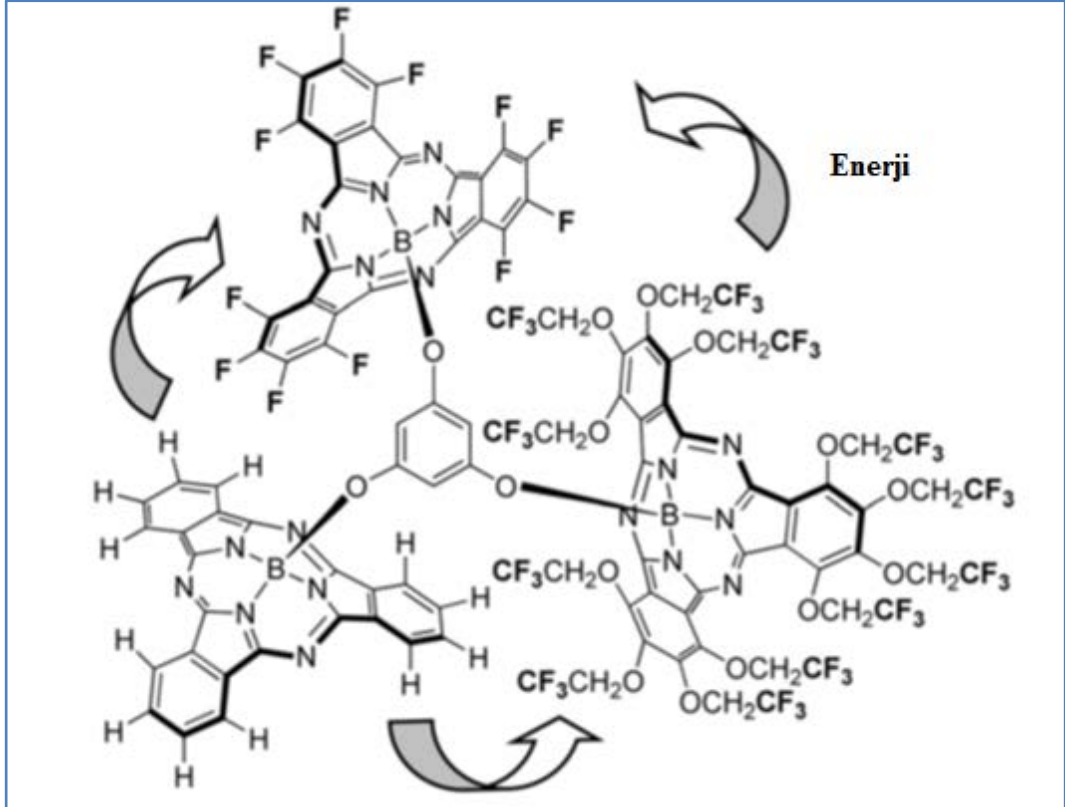


Şekil 2.20: Metalsiz polietilen glikol oksit ftalosiyenin TDEO₆-H₂Pc türevinin farklı solventler içindeki absorpsiyon spektrumu. 1; kloroform, 2; diklormetan, 3; benzen, 4; etil asetat, 5; 1-pentanol, 6; n-hekzan. $\epsilon, 10^4 .M^{-1} .cm^{-1}$.

Şekil 2.20 ve Şekil 2.21’de ise görüldüğü gibi çeşitli solventlerde yapılan UV-vis ölçümleri sonucunda metalli ve metalsiz ftalosiyenin spektrumlarında çözünürlük azaldıkça absorbansın giderek azaldığı ve agregasyonun arttığı belirlendi. 1- pentanol ve hekzan içindeki ölçümlerde görülen agregasyondaki bu artışın diğerlerine kıyasla daha fazla olduğu belirlendi.



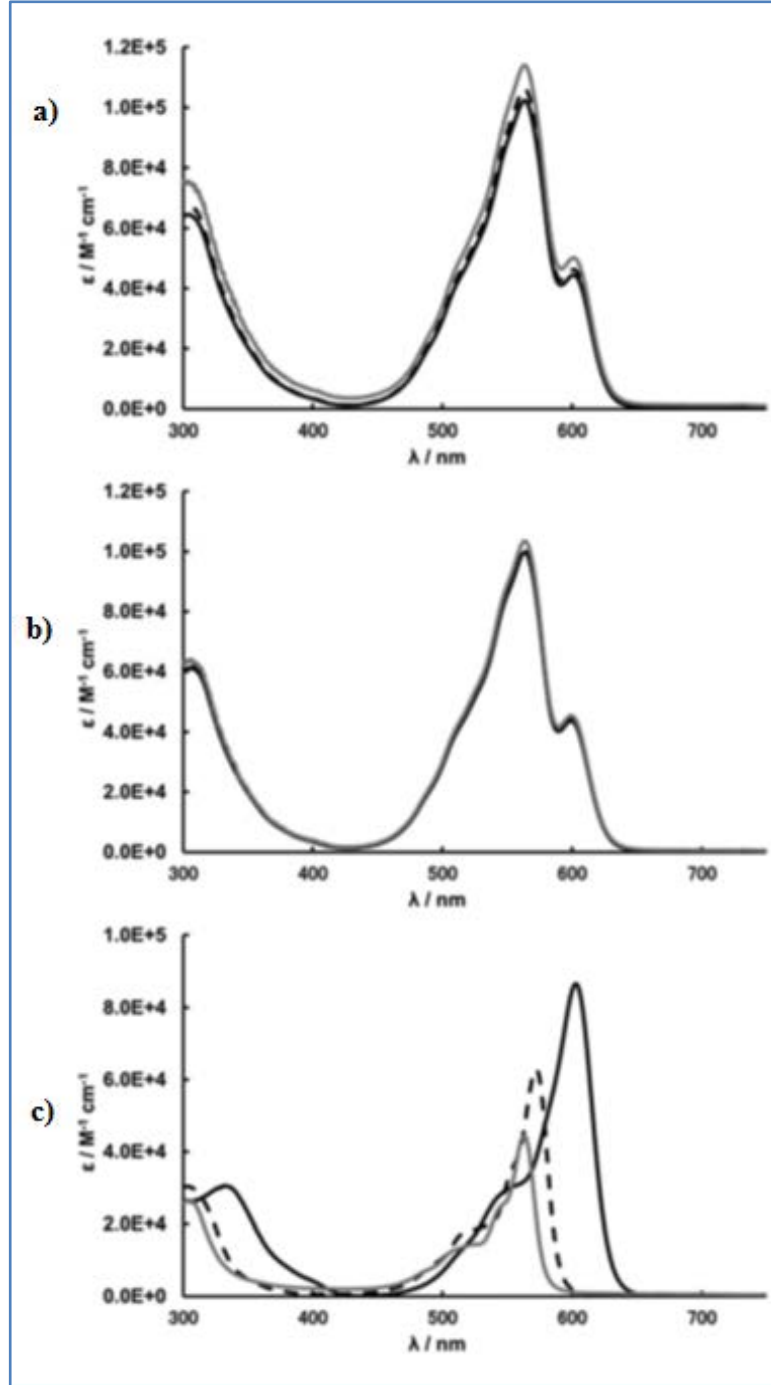
Şekil 2.21: TDEO₆-CuPc türevinin 4.68×10^{-6} M konsantrasyonunda farklı solventler içindeki absorpsiyon spektrumu, 1; kloroform, 2; diklormetan, 3; benzen, 4; etil asetat, 5; 1-pentanol, 6; n-hekzan.



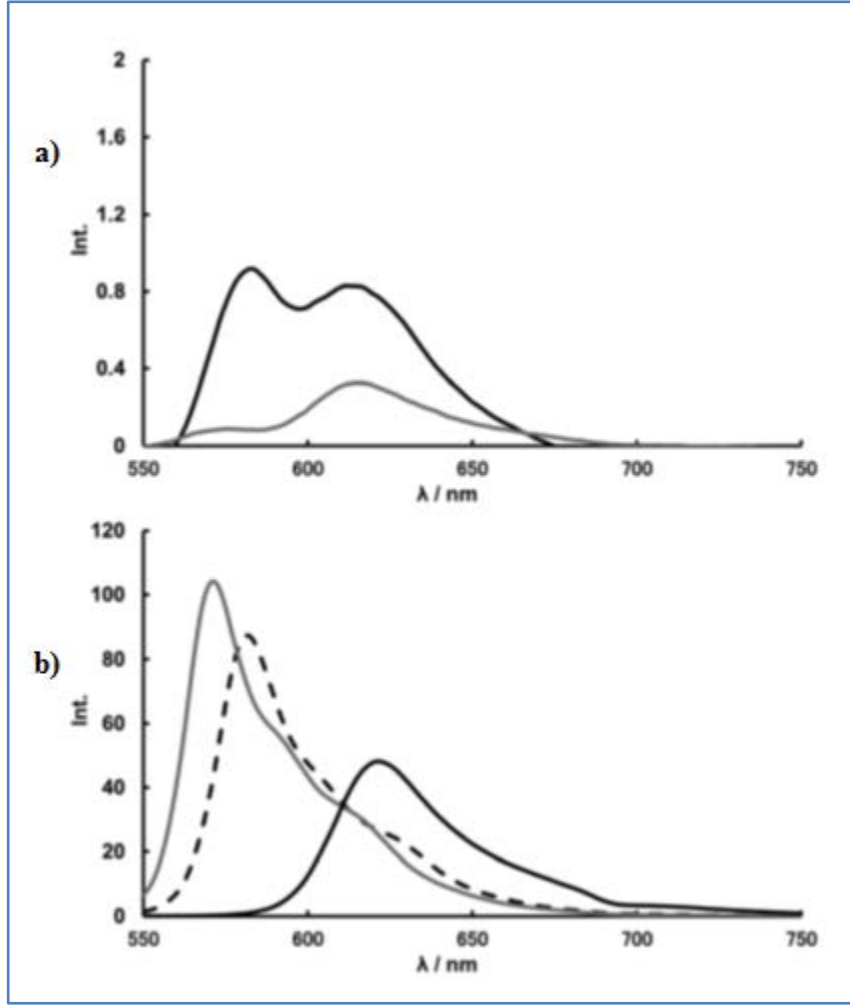
Şekil 2.22: Trimer SubPc molekülünün yapısı.

SubPc'ler genel olarak konkav bir geometriye sahip olduklarından çözünebildiği solventlerde ftalosiyanimlere kıyasla çok daha az agregasyona uğrarlar [70]. Kısaca 14 pi elektron sistemi ve bowl-like geometrisi sayesinde agregasyon oluşumu daha az meydana gelir. Bu çalışmada ise simetrik trimer SubPc sentezlenmiş, fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.22) [70]. Ara bağlantı molekülü Floroglusinol kullanılarak aksiyal pozisyonunda 3 farklı monomer ftalosiyanim (-OCH₂CF₃ SubPc, -F SubPc, -H SubPc) süstitüe edilerek trimer SubPc elde edilmiştir. Triflorotoluen ve dioksanda UV-vis ve floresans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Trimer SubPc dioksan içindeki ölçümlerde 582 ve 614 nm'lerde iki emisyon piki gözlemlenmiştir (Şekil 2.23) [70]. Düşük dalga boyundaki emisyon pikinin TFEO-SubPc'den kaynaklandığı, yüksek enerjili emisyonun ise F-SubPc'den kaynaklandığı görülmüştür. H-SubPc'nin emisyon pikinin ise F-SubPc emisyon pikinin içinde olduğu görülmüştür (Şekil 2.24) [70]. 1-klornaftalen [71] referans olarak yapılan kuantum verimi ölçümlerine göre monomer Sub-Pc'lere kıyasla daha düşük verim bulunmuştur. Bu sonuca göre trimer içindeki SubPc türevleri arasında enerji transferinin gerçekleştiği ve bu transferin H-SubPc'den F-SubPc'ye veya TFEO-SubPc'ye doğru gerçekleştiği tahmin edilmiştir.



Şekil 2.23: Trimer SubPc molekülünün UV-vis spektrumu. a) dioksan ve b) triflorotoluen. 1×10^{-4} (siyah), 1×10^{-5} M (kesikli çizgi) ve 1×10^{-6} M (gri), c) monomer SubPc moleküllerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonunda dioksan içindeki UV-vis spektrumu (TFEO-SubPc monomer: siyah, F-SubPc: kesikli çizgi, H-SubPc: gri).

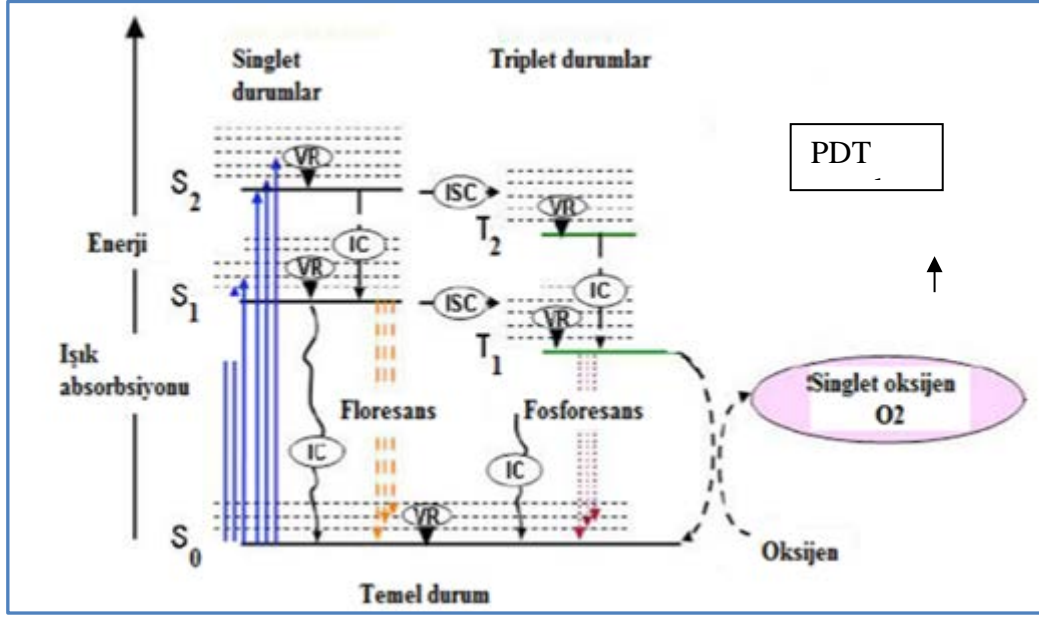


Şekil 2.24: a) Trimer SubPc molekülünün dioksan (siyah) ve triflorotoluen (gri) içindeki temel hal floresans spektrumu. b) monomer SubPc moleküllerinin dioksan içindeki temel hal floresans spektrumu (TFEO-SubPc monomer: siyah, F-SubPc: kesikli çizgi, H-SubPc: gri).

2.4.3.2. Floresans Spektroskopisi

Bir molekül elektronlar tarafından uyarıldığında (uygun dalga boyundaki bir fotonu soğurduğunda), farklı yollarla temel hal (ground state)'e geri dönebilir (Şekil 2.25) [72]. Bu yollardan biri, fotonun geri verilmesidir (emission). Floresans denen bu olay sırasında molekül, yüksek enerjili pozisyondan düşük enerjili pozisyona geçer. Agregatların varlığı ise floresans olayının daha güç meydana gelmesine yol açar. Agregasyon singlet oksijen kuantum verimini azaltır. Bu da fotodinamik terapi uygulamalarında istenmeyen bir sonuç olarak karşımıza çıkar.

Floresans spektroskopisi tekniğiyle dimerizasyon gözleminin yapılıp ve floresans etkisini düşüren agregasyonun varlığı belirlenir.



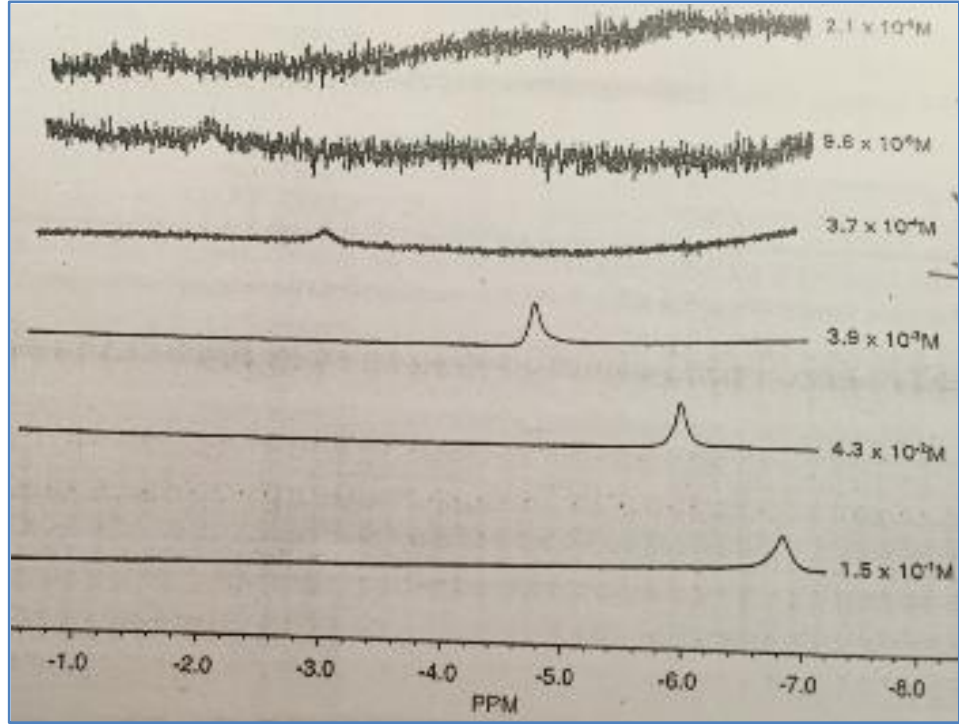
Şekil 2.25: Jablonski diyagramı.

2.4.3.3. Buhar Basınç Osmometrisi

Bu teknik ftalosiyanın agregasyonunun varlığının belirlenmesinde kullanılan spektroskopik tekniklere tamamlayıcı olarak kullanılır. Belirli bir konsantrasyonda bulunan agregasyon oluşturan ftalosiyanın moleküllerinin ortalama sayılarının bulunmasında kullanılır.

2.4.3.4. NMR Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerde agregasyon varlığı farklı konsantrasyonlarda NMR spektrumları çekilerek belirlenebilir. Agregasyon varlığı ilgili çekirdeklerin spektrumunda yukarı alanda rezonans vermeleriyle belirlenir. Bir bileşikte agregasyon oluşumu varsa ^1H NMR sonuçlarında pikler yayvanlaşır ve bununla ilgili eşleşmeler gözlenemez. Konsantrasyona bağlı olarak (10^{-1} - 10^{-5} M) agregasyon değişimine örnek olarak metallsiz tetrakümilfenoksi ($\text{H}_2\text{Pc}(\text{B-cumylphenoxy})$) ftalosiyanın ^1H NMR spektrumları verilebilir. Burada konsantrasyon artışıyla protonların yukarı alanda rezonans oldukları görülmüş ve agregasyon varlığı gözlenmiştir (Şekil 2.26) [69].



Şekil 2.26: Metalsiz beta-tetrakünilfenoksi ftalosiyanınin konsantrasyona bağlı olarak değişen ¹H NMR spektrumu (23°C, CDCl₃, 10⁻¹-10⁻⁵M).

3. TEZ KONUSU, AMACI ve HEDEF MOLEKÜL TASARIMI

3.1. Agregasyonun Önemi ve Uygulamalardaki Yeri

Ftalosiyanimler makrosiklik bileşikler olarak kimyada geniş bir uygulama alanı bulunduğu için fiziksel ve kimyasal özellikleri bu bakımdan önemli ve gerekli hale gelmiştir.

Özellikle katalizör ve boyar madde uygulamalarında bu bileşikler üzerinde uzun yıllar araştırmalar yapılmış ve bu araştırmalar günümüzde de devam etmektedir. Bununla birlikte optik, elektrokromik cihazlarla ve Langmuir-Blodgett filmlerdeki kullanımıyla ilgili ve potansiyel fotosensitizer olarak ise PDT uygulamalarında son yıllarda birçok alanda araştırmaları devam etmektedir.

Ftalosiyanimlerin en çarpıcı özelliklerinden biri olan agregasyon; iki veya daha fazla ftalosiyanim halkasının moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı üst üste veya yan yana istiflenmesi sonucu oluşur. Ftalosiyanimler sahip oldukları yapısal özelliklerinden, çözüdüğü çözücünün özelliğinden ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. Bu olay agregasyon olarak adlandırılabilir

Agregasyon, aynı tip atomların veya moleküllerin bir sıvı içerisinde bir araya gelip moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı kümelenmeleridir. Bu kümelere agregat adı verilir. Moleküler agregatlar çözücü içerisinde monomerlere göre farklı absorpsiyon spektrumları verirler. Soğurma bandlarında meydana gelen bu kaymalara bakılarak agregatların nasıl düzenlendiği tahmin edilebilir.

Ftalosiyanimler yüksek dalga boyunda absorpsiyon yetenekleri, yüksek triplet kuantum verimlerinin yüksek olması , triplet hal sürelerinin uzun olması sayesinde yüksek singlet oksijen oluşturabilme kapasitelerine sahip olurlar ve bu özellikleri sayesinde PDT uygulamalarında tercih edilen bileşikler haline gelmişlerdir. Bu bileşiklerin fotodinamik terapi özellikleri üzerine yapılmış bir çok çalışma bulunmaktadır. Birçok uygulamada kullanılan ftalosiyanim bileşiklerinin agregasyon özellikleri daha etkili sonuçlar alınması açısından önemli hale gelmiştir.

3.2. Tez Konusu, Amacı ve Hedef Molekül Tasarımı

Ftalosiyanimlerde uygulamalar için gerekli özelliklerden bazıları daha önceki bölümlerde bahsetmiştik. Daha uzun dalga boyunda absorbanans vermeleri, suda ve yağda çözünebilir olması ve singlet oksijen verimi yüksek olması (fotodinamik terapi uygulamaları), daha yüksek verim oluşturacak alıcı-verici (dönör-akseptör) gruplar ihtiva etmesi güneş pilleri uygulamalarında ve katalizör kullanımındaki gereklilikleri ile birçok özellikler uygulamalar için gerekli ve önemlidir. Bu özelliklere ilaveten agregasyon özellikleri de birçok uygulamalarda göz önünde bulundurulması gereken durumdur.

Ftalosiyanimin halkalarının birbirine bağlayıcı moleküller ile bir araya gelmesi yapıda rijid karakter açısından farklılıklar gösterebilir. Bilindiği gibi dimer yapılar monomer yapılardan daha fazla agregasyon gösterirler. Yapılarda oluşan rijidlik veya esneklik durumu agregasyon gibi önemli özellikleri değiştirebilir. Bu durumda moleküllerin kullanılacak uygulamalarda istenilen başarıyı yakalamasında önem arz edecektir.

Bu tez çalışmasında dimerik ve trimerik molekül tasarımı yapıldı. Burada iki monomer ve üç monomer yapıyı bir arada tutacak bağlantı moleküller dizaynı gerçekleştirildi. Ara bağlantı molekülleri olarak katekol, rezorsinol, hidrokinon, floroglusinol ve monoetilen glikol molekülleri seçildi. Bu tasarımda öncelikle amaç farklı birçok parametreyi inceleyerek sonuçları tartışmaktır. Bu farklı parametreler şu şekilde sıralanabilir:

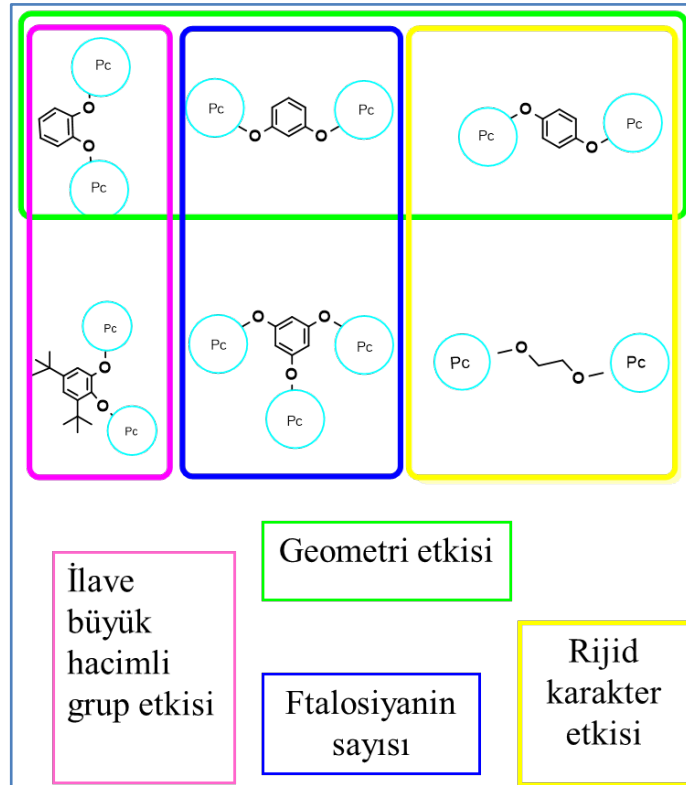
- Geometrideki değişim
- Rijid karakter etkisi
- İlave büyük hacimli molekül etkisi
- Ftalosiyanimin sayısı (monomer, dimer, trimer)

Öncelikle fenil halkasının orto, para, meta pozisyonlarında bağlanacak Pc tasarımı yapıldı. Bunun için katekol, rezorsinol, hidrokinon, seçildi. Bu tasarımla Pc halkalarının bu bağlantı moleküller ile değişen geometrisi ile meydana gelebilecek agregasyon değişimini gözlenmesi amaçlandı.

Bununla beraber orto pozisyonundaki fenil halkasına (katekol), tersiyer bütill gruplar eklenerek bu iki yapı arasındaki ilave büyük hacimli grup etkisi incelenmek istendi.

Para süstitüe pozisyonundaki fenil grubuyla (hidrokinon) ve monoetilen glikol bağlantı molekülü tasarımı yapılarak bu iki bağlantı molekülün yapıya ne gibi değışiklikler kazandıracığı ve yapıda ne oranda rijid (esnek) karakter meydana geleceğı incelenmek istendi (Şekil 3.1).

Meta pozisyonundaki fenil halkası (rezorsinol) ve 1,3,5 pozisyonundaki fenil halkası (floroglusinol) ara bağlantı moleküller seçilerek tasarlanan moleküller ile artan ftalosiyanın sayısı (monomer, dimer, trimer) etkisiyle agregasyon üzerindeki değışimin gözlemlenmesi amaçlandı.

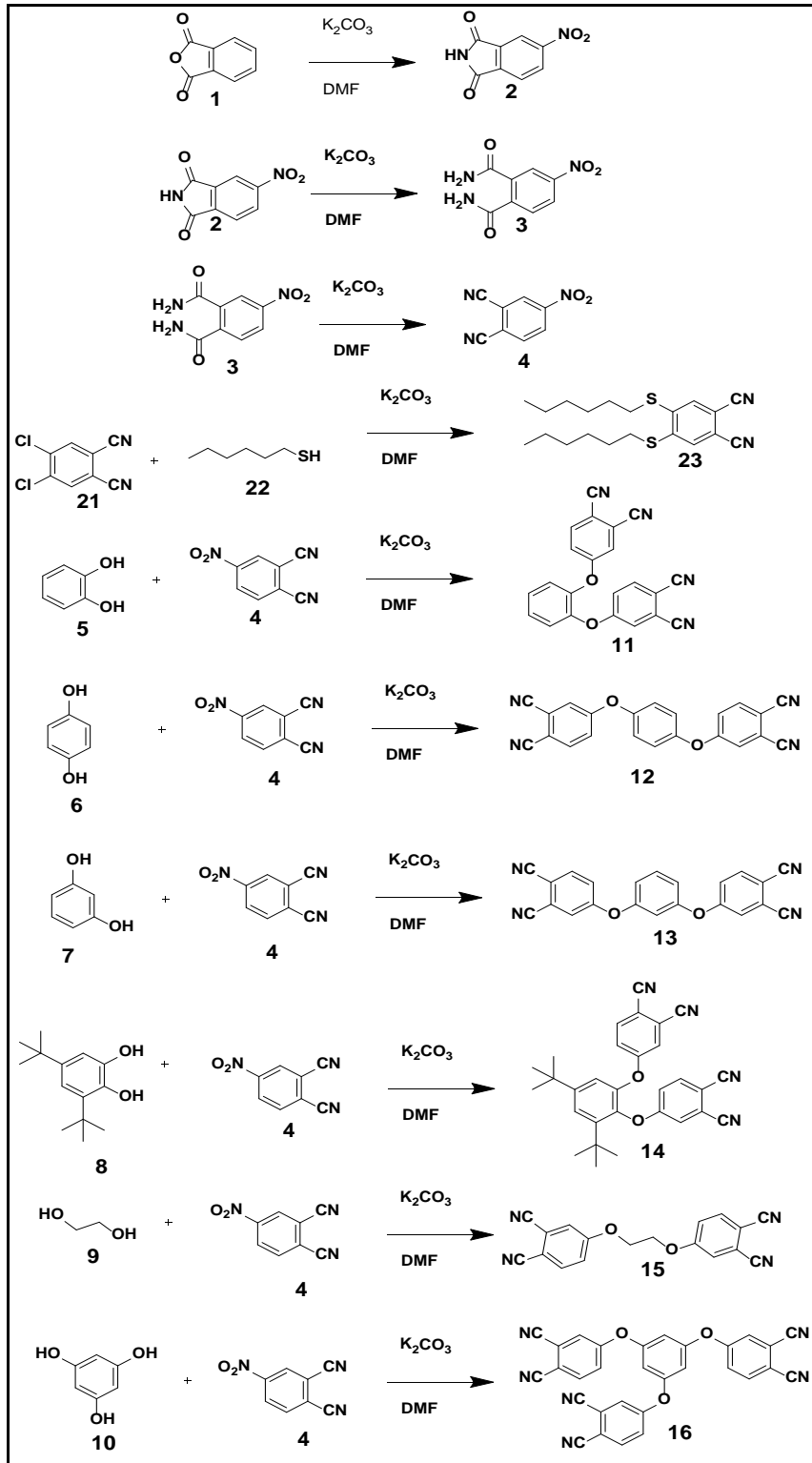


Şekil 3.1: Hedef molekül tasarımından istenen amaçlar.

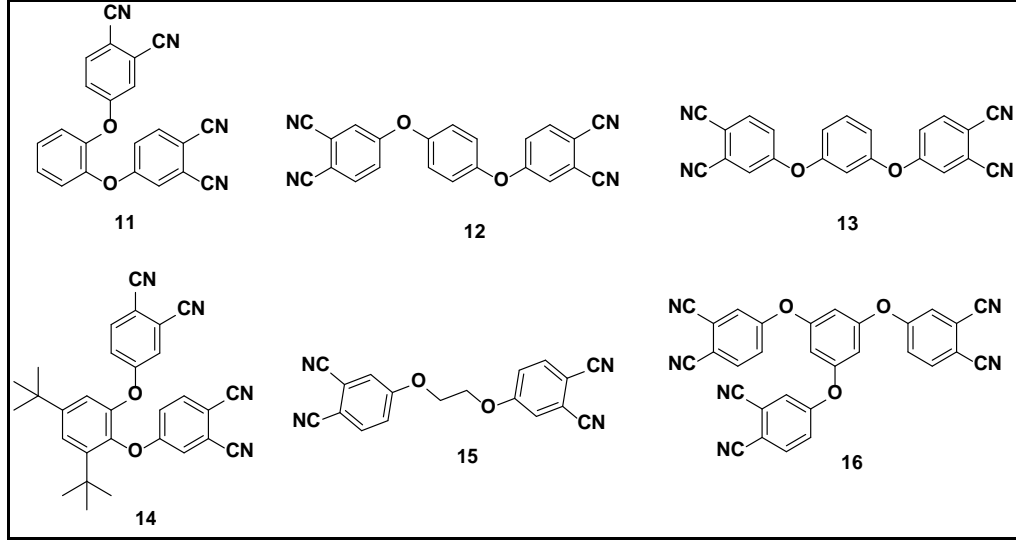
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Dimer ve Trimer Tipi Sübstitüe Ftalonitriller

Dimerik ve trimerik ftalosiyanınların sentezleri için ftalonitriller aynı reaksiyon şartları kullanılarak sentezlenmiştir. Başlangıç maddesi olarak 4- nitroftalonitrilden yola çıkılarak katekol, hidrokinon, rezorsinol, tert-butil katekol, floroglusinol ve mono etilen glikol ara bağlantı moleküller kullanılarak tek basamakta gerçekleşen reaksiyon ile dimer ve trimer hedef moleküller sentezlenmiştir (Şekil 4.1. Şekil 4.2). Bütün ftalonitriller aynı şartlarda DMF kullanarak elde edilmiştir.



Şekil 4.1: Sentezlenen başlangıç maddelerinin reaksiyonları.



Şekil 4.2: Sentezlenen başlangıç maddelerinin yapıları.

4.2. Dimer ve Trimer Tipi Sübstitüe Ftalonitrillerin Sentezleri ve Karşılaştırmalı Karakterizasyonları

Daha önce tasarlanan ftalonitrillerin sentezleri gerçekleştirildi (Şekil 4.2). Kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılarak spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, kütle, ^1H NMR, ^{13}C NMR, X-ışını) karakterize edilmiştir [73]. Yapılan sentezler sonucunda ftalonitrillerin elde edilen verim değerleri sonucunda katekol ve hidrokinon ara bağlantılı moleküllerde diğerlerine kıyasla daha yüksek verimler elde edilmiştir (Tablo 4.1).

Tablo.4.1: Dimer ve trimer ftalonitrillerin verim değerleri.

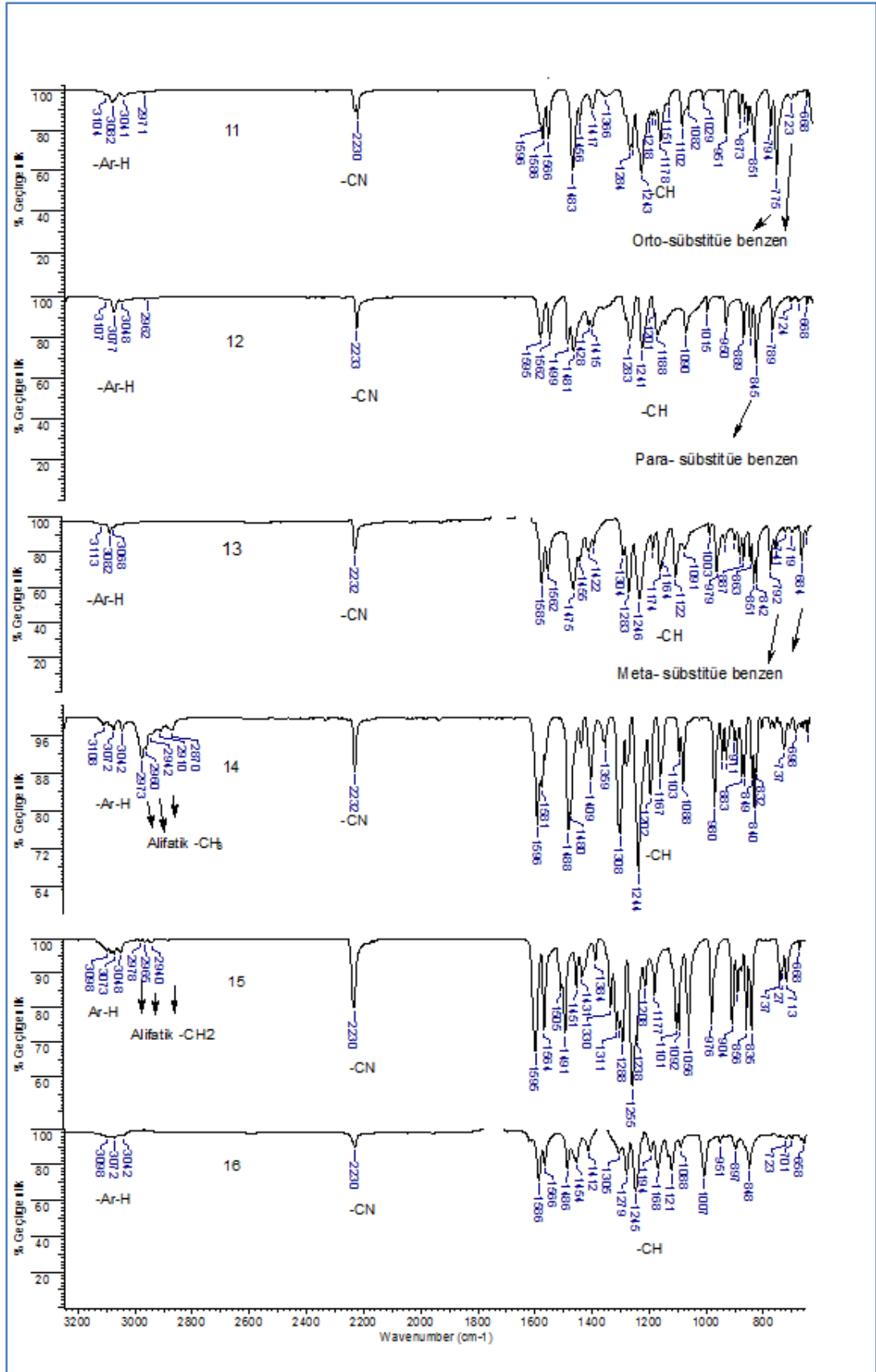
| Ftalonitril numarası | Verim (%) |
|----------------------|-----------|
| 11 | 94 |
| 12 | 51 |
| 13 | 70 |
| 14 | 55 |
| 15 | 19 |
| 16 | 64 |

Hedeflenen dimer ve trimer ftalonitrillerin kütle karakterizasyonları yapıldı. Sentezlenen ftalonitrillerin beklenen ve bulunan kütle değerleri tabloda verilmiştir. (Tablo 4.2).

Tablo 4.2: Ftalonitril molekülleri (**11**, **12**, **13**, **14**, **15**, **16**) için hesaplanan ve bulunan molekül iyon pikleri.

| Bileşik | Molekül formülü | Hesaplanan (g/mol) | Kütle analiz sonucu m/z |
|-----------|---|--------------------|---|
| 11 | C ₂₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ | 362.34 | 361.18 [M-H] ⁺ m/z |
| 12 | C ₂₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ | 362.34 | 387.04 [M+ Na ⁺ +2H] ⁺ m/z |
| 13 | C ₂₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ | 362.34 | 361.18 [M-H] ⁺ m/z |
| 14 | C ₃₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ | 474.55 | 473.35 [M-H] ⁺ m/z |
| 15 | C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ | 314.30 | 335.17 [M+ Na ⁺ -2H] ⁺ m/z |
| 16 | C ₃₀ H ₁₂ N ₆ O ₃ | 504.45 | 503.24 [M-H] ⁺ m/z |

Dimer ve trimer ftalonitrillerin FT-IR spektrumları incelendiğinde orto-süstitüe benzen pikleri 723 cm⁻¹ ve 775 cm⁻¹'de görülmekte, meta-süstitüe benzen pikleri 600 cm⁻¹ ve 792 cm⁻¹'de görülmekte iken para süstitüe benzen piki 845 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Orto tert-butil katekol ara bağlantılı ftalonitril de ise 2910 cm⁻¹, 2960 cm⁻¹ ve 2973 cm⁻¹'de alifatik -CH₃ pikleri moleküldeki -CH₃ varlığının olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca mono etilen glikol ara bağlantılı dimer ftalonitrilde ise 2854 cm⁻¹, 2925 cm⁻¹ ve 2955 cm⁻¹'de alifatik -CH₂ pikleri piklerinin varlığı görülmektedir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: Ftalonitril molekülleri (11, 12, 13, 14, 15, 16) için FT-IR karşılaştırma spektrumu.

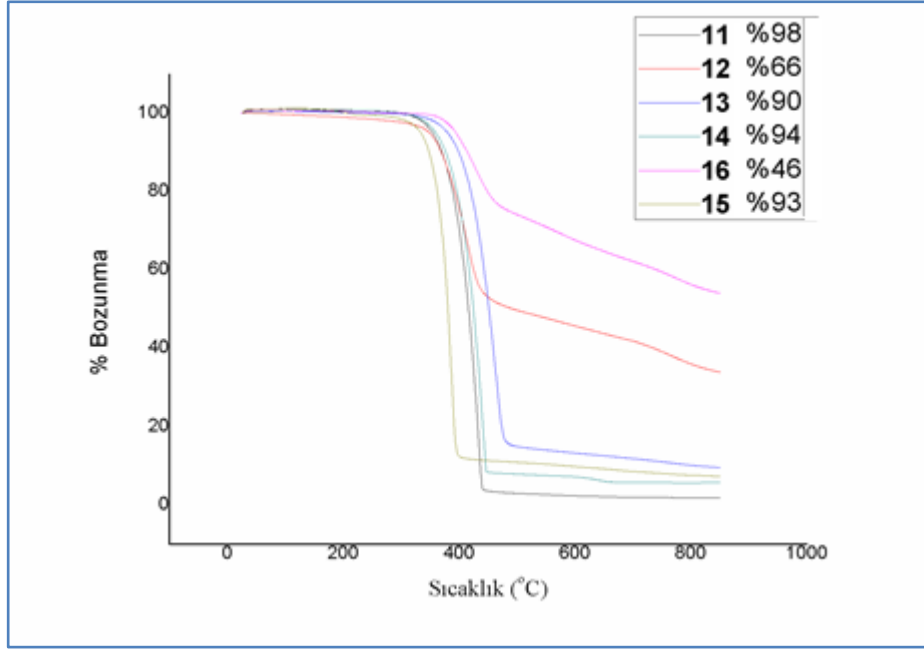
Sentezlenen ftalonitrillerin erime noktaları incelendiğinde en yüksek erime noktası değeri 296 °C ile para süstitüe ara bağlantılı ftalonitril (**12**) olduğu görülmüştür. En düşük değerin ise 134°C ile mono etilen glikol ara bağlantılı ftalonitrilde (**15**) ölçülmüştür (Tablo 4.3).

Tablo 4.3: Sentezlenen ftalonitrillerin erime noktaları.

| Maddelerin Erime Noktaları | |
|----------------------------|--------------------|
| Ftalonitril numarası | Erime noktası (°C) |
| 11 | 189-193 |
| 12 | 261-296 |
| 13 | 150-180 |
| 14 | 235-237 |
| 15 | 134-137 |
| 16 | 272-275 |

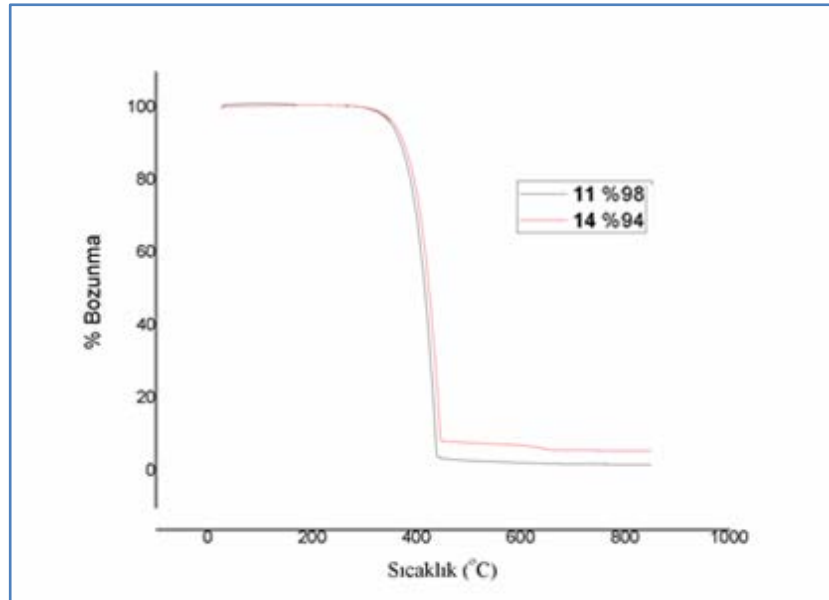
Sentezlenen ftalonitrillerin TGA ölçümleri yapılmış ve bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. Numuneler için 10°C/dk hız kullanılmış ve 900°C'ye kadar ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre floroglusinol ara bağlantılı trimer ftalonitrilin (**16**) diğerlerine kıyasla daha az kütle kaybına uğradığı (%46 bozunan kütle) ve yapının kararlı olduğu anlaşıldı. Bununla beraber para süstitüe ara bağlantılı dimer ftalonitrilin (**12**) ise **16** numaralı bileşikten sonra diğerlerine kıyasla daha az bozunduğu (%66 bozunan kütle) ve daha kararlı olduğu gözlemlendi. Diğer ftalonitriller ise sırasıyla **11** (%98), **14** (%94), **15** (%93), **13** (%90) oranında bozunma yaşadıkları görüldü (Şekil 4.4).



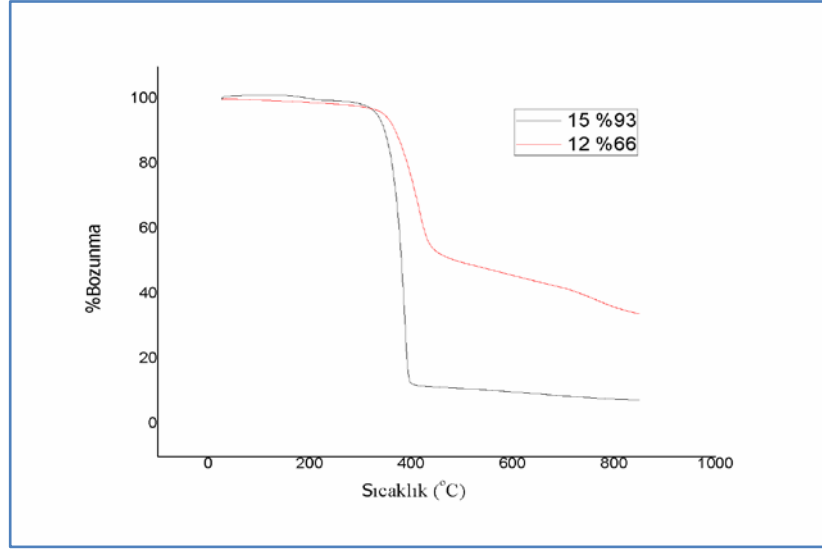
Şekil 4.4: Sentezlenen ftalonitrillerin TGA grafikleri.

İlave hacim etkisini incelediğimizde **11** ve **14** numaralı ftalonitrillerin bozunmaya karşı kararlılıkları karşılaştırıldığında pek bir farklılık gözlemlenmemiştir (Şekil 4.5).



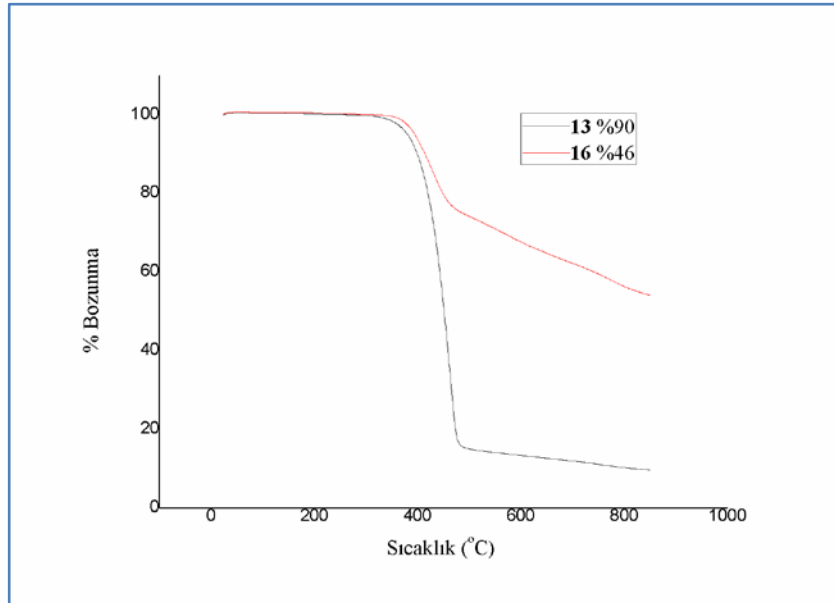
Şekil 4.5: **11** ve **14** numaralı ftalonitrillerin TGA grafikleri.

Rijid karakter etkisini incelediğimizde **12** numaralı ftalonitrilin bozunmaya karşı daha kararlı olduğu görülmüştür (Şekil 4.5).



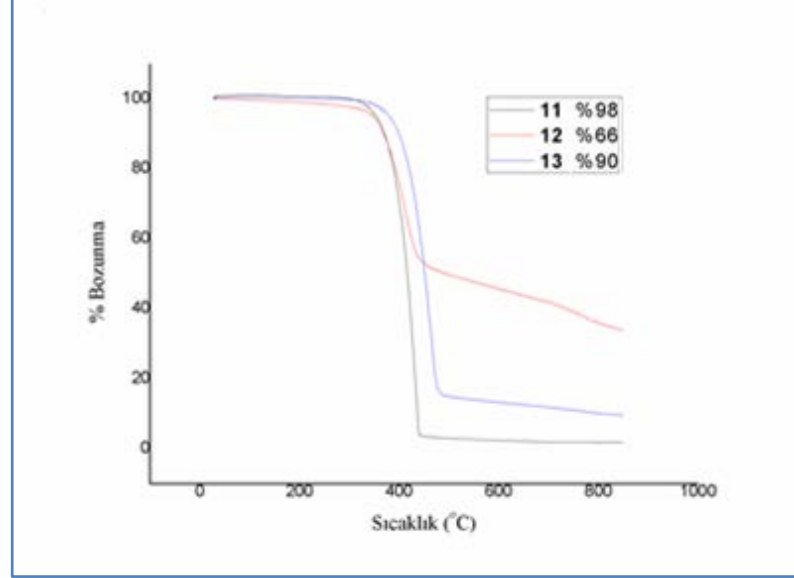
Şekil 4.6: **12** ve **15** numaralı ftalonitrillerin TGA grafikleri.

Ftalonitril sayısının artmasıyla dimer ve trimer ftalonitril arasında **16** numaralı trimer ftalonitrilin bozunmaya karşı daha kararlı olduğu görülmüştür (Şekil 4.5).



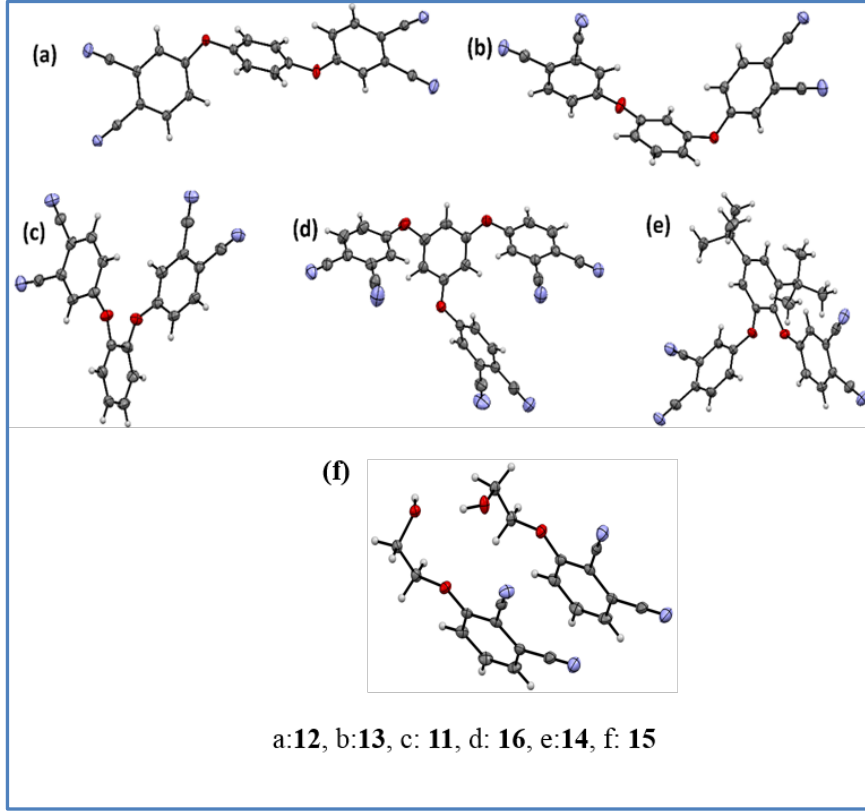
Şekil 4.7: **13** ve **16** numaralı ftalonitrillerin TGA grafikleri.

Geometri etkisini incelediğimizde **12** numaralı hidrokinon ara bağlantılı dimer ftalonitrilin diğer **11** ve **13** numaralı dimer ftalonitrillere kıyasla bozunmaya karşı daha kararlı olduğu görülmüştür (Şekil 4.5).



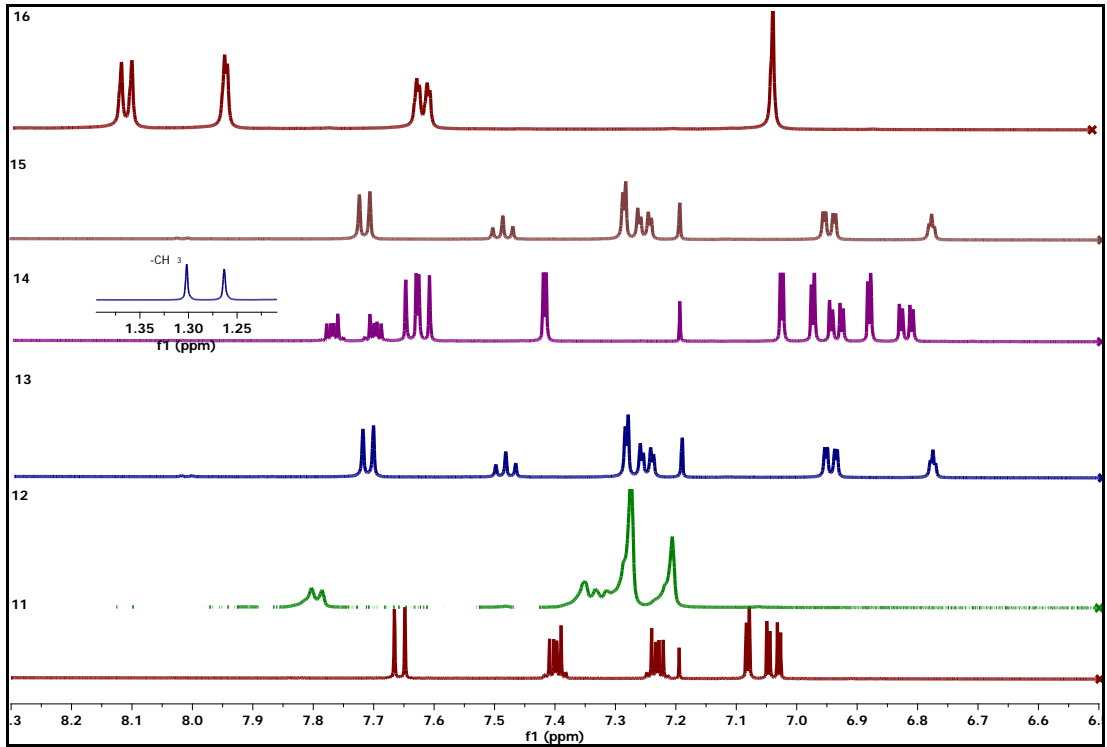
Şekil 4.8: **11**, **12** ve **13** numaralı ftalonitrillerin TGA grafikleri.

Tüm dimer ve trimer ftalonitrillerin X-ray (X-ışını) ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve kristal yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 4.10) [71]. **15** numaralı bileşikte iki ftalonitril halkasının kristalografik yapı analizi incelendiğinde, asimetrik birim hücrede 2 molekül bulunmaktadır.

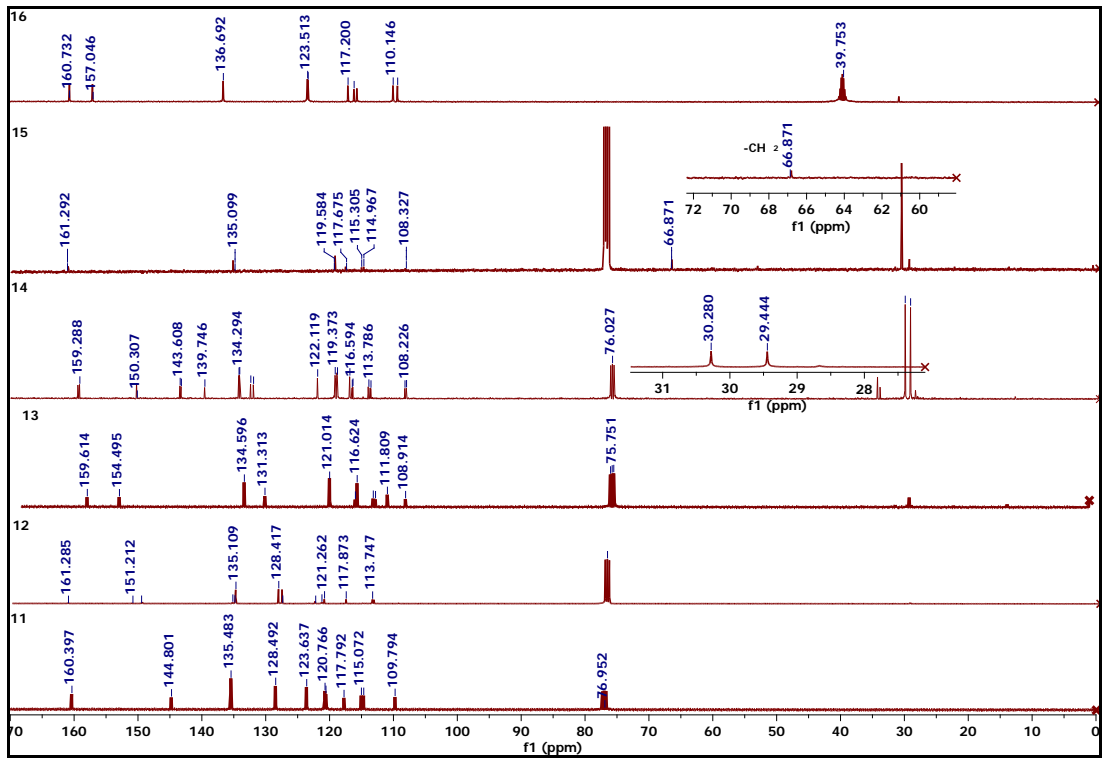


Şekil 4.9: Dimer ve trimer ftalonitrillerin X-ışını ile bulunan molekül yapıları.

Elde edilen moleküllerin ^1H NMR, ^{13}C NMR karşılaştırmaları yapılmıştır (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11).



Şekil 4.10: Ftalonitril moleküllerinin (11, 12, 13, 14, 15, 16) ^1H NMR spektrumları.



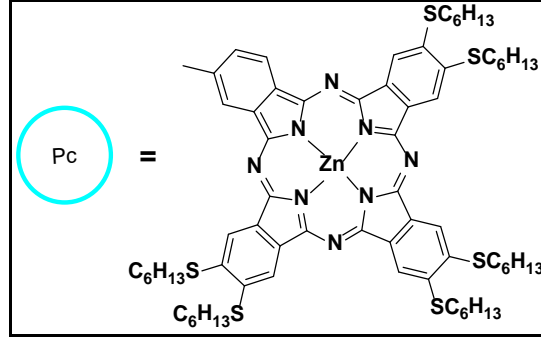
Şekil 4.11: Ftalonitril moleküllerinin (11, 12, 13, 14, 15, 16) ^{13}C NMR spektrumları.

Sentezlenen dimer ve trimer ftalonitrillerin FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle (ESI) karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir ve yapıları aydınlatılmıştır. Tümü spektrumlar kısmında verilmiştir.

4.3. Dimer ve Trimer Tipi Periferel Sübstitüe Ftalosiyeninler

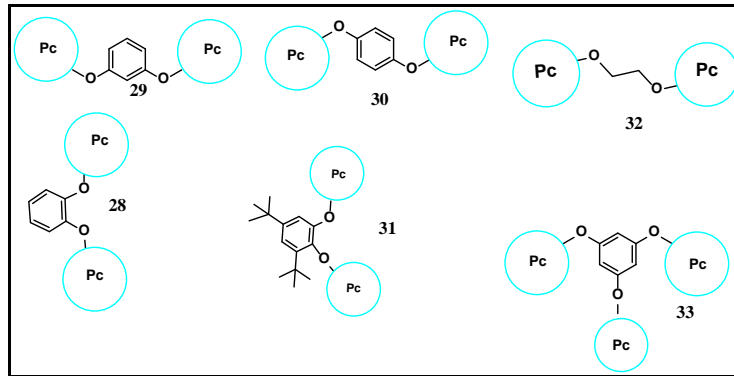
4.3.1. Dimer ve Trimer Tipi Periferel (-SR) Sübstitüe 1. Seri Ftalosiyeninler

İlk olarak monomer yapılarda izomersiz yapılar elde etmek için okta sübstitüe - SC_6H_{13} gruplar sübstitüent olarak seçildi (Şekil 4.12).

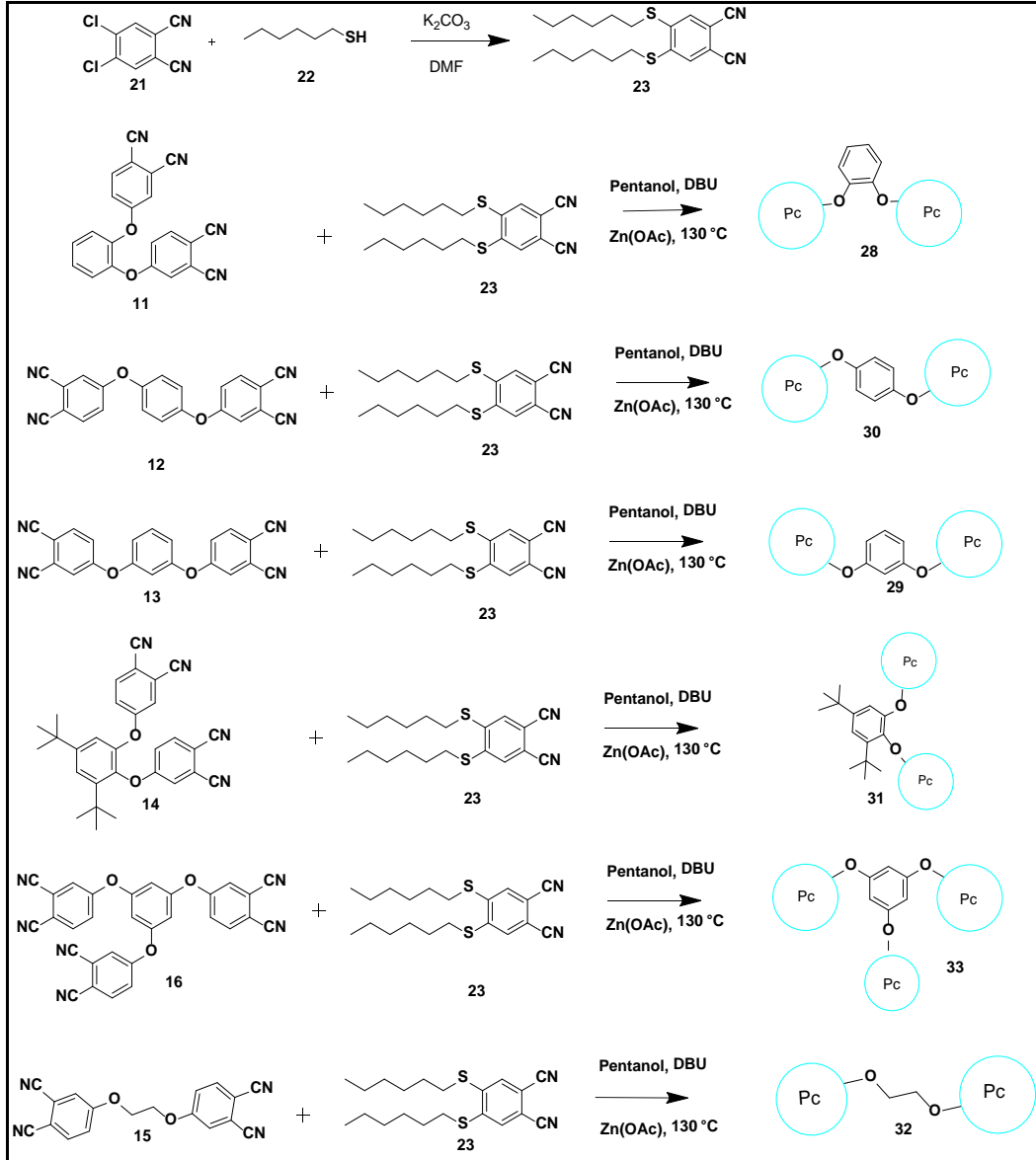


Şekil 4.12: Hedef (1. seri) monomer ftalosiyenin molekülü.

Hedeflenen ftalosiyenin moleküllerinin sentezi için daha önce sentezlenen başlangıç maddeleri olan bileşiklerinden yola çıkarak altı adet dimerik ve trimerik ftalosiyenin bileşikleri sentezlendi (Şekil 4.13, Şekil 4.14).

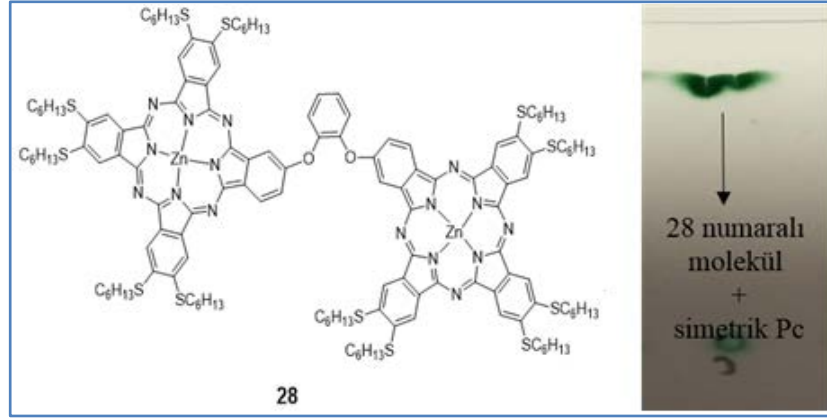


Şekil 4.13: Tasarlanan (1. seri) dimer ve trimer ftalosiyeninler.



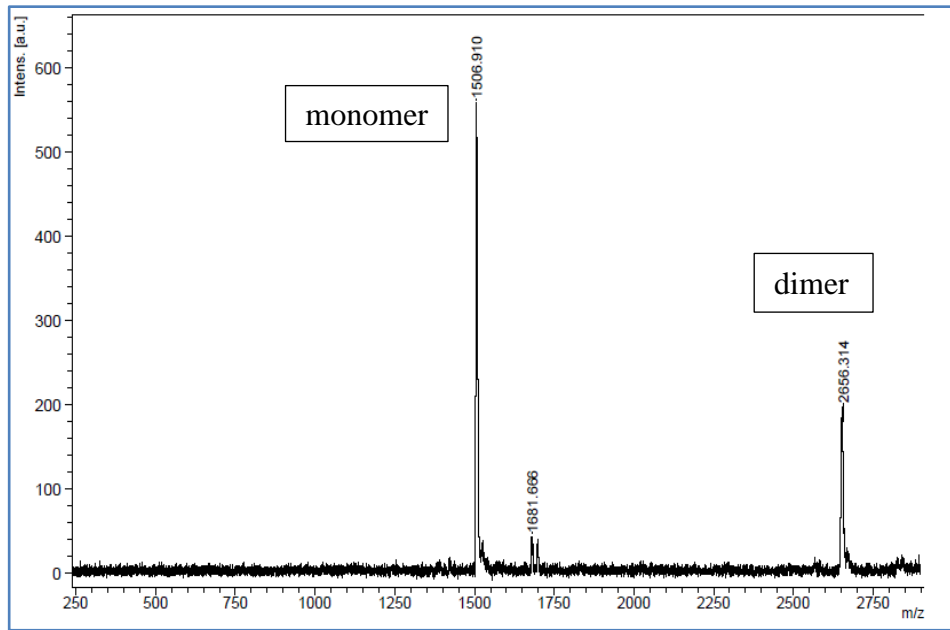
Şekil 4.14: Tasarlanan (1. seri) dimer ve trimer ftalosiyanınların reaksiyonları.

Fakat Bulgular kısmında detaylı bir şekilde anlatıldığı gibi sentezlenen moleküller saflaştırılmadı. Reaksiyonların yürüyüşü ince tabaka kromatografisi tekniği ile kontrol edildi. Reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünler kolon kromatografisi ile ayrılıp saflaştırılmadı. Dimer ve trimer ftalosiyanınların simetrik ftalosiyanınin molekülüyle içiçe yürüdüğü gözlemlendi ve biobeads denendi fakat bu yöntemle de bileşikler saflaştırılmadı (Şekil 4.15).



Şekil 4.15: **28** numaralı molekül ve TLC görüntüsü.

28 numaralı molekülün MALDI-TOF kütle spektroskopisi sonucu aşağıda verilmiştir (Şekil 4.16).

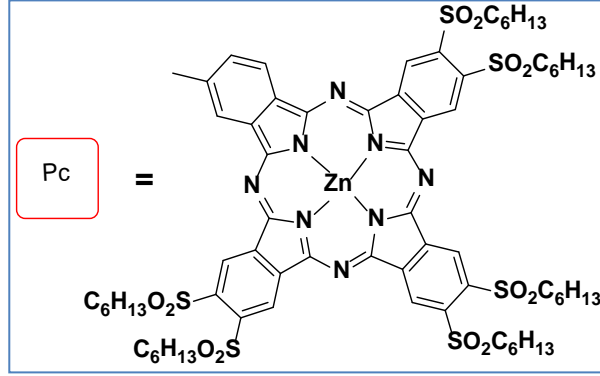


Şekil 4.16: **28** numaralı molekülün kütle spektromu.

4.3.2. Dimer ve Trimer Tipi Periferal (-SO₂) Süstitüe 2. Seri Ftalosiyanimler

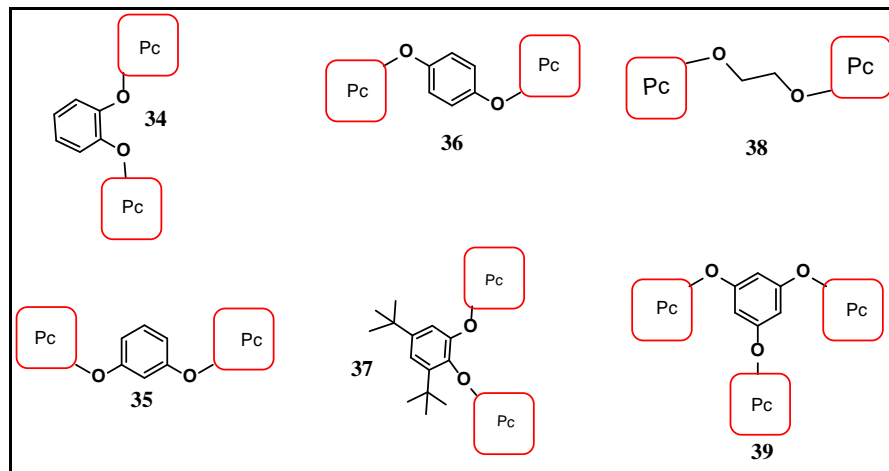
Reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünler kolon kromatografisi ile ayrılıp saflaştırılmamış ve dimer ve trimer ftalosiyanimlerin simetrik ftalosiyanim molekülüyle içiçe yürüdüğü gözlemlenmiştir. Biobeads ile denemelerde bile moleküller saflaştırılmamıştır.

Bu sebeple alternatif olarak B planı molekül tasarımı yapıldı. **23** numaralı ftalonitril molekülünden vazgeçilerek **24** numaralı molekül sentezi tasarlandı ve **23** numaralı molekül yerine kullanılması uygun görüldü (Şekil 4.19). Ftalonitrilin -SO₂C₆H₁₃ kısmının -SC₆H₁₃ kısmına göre daha fazla moleküler etkileşim gerçekleştireceği öngörüldü (Şekil 4.17). Böylece sentezlenecek hedef moleküllerin saflaştırılmasının daha kolay olacağı düşünüldü.

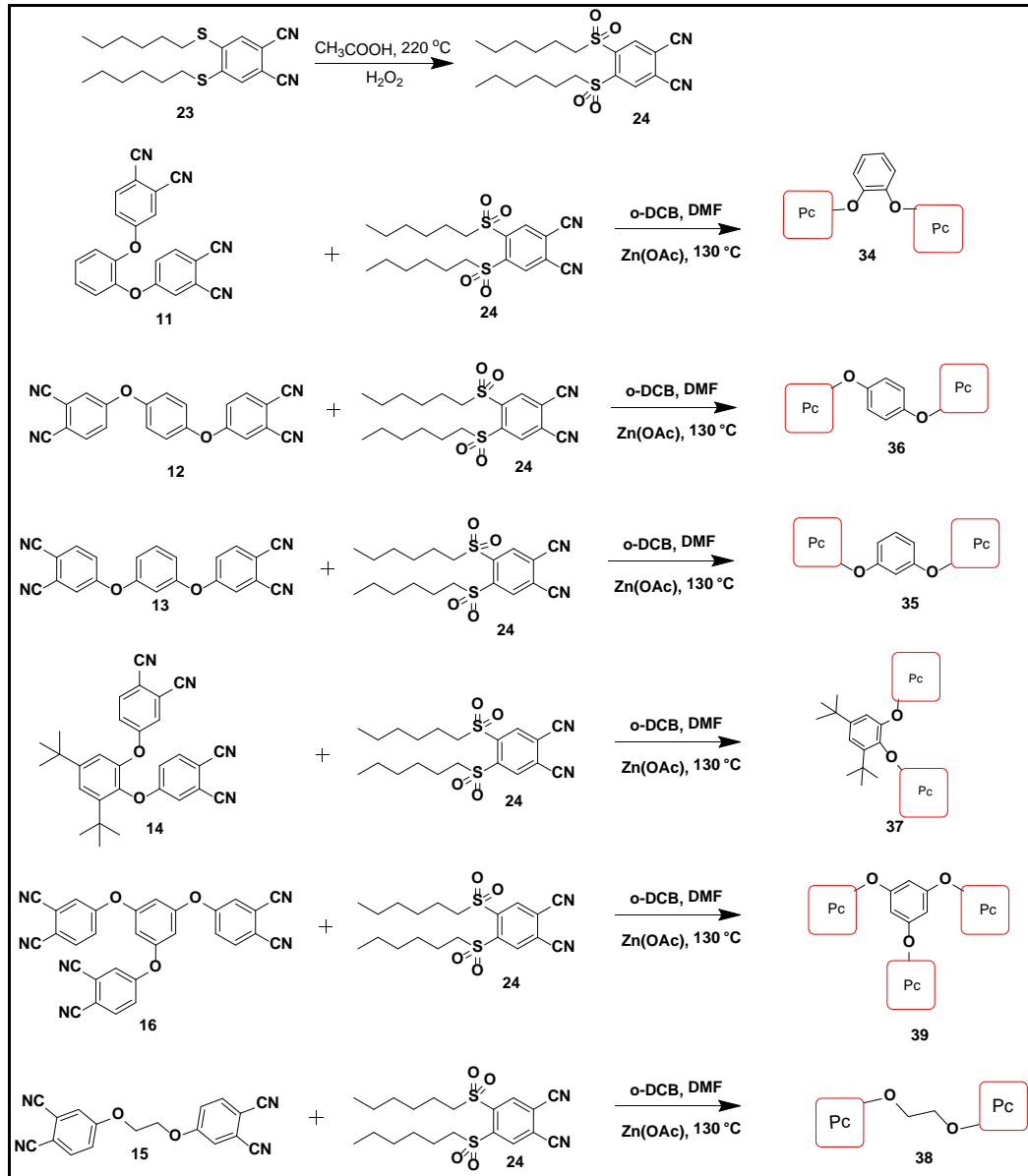


Şekil 4.17: Hedef (2. Seri) monomer ftalosiyanın molekülü.

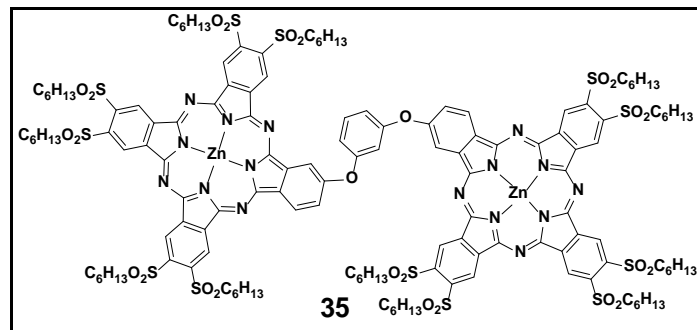
Bu amaçlar doğrultusunda yine hedef moleküller olarak çeşitli dimerik ve trimerik nitril bileşikleri sentezlendi ve elde edilen yeni dimerik ve trimerik ftalonitril bileşiklerinden yola çıkılarak yeni dimerik ve trimerik ftalosiyanınların sentezleri gerçekleştirildi (Şekil 4.18).



Şekil 4.18: Tasarlanan (2. seri) dimer ve trimer ftalosiyanınlar.

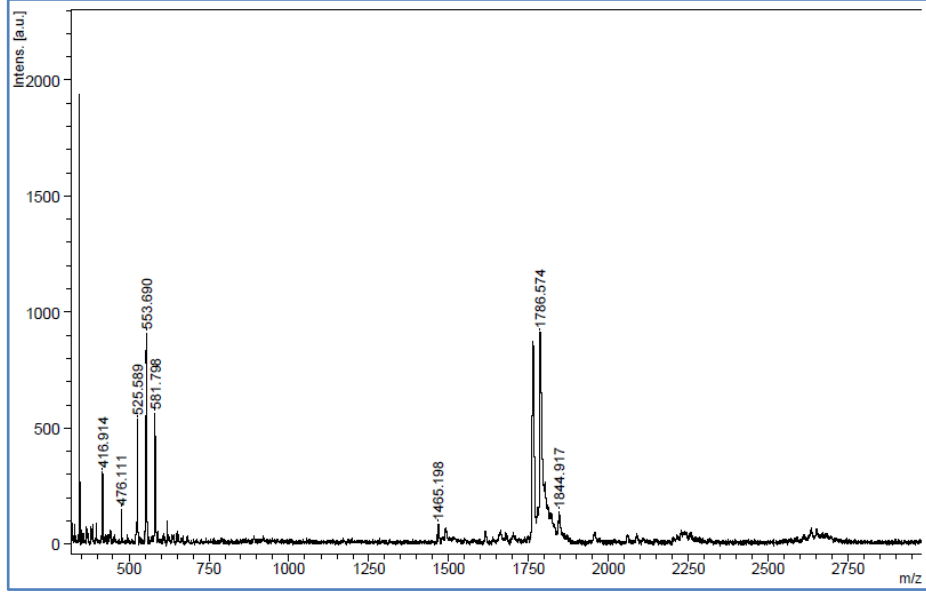


Şekil 4.19: Tasarlanan (2. seri) dimer ve trimer ftalosiyanınların reaksiyonları.



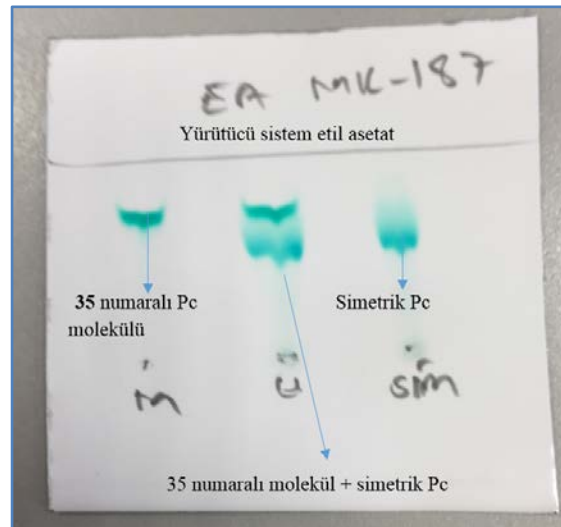
Şekil 4.20: 35 numaralı molekülün yapısı.

35 numaralı molekülünün MALDI-TOF kütle spektroskopisi sonucu aşağıda verilmiştir (Şekil 4.21).

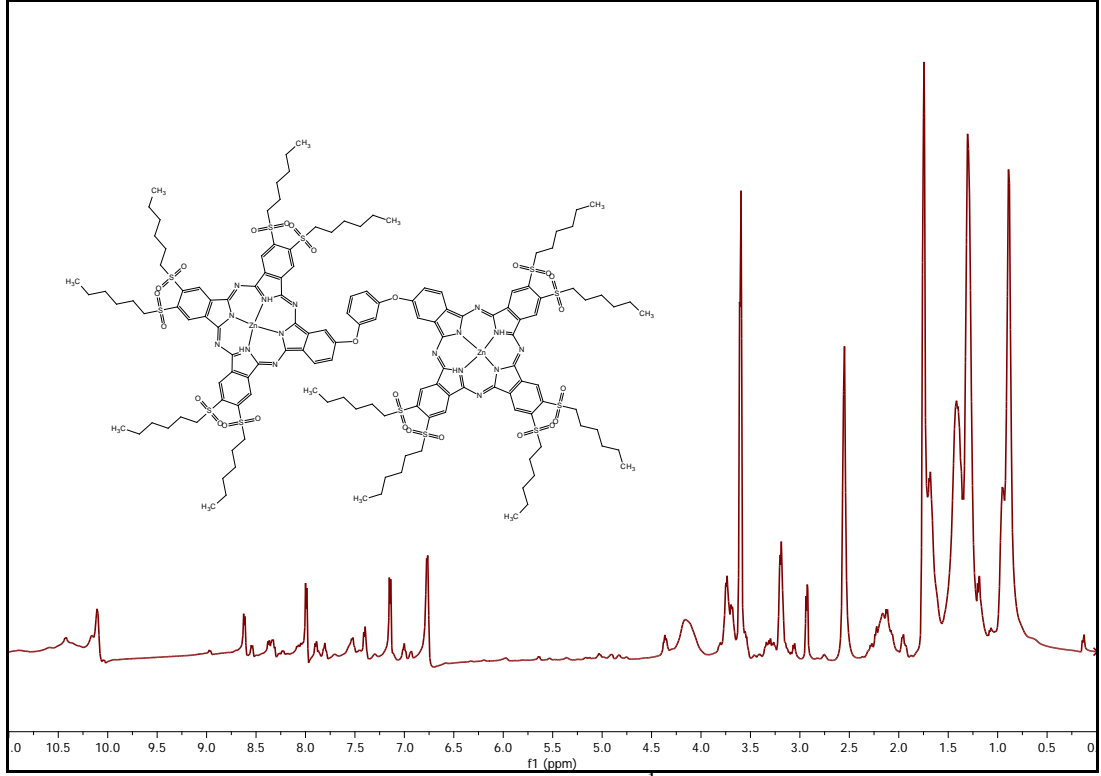


Şekil 4.21: **35** numaralı molekülün kütle spektromu.

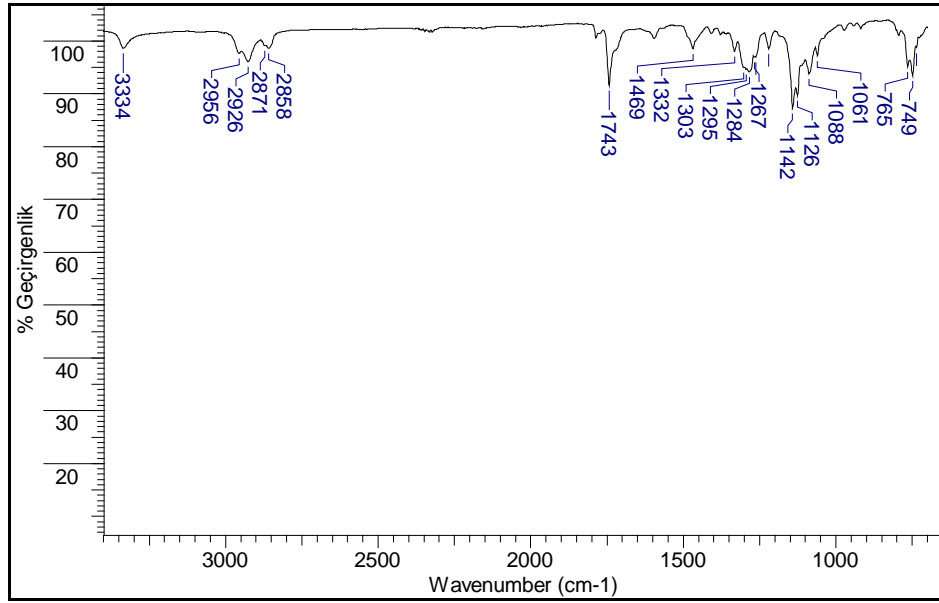
Elde edilen yapıların başlangıçta kütle spektroskopisi analizlerinden istenilen molekül pikleri elde edilemediğinden diğer spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, Kütle, ^1H NMR) karakterize edilememiştir (Şekil 4.21, Şekil 4.23, Şekil 4.24). Sonuç olarak tasarımı yapılan moleküller elde edilememiştir. TLC sisteminde ayrıldığı fakat kütle spektroskopik analiz yöntemiyle aydınlatılamamıştır (Şekil 4.22).



Şekil 4.22: **35** numaralı molekül ve TLC görüntüsü.



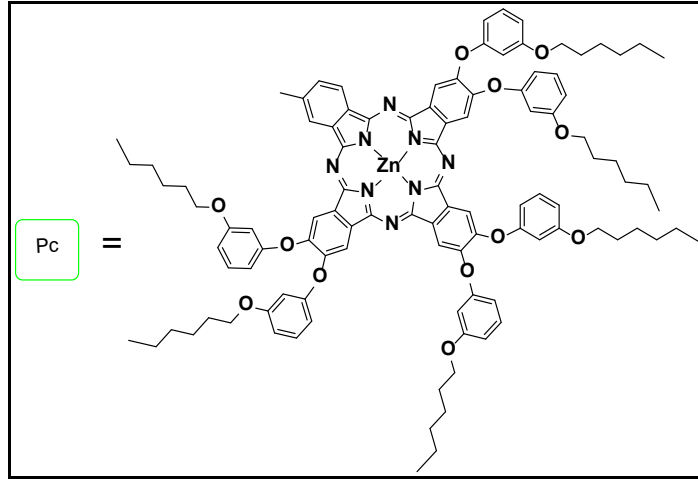
Şekil 4.23: **35** numaralı molekülün ¹H NMR spektrumu.



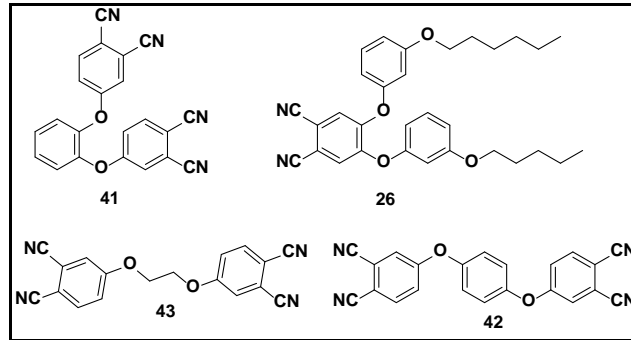
Şekil 4.24: **35** numaralı molekülün FT-IR spektrumu.

4.3.3. Dimer ve Trimer Tipi Periferal (-O-benzen-OR) Süstitüe 3. Seri Ftalosiyeninler

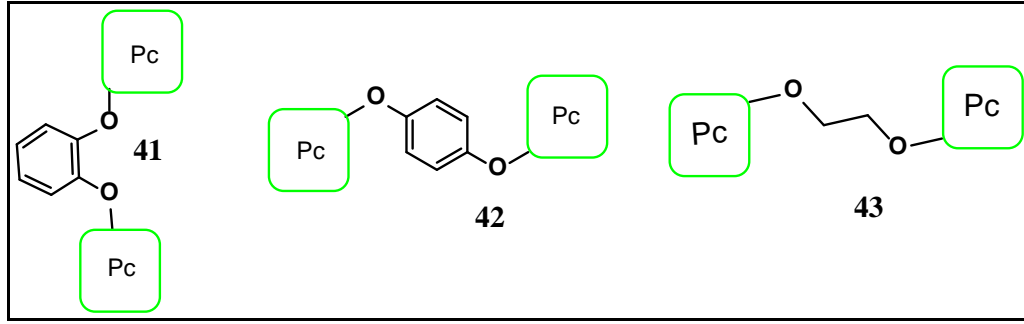
Daha önce tasarlanan ve sentez çalışmaları gerçekleştirilen moleküllerin elde edilememiş olması sebebiyle yeni bir seri molekül tasarımı yapıldı. Bu tasarımda 3-(hekziloksi) fenol süstitüenti kullanılarak katekol, hidrokinon, mono etilen glikol ara bağlantılı molekül tasarımı yapıldı (Şekil 4.25 ve 4.26).



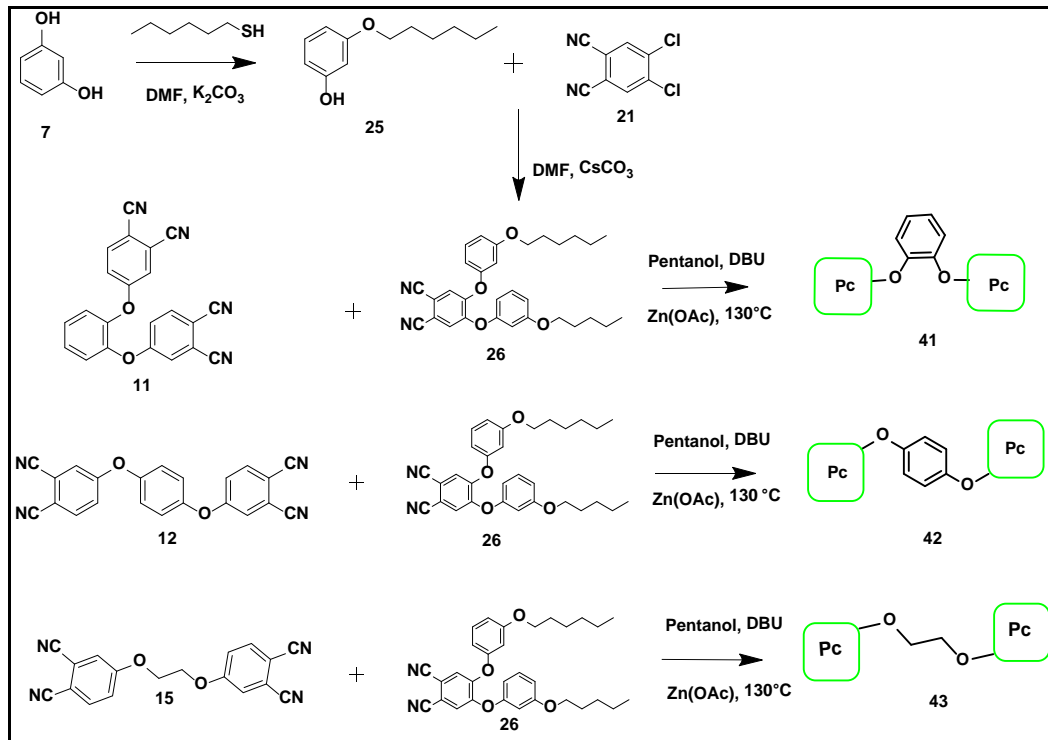
Şekil 4.25: Hedef (3. seri) monomer ftalosiyenin molekülü.



Şekil 4.26: Hedef ara bağlantı yapılar.

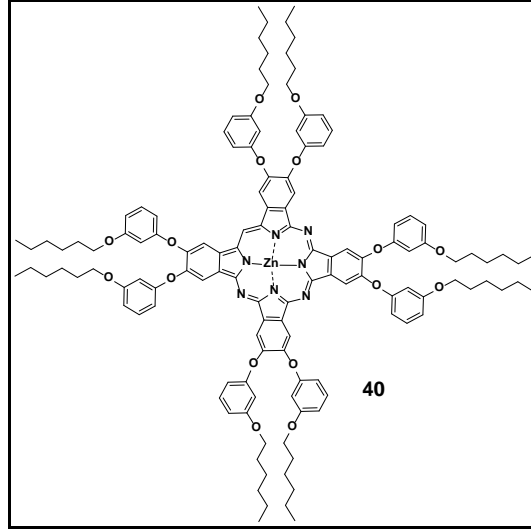


Şekil 4.27: Tasarlanan (3. seri) dimer ve trimer ftalosiyanınlar.



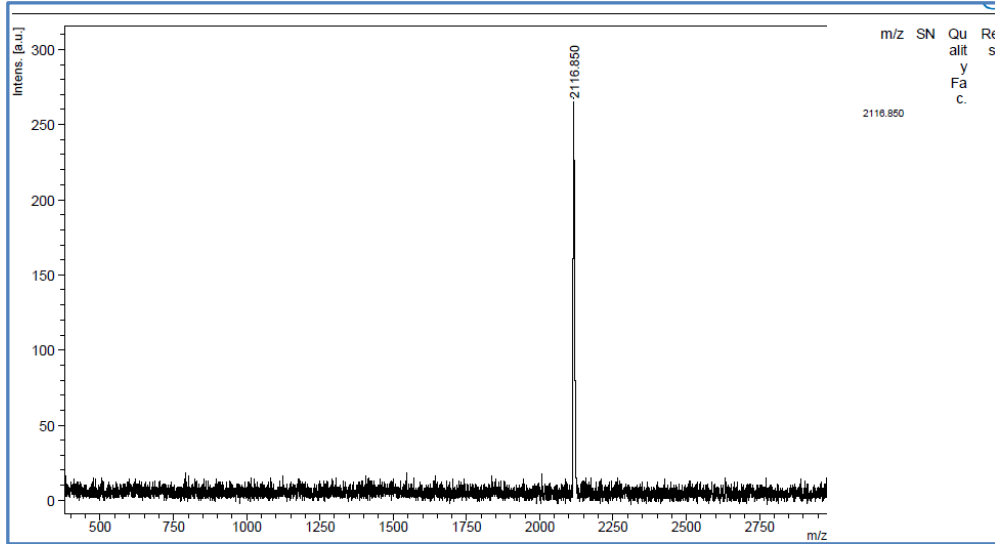
Şekil 4.28: Tasarlanan (3. seri) dimer ve trimer ftalosiyanınların reaksiyonları.

Öncelikle simetrik 3-(heksiloksi) fenol okta süstitüe ftalosiyanın (**40**) sentezi gerçekleştirildi (Şekil 4.29).

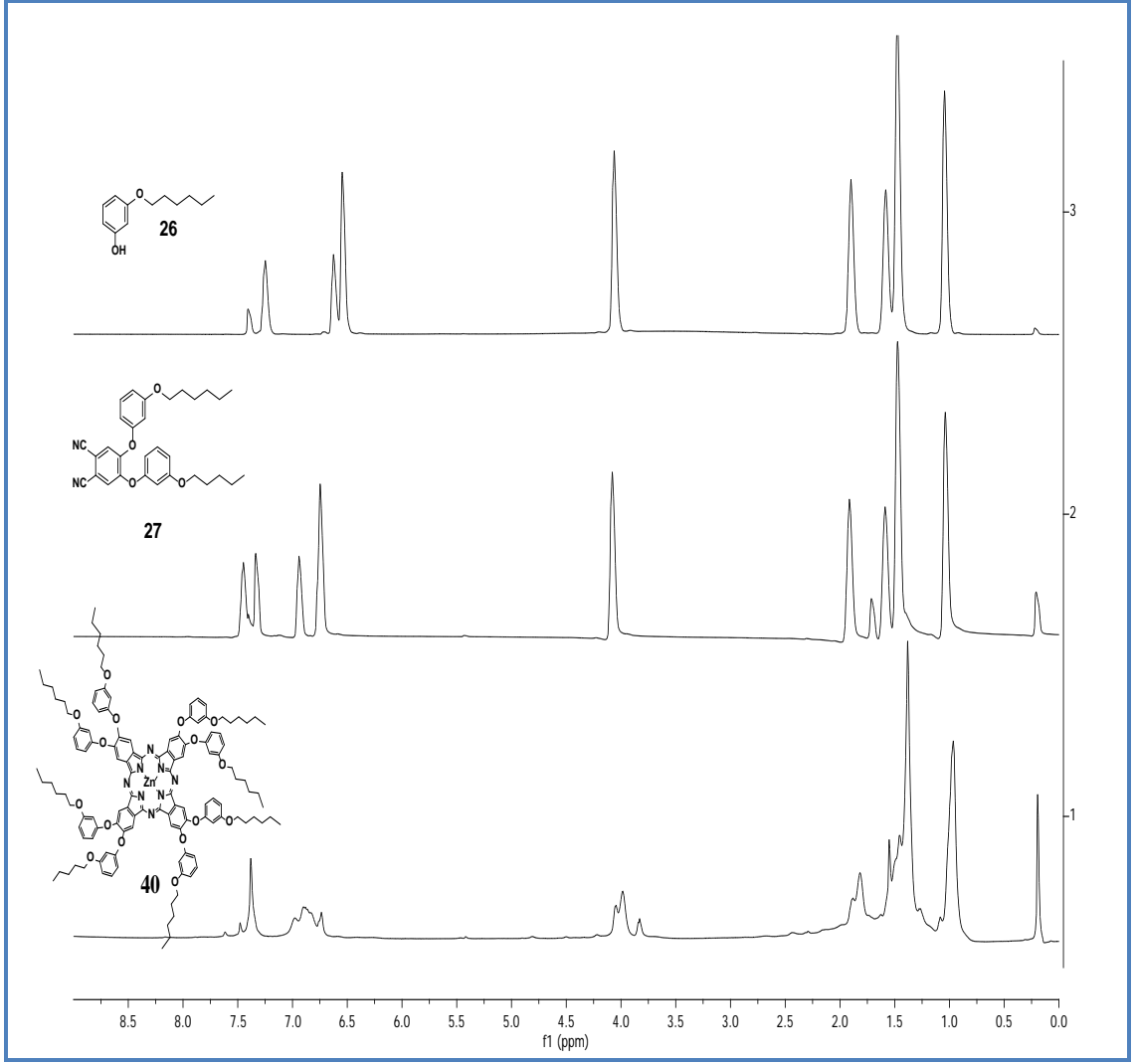


Şekil 4.29: **40** numaralı molekülün yapısı.

Bu bileşiğin spektroskopik analiz sonuçlarından elde edildiği görüldü. **40** numaralı molekülün MALDI-TOF kütle spektroskopisi sonucu aşağıda verilmiştir (Şekil 4.30). Örnek olarak **25**, **26** ve **40** numaralı moleküllerin ^1H NMR spektrum karşılaştırmaları yapıldı (Şekil 4.31).

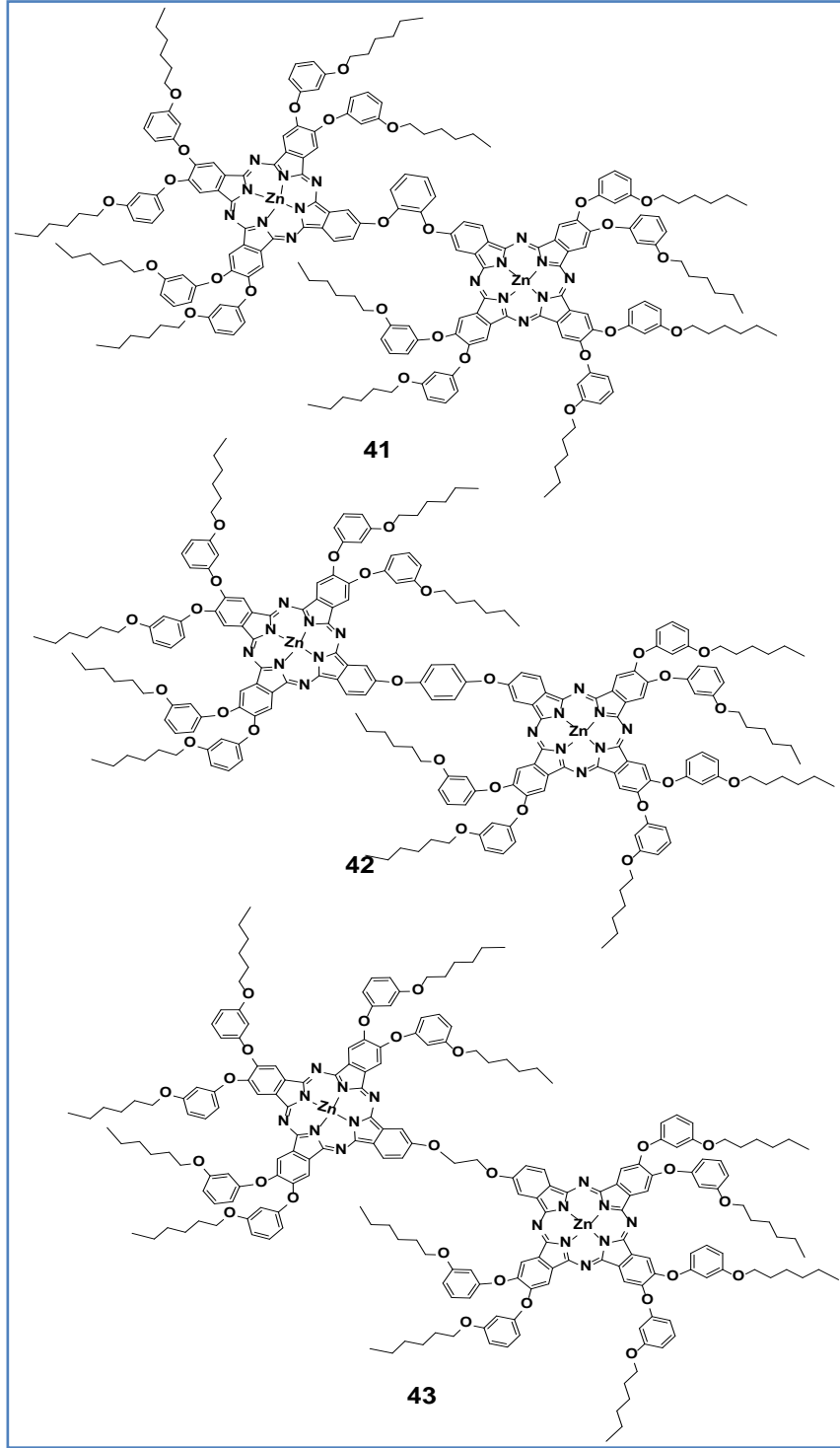


Şekil 4.30: **40** numaralı molekülün kütle spektroskopisi.



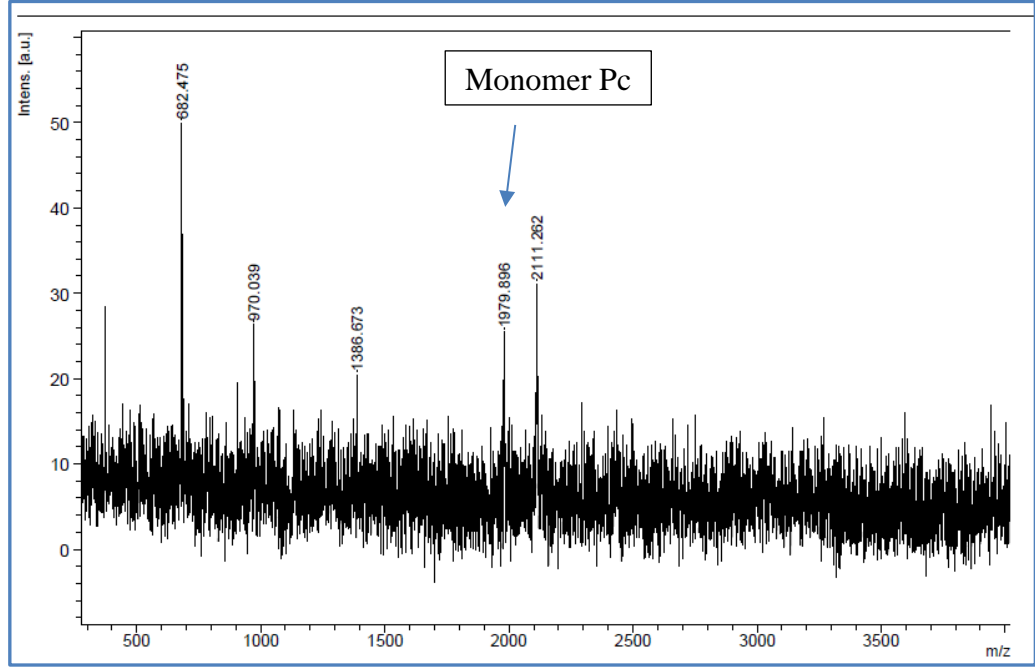
Şekil 4.31: **25**, **26** ve **40** numaralı moleküllerin ^1H NMR spektrum karşılaştırmaları (CDCl_3).

40 numaralı simetrik molekülün sentezinin gerçekleşmesinden dolayı daha önce tasarlanan dimer ftalosiyanınların (**41**, **42** ve **43**) sentezlenebileceği düşünüldü. Tasarımı yapılan moleküllerin reaksiyonları sonucunda spektroskopik analiz yöntemlerine bakıldığında **41**, **42** ve **43** numaralı moleküllerin sentezlerinin gerçekleşmediği görüldü (Şekil 4.32).



Şekil 4.32: **41**, **42** ve **43** numaralı moleküllerin yapısı.

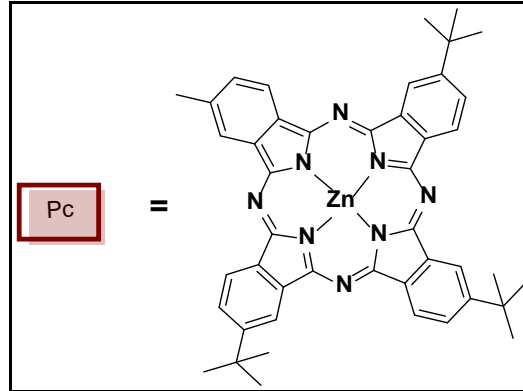
Örnek olarak sentezi gerçekleştirilemeyen **41** numaralı moleküle ait kütle spektroskopisi sonucu aşağıda verilmiştir (Şekil 4.33).



Şekil 4.33: **41** numaralı molekülün kütle spektrumu.

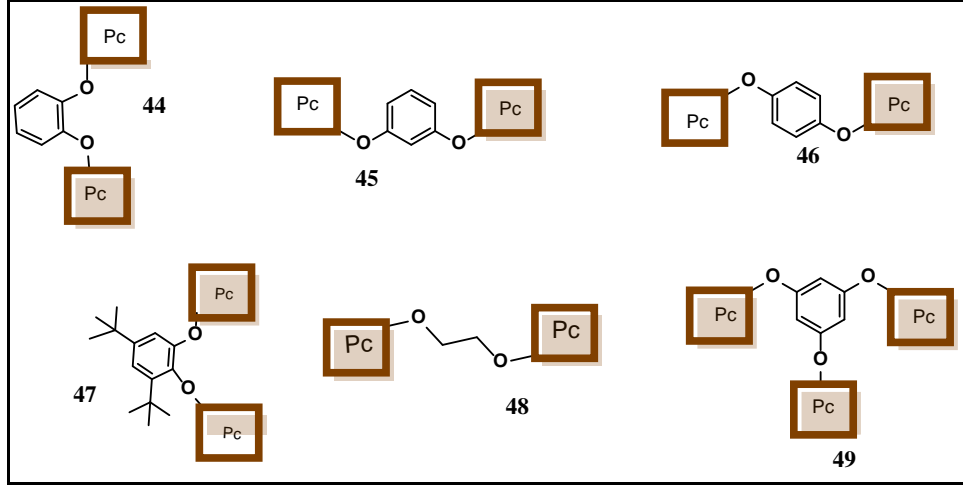
4.3.4. Dimer ve Trimer Tipi Periferel Tersiyer butil Sübstitüe 4. Seri Ftalosiyanınlar

Daha evvel bahsedilen ilk üç seri ftalosiyanınların elde edilememiş olması nedeniyle yeni 4. seri ftalosiyanın tasarımı yapmaya karar verildi. Bu seri tasarımda 4-tert-butil ftalonitril kullanılarak monomer ftalosiyanın yapı belirlendi (Şekil 4.34).



Şekil 4.34: Hedef (4. seri) monomer ftalosiyanın molekülü.

Başlangıçta tasarımı yapılan dimer ve trimer ara bağlantı ftalonitril moleküllerinden yola çıkılarak dimer ve trimer ftalosiyanın molekülü dizayn edildi (Şekil 4.35).

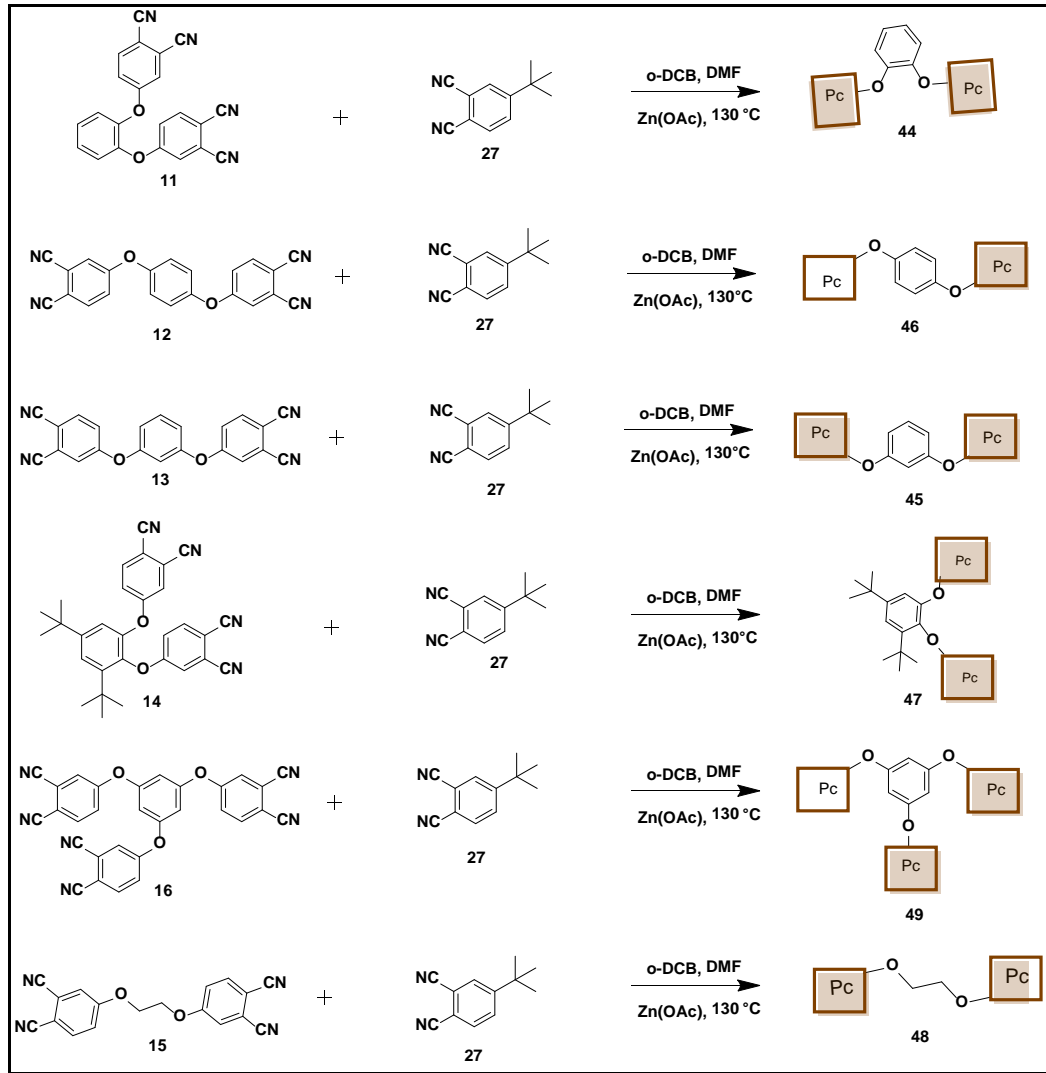


Şekil 4.35: Tasarlanan (4. seri) dimer ve trimer ftalosiyanimler.

4.3.4.1. Sentez

Dördüncü seri olarak tasarlanan ftalosiyanimlerin sentezleri gerçekleştirildi. (Şekil 4.36). Elde edilen ftalosiyanimler kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılarak spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, kütle, ^1H NMR, ^{13}C NMR, X-ışını) karakterize edildi.

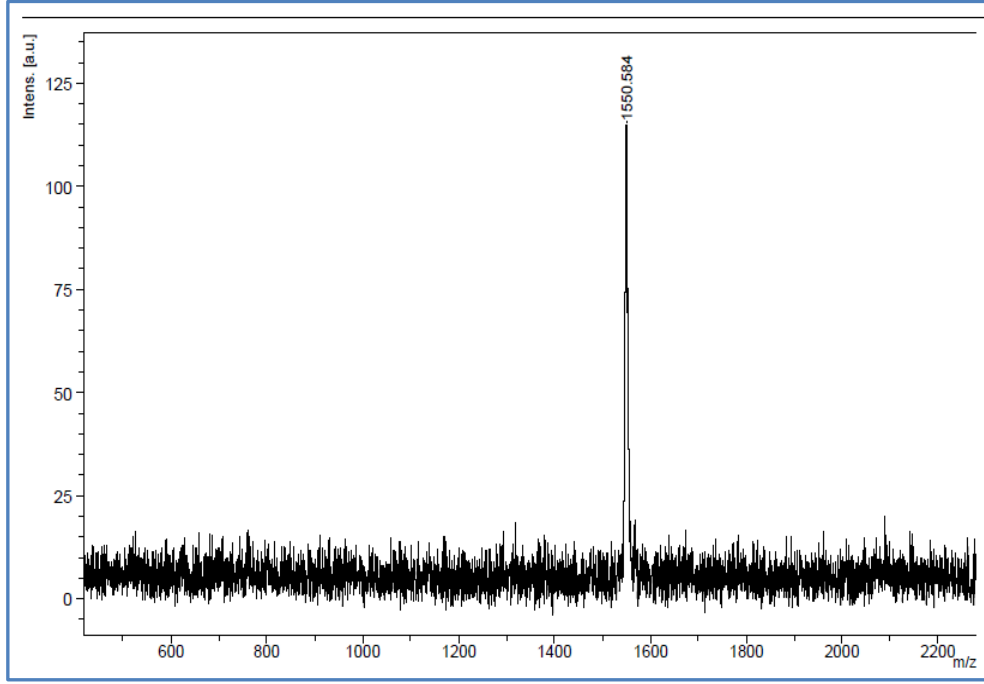
Ftalosiyanim moleküllerinin (**44**, **45**, **46**, **47**, **48** ve **49**) MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, moleküllere ait hesaplanan ve bulunan değerler Tablo 4.4 'de gösterilmiştir. Örnek olarak **48** numaralı molekülün kütle spektrumu aşağıda verilmiştir (Şekil 4.37). Diğer moleküllerin kütle spektrumları ise spektrumlar kısmında verilmiştir.



Şekil 4.36: Tasarlanan (4. seri) dimer ve trimer ftalosiyanınların reaksiyonları.

Tablo 4.4: Sentezlenen ftalosiyanınların bulunan kütle değerleri (Matriks: DHB).

| Molekül | Molekül Formülü | Hesaplanan (g/mol) | Kütle analiz sonucu m/z. |
|---------|--|--------------------|--------------------------------|
| 44 | C ₉₄ H ₈₂ N ₁₆ O ₂ Zn ₂ | 1598.56 | 1598.51 [M] ⁺ m/z |
| 45 | C ₉₄ H ₈₂ N ₁₆ O ₂ Zn ₂ | 1598.56 | 1599.07 [M+H] ⁺ m/z |
| 46 | C ₉₄ H ₈₂ N ₁₆ O ₂ Zn ₂ | 1598.56 | 1598.51 [M] ⁺ m/z |
| 47 | C ₁₀₂ H ₉₈ N ₁₆ O ₂ Zn ₂ | 1710.78 | 1711.16 [M+H] ⁺ m/z |
| 48 | C ₉₀ H ₈₂ N ₁₆ O ₂ Zn ₂ | 1550.52 | 1551.72 [M+H] ⁺ m/z |
| 49 | C ₁₃₈ H ₁₂₀ N ₂₄ O ₃ Zn ₃ | 2358.75 | 2359.76 [M+H] ⁺ m/z |



Şekil 4.37: **48** numaralı molekülün kütle spektrumu.

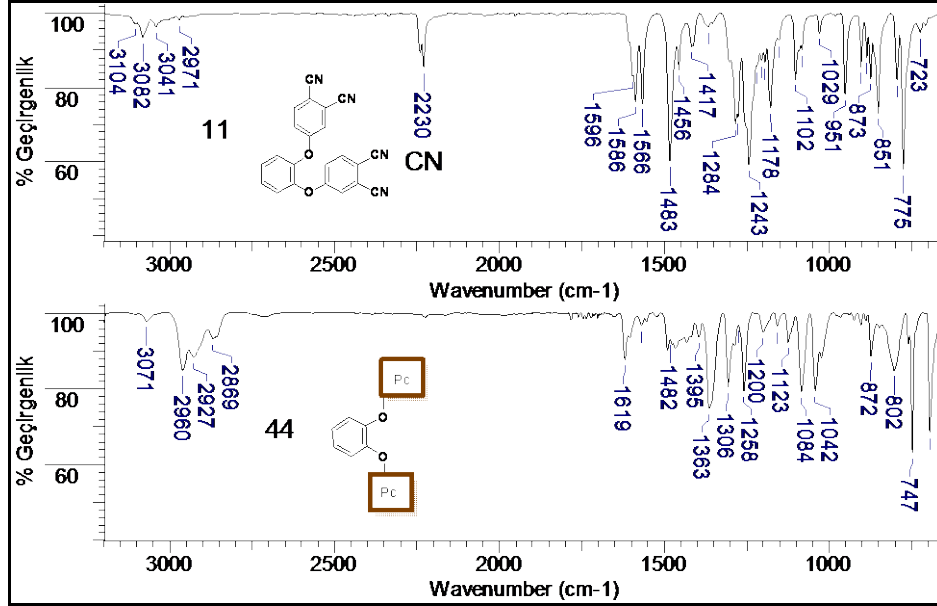
Yapılan sentez çalışmalarında dimer ve trimer ftalosiyanimler için dimer veya trimer ftalonitril, 1 eq; (**27**) numaralı ftalonitril, 15 eq alındığında verim %20-55 arasında bulunmuştur (Tablo 4.5).

Tablo 4.5: Sentezlenen ftalosiyanimlerin verim değerleri.

| Ftalosiyanim numarası | Verim (%) |
|-----------------------|-----------|
| 44 | 27 |
| 45 | 21 |
| 46 | 15 |
| 47 | 10 |
| 48 | 16 |
| 49 | 21 |

4.3.4.2. Karşılaştırmalı Karakterizasyonlar

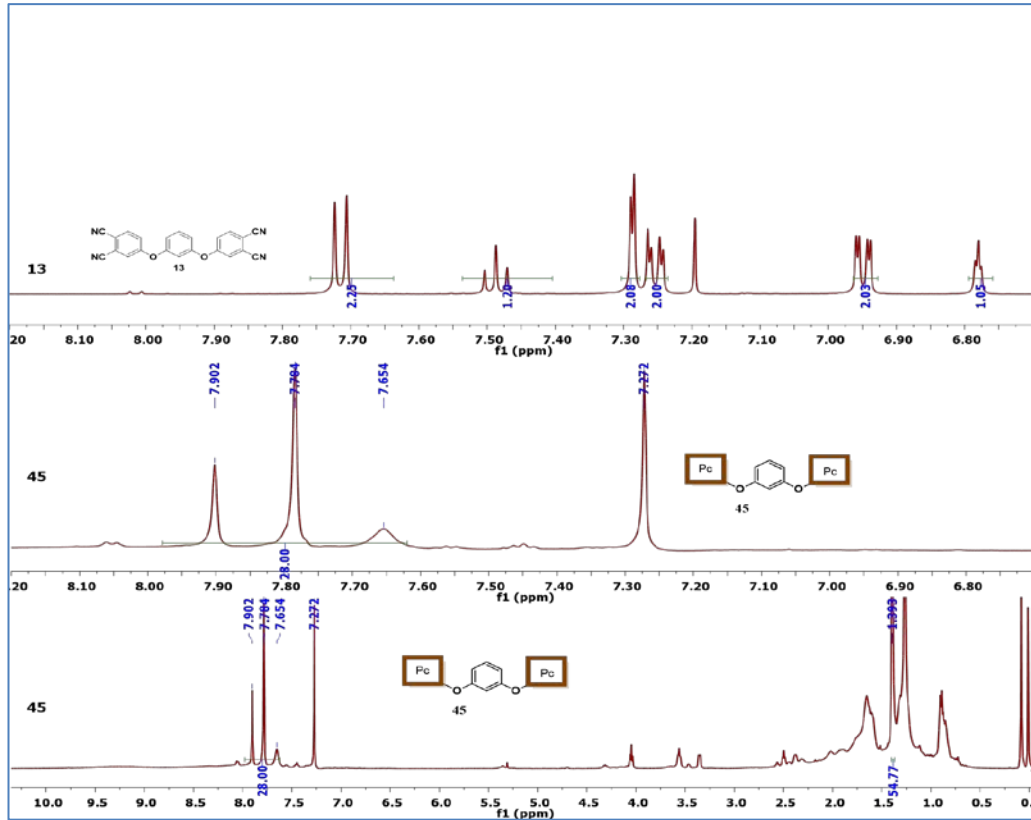
Dimer ve trimer ftalosiyanın moleküllerinin dimer ve trimer ftalonitrillerle FT-IR karşılaştırılması yapıldığında 2230 cm^{-1} 'de görülen nitril pikinin ftalosiyaninde kaybolduğu görülmüştür. Örnek olarak, **11** ve **44** numaralı moleküllerin FT-IR karşılaştırılması yapılmıştır (Şekil 4.38).



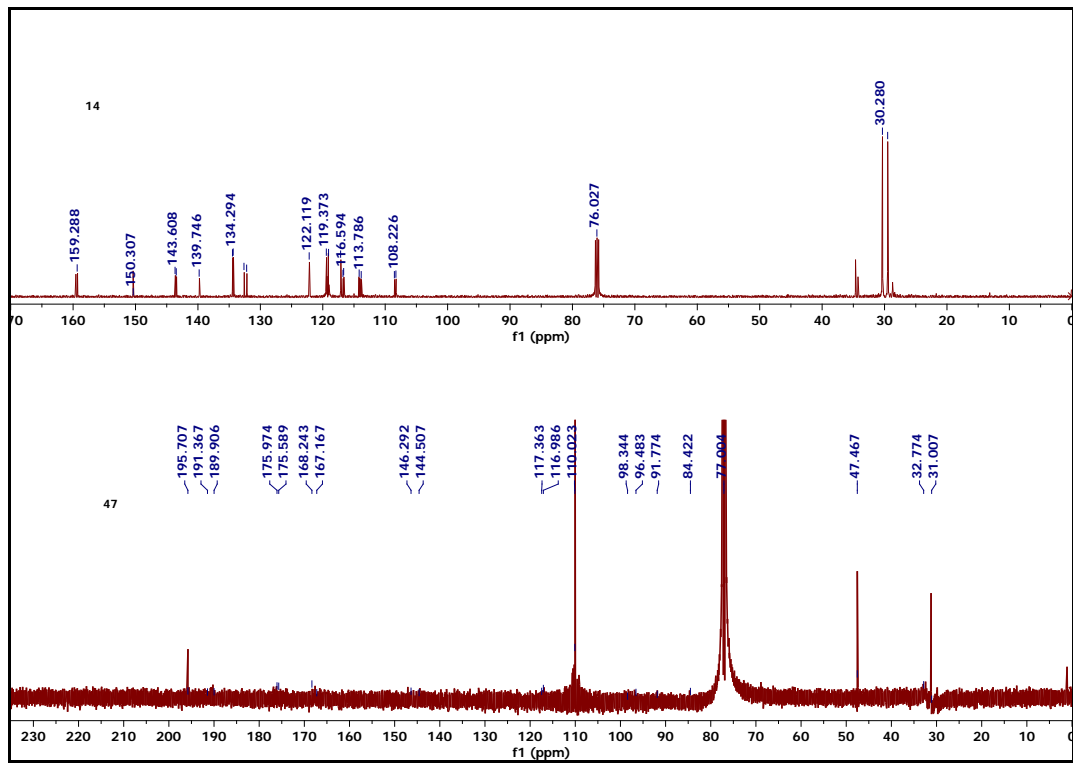
Şekil 4.38: **11** ve **44** numaralı moleküllerin FT-IR karşılaştırılması.

Ftalosiyanın moleküllerinin (**44**, **45**, **46**, **47**, **48**, **49**) ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı $298\text{ }^\circ\text{K}$ 'de CDCl_3 solventinde alınmıştır. Tetrasübstitüe ftalosiyanınler dört farklı yapı izomerinden oluşmaktadır. Bundan dolayı hem ^1H NMR hem de ^{13}C NMR spektrumunda birçok pik üst üste çakışmış şekilde gözlemlenmiştir. Tüm ftalosiyanınlerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları spektrumlar kısmında sunulmuştur. Örnek olarak **13** ve **45** numaralı ftalonitril ve dimer ftalosiyanın ^1H NMR spektrumları karşılaştırıldı (Şekil 4.39).

^{13}C NMR spektrumları karşılaştırmalarında ise örnek olarak **14** ve **47** numaralı ftalonitril ve dimer ftalosiyanın molekülleri Şekil 4.40'de verilmiştir.

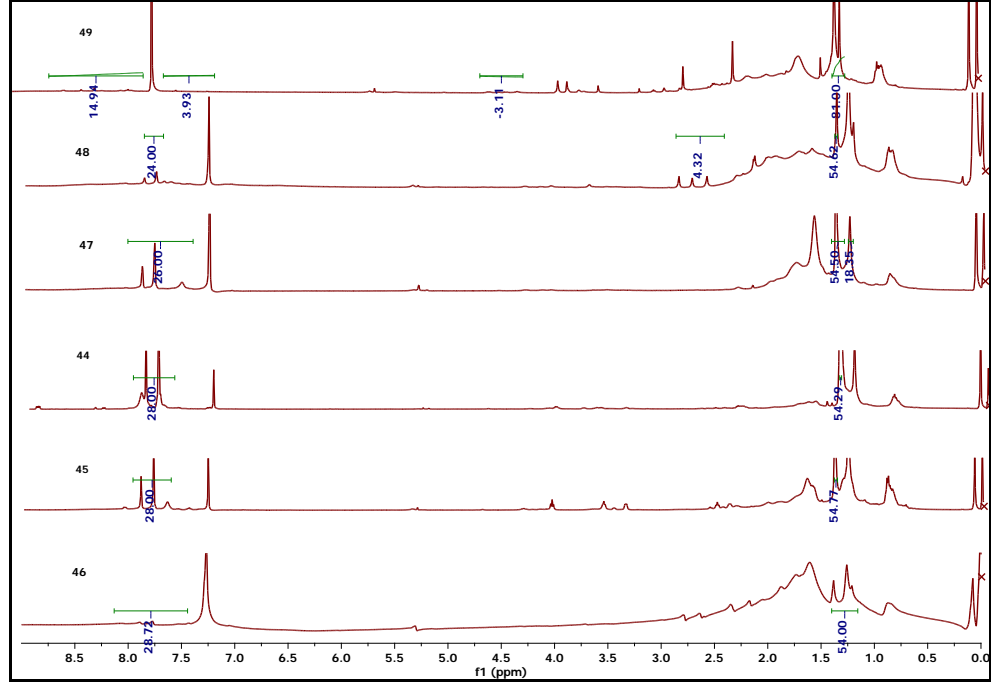


Şekil 4.39: **13** ve **45** numaralı ftalonitril ve dimer ftalosiyanın ^1H NMR spektrumları.



Şekil 4.40: **14** ve **47** numaralı ftalonitril ve dimer ftalosiyanın ^{13}C NMR spektrumları.

Ftalosiyanın moleküllerinin (44, 45, 46, 47, 48, 49) ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, 6.5 ile 9 ppm arasında ftalosiyanın makro halkasındaki aromatik protonlara ait pik çokluğu gözlenmiştir. 1.44 ile 1.63 ppm'de gözlenen pikler ise alifatik $-\text{CH}_3$ protonlarına ait pikler gözlenmiştir (Şekil 4.41).



Şekil 4.41: 4. seri tüm ftalosiyanimoleküllerinin ^1H NMR spektrumları.

Tüm ftalosiyanimoleküllerinin UV-vis ölçümleri iki farklı solventte (THF ve CHCl_3) gerçekleştirilmiştir (Tablo 4.6, Tablo 4.7).

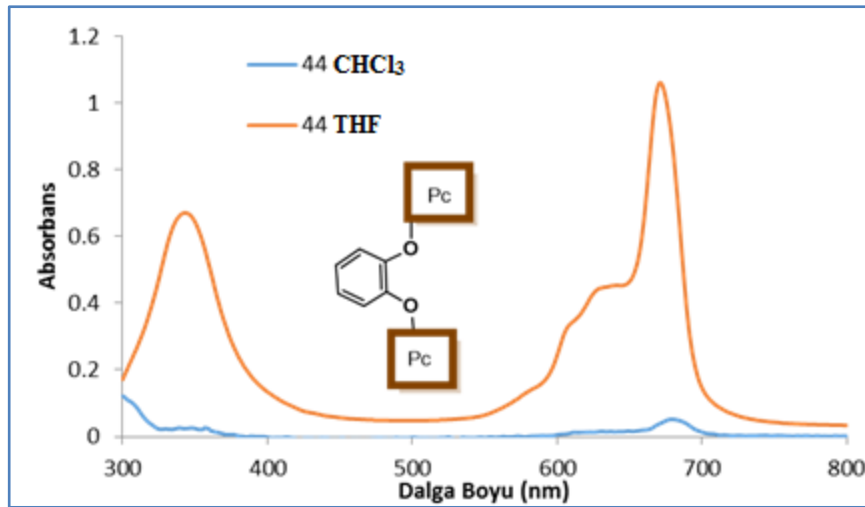
Tablo 4.6: Tüm ftalosiyanimoleküllerinin CHCl_3 içerisinde dalgaboyu (nm), $\log \epsilon$ değerleri.

| Ftalosiyanimoleküllerinin numarası | λ (nm), $\log \epsilon$ (CHCl_3) |
|------------------------------------|---|
| 44 | 677 (3.92), 610 (3.27), 343 (3.77) |
| 45 | 677 (5.29), 612 (4.59), 347 (4.99) |
| 46 | 682 (4.94), 616 (4.20), 355 (4.57) |
| 47 | 679 (4.92), 630 (4.57), 343 (4.76) |
| 48 | 680 (5.25), 610 (4.55), 350 (4.95) |
| 49 | 677 (5.27), 630 (4.95), 343 (5.17) |

Tablo 4.7: Tüm ftalosiyanın moleküllerinin THF içerisinde dalgaboyu (nm), log ϵ değerleri.

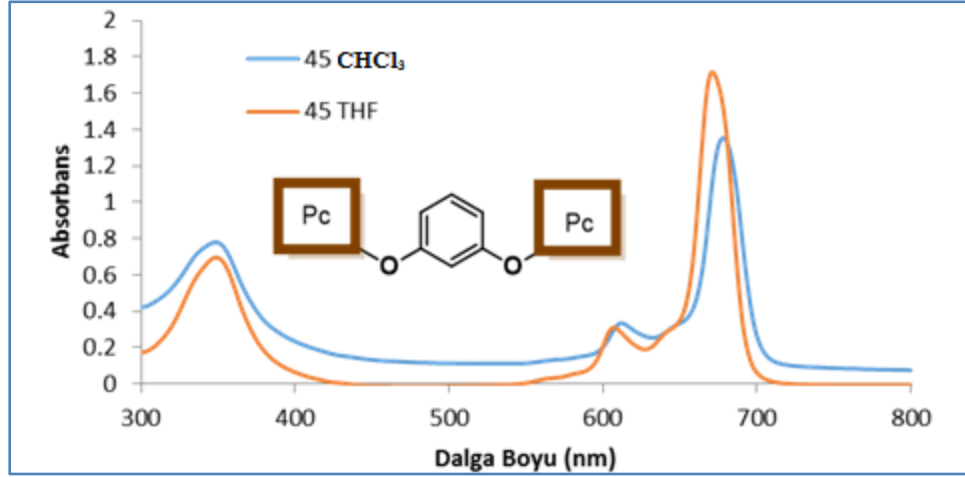
| Ftalosiyanın numarası | λ (nm), log ϵ (THF) |
|-----------------------|--------------------------------------|
| 44 | 673 (5.21), 629 (4.81), 347 (4.99) |
| 45 | 673 (5.38), 610 (4.66), 347 (5.03) |
| 46 | 673 (5.26), 616 (4.42), 355 (4.83) |
| 47 | 672 (5.07), 610 (4.44), 343 (4.76) |
| 48 | 677 (5.33), 610 (4.59), 350 (4.95) |
| 49 | 672 (5.40), 624 (4.96), 343 (5.17) |

44 numaralı molekülün UV-vis spektrumu: UV-vis ölçümleri bakımından iki farklı solventte ftalosiyanın bileşiği kıyaslandığında THF ölçümlerinin CHCl_3 ölçümlerine kıyasla yaklaşık 4 nm daha düşük dalga boyunda (maviye kayma) absorpsiyon yaptığı görüldü (Şekil 4.42).



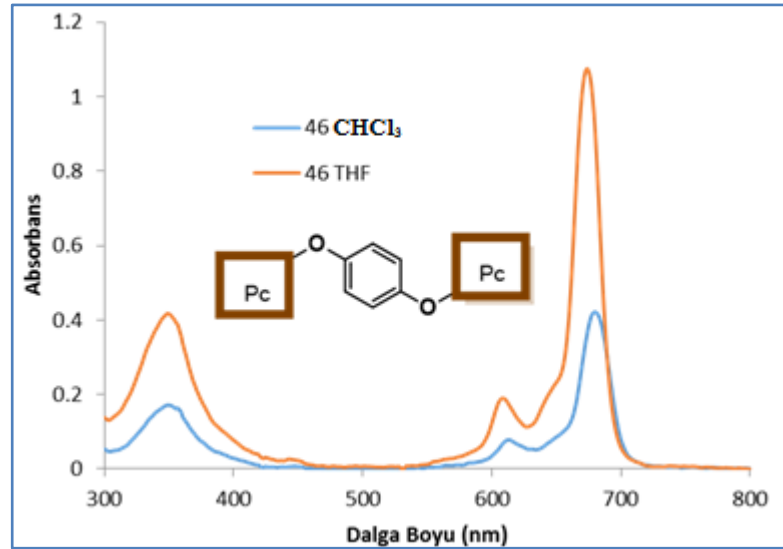
Şekil 4.42: **44** numaralı molekülün UV-vis spektrumu (THF ve CHCl_3 , 6×10^{-5} M).

45 numaralı molekülün UV-vis spektrumu: UV-vis ölçümleri bakımından iki farklı solventte ftalosiyanın bileşiği kıyaslandığında THF ölçümlerinin CHCl_3 ölçümlerine kıyasla yaklaşık 4 nm daha düşük dalga boyunda (maviye kayma) absorpsiyon yaptığı görüldü (Şekil 4.43).



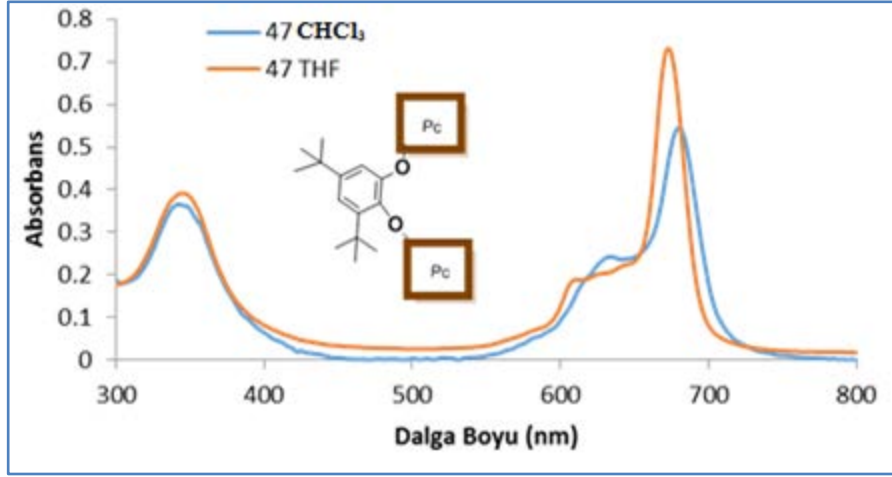
Şekil 4.43: **45** numaralı molekülün UV-vis spektrumu (THF ve CHCl_3 , 6×10^{-5} M).

46 numaralı molekülün UV-vis spektrumu: UV-vis ölçümleri bakımından iki farklı solventte ftalosiyanın bileşiği kıyaslandığında THF ölçümlerinin CHCl_3 ölçümlerine kıyasla yaklaşık 9 nm daha düşük dalga boyunda (maviye kayma) absorpsiyon yaptığı görüldü (Şekil 4.44).



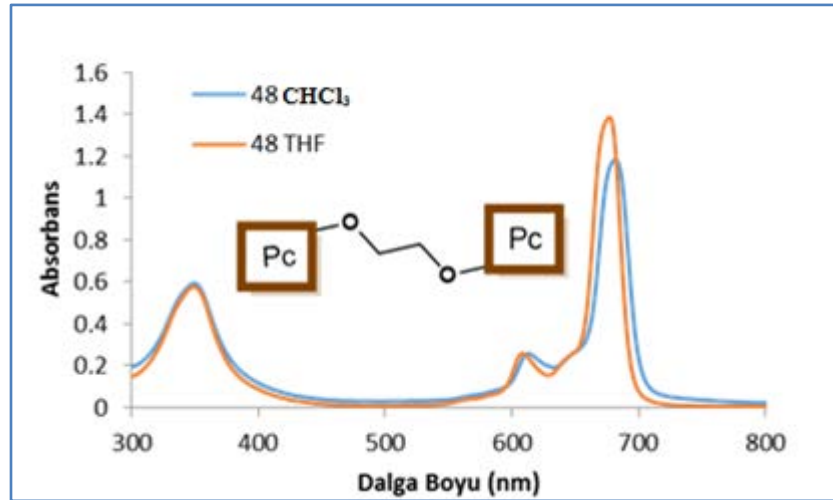
Şekil 4.44: **46** numaralı molekülün UV-vis spektrumu (THF ve CHCl_3 , 6×10^{-5} M).

47 numaralı molekülün UV-vis spektrumu: UV-vis ölçümleri bakımından iki farklı solventte ftalosiyanın bileşiği kıyaslandığında THF ölçümlerinin CHCl_3 ölçümlerine kıyasla yaklaşık 7 nm daha düşük dalga boyunda (maviye kayma) absorpsiyon yaptığı görüldü (Şekil 4.45).



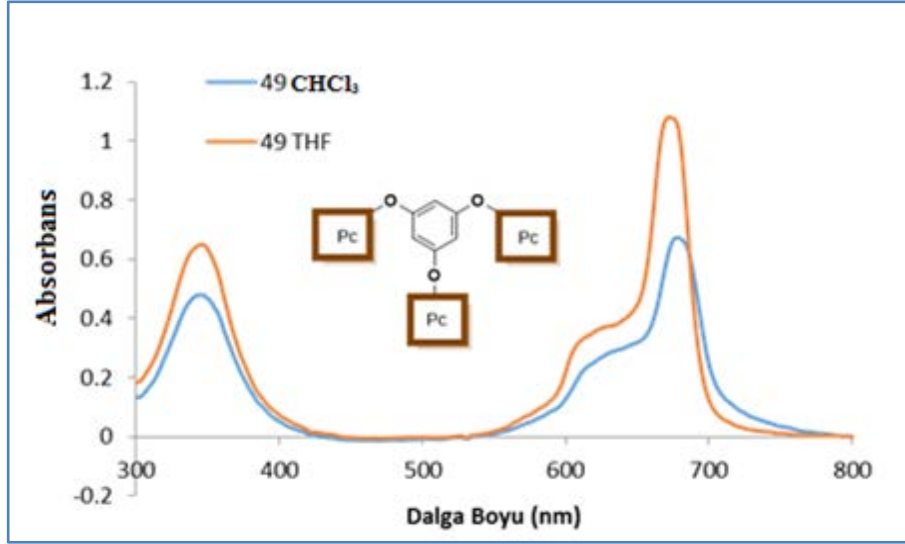
Şekil 4.45: **47** numaralı molekülün UV-vis spektrumu (THF ve CHCl_3 , 6×10^{-5} M).

48 numaralı molekülün UV-vis spektrumu: UV-vis ölçümleri bakımından iki farklı solventte ftalosiyanın bileşiği kıyaslandığında THF ölçümlerinin CHCl_3 ölçümlerine kıyasla yaklaşık 3 nm daha düşük dalga boyunda (maviye kayma) absorpsiyon yaptığı görüldü (Şekil 4.46).



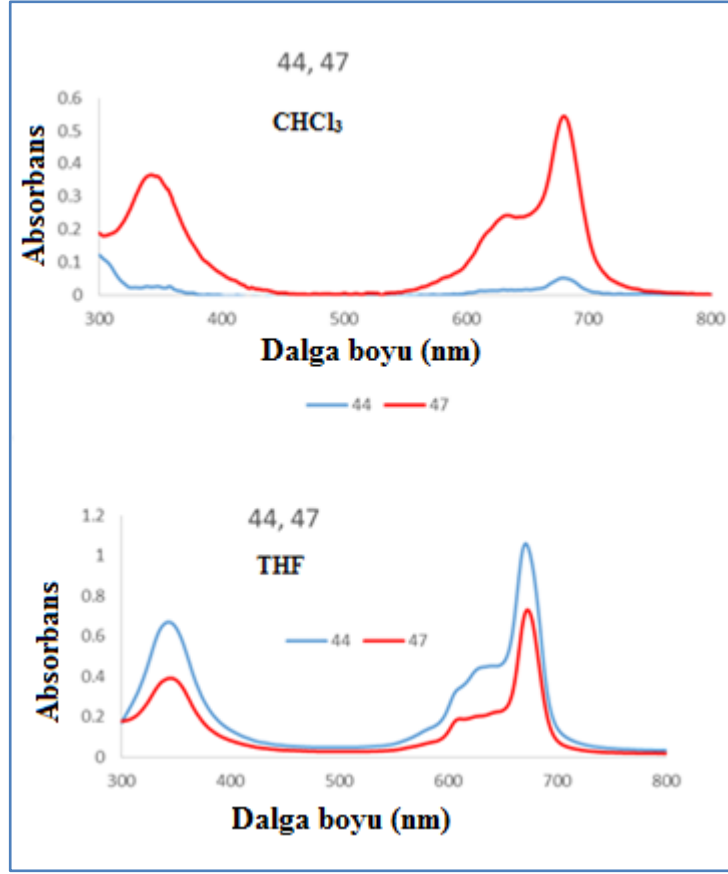
Şekil 4.46: **48** numaralı molekülün UV-vis spektrumu (THF ve CHCl_3 , 6×10^{-5} M).

49 numaralı molekülün UV-vis spektrumu: UV-vis ölçümleri bakımından iki farklı solventte ftalosiyanın bileşiği kıyaslandığında THF ölçümlerinin CHCl_3 ölçümlerine kıyasla yaklaşık 5 nm daha düşük dalga boyunda (maviye kayma) absorpsiyon yaptığı görüldü (Şekil 4.47).



Şekil 4.47: **49** numaralı molekülün UV-vis spektrumu (THF ve CHCl₃, 6×10^{-5} M).

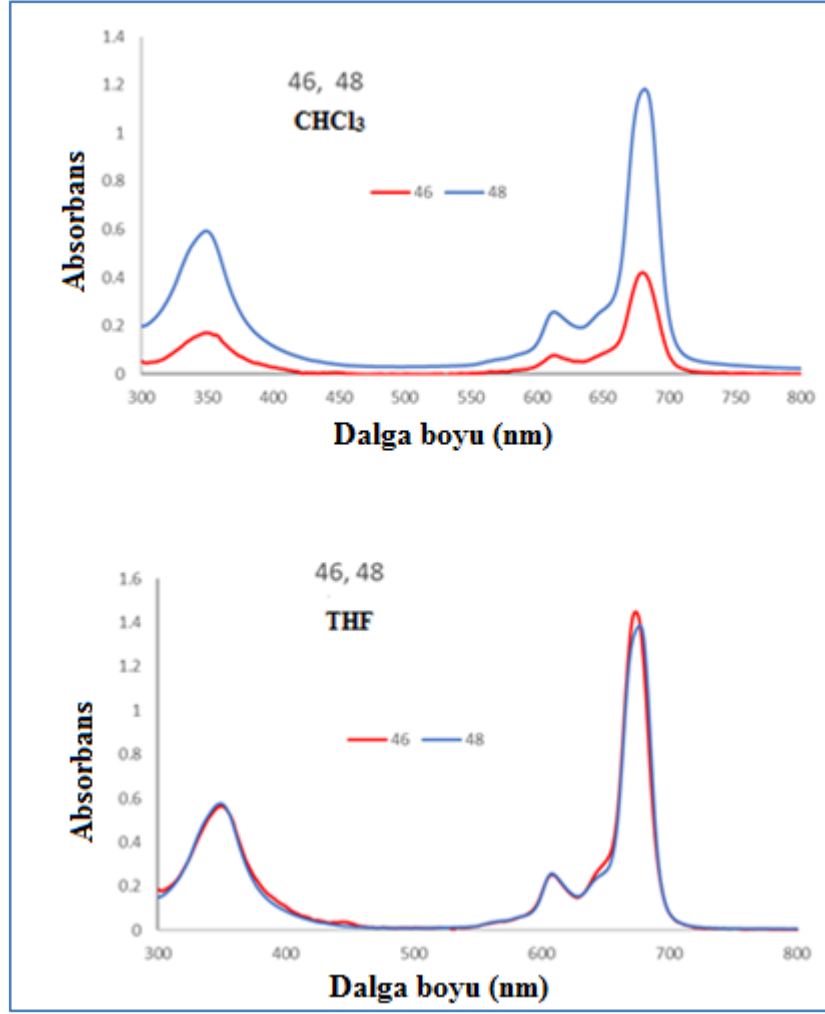
İlave hacim (tersiyer bütül grup ilavesi) etkisini incelediğimizde, her iki solventte alınan UV-vis ölçümlerine bakıldığında **44** numaralı bileşik (katekol ara bağlantı) THF’de kloroformla kıyasla daha daha yüksek maksimum absorbans değeri vermektedir ve CHCl₃’da kesinlikle agregasyona uğradığı görülmektedir. **47** numaralı bileşik her iki solventte monomer şeklinde gözlenmektedir ve solvente bağlı olarak göze çarpan bir farklılık gözlemlememektedir. İlave hacim etkisiyle agregasyonun baskılandığı söylenebilir (Şekil 4.48).



Şekil 4.48: **44** ve **47** numaralı moleküllerin UV-vis spektrumları (THF ve CHCl₃, 6x10⁻⁵ M).

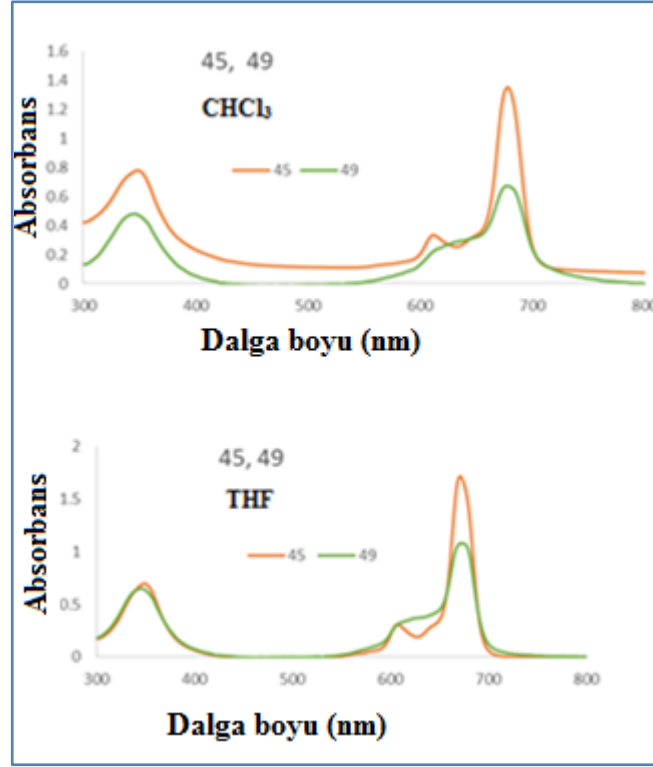
Rijid karakter etkisini incelediğimizde, her iki solventte alınan UV-vis ölçümlerine bakıldığında her iki bileşik için molar absorpsiyon değeri THF’de daha yüksek çıkmıştır. **46** numaralı bileşik (hidrokinon ara bağlantılı) THF’de alınan ölçümlerde **48** numaralı bileşikle yaklaşık maksimum absorbans değerini göstermiştir.

Fakat daha rijid karaktere sahip **46** numaralı bileşiğin (hidrokinon ara bağlantılı) CHCl₃’deki absorbans değeri THF’dekine kıyasla yaklaşık yarısı kadar düşmüştür ve **48** numaralı bileşiğe kıyasla daha düşük absorbans değeri görülmüştür (Şekil 4.49). Bununla birlikte CHCl₃’deki Q bandı şekline göre daha rijid karaktere sahip **46** numaralı bileşiğin monomer yapıdan dimer yapıya dönüştüğü ve agregasyona uğradığı söylenebilir.



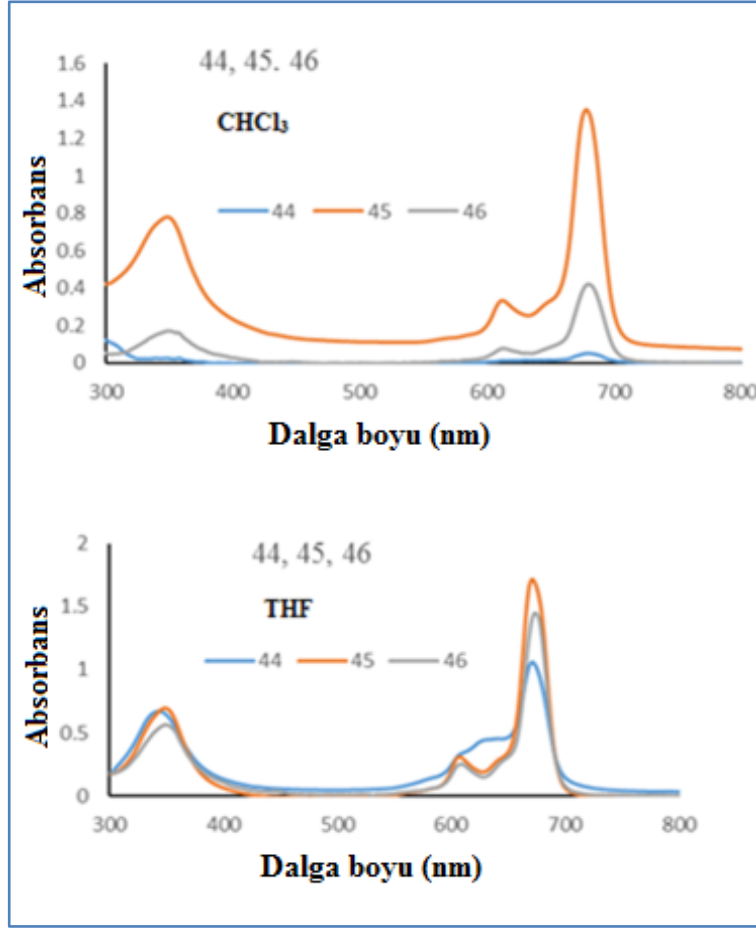
Şekil 4.49: **46** ve **48** numaralı moleküllerin UV-vis spektrumu (THF ve CHCl_3 , 6×10^{-5} M).

Monomer halka ilavesi (ftalosiyanın sayısı) etkisi incelendiğinde; her iki solventte alınan UV-vis ölçümlerine bakıldığında her iki bileşik için molar absorpsiyon değeri THF’de daha yüksek çıkmıştır Şekil (4.50). **45** numaralı bileşik (rezorsinol ara bağlantı) her iki solventte alınan ölçümlerde Q bandına bakıldığında monomer yapıda olduğu düşünülmektedir ve absorbans değerleri birbirine yakın görülmektedir. **49** numaralı (floroglusinol ara bağlantılı) trimer bileşikte ise **45** numaralı bileşiğe göre her iki solventte alınan ölçümlerde daha düşük absorbans değeri vermiştir. CHCl_3 ’daki absorbans değeri THF’dekine kıyasla yaklaşık yarıya kadar düşmüştür. Böylece **49** numaralı (floroglusinol ara bağlantılı) trimer bileşikte agregasyon varlığı Q bandı şekline bakarak kolayca gözlenmektedir.



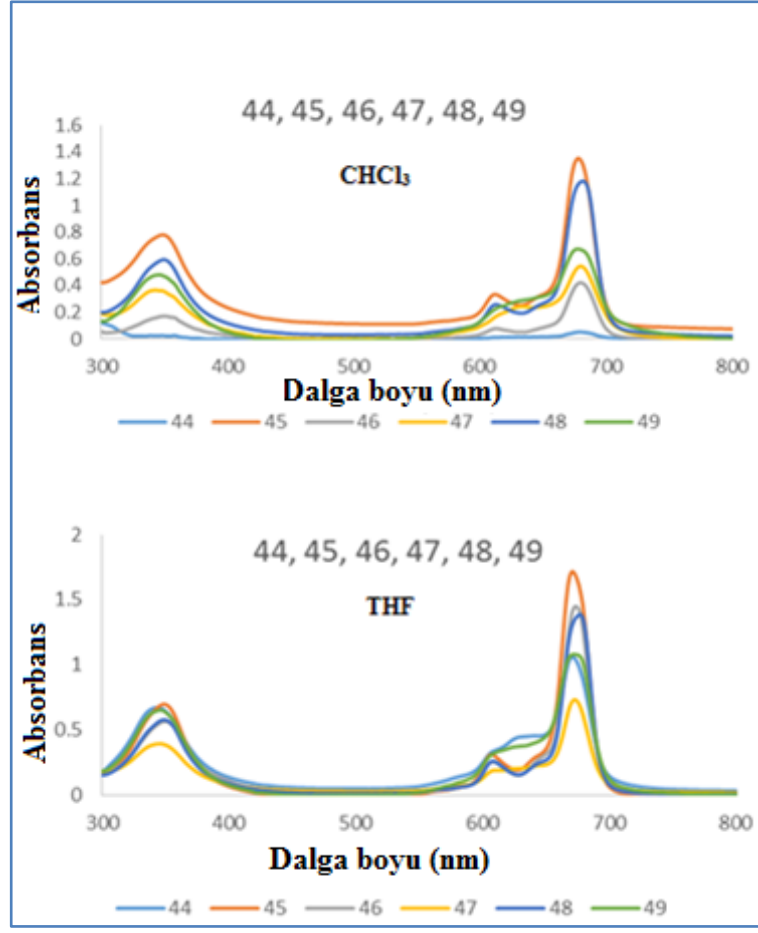
Şekil 4.50: **45** ve **49** numaralı moleküllerin UV-vis spektrumu (THF ve CHCl_3 , 6×10^{-5} M).

Geometri etkisi incelendiğinde; her iki solventte alınan UV-vis ölçümlerine bakıldığında her üç bileşik için molar absorpsiyon değeri THF’de daha yüksek çıkmıştır (Şekil 4.51). **45** numaralı bileşik (rezorsinol ara bağlantı) her iki solventte alınan ölçümlerde Q bandına bakıldığında monomer olduğu düşünülmektedir ve absorbans değerleri birbirine yakındır. **46** numaralı bileşikte ise THF’de ki absorbans değerleri CHCl_3 ’da büyük oranda düşmüştür. Bununla birlikte CHCl_3 ’daki Q bandı şeklinden monomer yapı olarak görülmektedir. **44** numaralı bileşikte THF’de monomer yapıya sahipken CHCl_3 ’da molar absorbans değerinin çok büyük oranda düştüğü ve agregasyona uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.51: **44**, **45** ve **46** numaralı moleküllerin UV-vis spektrumları (THF ve CHCl₃, 6x10⁻⁵ M).

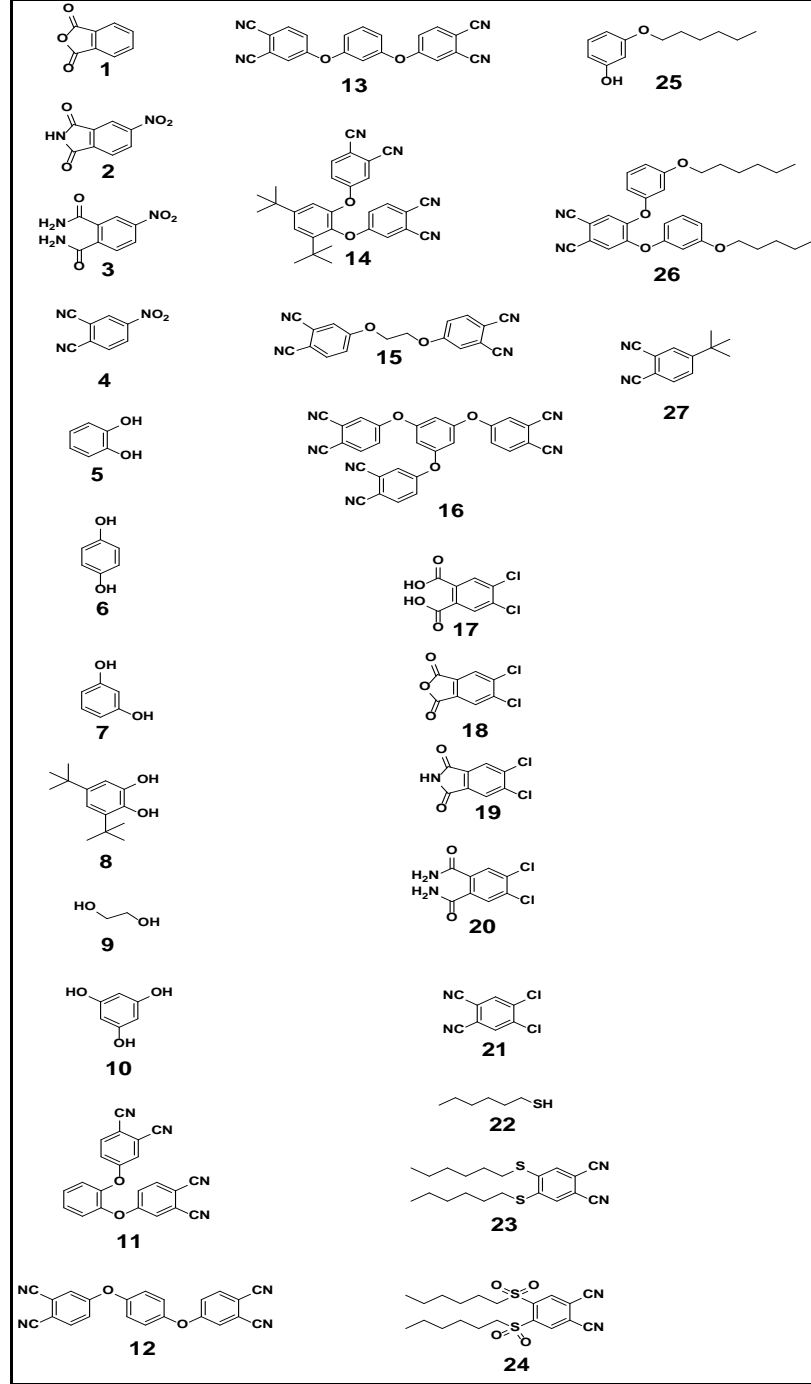
Sonuç olarak geometri etkisi (değişen süstitüsyon pozisyonu), ilave hacim ilavesi, artan ftalosiyanın sayısı (monomer halka sayısı) ve rijid karakter etkisi dikkate alarak UV-vis ölçümlerinde bir karşılaştırma yaparsak; CHCl₃'de alınan ölçümlerde katekol ara bağlantılı **44** numaralı (katekol ara bağlantılı) molekülde, **46** numaralı bileşikte (hidrokinon ara bağlantılı) ve **49** numaralı (floroglusinol ara bağlantılı) trimer molekülde agregasyon varlığı Q bandı şekline bakarak kolayca gözlenmektedir. Tüm bileşiklerin UV-vis spektrumları Şekil 4.52'de verilmiştir.



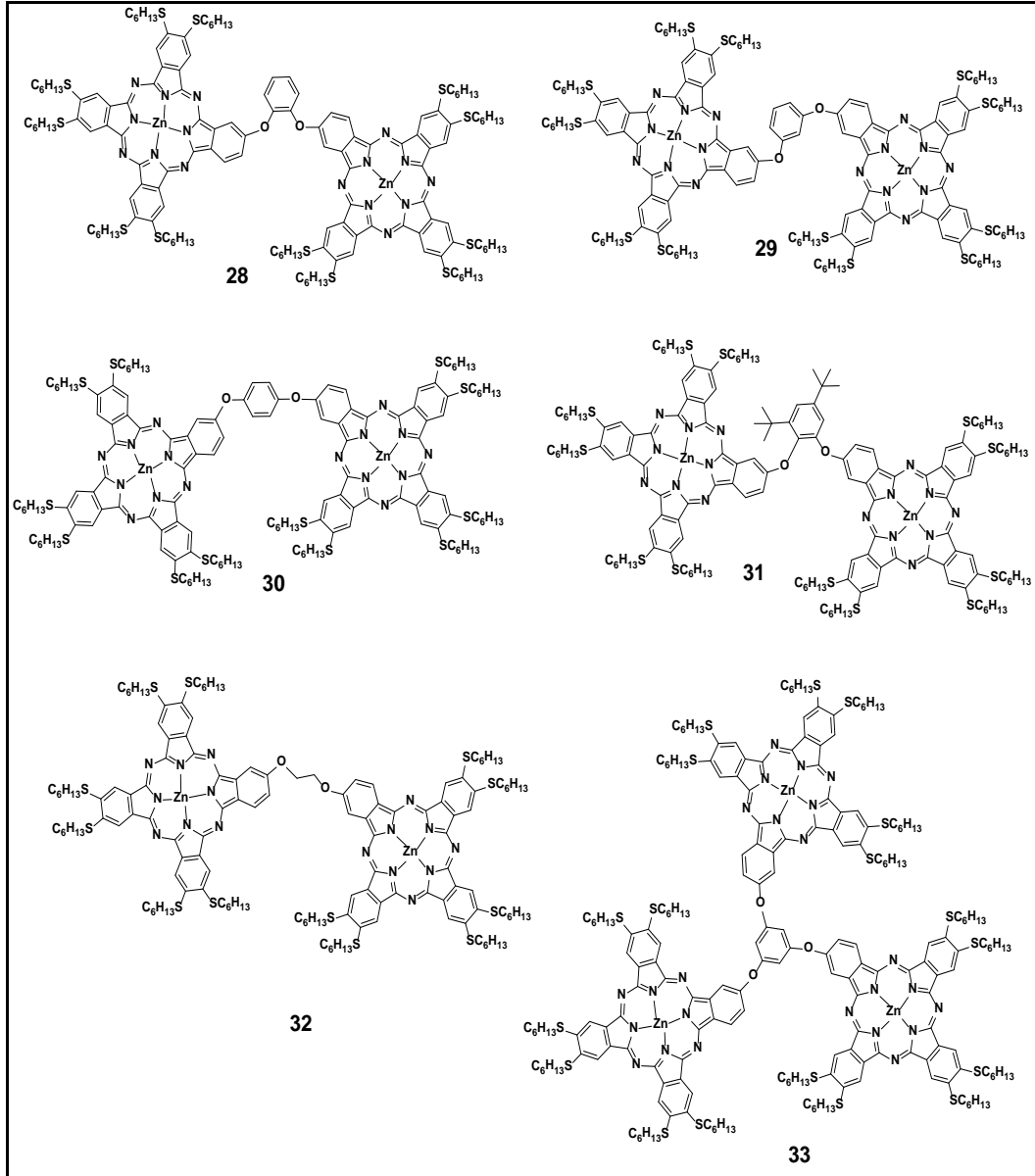
Şekil 4.52: 44, 45, 46, 47, 48, 49 numaralı moleküllerin UV-vis spektrumları (THF ve CHCl₃, 6×10^{-5} M).

5. DENEYSEL KISIM

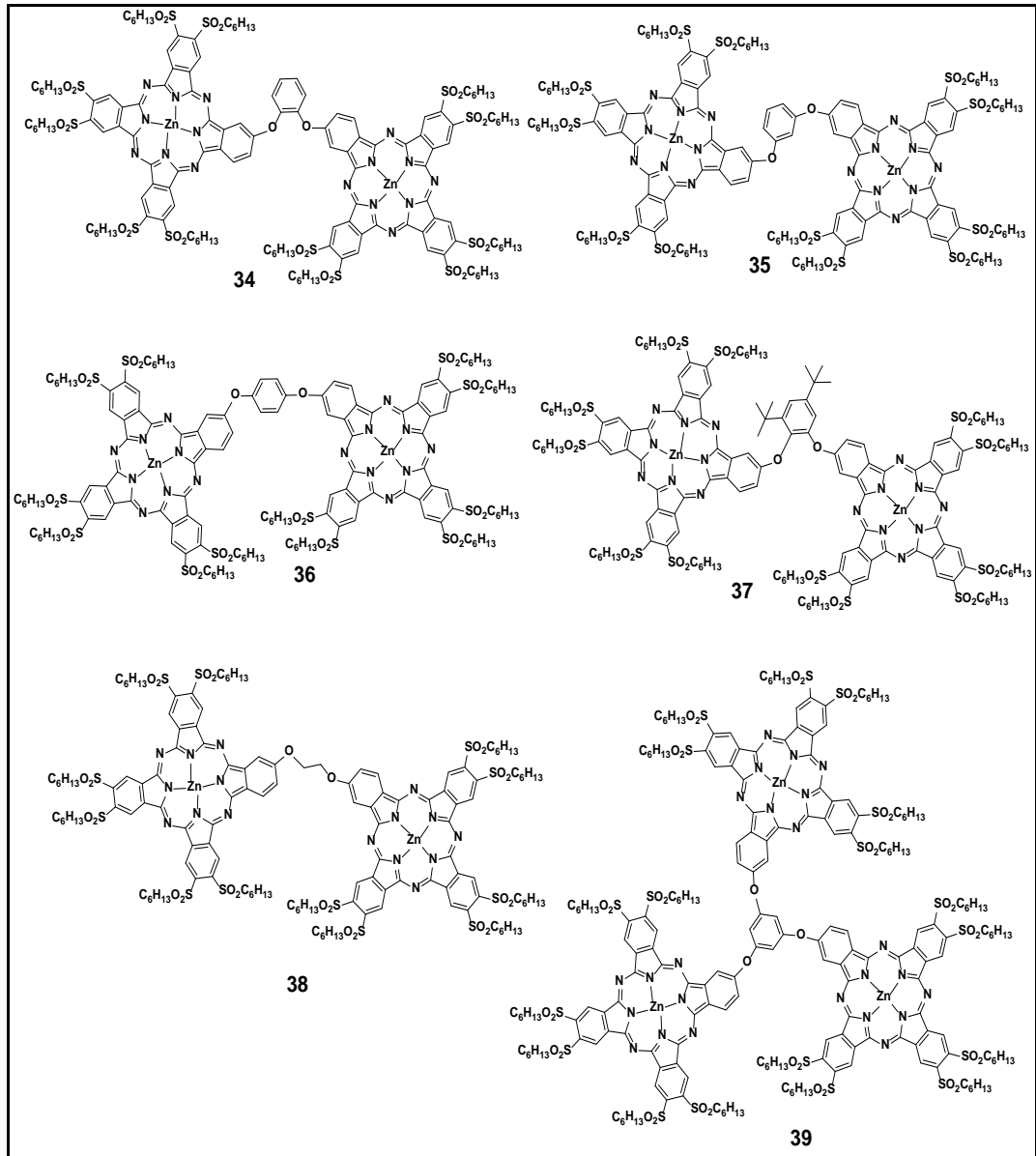
5.1. Sentezlenen Moleküllerin Numaralandırılması



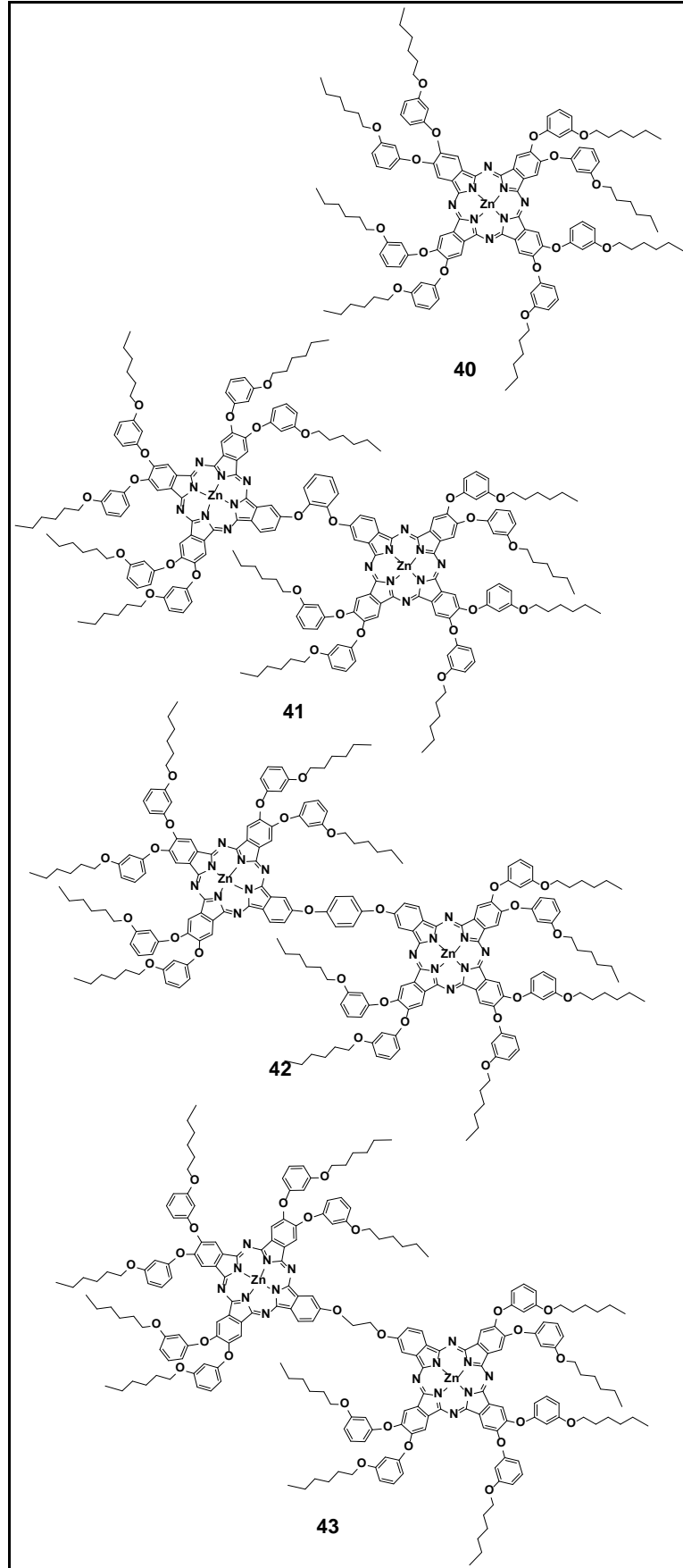
Şekil 5.1: Ftalonitrillerin numaralandırılması.



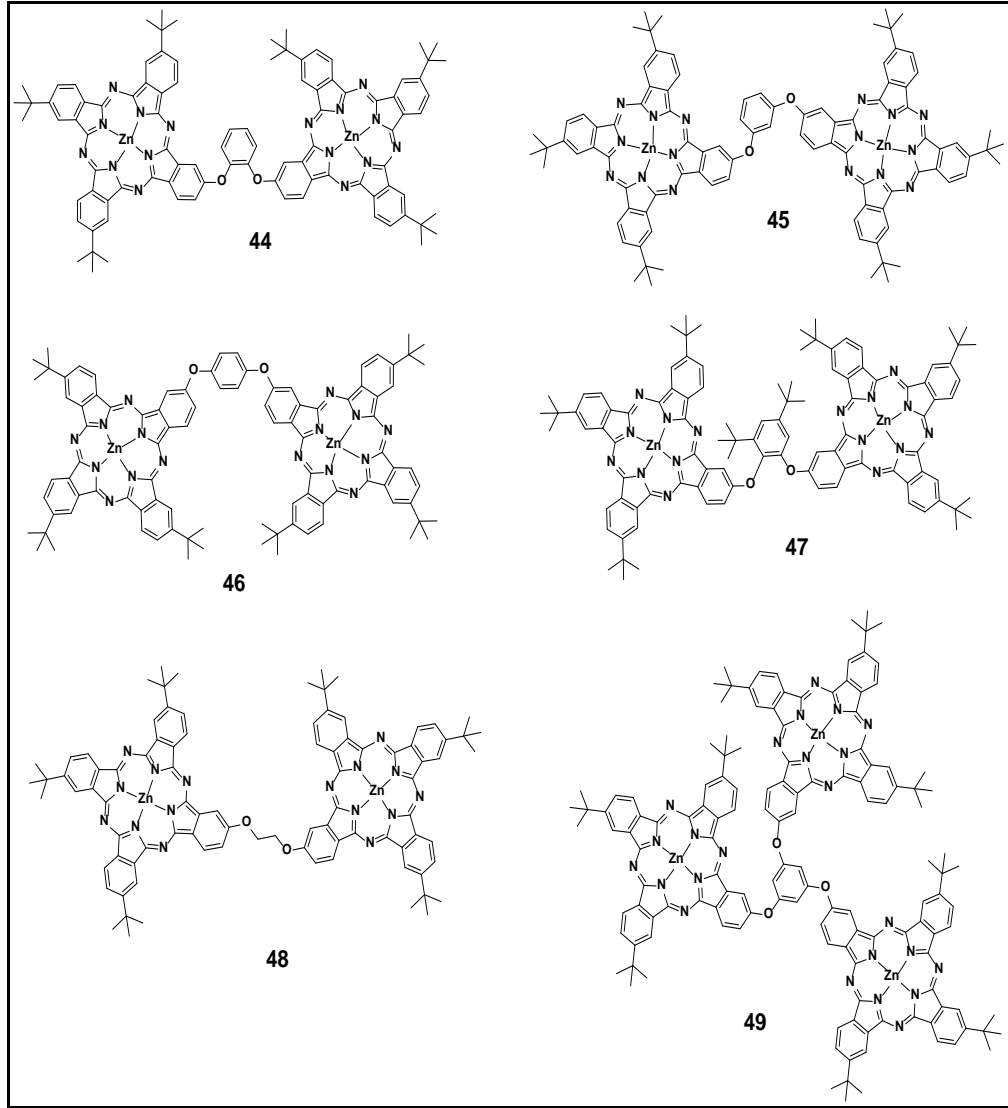
Şekil 5.2: 1. Seri ftalosiyeninlerin numaralandırılması.



Şekil 5.3: 2. Seri ftalosiyeninlerin numaralandırılması.



Şekil 5.4: 3. Seri ftalosiyenin numaralandırılması.



Şekil 5.5: 4. Seri ftalosiyeninlerin numaralandırılması.

5.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve kullanılan cihazlar Tablo 5.1'de ve Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Gerçekleştirilen sentezler için kullanılan kimyasal maddeler.

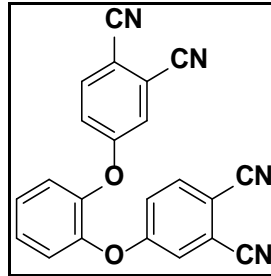
| Adı | Üretici Firma | Cas Numarası |
|--------------------------------|---------------|--------------|
| Pentanol | Fluka | 76930 |
| Diklorometan | Teknik | 75-09-2 |
| Etil asetat | Teknik | 141-78-6 |
| Katekol | Merck | 120-800-9 |
| DMF | Merck | 1.03053 |
| Rezorsinol | Sigma-Aldrich | 108-46-3 |
| Hidrokinon | Sigma-Aldrich | 123-31-9 |
| n-Hekzan | Teknik | 110-54-3 |
| Floroglusinol | Sigma-Aldrich | 108-73-6 |
| Etanol | Teknik | 64-17-5 |
| Tert-butil katekol | Merck | 111-27-3 |
| Aseton | Teknik | 8.04393 |
| K ₂ CO ₃ | Merck | 1.04928 |
| Silikajel 60 | Merck | 1.07734 |
| Çinko asetat | Sigma-Aldrich | 5970-45-6 |
| DBU | Sigma-Aldrich | 6674-22-2 |
| Asetik asit | Sigma-Aldrich | 64-19-7 |
| Orto diklorobenzen | Sigma-Aldrich | 95-50-1 |
| Hidrojen peroksit | Sigma-Aldrich | 7722-84-1 |
| 4-tert-butil ftalonitril | TCI | 32703-80-3 |

Tablo 5.2: Kullanılan cihazlar.

| Cihazın Adı | Modeli | Yeri |
|----------------------------|--|---------------------------|
| NMR Spektrofotometresi | Varian 500 MHz | Gebze Teknik Üniversitesi |
| FT-IR Spektrofotometresi | Perkin Elmer Spectrum 100 | Gebze Teknik Üniversitesi |
| Erime Noktası Tayin Cihazı | Büchi 535 | Gebze Teknik Üniversitesi |
| UV-vis Spektrofotometresi | Schimadzu 2600 | Gebze Teknik Üniversitesi |
| Kütle Spektrometresi | Bruker MicrOTOF ESI-TOF ve Microflex LT MALDI-TOF MS | Gebze Teknik Üniversitesi |
| Termal Analiz | Mettler Toledo Stare Thermal Analysis System | Gebze Teknik Üniversitesi |

5.3. Başlangıç Maddeleri Dimer ve Trimer Ftalonitrillerin (11, 12, 13, 14, 15, 16) Sentezi

5.3.1. 11 Numaralı molekülün sentezi

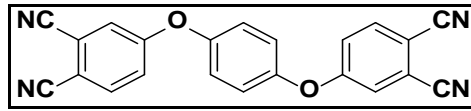


Şekil 5.6: 4, 4-(1,2-fenilenbis(oksi)) diftalonitril (**11**).

4-nitroftalonitril (**4**) (6.29g, 36.36 mmol, 4 eq), katekol (**5**) (1g, 9 mmol, 1 eq) ve potasyum karbonat (12.5 g, 0.09 mmol, 10 eq), DMF (40 mL) içinde çözülerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suya döküldü ve oluşan çökelti süzüldü ve vakum altında kurutuldu. Elde edilen katı madde hekzan/etilasetat (5/1) yürütücü sistemi kullanılarak silikajel kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Verim %94 (3,070 g), beyaz katı, erime noktası: 189-193°C, molekül ağırlığı: 362.34 g/mol [C₂₂H₁₀N₄O₂].

- ESI-MS: $[M-H]^+$: 361.18 m/z.
- 1H NMR [500 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 7.66 (d, 2H), 7.40 (m, 2H), 7.23 (m, 2H), 7.19 (CDCl₃), 7.08(d, 2H) 7.04 (dd, 2H) .
- FT-IR (cm⁻¹): 3105, 3082, 3042, 2987, 2235, 1586, 1566, 1483, 1456, 1416 , 1284, 1243, 1178, 1102, 1032, 951, 902, 873, 851, 794, 775, 723, 707, 690.
- ^{13}C NMR [500 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 160.40, 144.80, 135.49, 128.49, 123.63, 120.78, 120.64, 117.78, 115.08, 114.71, 109.78, 77.29.

5.3.2. 12 Numaralı molekülün sentezi

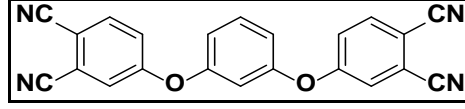


Şekil 5.7: 4, 4'-(1,4-fenilenbis(oksi)) diftalonitril (**12**).

4-nitroftalonitril (**4**) (6.29g, 36.36 mmol, 4 eq), hidrokinon (**6**) (1g, 9 mmol, 1 eq) ve potasyum karbonat (12.5 g, 0.09 mmol, 10 eq), DMF (40 mL) içinde çözülerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suya döküldü ve oluşan çökelti süzüldü ve vakum altında kurutuldu. Elde edilen katı madde hekzan/etilasetat (5/1) yürütücü sistemi kullanılarak silikajel kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Verim %51(1650 mg), beyaz katı, erime noktası: 289-296°C, molekül ağırlığı: 362.34 g/mol [C₂₂H₁₀N₄O₂].

- ESI-MS: $[M+Na]^+$: 387.04 m/z.
- 1H NMR [500 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 7.78 (d, 2H), 7.35 (m, 4H), 7.20 (dd, 4H).
- FT-IR (cm⁻¹): 3108, 3077, 3050, 2969, 2233, 1596, 1562,1500, 1481, 1428, 1415, 1283, 1242, 1189, 1162, 1090, 1016, 951, 889, 864, 845, 789, 721, 698, 662.
- ^{13}C NMR [125 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 160.40, 144.75, 134.88, 128.49, 123.86, 120.64, 117.78, 114.99, 110.02, 77.04.

5.3.3. 13 Numaralı molekülün sentezi

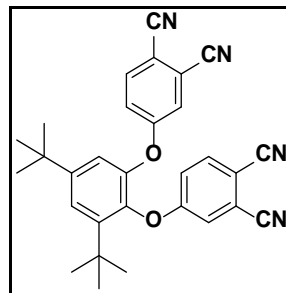


Şekil 5.8: 4, 4'-(1,3-fenilenbis(oksi)) diftalonitril (**13**).

4-nitroftalonitril (**4**) (2.11g, 11.9 mmol, 4 eq), rezorsinol (**7**) (327mg, 2.97 mmol, 1 eq) ve potasyum karbonat (4.09 g, 29.7 mmol, 10 eq), DMF (40 mL) içinde çözülerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suya döküldü ve oluşan çökelti süzüldü ve vakum altında kurutuldu. Elde edilen katı madde hekzan/etilasetat (5/1) yürütücü sistemi kullanılarak silikajel kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Verim %70 (746 mg), beyaz katı, erime noktası:172-180°C, molekül ağırlığı: 362.34 g/mol [C₂₂H₁₀N₄O₂].

- ESI-MS: [M-H]⁺: 361.18 m/z.
- ¹H NMR [500 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 7.72 (d, 2H), 7.49 (t, 1H), 7.29 (d, 2H), 7.26 (dd, 2H), 7.19 (CDCl₃), 6.94 (dd, 2H), 6.78 (t, 1H).
- FT-IR (cm⁻¹): 3112, 3082, 3050, 2970, 2969, 2232, 1585, 1476, 1421, 1410,1303, 1283, 1246, 1201, 1174, 1122, 1091, 1003, 979, 950, 899, 887, 863, 842, 791, 775, 741, 719, 684, 642, 616, 572.
- ¹³C NMR [125 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 159.61, 154.49, 134.60, 131.31, 121.01, 121.00, 116.91, 116.62, 114.06, 113.70, 111.81, 108.91, 76.26.

5.3.4. 14 Numaralı molekülün sentezi

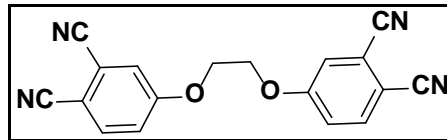


Şekil 5.9: 4, 4'-(3,5-di-tert-butil-1,2-fenilen)bis(oksi)difaltonitril (**14**).

4-nitroftalonitril (**4**) (1.055g, 6.09 mmol 5.78 mmol, 4 eq), 3,5-di-tert-butilbenzen-1,2-diol (**8**) (338.23 mg, 1.522 mmol, 1 eq) ve potasyum karbonat (2.2 g, 0.014 mmol, 14 eq), DMF (10 mL) içinde çözülerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suya döküldü ve oluşan çökelti süzüldü ve vakum altında kurutuldu. Elde edilen katı madde DCM/ETOH (9/1) yürütücü sistemi kullanılarak silikajel kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Verim %55 (392 mg), beyaz katı, erime noktası: 235-237°C, molekül ağırlığı: 474.55 g/mol [C₃₀ H₂₆ N₄ O₂].

- ESI-MS: [M-H]⁺: 473. 35 m/z.
- ¹H NMR [500 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 7.71 (m, 1H), 7.63 (t, 2H), 7.42 (d, 1H), 7.19 (CDCl₃), 7.03 (d, 2H), 6.88 (s, 2H), 1.302 (d, 9H), 1.263 (s, 9H).
- FT-IR (cm⁻¹): 3108, 3071, 3042, 2975, 2910, 2871, 2232, 1597, 1488, 1444, 1409,1359, 1307, 1283, 1244, 1202, 1167, 1103, 1088, 1032, 980, 952, 938, 901, 879, 840, 815, 771, 737, 677, 655.
- ¹³C NMR [125 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 159.6, 150.4, 143.5, 139.6, 134.2, 132.5, 122.1, 119.3, 117.1, 114, 108.6, 76.1(CDCl₃), 34.6, 30.46, 29.49.

5.3.5. 15 Numaralı molekülün sentezi

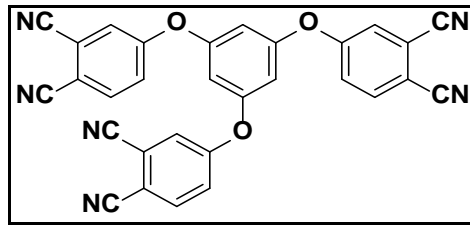


Şekil 5.10: 4, 4'-(etan-1,2-diyilbis(oksi)) diftalonitril (**15**).

4-nitroftalonitril (**4**) (5g, 28.9 mmol, 4 eq), etan-1,2-diol (**9**) (448mg, 7.22 mmol, 0.16 mL, 1 eq) ve potasyum karbonat (4 g, 28.98 mmol, 4 eq), DMF (18 mL) içinde çözülerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suya döküldü ve oluşan çökelti süzüldü ve vakum altında kurutuldu. Elde edilen katı madde hekzan/etilasetat (5/1) yürütücü sistemi kullanılarak silikajel kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Verim %18.5 (420 mg), beyaz katı, erime noktası: 134-137°C, molekül ağırlığı: 314.30 g/mol [C₁₈ H₁₀ N₄ O₂].

- ESI-MS: $[M+Na]^+$: 335.17 m/z.
- 1H NMR [500 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 7.72 (d, 2H), 7.49 (t, 1H), 7.29 (d, 2H), 7.26 (dd, 2H), 6.94 (dd, 2H), 6.78 (t, 1H).
- FT-IR (cm^{-1}): 3112, 3082, 3050, 2970, 2969, 2232, 1585, 1476, 1421, 1410, 1303, 1283, 1246, 1201, 1174, 1122, 1091, 1003, 979, 950, 899, 887, 863, 842, 791, 775, 741, 719, 684, 642, 616, 572.
- ^{13}C NMR [125 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 159.61, 154.49, 134.60, 131.31, 121.01, 121.00, 116.91, 116.62, 114.06, 113.70, 111.81, 108.91, 76.26.

5.3.6. 16 Numaralı molekülün sentezi



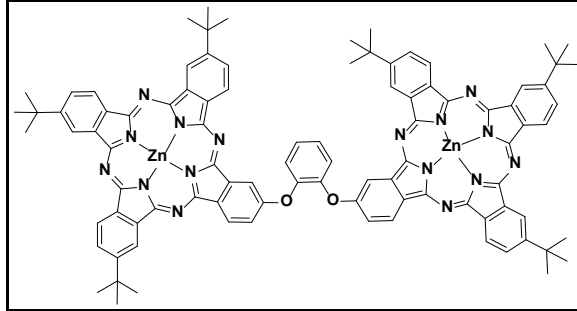
Şekil 5.11: 4, 4, 4-(benzen-1,3,5-tri(tris(oxy))trifluoromethyl)trifluoromethyl (**16**).

4-nitroftalonitril (**4**) (1g, 5.8 mmol 5.78 mmol, 4 eq), floroglusinol (**10**) (182 mg, 1.14 mmol, 1 eq) ve potasyum karbonat (2.2 g, 0.014 mmol, 14 eq), DMF (10 mL) içinde çözülerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suya döküldü ve oluşan çökelti süzüldü ve vakum altında kurutuldu. Elde edilen katı madde DCM/ ETOH (30/1) yürütücü sistemi kullanılarak silikajel kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Verim %64 (370 mg), beyaz katı, erime noktası: 272-275°C, molekül ağırlığı: 504.45 g/mol $[C_{30}H_{12}N_6O_3]$.

- ESI-MS: $[M-H]^+$: 503.24 m/z,.
- 1H NMR [500 MHz, dimetilsülfoksit- d_6 , δ (ppm)]: 8.1 (d, 3H), 7.9 (d, 3H), 7.62 (d, 3H), 7.03 (s, 3H), 3.34 (s, 6H, DMSO). 2.05 (s, 2H, H_2O).
- FT-IR (cm^{-1}): 3098, 3072, 3041, 2230, 1585, 1565, 1455, 1412, 1306, 1278, 1244, 1194, 1168, 1129, 1088, 1006, 951, 897, 848, 748, 723, 700, 658.
- ^{13}C NMR [125 MHz, dimetilsülfoksit- d_6 , δ (ppm)]: 160.9, 157.2, 137.1, 123.5, 117.3, 116.3, 115.9, 110.1, 109.4, 39.9 (DMSO).

5.4. Dimer ve Trimer Ftalosiyeninlerin (44, 45, 46, 47, 48, 49) Sentezi

5.4.1. 44 Numaralı molekülün sentezi

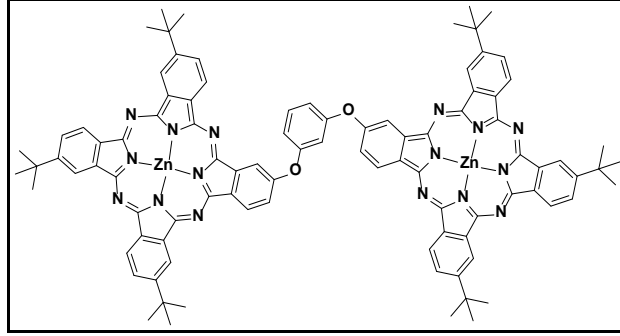


Şekil 5.12: 44 Numaralı dimerik ftalosiyenin.

(11) (50 mg, 0.137 mmol, 1eq) ve (27) (504 g, 2.74 mmol, 20 eq) 100 mL'lik balona konuldu. Zn(OAc)₂ (263 mg, 1.43 mmol), pentanol (10 mL) ve bir pastör pipet DBU eklendi. Argon atmosferi altında 130°C'de geri soğutucu altında 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımında bulunan solventler yatay soğutucu sistemiyle distile edildi. Elde edilen karışım önce silikajel dolgulu kolonda (100/1 DCM-etanol) çözücü sistemi kullanılarak ön saflaştırma yapıldı. Son olarak ince plaka kromatografisi tekniği ile (5/1 hekzan-aseton) çözücü sistemi kullanılarak molekül elde edildi. Verim %27 (60 mg), molekül ağırlığı: 1598.56 g/mol [C₉₄ H₈₂ N₁₆ O₂ Zn₂].

- MS (MALDI-TOF): 1598.51 [M]⁺m/z.
- ¹H NMR [500 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 7.90-7.79 (dd, 28 Ar-H), 7.27 (CDCl₃), 1.39 (s, 54H).
- FT-IR (cm⁻¹): 3006, 2960, 2926, 1619, 1566, 1599, 1466, 1364, 1276, 1261, 1219, 1086, 1045, 976, 922, 764, 750, 693.
- ¹³C NMR [125 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 195.39, 183.64, 136.08, 130.60, 110.41, 104.52, 89.91, 88.85, 85.13, 77.85, 46.69, 26.98.
- UV-vis [λ_{max} (nm), (log ε, CHCl₃): 677 (3.92), 610 (3.27), 343 (3.77).
- UV-vis, [λ_{max} (nm), (log ε, THF)]: 673 (5.21), 629 (4.81), 347 (4.99).

5.4.2. 45 Numaralı molekülün sentezi

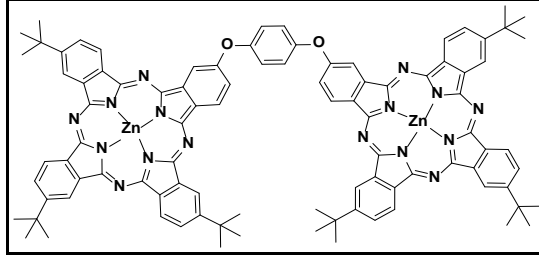


Şekil 5.13: **45** Numaralı dimerik ftalosiyanin.

(**13**) (50 mg, 0.137 mmol, 1eq) ve (**27**) (504 g, 2.74 mmol, 20 eq) 100 mL'lik balona konuldu. Zn(OAc)₂ (263 mg, 1.43 mmol) pentanol (10 mL) ve bir pastör pipet DBU eklendi. Argon atmosferi altında 130°C'de geri soğutucu altında 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımında bulunan solventler yatay soğutucu sistemiyle distile edildi. Elde edilen karışım önce silikajel dolgulu kolonda (100/1 DCM-etanol) çözücü sistemi kullanılarak ön saflaştırma yapıldı. Son olarak ince plaka kromatografisi tekniği ile (5/1 hekzan-aseton) çözücü sistemi kullanılarak molekül elde edildi. Verim %21 (46 mg), , molekül ağırlığı: 1598.56 g/mol [C₉₄ H₈₂ N₁₆ O₂ Zn₂].

- MS (MALDI-TOF): 1599.07 [M+H]⁺ m/z.
- ¹H NMR [500 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 7.90-7.65 (t, 28H), 7.27 (CDCl₃), 1.39 (s, 54H).
- FT-IR (cm⁻¹): 3006, 2960, 2926, 2856, 1619, 1599, 1466, 1364 , 1276, 1261, 1219, 1086, 1045, 976, 922, 764, 693.
- ¹³C NMR [125 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 195.70, 168.25, 159.13, 132.76, 131.29, 130.19, 123.24, 120.70, 110.03, 77.00, 64.64, 50.41, 47.07, 44.92, 31.00, 29.55.
- UV-vis [λ_{max} (nm), (log ε, CHCl₃): 679 (4.92), 630 (4.57), 343 (4.76).
- UV-vis, [λ_{max} (nm), (log ε, THF)]: 673 (5.38), 610 (4.66), 347 (5.03).

5.4.3. 46 Numaralı molekülün sentezi

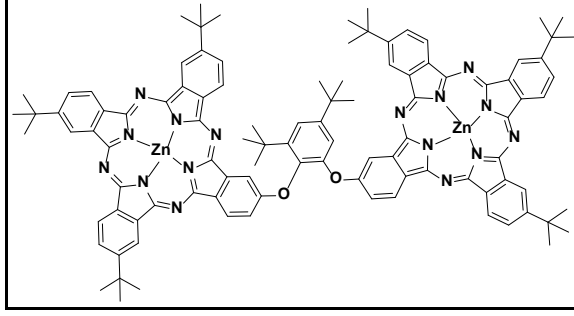


Şekil 5.14: **46** Numaralı dimerik ftalosiyanin.

(**12**) (50 mg, 0.137 mmol, 1eq) ve (**27**) (504 g, 2.74 mmol, 20 eq) 100 mL'lik balona konuldu. Zn(OAc)₂ (263 mg, 1.43 mmol) pentanol (10 mL) ve bir pastör pipet DBU eklendi. Argon atmosferi altında 130°C'de geri soğutucu altında 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımında bulunan solventler yatay soğutucu sistemiyle distile edildi. Elde edilen karışım önce silikajel dolgulu kolonda (100/1 DCM-etanol) çözücü sistemi kullanılarak ön saflaştırma yapıldı. Son olarak ince plaka kromatografisi tekniği ile (5/1 hekzan-aseton) çözücü sistemi kullanılarak molekül elde edildi. Verim %15 (34 mg), molekül ağırlığı: 1598.56 g/mol [C₉₄ H₈₂ N₁₆ O₂ Zn₂].

- MS (MALDI-TOF): 1598.51 [M]⁺ m/z.
- ¹H NMR [500 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 7.83 (d, 28H), 7.27 (CDCl₃), 1.38-1.26 (dd, 54H).
- FT-IR (cm⁻¹): 3006, 2990, 2965, 1470, 1483, 1276, 1416, 1261, 1221, 1088, 1046, 828, 760, 750.
- ¹³C NMR [125 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 167.93, 158.86, 132.87, 131.29, 129.94, 123.40, 120.65, 110.01, 77.02, 32.23, 31.14.
- UV-vis [λ_{max} (nm), (log ε, CHCl₃)]: 682 (4.94), 616 (4.20), 355 (4.57).
- UV-vis, [λ_{max} (nm), (log ε, THF)]: 673 (5.26), 616 (4.42), 355 (4.83).

5.4.4. 47 Numaralı molekülün sentezi

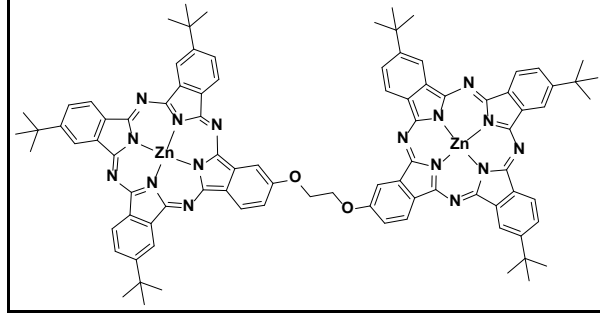


Şekil 5.15: 47 Numaralı dimerik ftalosiyanin.

(14) (65 mg, 0.137 mmol, 1eq) ve (27) (504 g, 2.74 mmol, 20 eq) 100 mL'lik balona konuldu. Zn(OAc)₂ (263 mg, 1.43 mmol) pentanol (10 mL) ve bir pastör pipet DBU eklendi. Argon atmosferi altında 130°C'de geri soğutucu altında 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımında bulunan solventler yatay soğutucu sistemiyle distile edildi. Elde edilen karışım önce silikajel dolgulu kolonda (100/1 DCM-etanol) çözücü sistemi kullanılarak ön saflaştırma yapıldı. Son olarak ince plaka kromatoğrafisi tekniği ile (5/1 hekzan-aseton) çözücü sistemi kullanılarak molekül elde edildi. Verim %10 (25 mg), molekül ağırlığı: 1710.78 g/mol [C₁₀₂ H₉₈ N₁₆ O₂ Zn₂].

- MS (MALDI-TOF): 1711.16 [M+H]⁺ m/z.
- ¹H NMR [500 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 7.90-7.53 (m, 26H), 7.27 (CDCl₃), 1.39-1.26 (m, 72H) .
- FT-IR (cm⁻¹): 3005, 2962, 2932, 2869, 1718, 1766, 1616, 1566, 1487, 1465, 1393, 1363, 1276, 1261, 1088, 1046, 953, 922, 831, 760, 750, 692.
- ¹³C NMR [125 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 195.71, 191.37, 189.91, 175.97, 175.59, 168.24, 167.17, 146.29, 144.51, 117.36, 116.99, 110.02, 98.34, 96.48, 91.77, 84.42, 77.00, 47.47, 32.77, 31.01.
- UV-vis [λ_{max} (nm), (log ε, CHCl₃): 682 (4.94), 616 (4.20), 355 (4.57).
- UV-vis, [λ_{max} (nm), (log ε, THF)]: 672 (5.07), 610 (4.44), 343 (4.76).

5.4.5. 48 Numaralı molekülün sentezi

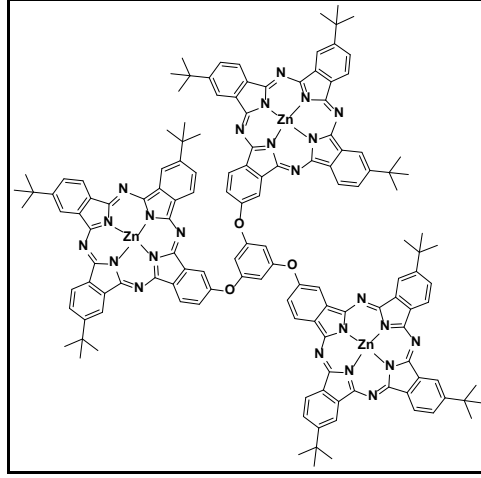


Şekil 5.16: **48** Numaralı dimerik ftalosiyanin.

(**15**) (43 mg, 0.137 mmol, 1eq) ve (**27**) (504 g, 2.74 mmol, 20 eq) 100 mL'lik balona konuldu. Zn(OAc)₂ (263 mg, 1.43 mmol) pentanol (10 mL) ve bir pastör pipet DBU eklendi. Argon atmosferi altında 130°C'de geri soğutucu altında 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımında bulunan solventler yatay soğutucu sistemiyle distile edildi. Elde edilen karışım önce silikajel dolgu kolonda (100/1 DCM-etanol) çözücü sistemi kullanılarak ön saflaştırma yapıldı. Son olarak ince plaka kromatoğrafisi tekniği ile (5/1 hekzan-aseton) çözücü sistemi kullanılarak molekül elde edildi. Verim % 16 (35mg), molekül ağırlığı: 1550.52 g/mol [C₉₀H₈₂N₁₆O₂Zn₂].

- MS (MALDI-TOF): 1551.72 [M+H]⁺ m/z.
- ¹H NMR [500 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 7.83-7.77 (m, 24H), 7.27 (CDCl₃), 4.32 (t, 4H), 1.39 (s, 54H).
- FT-IR (cm⁻¹): 3006, 2990, 1722, 1463, 1276, 1261, 764, 750, 707.
- ¹³C NMR [125 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 197.94, 191.83, 187.68, 184.02, 183.94, 171.96, 146.67, 144.82, 131.33, 130.32, 123.40, 99.22, 98.21, 76.75, 31.31, 29.53.
- UV-vis [λ_{max} (nm), (log ε, CHCl₃)]: 680 (5.25), 610 (4.55), 350 (4.95).
- UV-vis, [λ_{max} (nm), (log ε, THF)]: 677 (5.33), 610 (4.59), 350 (4.95).

5.4.6. 49 Numaralı molekülün sentezi



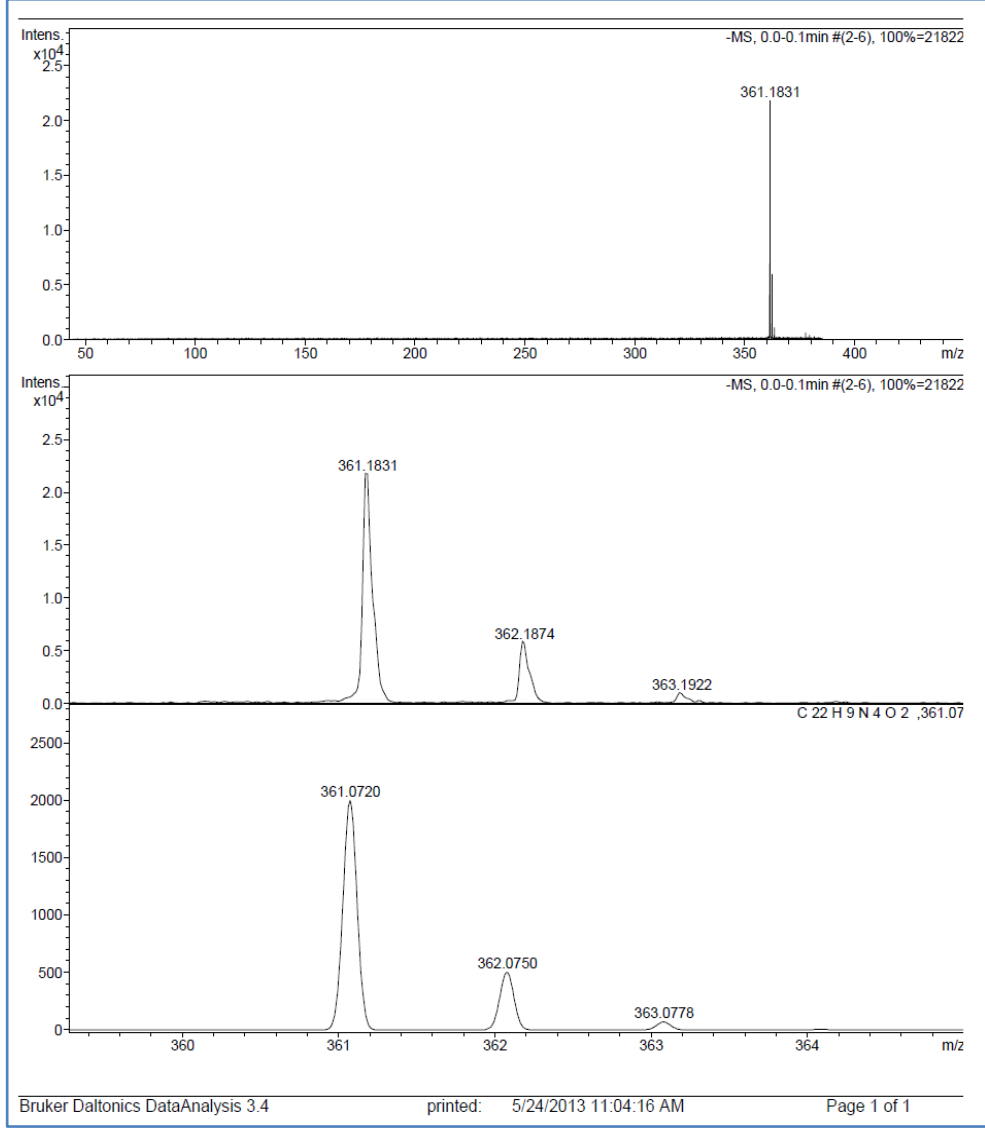
Şekil 5.17: **49** Numaralı trimerik ftalosiyanin.

(**16**) (69 mg, 0.137 mmol, 1eq) ve (**27**) (504 g, 2.74 mmol, 20 eq) 100 mL'lik balona konuldu. Zn(OAc)₂ (263 mg, 1.43 mmol) pentanol (10 mL) ve bir pastör pipet DBU eklendi. Argon atmosferi altında 130°C'de geri soğutucu altında 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımında bulunan solventler yatay soğutucu sistemiyle distile edildi. Elde edilen karışım önce silikajel dolgululu kolonda (100/1 DCM-etanol) çözücü sistemi kullanılarak ön saflaştırma yapıldı. Son olarak ince plaka kromatografisi tekniği ile (5/1 hekzan-aseton) çözücü sistemi kullanılarak molekül elde edildi. Verim %21 (70 mg), , molekül ağırlığı: 2358.75 g/mol [C₁₃₈ H₁₂₀ N₂₄ O₃ Zn₃].

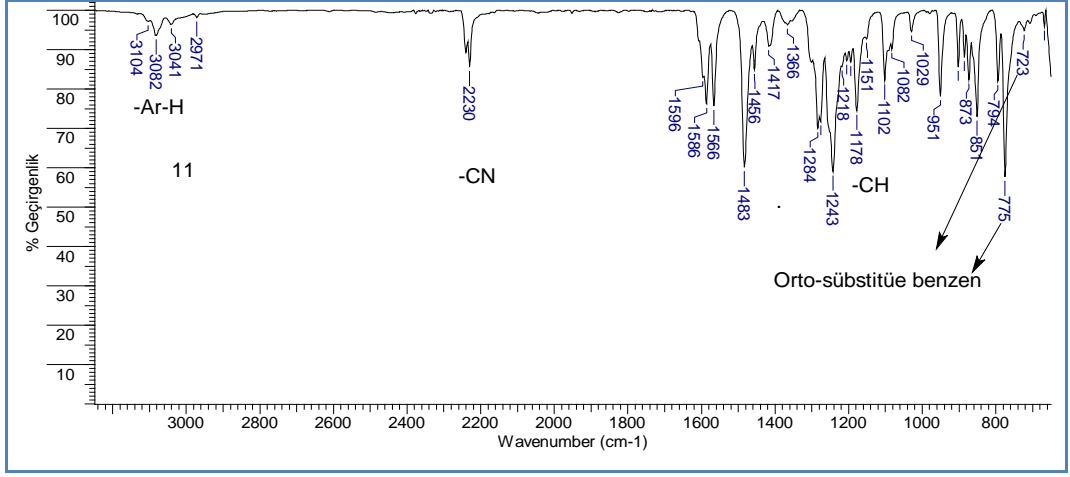
- MS (MALDI-TOF): 2359.76 [M+H]⁺ m/z.
- ¹H NMR [500 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 8.04-6.00 (m, 36H), 7.27 (CDCl₃), 4.19 (m, 3H), 1.22 (d, 81H).
- FT-IR (cm⁻¹): 2957, 2926, 2882, 2860, 1717, 1661, 1600, 1566, 1488, 1455, 1393, 1258, 1219, 1131, 1087, 1261, 1046, 1004, 922, 829, 762, 747, 673.
- ¹³C NMR [125 MHz, kloroform-d, δ (ppm)]: 195.58, 189.71, 185.16, 173.31, 153.82, 136.77, 113.78, 109.94, 76.22, 46.96, 30.27, 28.88.
- UV-vis [λ_{max} (nm), (log ε, CHCl₃)]: 677 (5.27), 630 (4.95), 343 (5.17).
- UV-vis, [λ_{max} (nm), (log ε, THF)]: 672 (5.40), 624 (4.96), 343 (5.17).

6. SENTEZLERİ GERÇEKLEŞTİRİLEN MOLEKÜLLERİN SPEKTRUMLARI

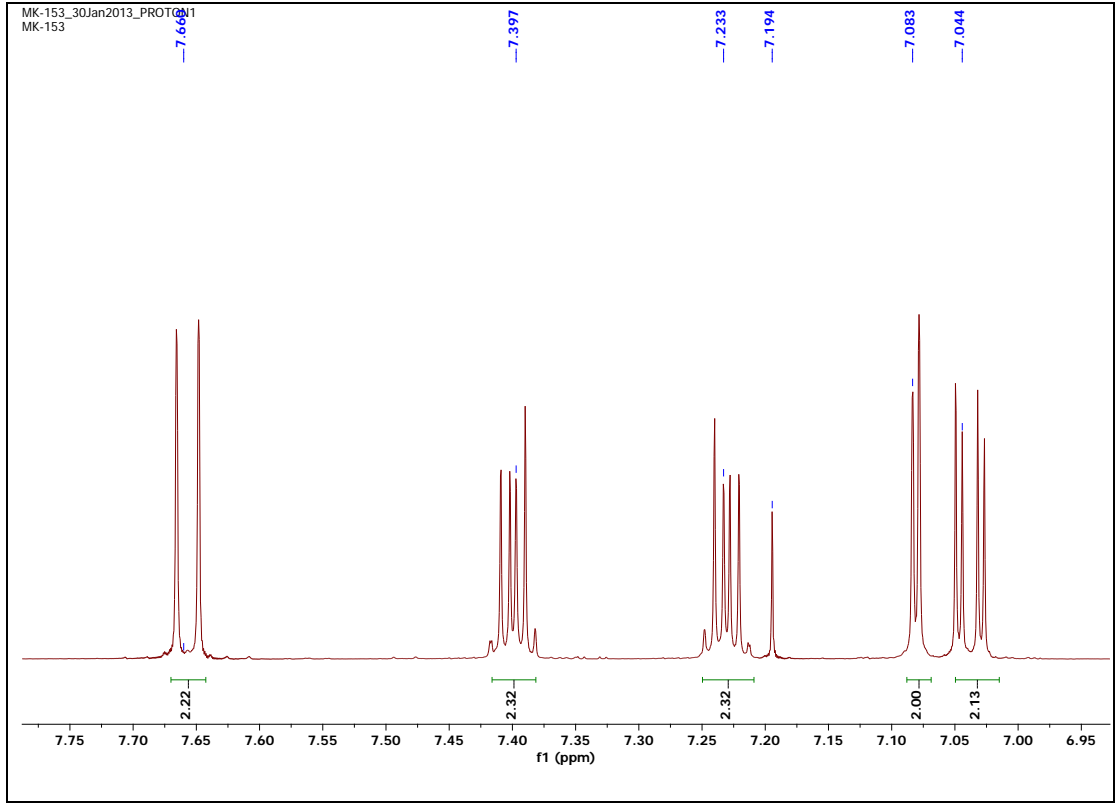
6.1. 11 Numaralı Molekülün Spektrumları



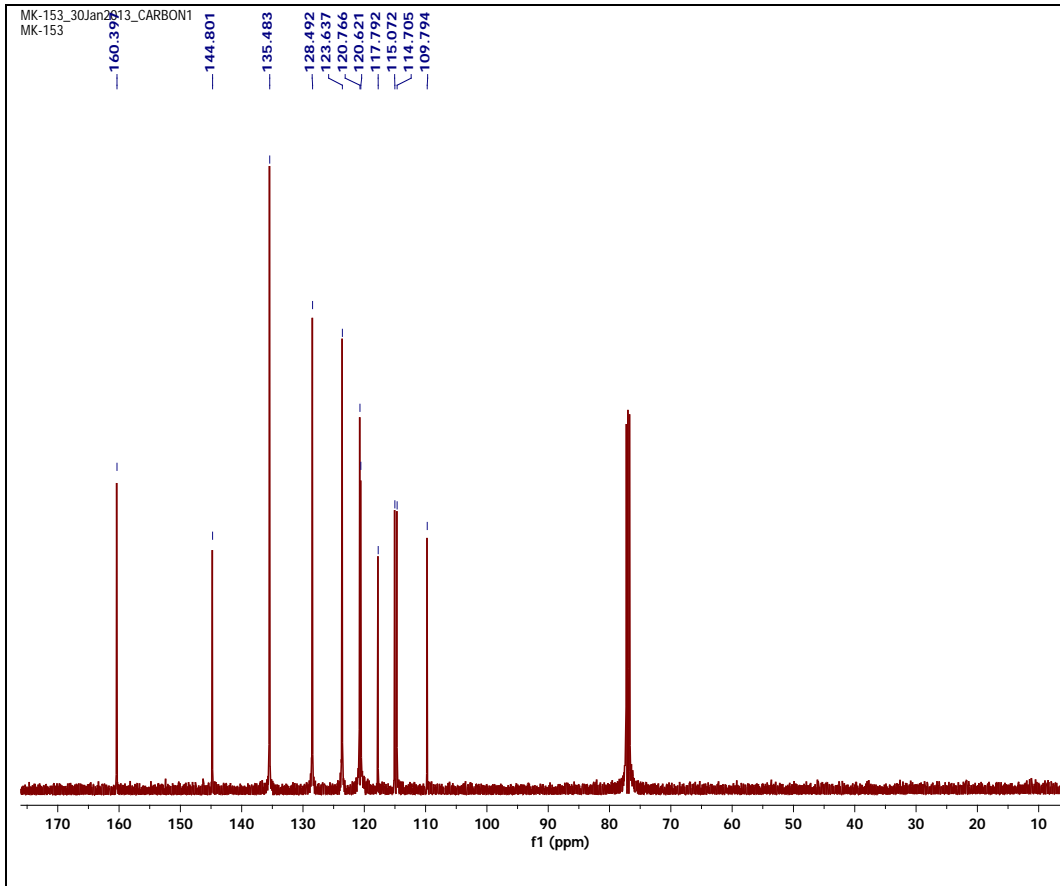
Şekil.6.1: 11 numaralı molekülün kütle spektrumu.



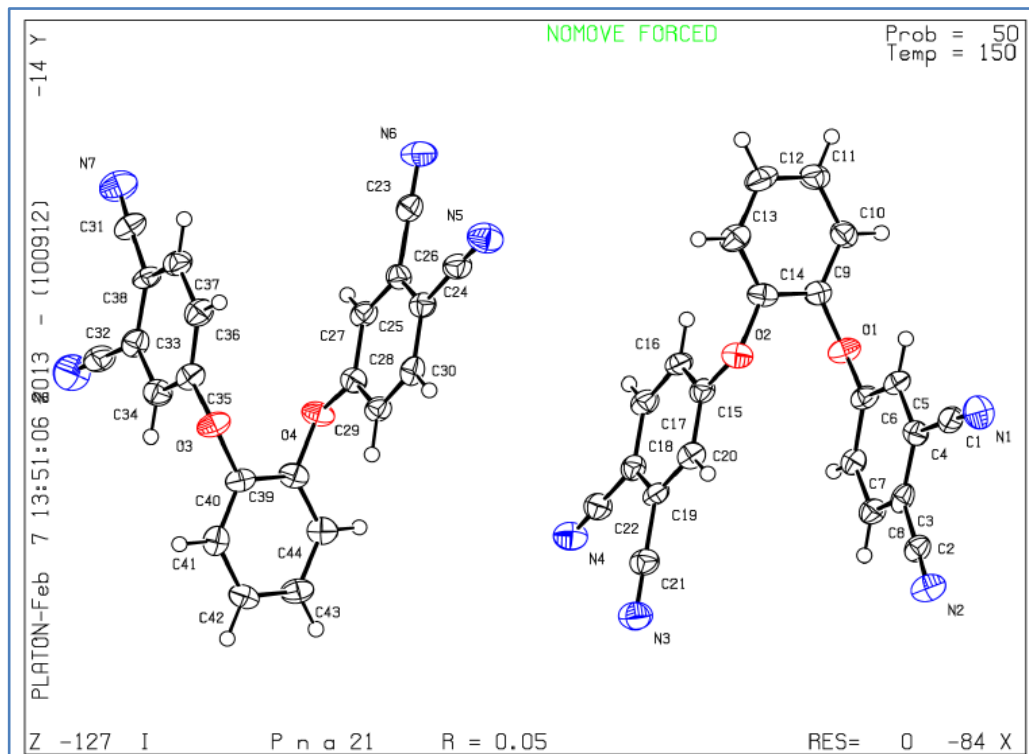
Şekil.6.2: **11** numaralı molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil.6.3: **11** numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu.

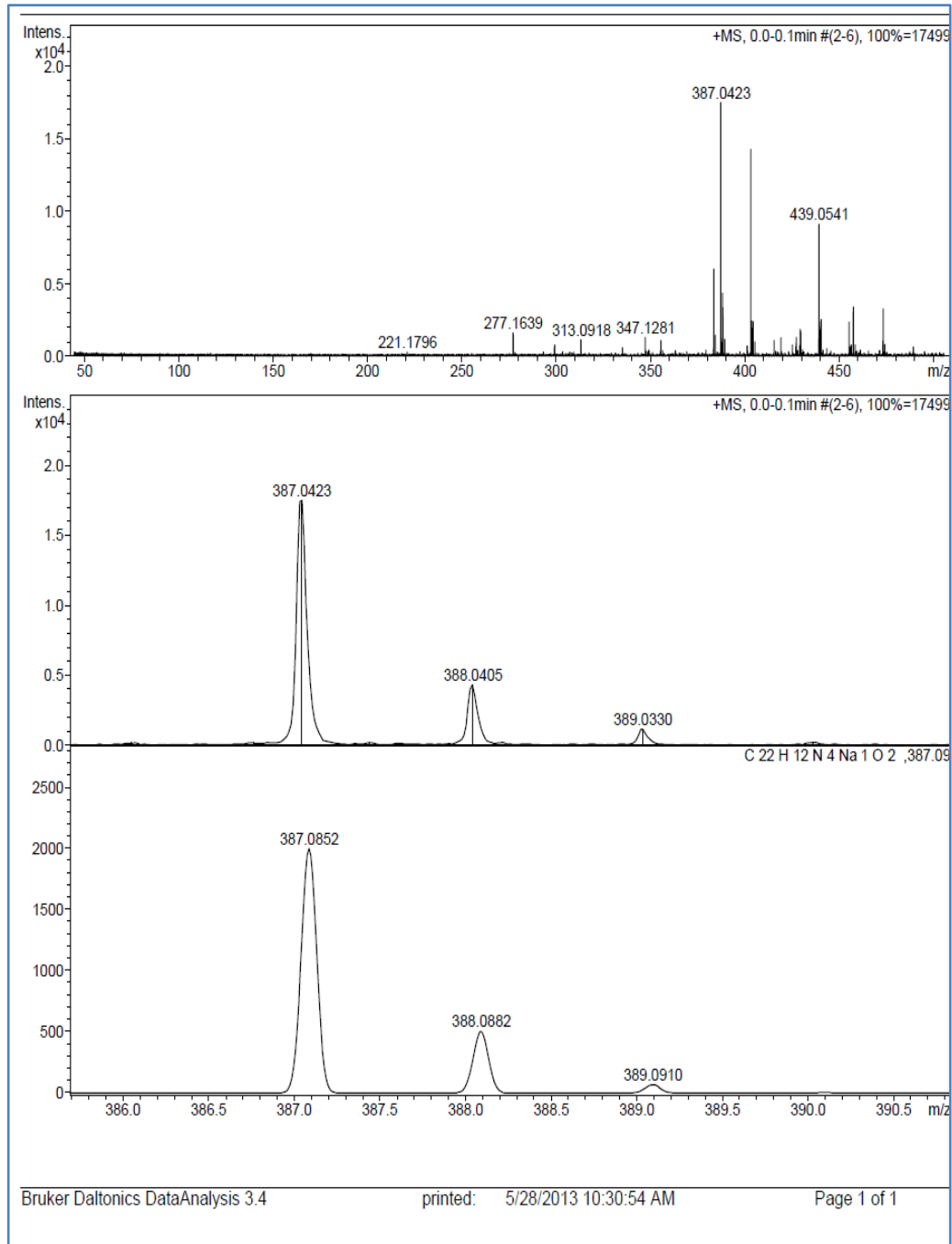


Şekil.6.4: **11** numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu.

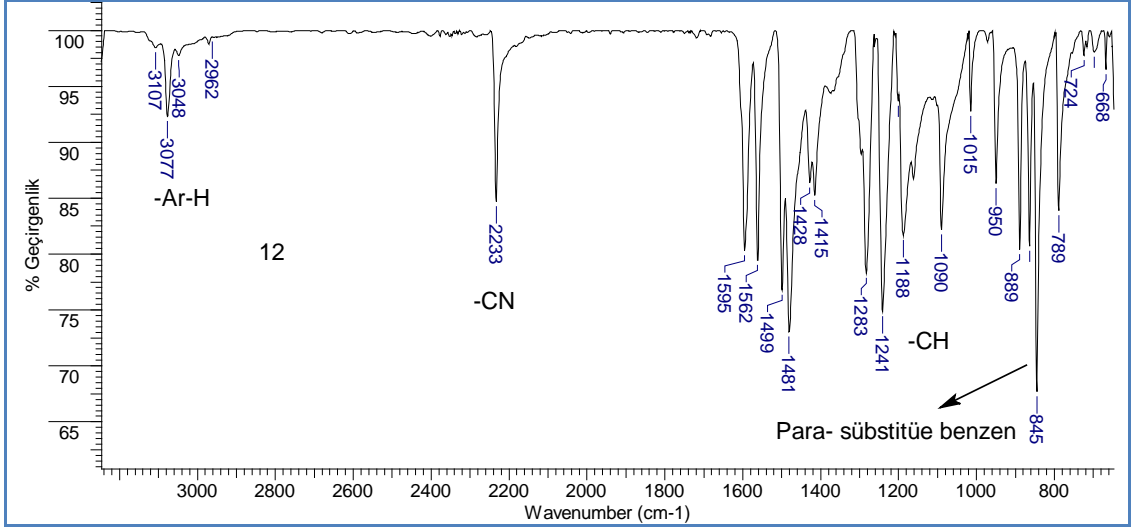


Şekil.6.5: **11** numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı.

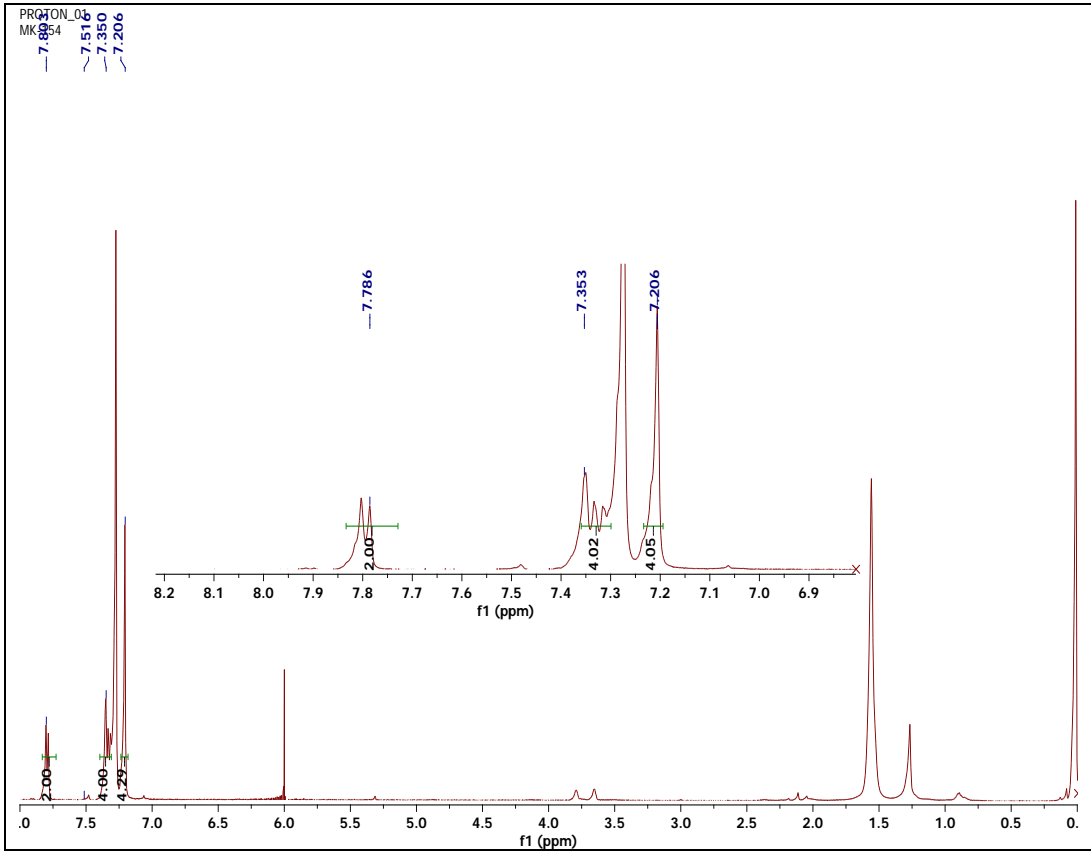
6.2. 12 Numaralı Molekölün Spektrumları



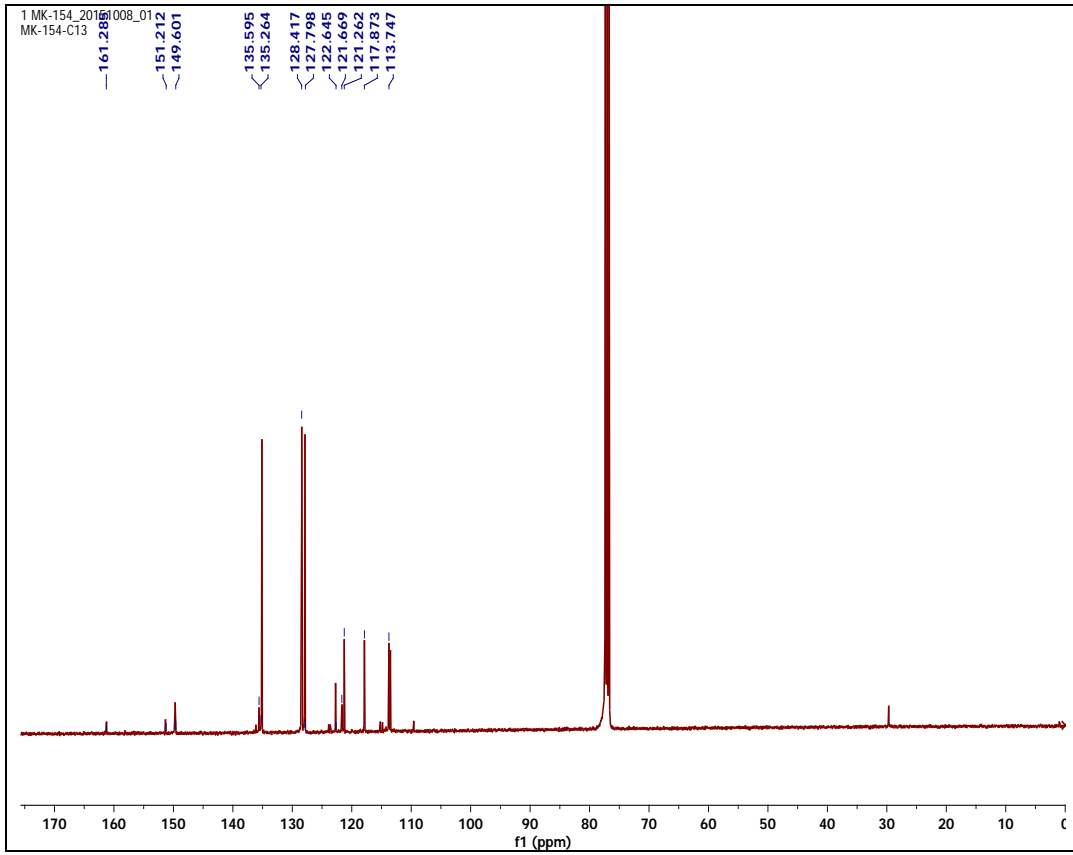
Şekil.6.6: 12 numaralı molekülün kütle spektrumu.



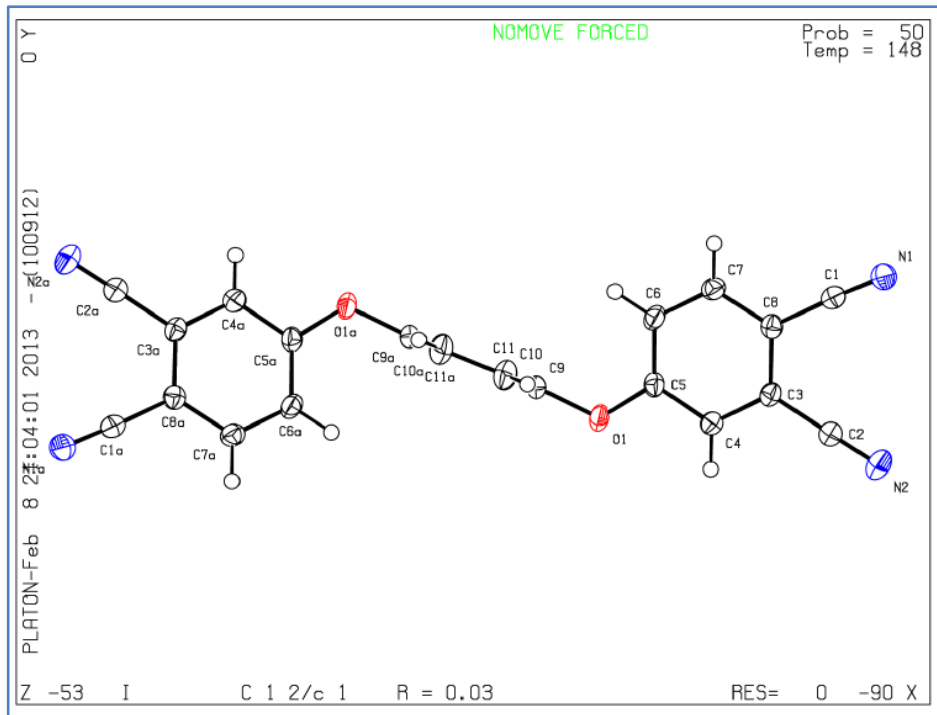
Şekil.6.7: **12** numaralı molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil.6.8: **12** numaralı molekülün ¹H NMR spektrumu.

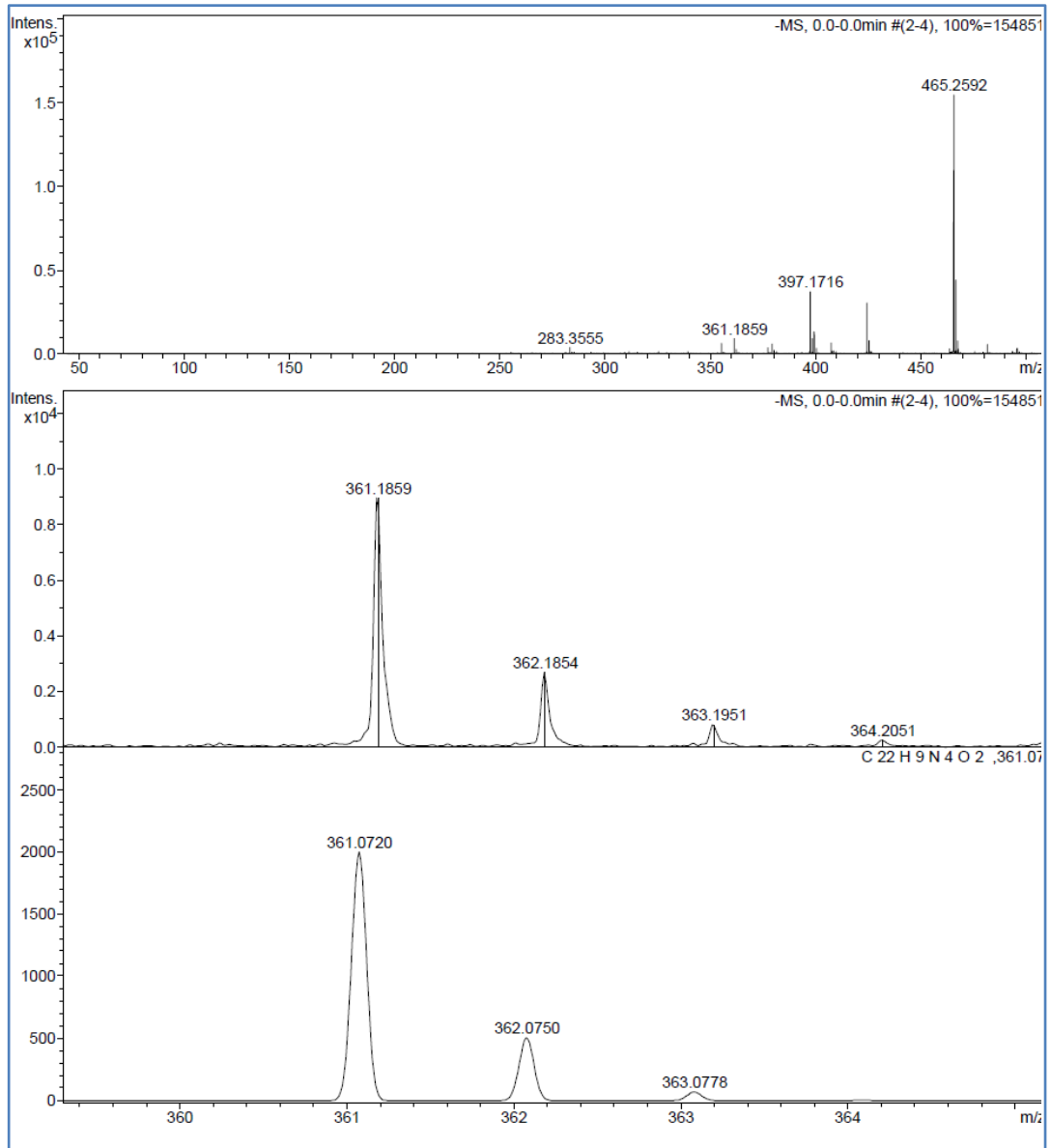


Şekil.6.9: 12 numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu.

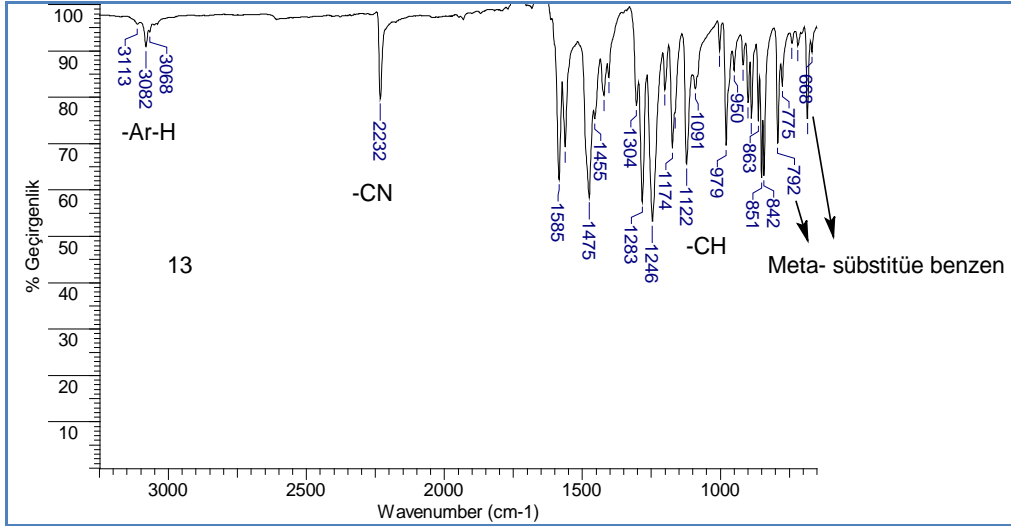


Şekil.6.10: 12 numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı.

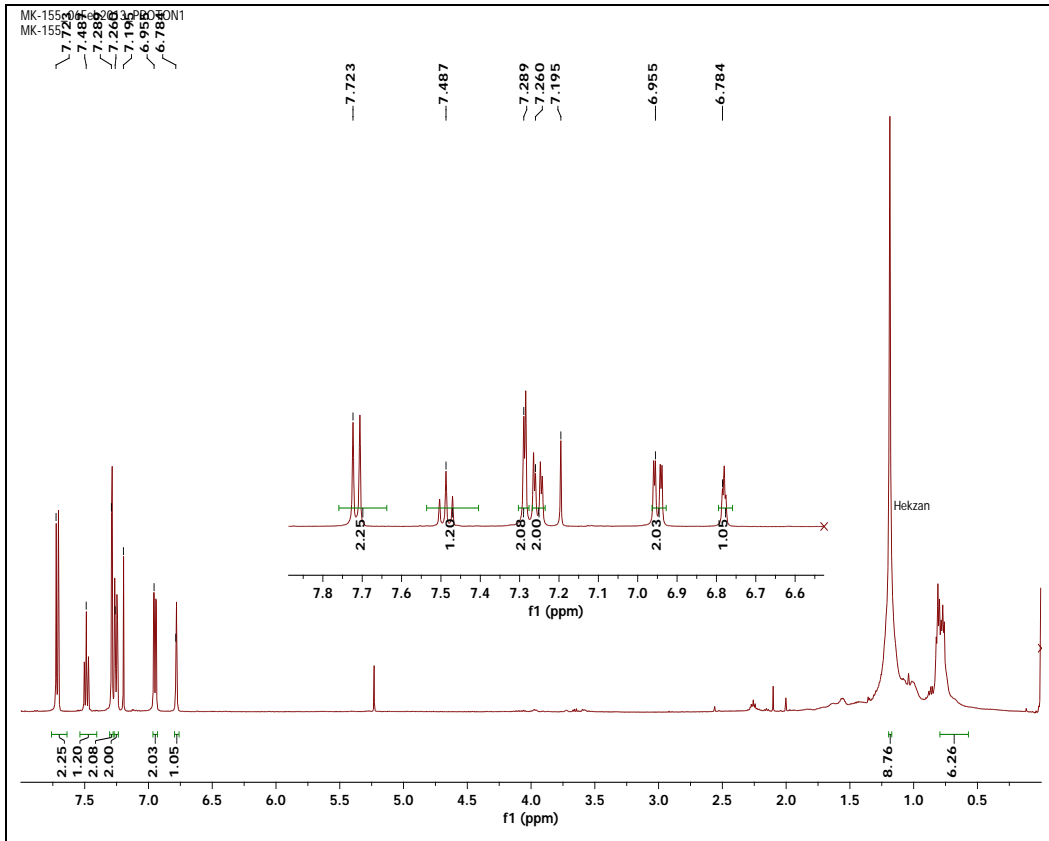
6.3. 13 Numaralı Molekülün Spektrumları



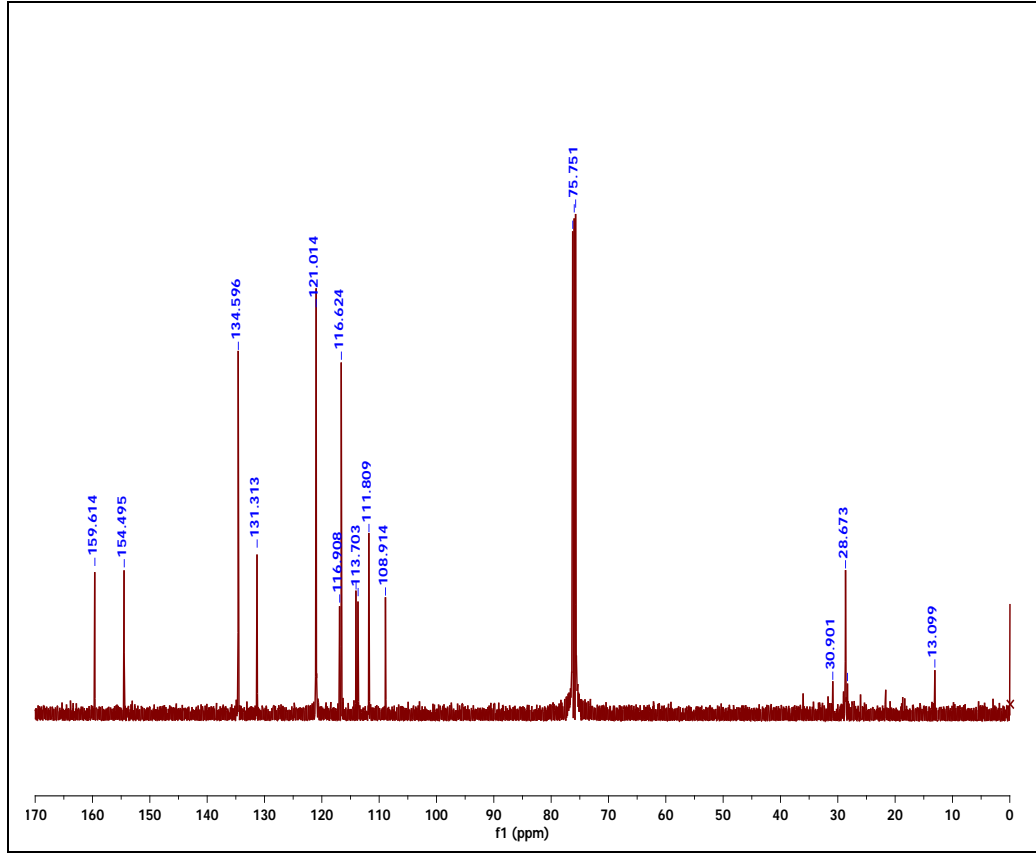
Şekil.6.11: 13 numaralı molekülün kütle spektrumu.



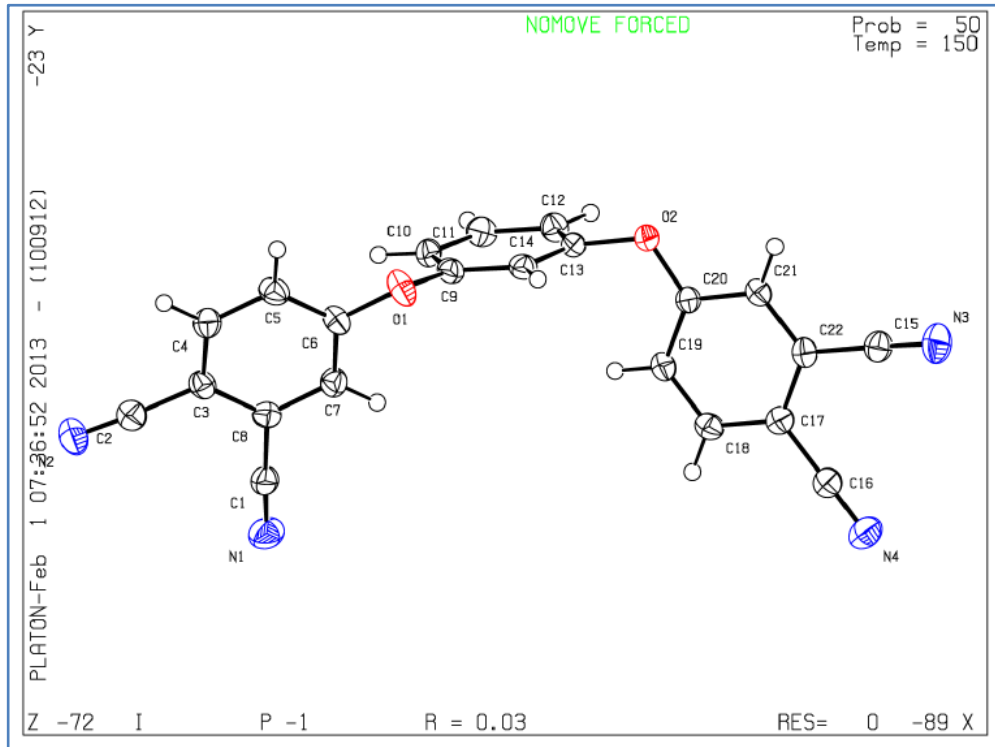
Şekil.6.12: **13** numaralı molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil.6.13: **13** numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu.

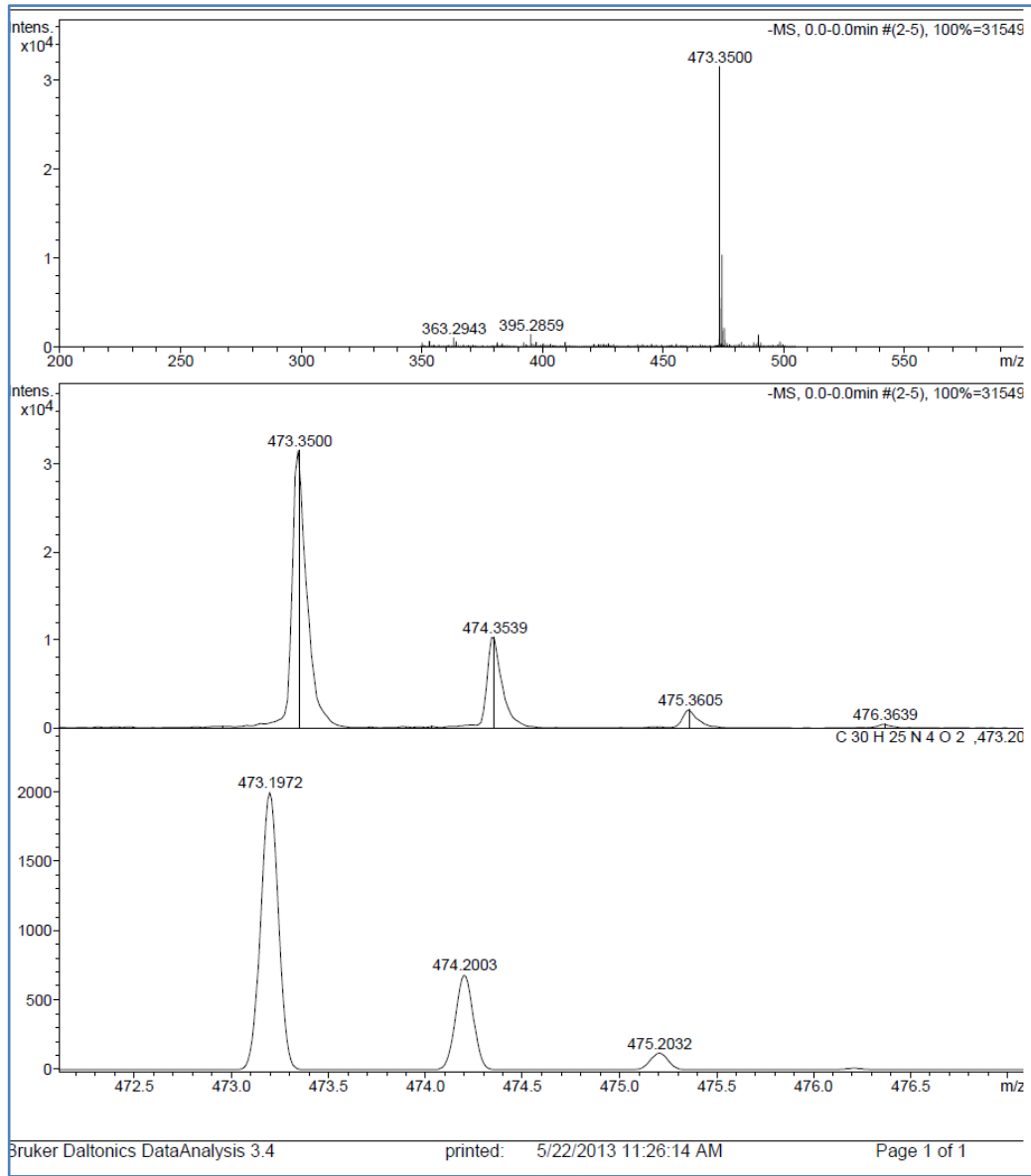


Şekil.6.14: **13** numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu.

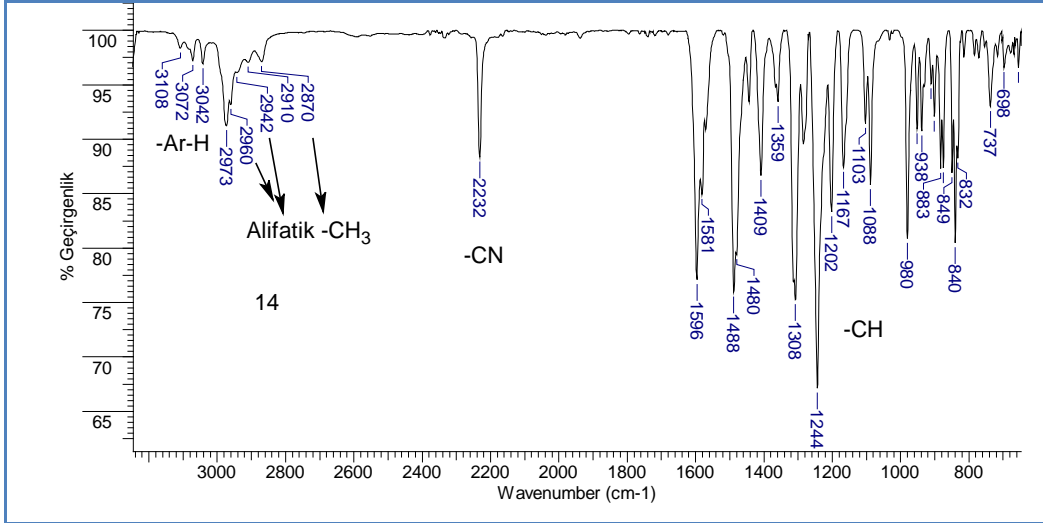


Şekil.6.15: **13** numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı.

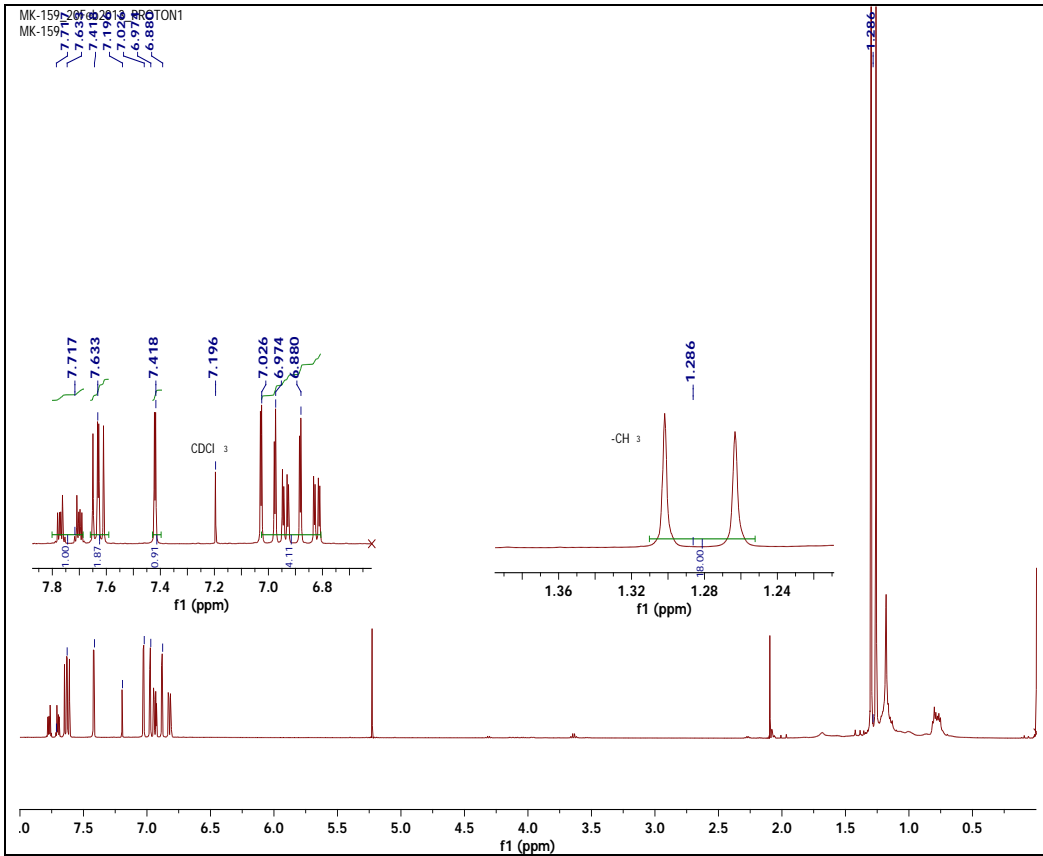
6.4. 14 Numaralı Molekülün Spektrumları



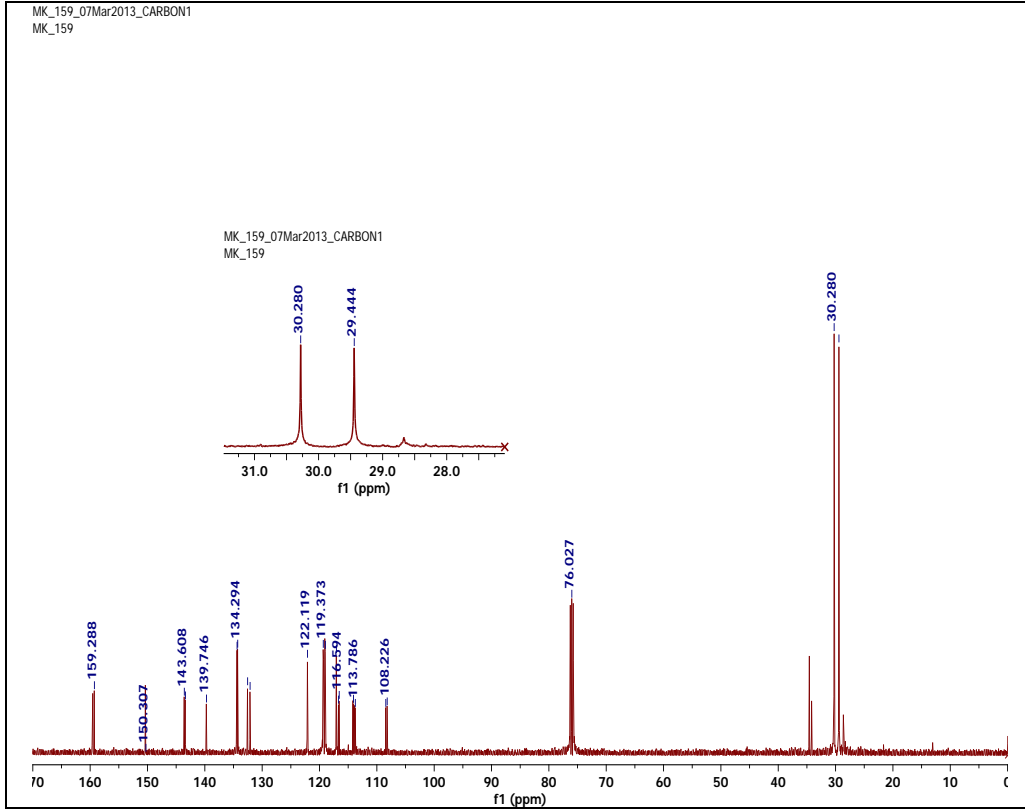
Şekil.6.16: 14 numaralı molekülün kütle spektrumu.



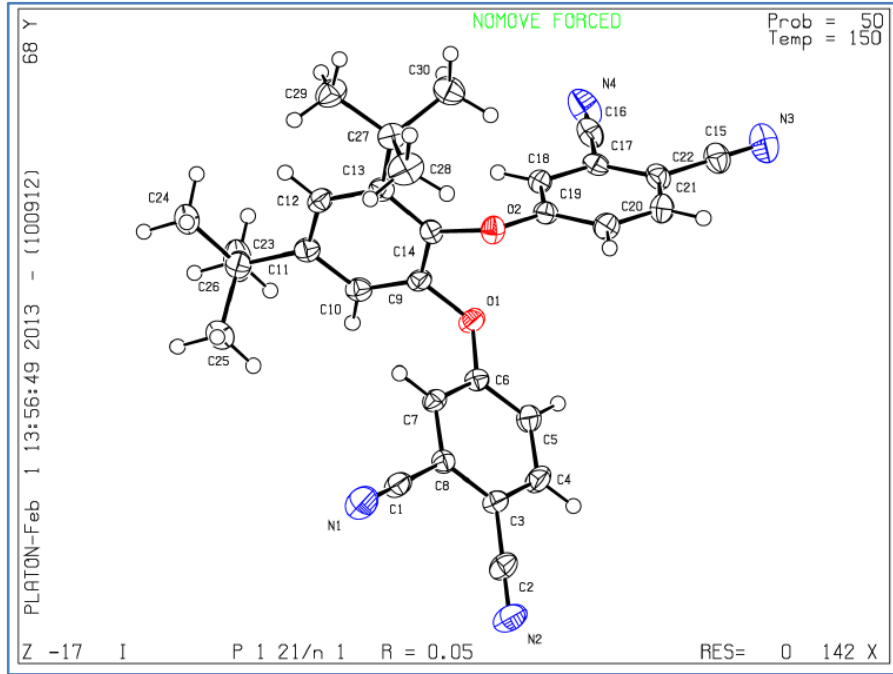
Şekil.6.17: **14** numaralı molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil.6.18: **14** numaralı molekülün ¹H NMR Spektrumu.

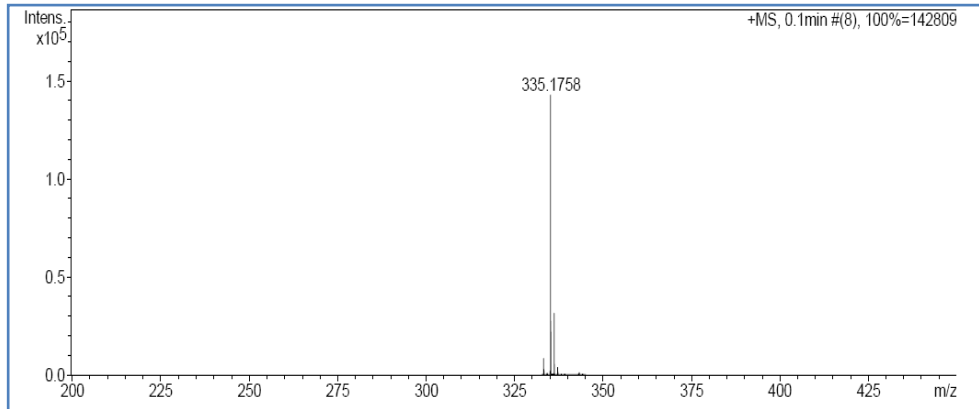


Şekil.6.19: **14** numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu.

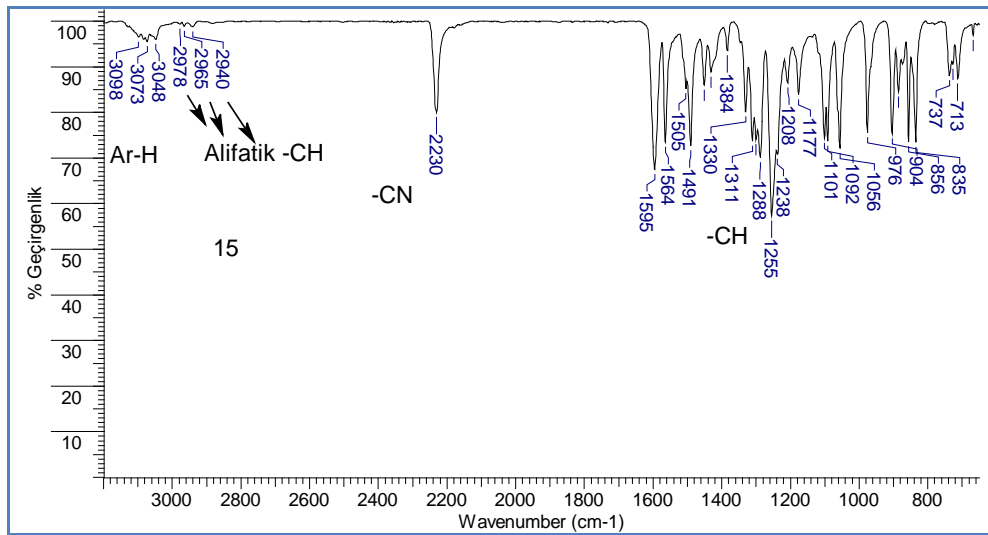


Şekil.6.20: **14** numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı.

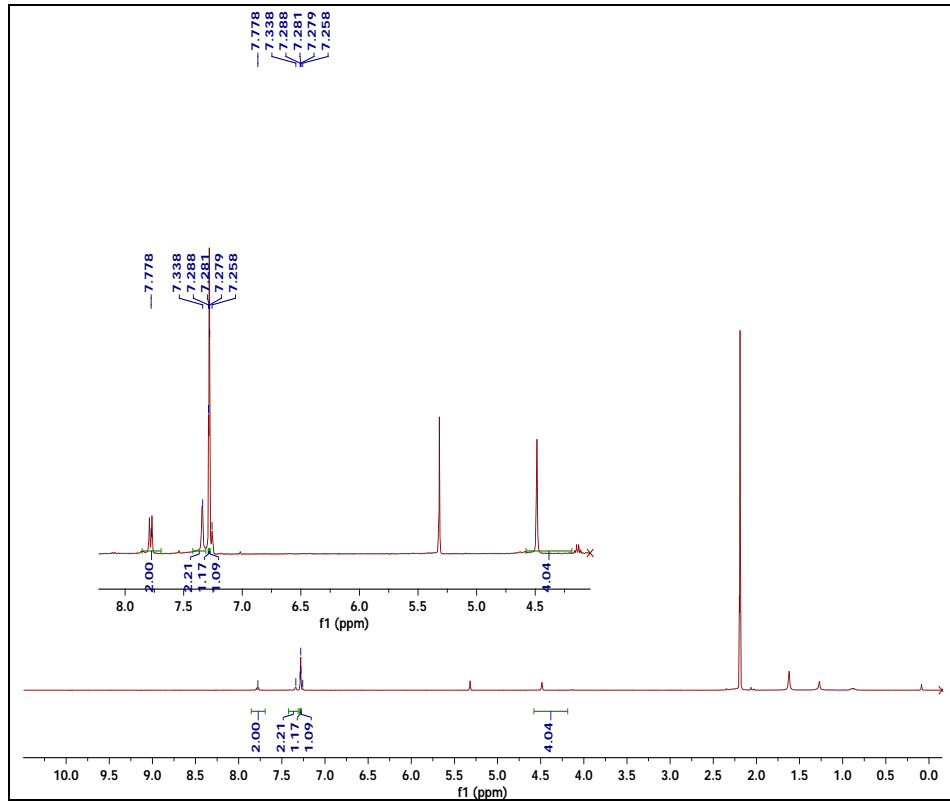
6.5. 15 Numaralı Molekülün Spektrumları



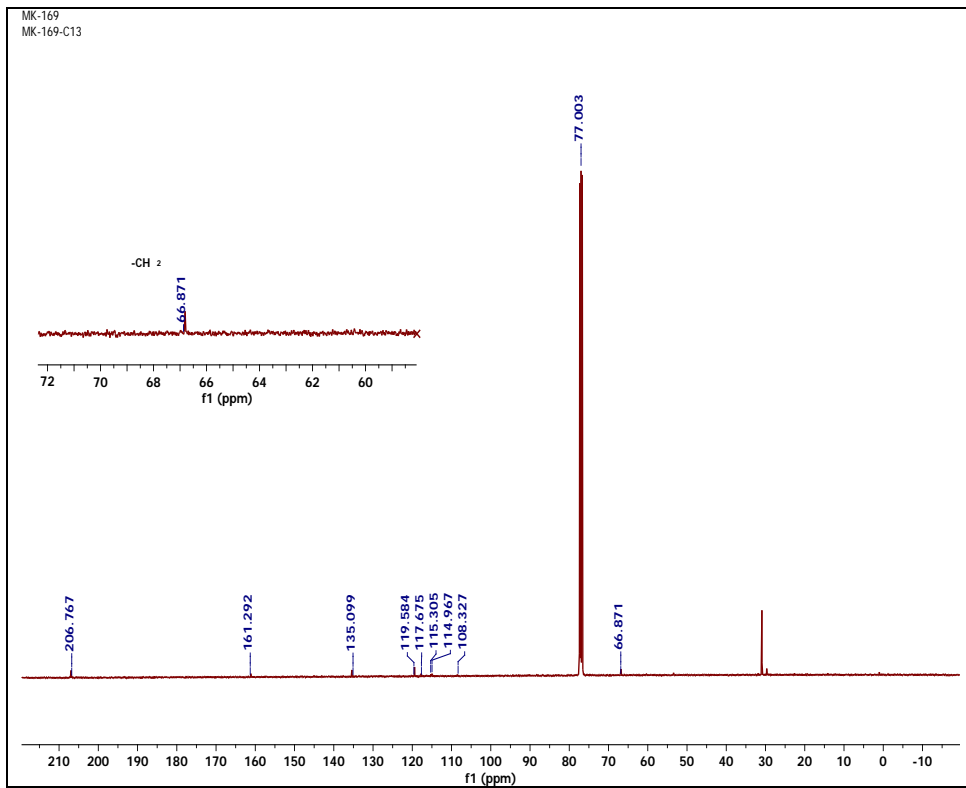
Şekil.6.21: 15 numaralı molekülün kütle spektrumu.



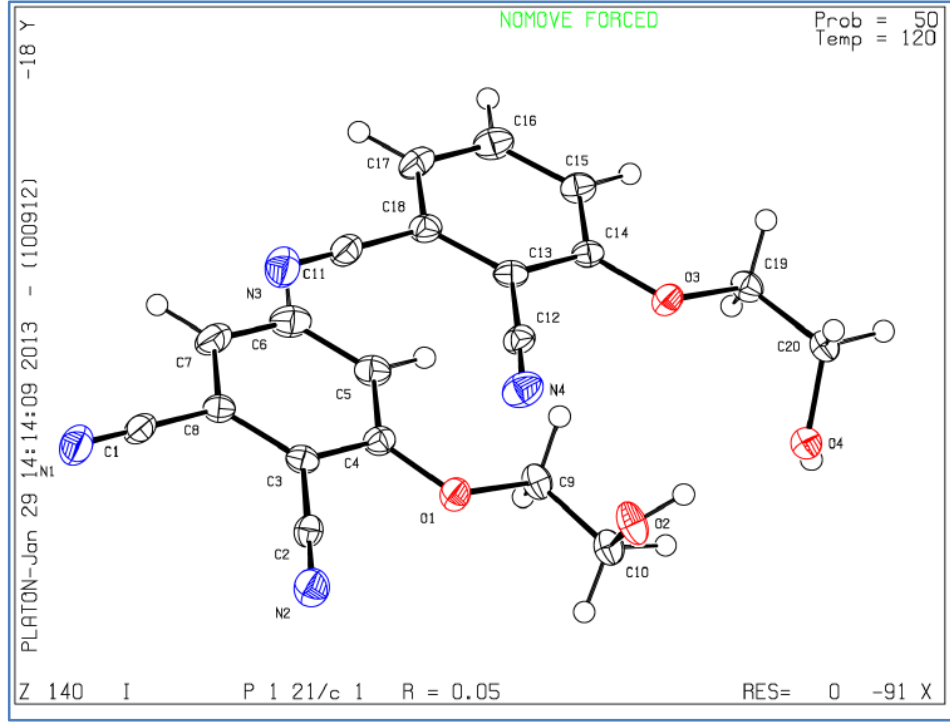
Şekil.6.22: 15 numaralı molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil.6.23: **15** numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu.

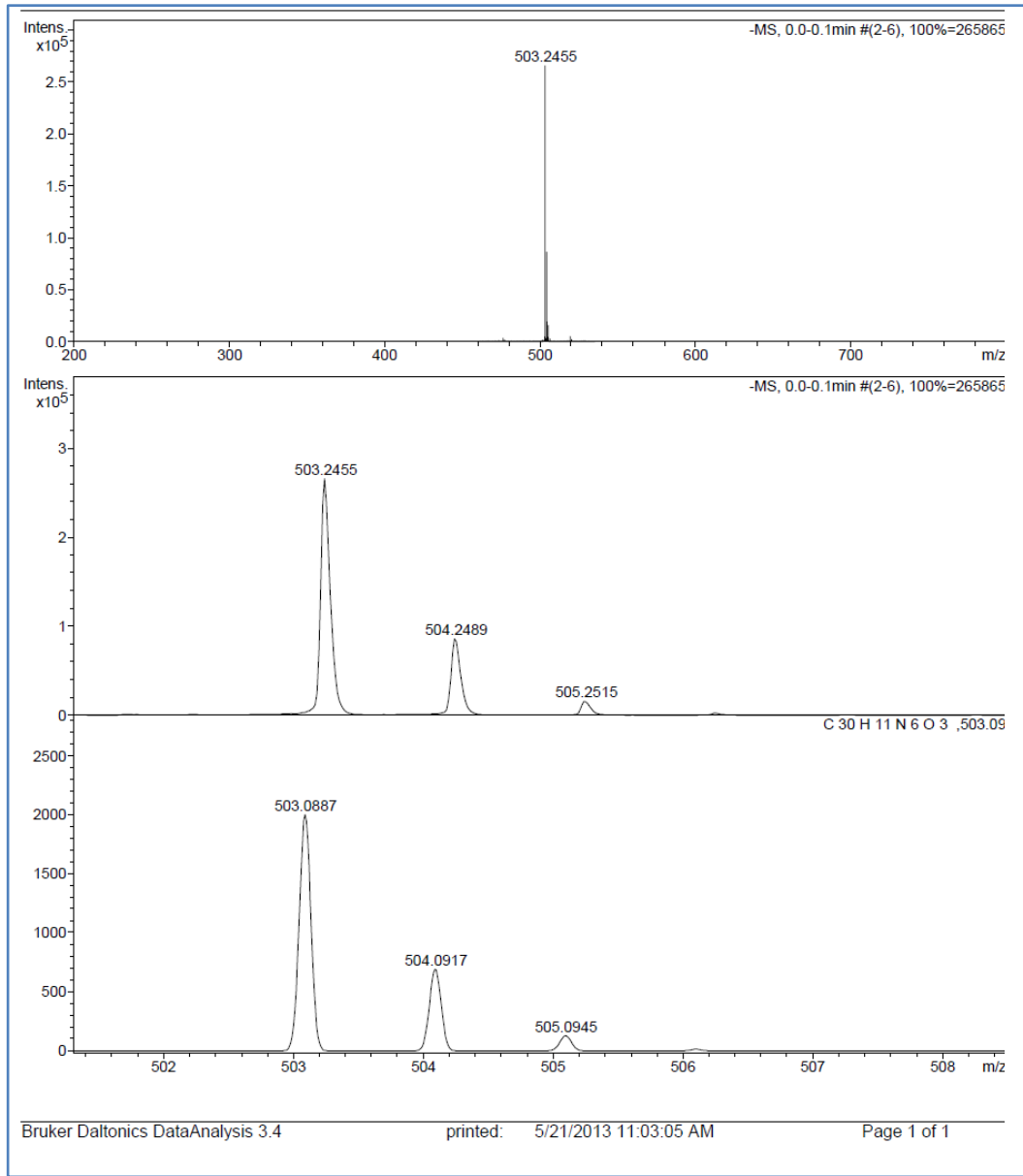


Şekil.6.24: **15** numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu.

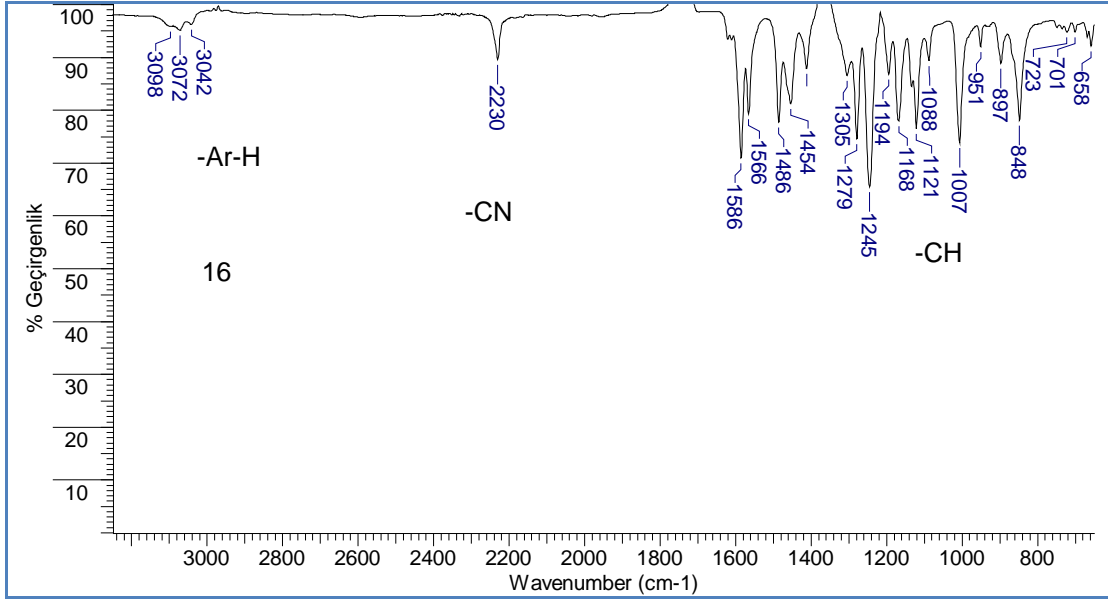


Şekil.6.25: **15** numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı.

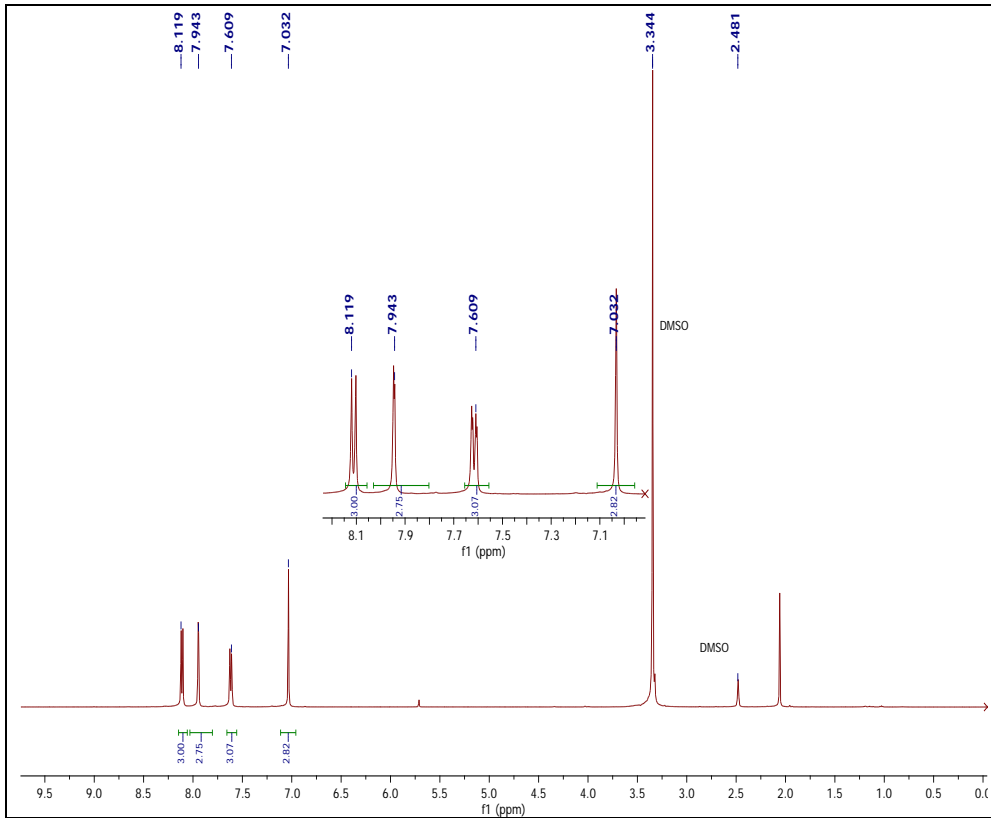
6.6. 16 Numaralı Molekülün Spektrumları



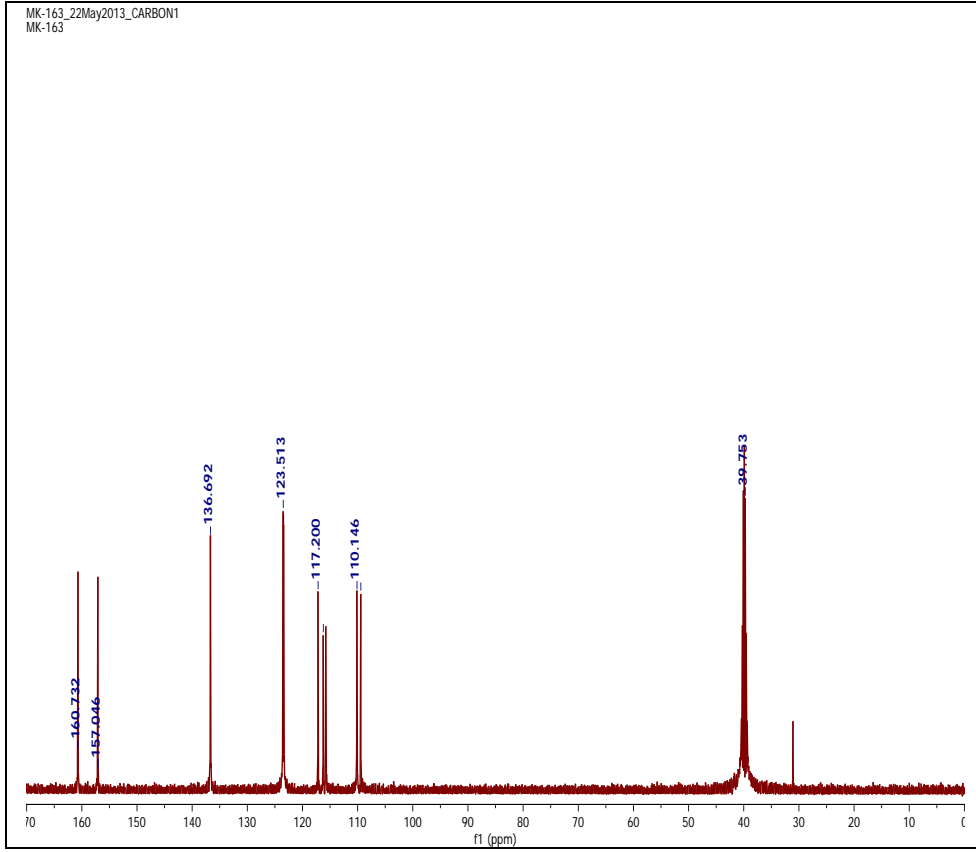
Şekil.6.26: 16 numaralı molekülün kütle spektrumu.



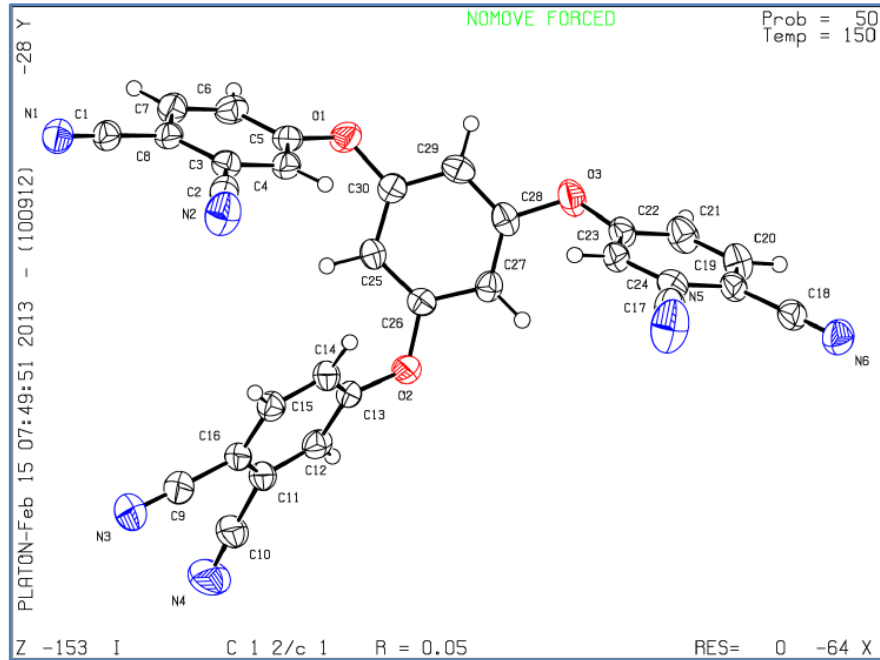
Şekil.6.27: 16 numaralı molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil.6.28: 16 numaralı molekülün ¹H NMR spektrumu.

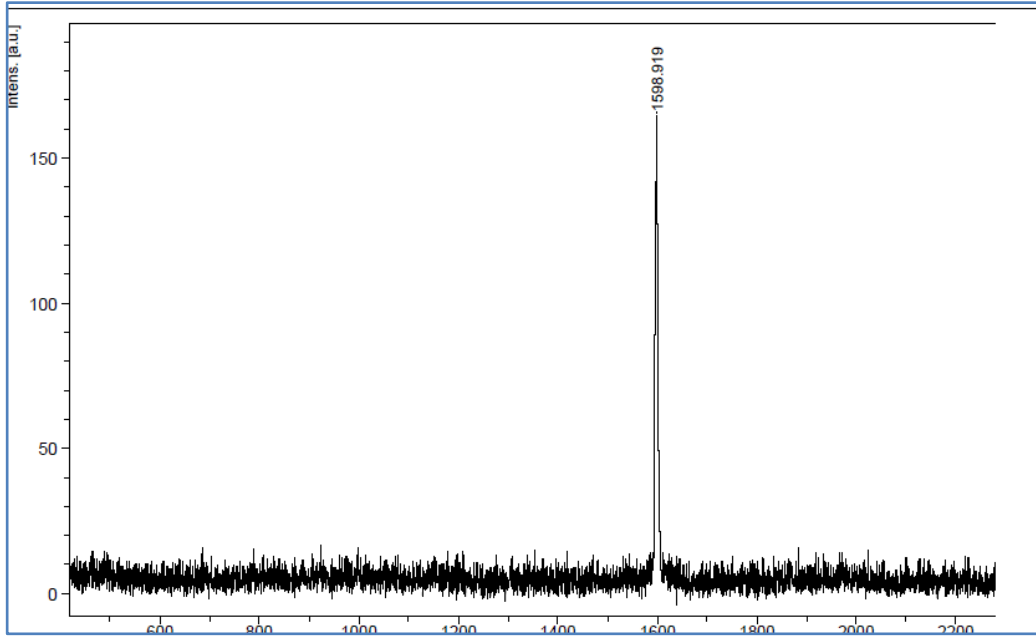


Şekil.6.29: **16** numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu.

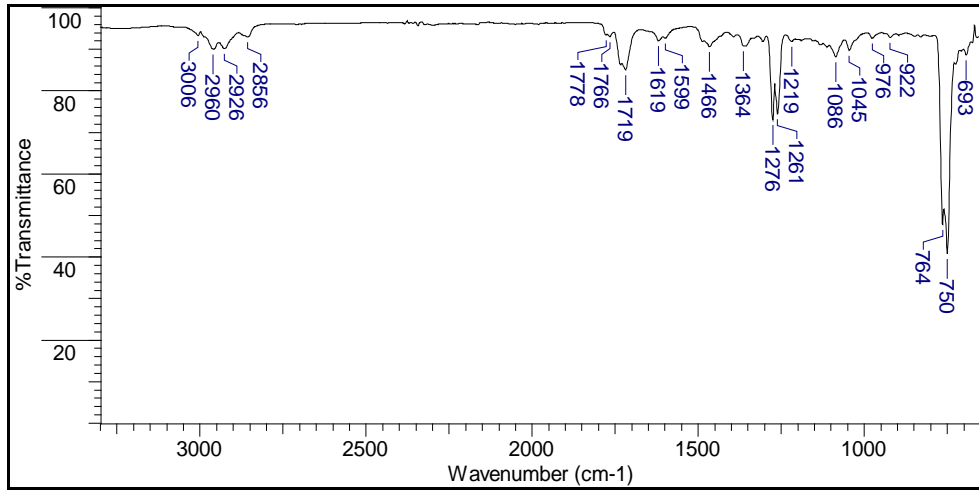


Şekil.6.30: **16** numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı.

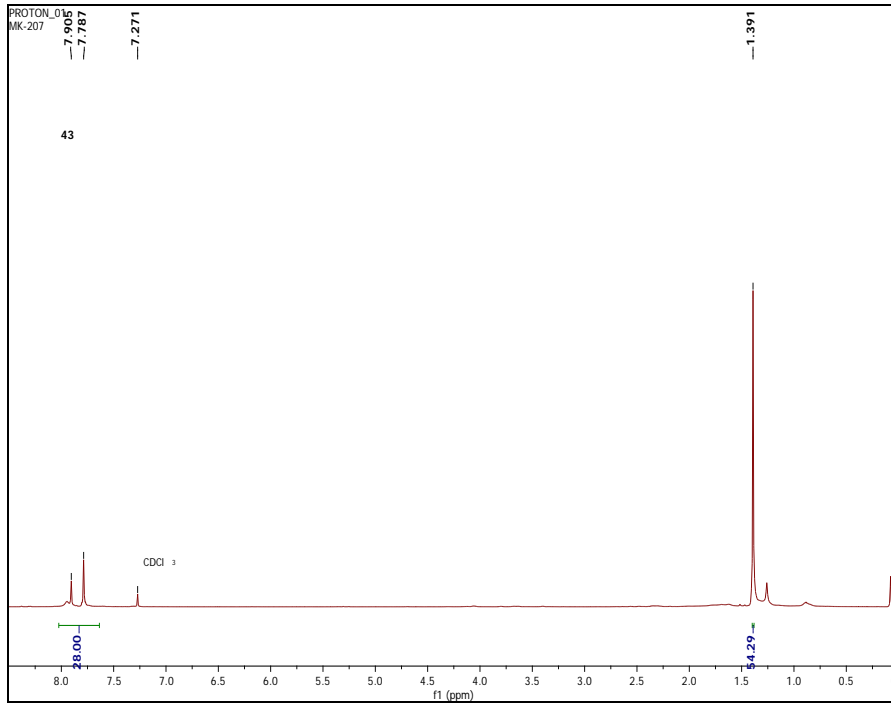
6.7. 44 Numaralı Molekülün Spektrumları



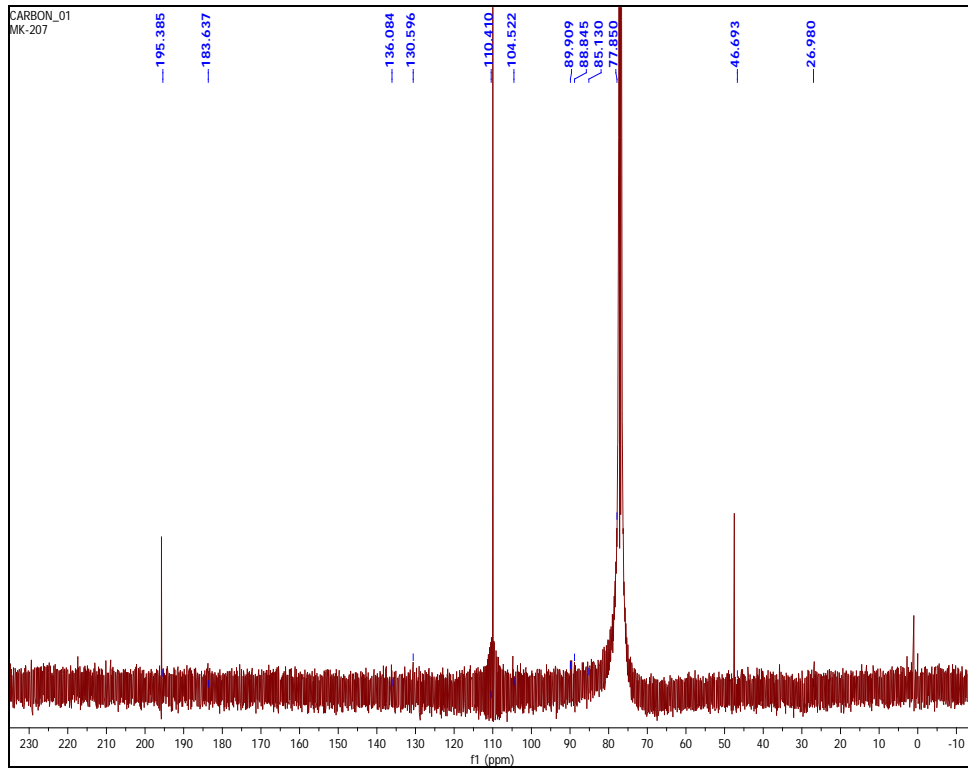
Şekil.6.31: 44 numaralı molekülün kütle spektrumu.



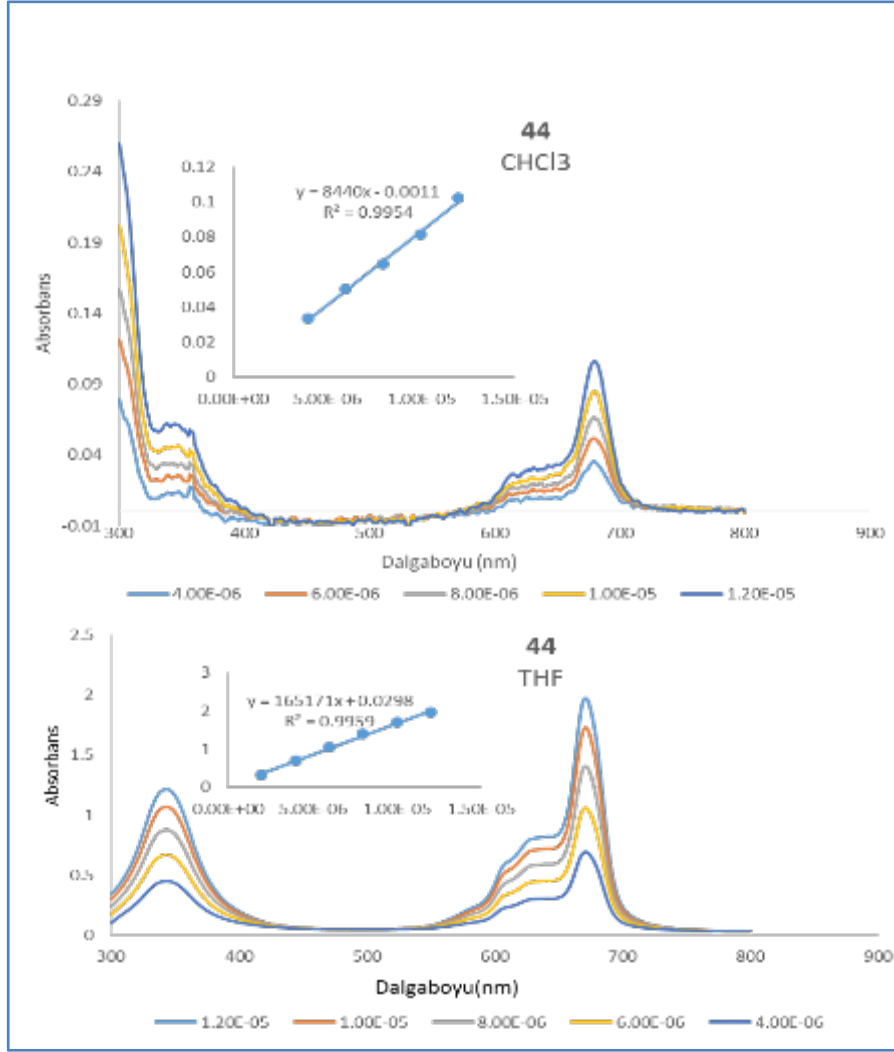
Şekil.6.32: 44 numaralı molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil.6.33: **44** numaralı molekülün ¹H NMR spektrumu.

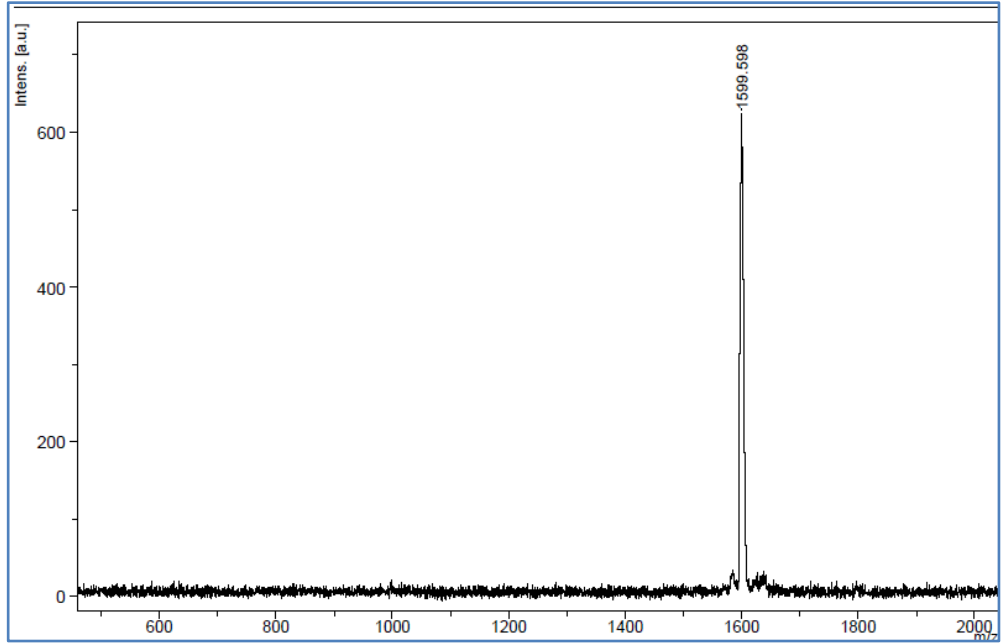


Şekil.6.34: **44** numaralı molekülün ¹³C NMR spektrumu.

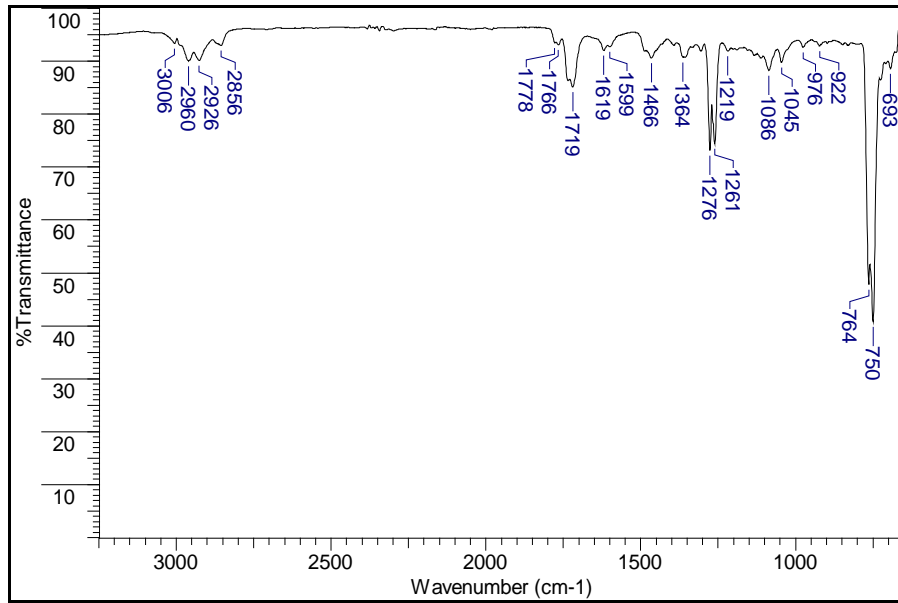


Şekil.6.35: **44** numaralı molekülün UV-vis spektrumları.

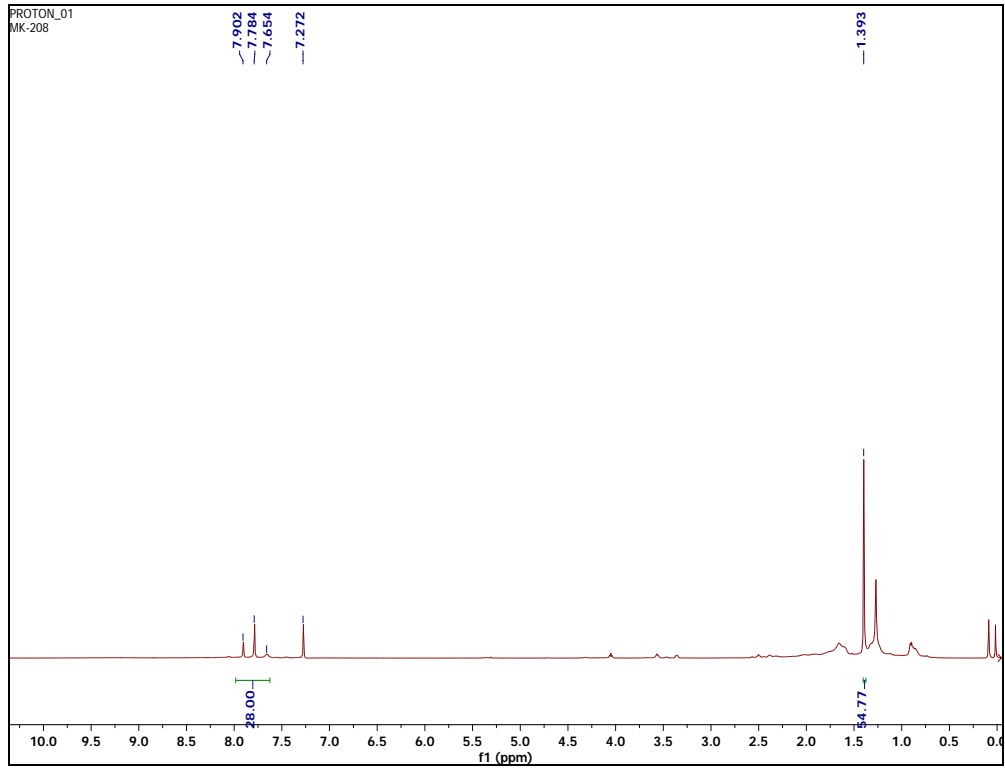
6.8. 45 Numaralı Molekülün Spektrumları



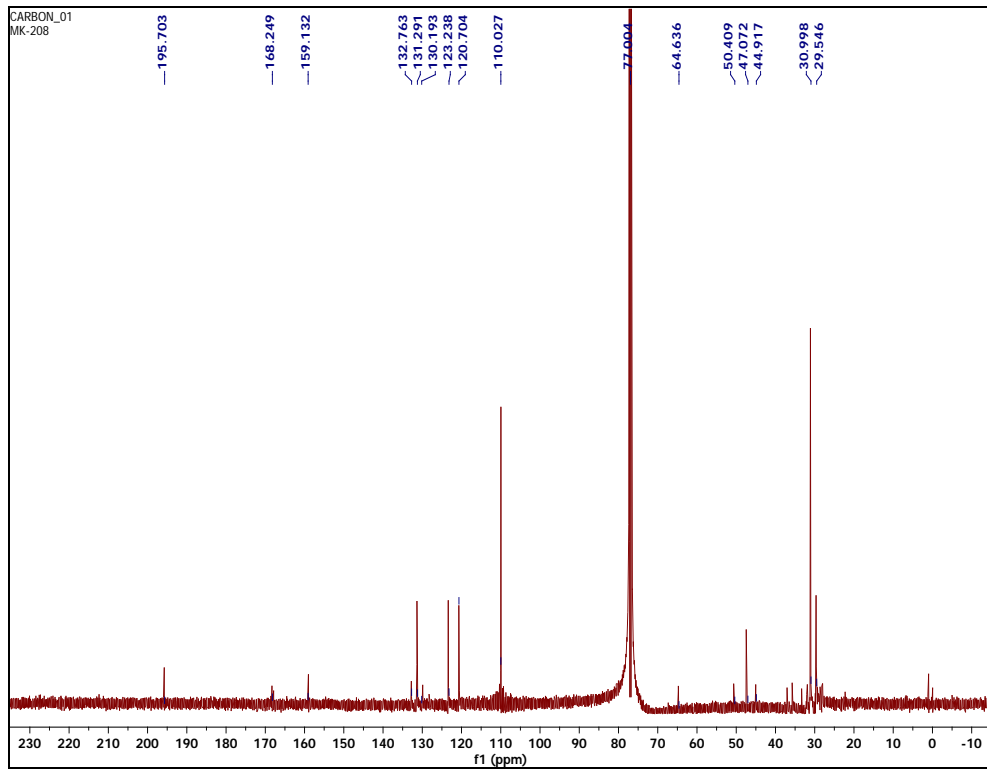
Şekil.6.36: 45 numaralı molekülün kütle spektrumu.



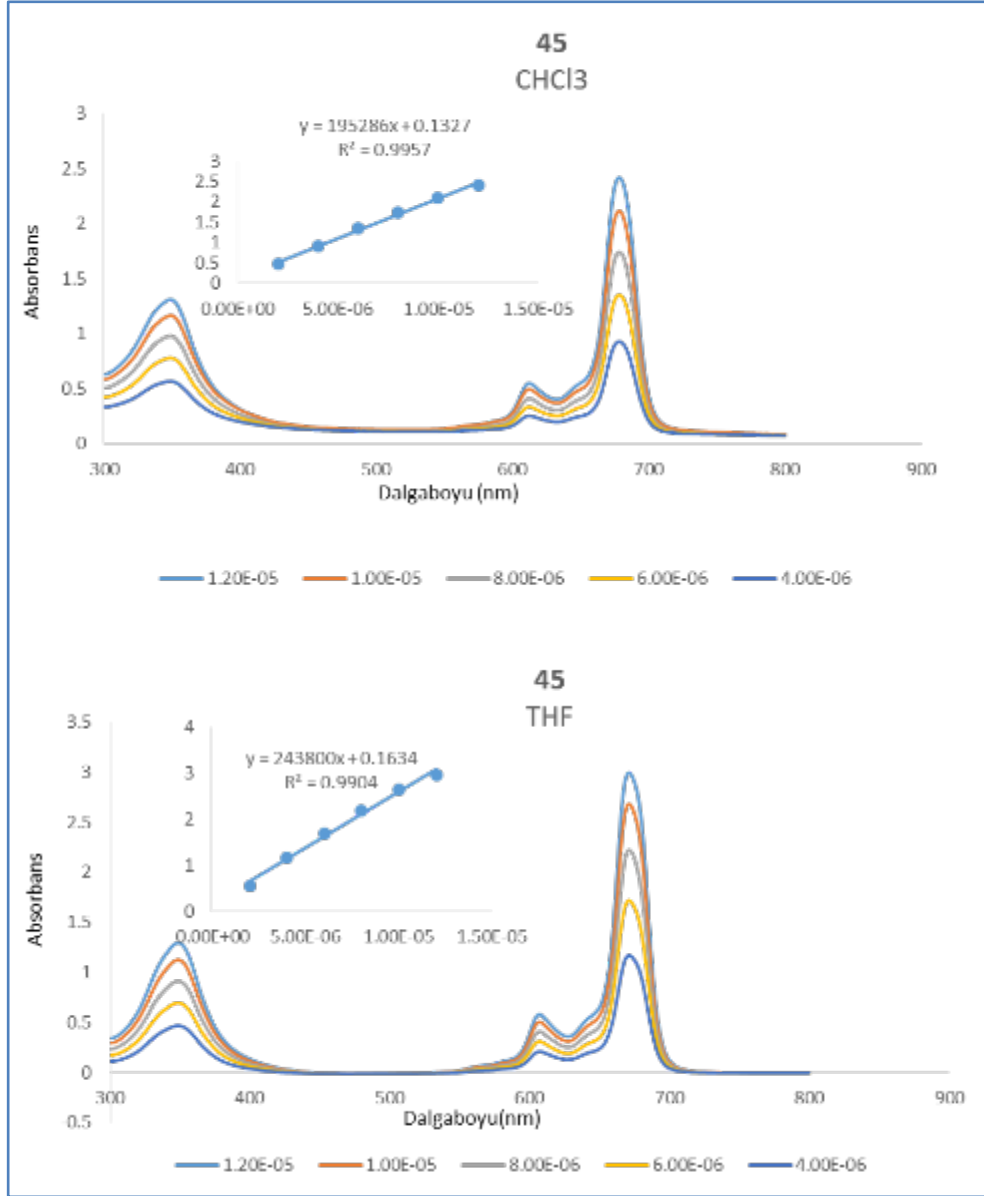
Şekil.6.37: 45 numaralı molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil.6.38: **45** numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu.

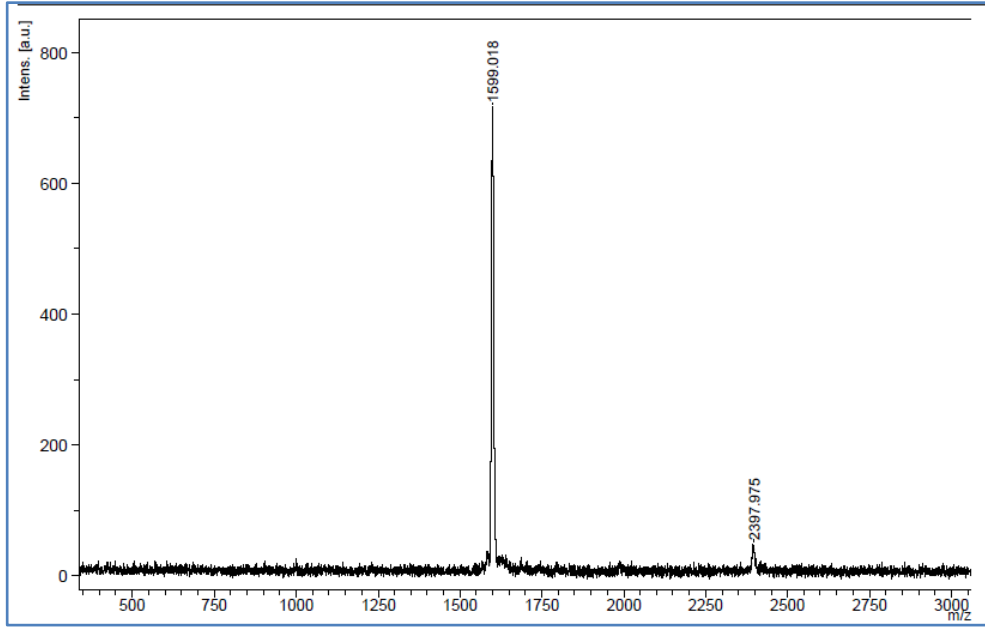


Şekil.6.39: **45** numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu.

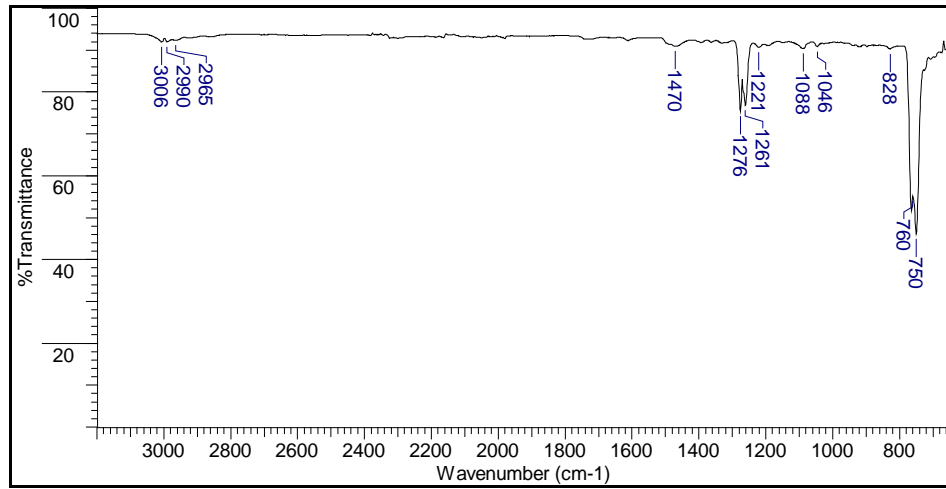


Şekil.6.40: **45** numaralı molekülün UV-vis spektrumları.

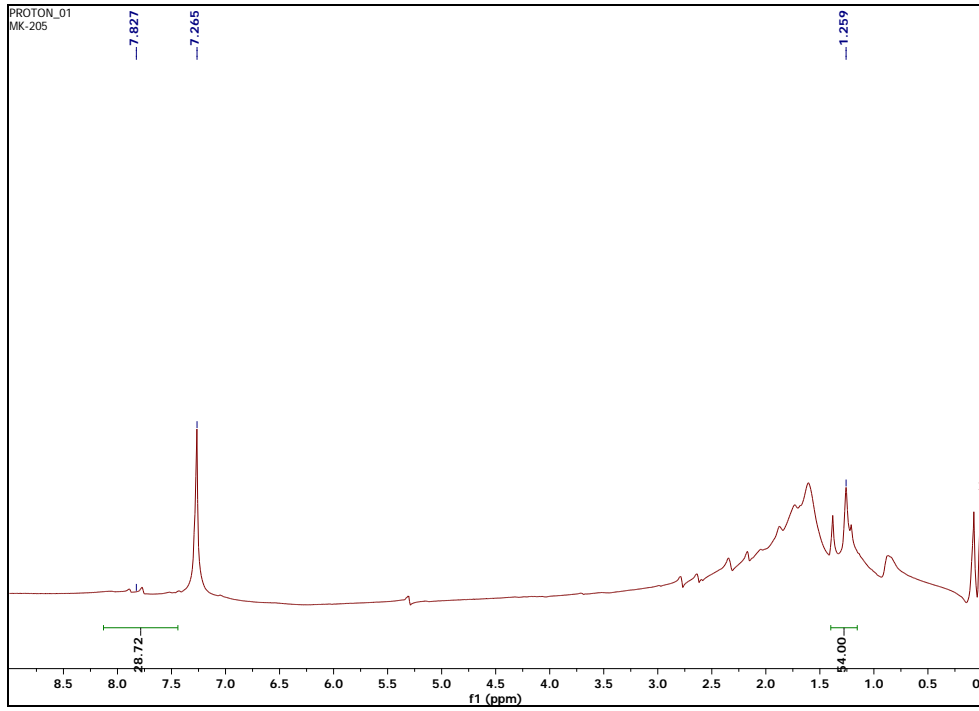
6.9. 46 Numaralı Molekülün Spektrumları



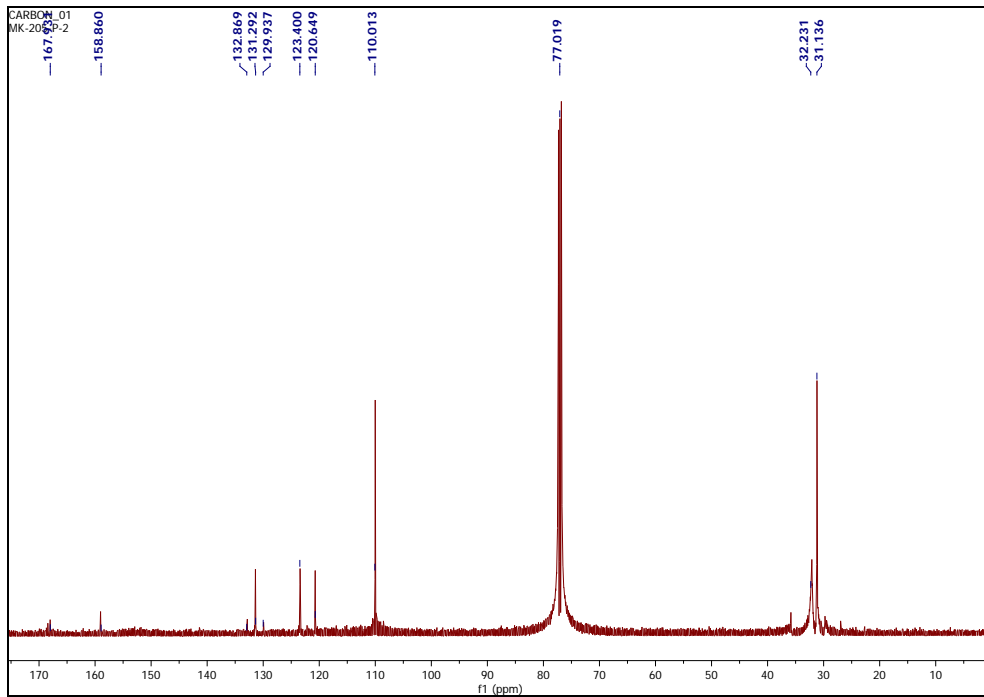
Şekil.6.41: 46 numaralı molekülün kütle spektrumu.



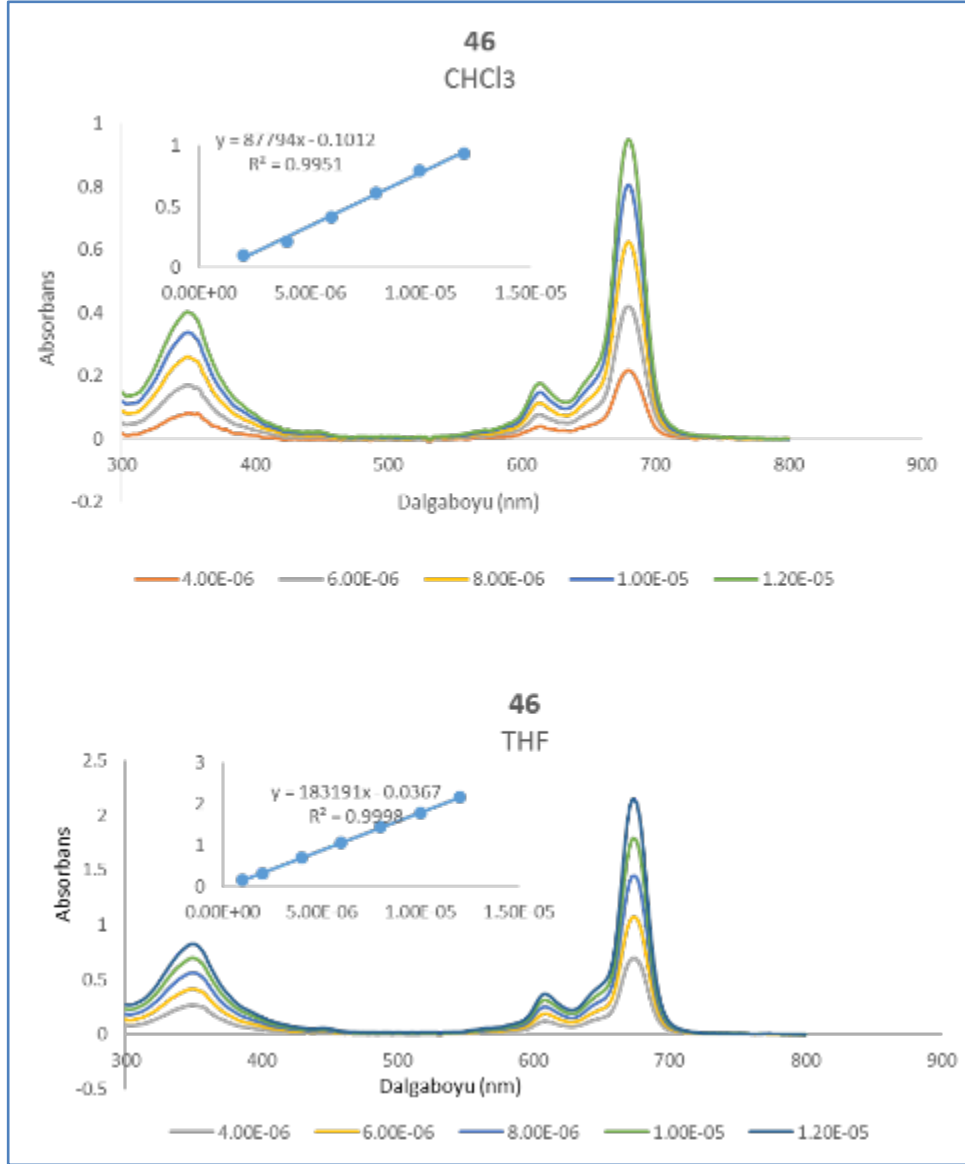
Şekil.6.42: 46 numaralı molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil.6.43: **46** numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu.

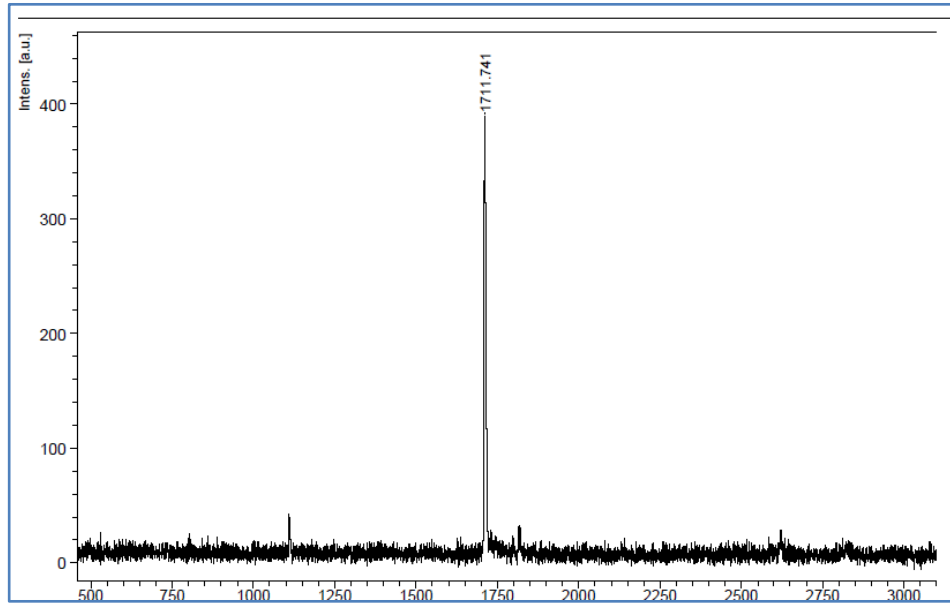


Şekil.6.44: **46** numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu.

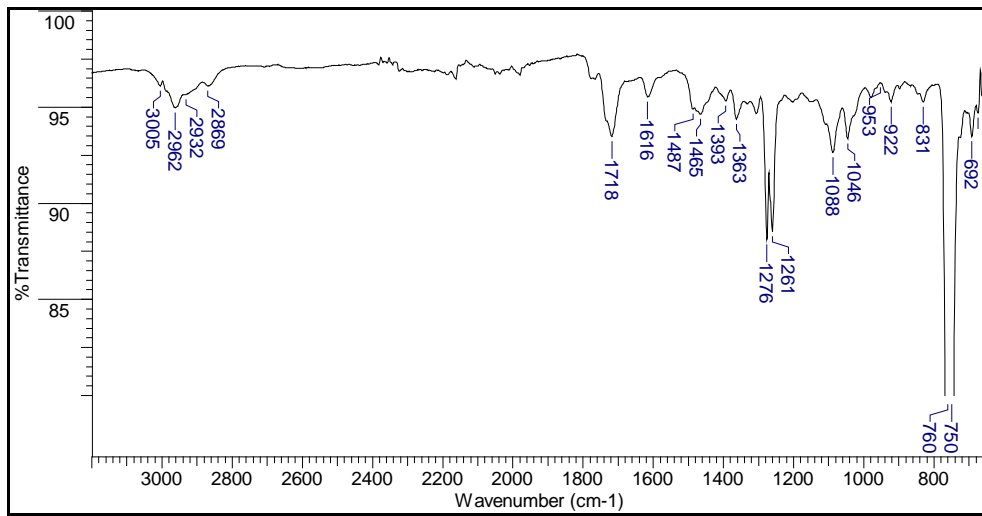


Şekil.6.45: **46** numaralı molekülün UV-vis spektrumları.

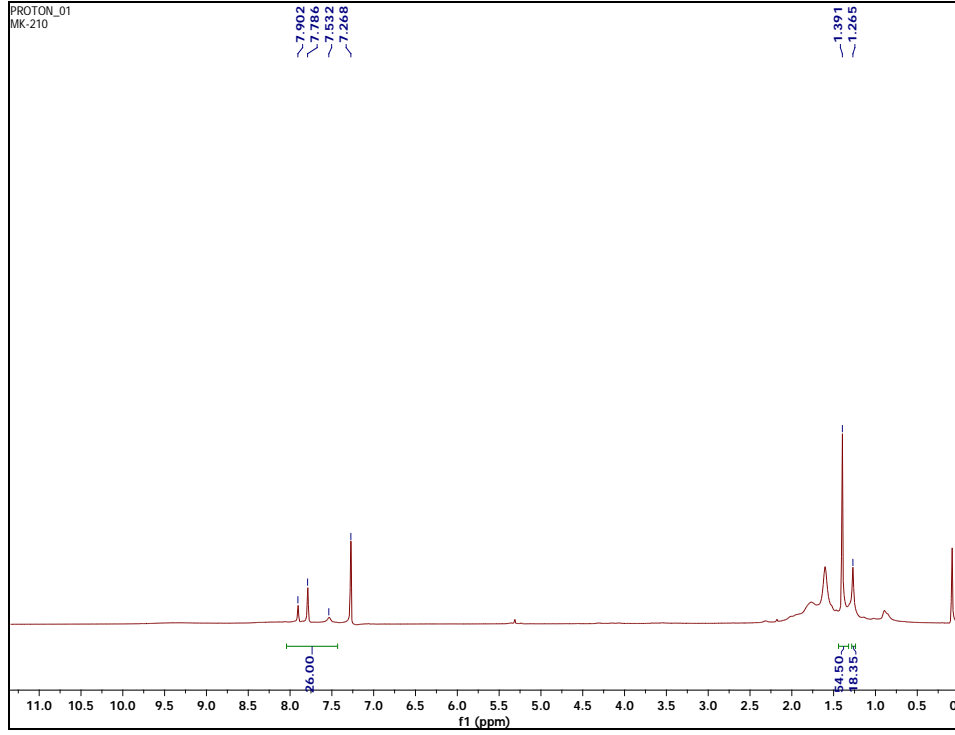
6.10. 47 Numaralı Molekülün Spektrumları



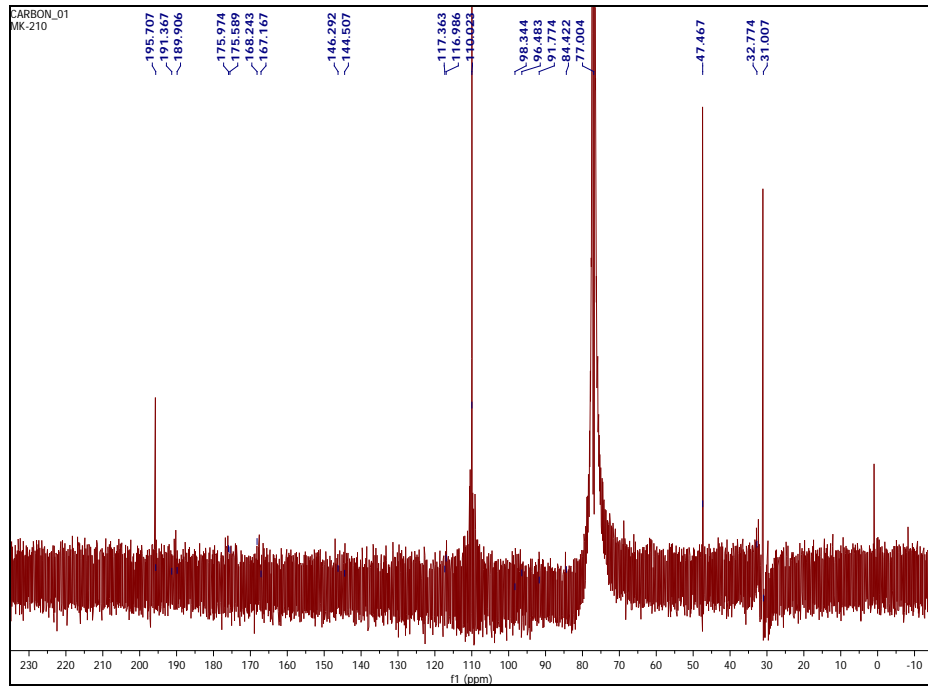
Şekil.6.456: 47 numaralı molekülün kütle spektrumu.



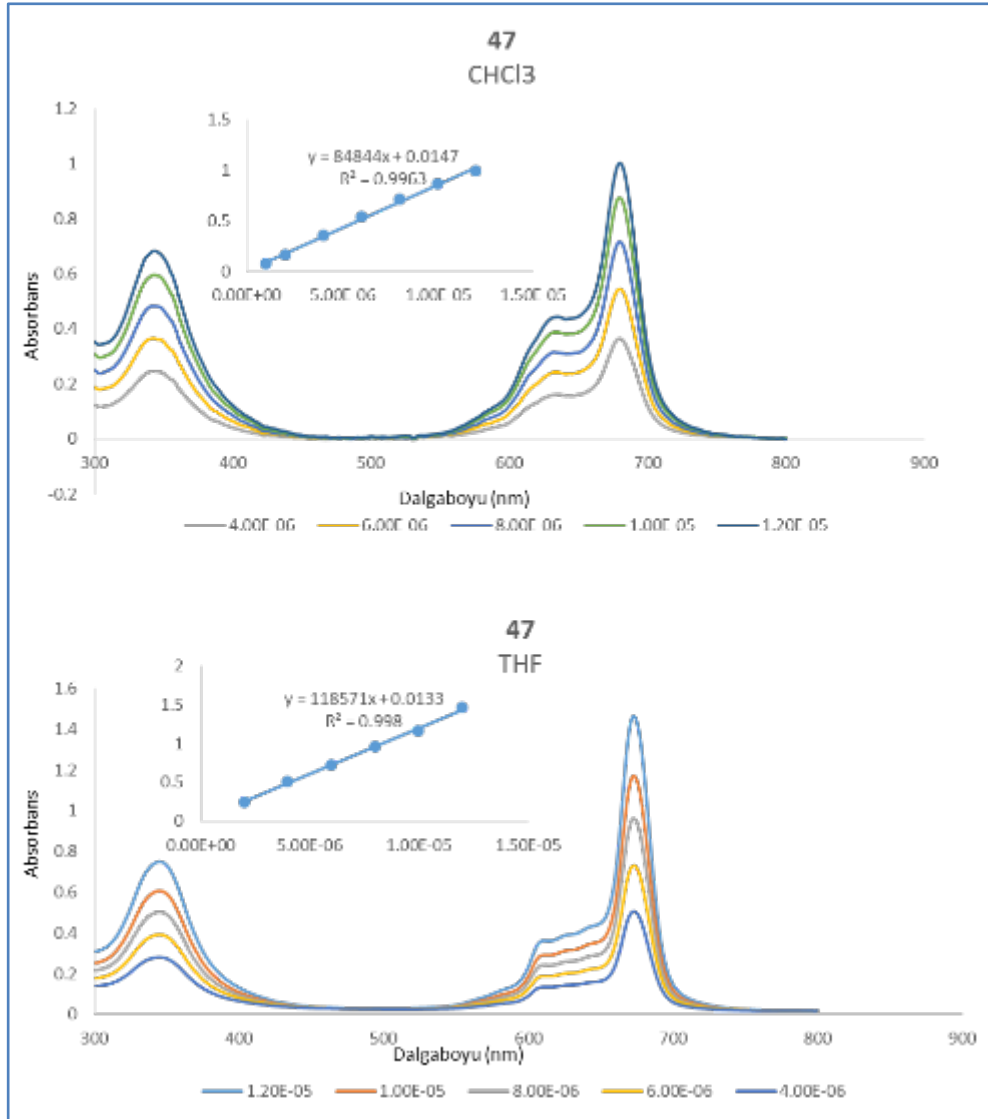
Şekil.6.47: 47 numaralı molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil.6.48: **47** numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu.

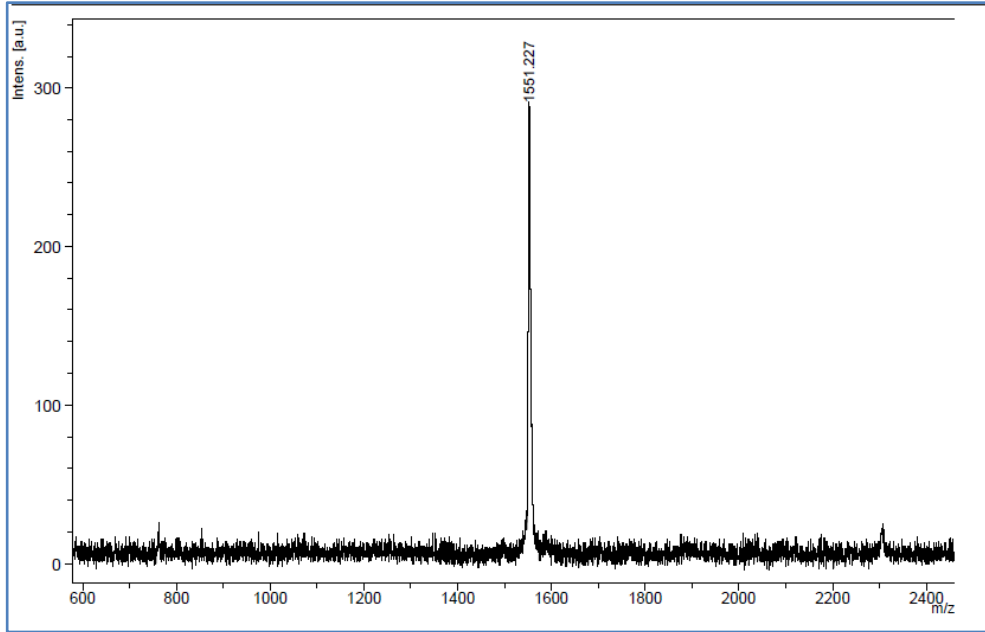


Şekil.6.49: **47** numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu.

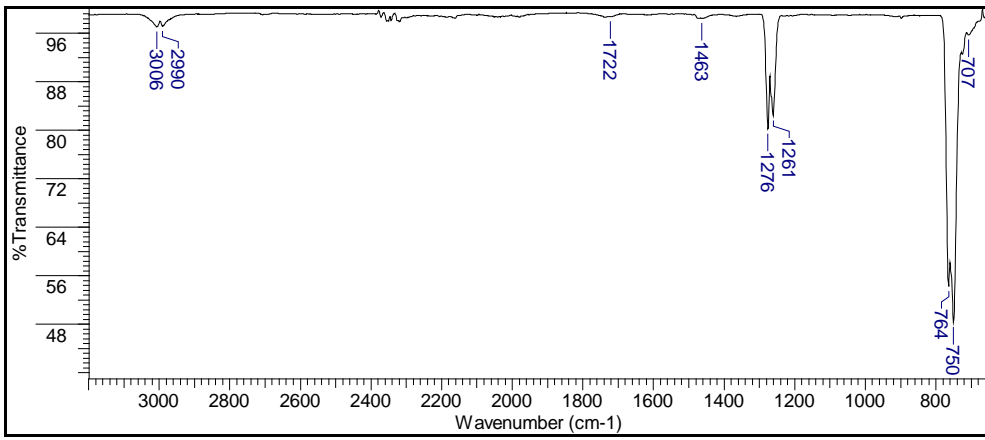


Şekil.6.50: **47** numaralı molekülün UV-vis spektrumları.

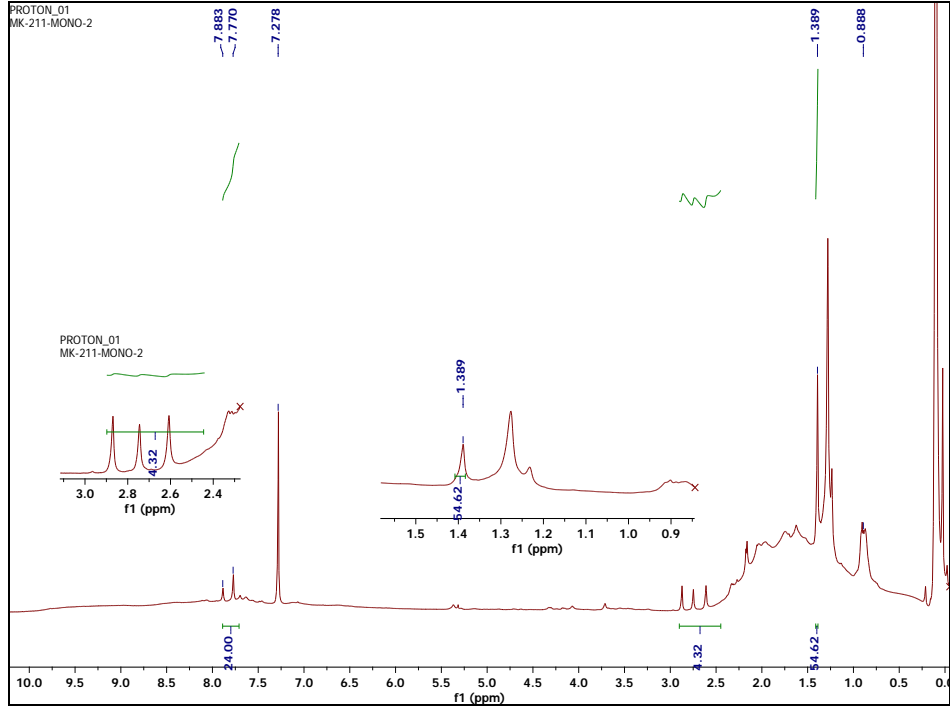
6.11. 48 Numaralı Molekülün Spektrumları



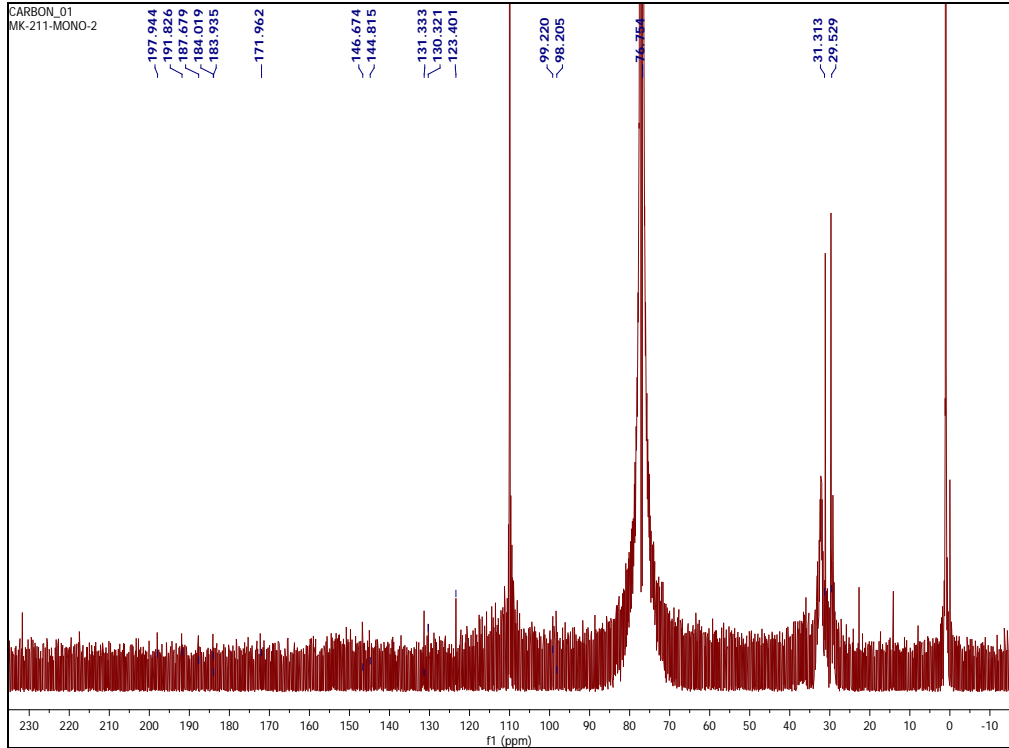
Şekil.6.51: 48 numaralı molekülün kütle spektrumu.



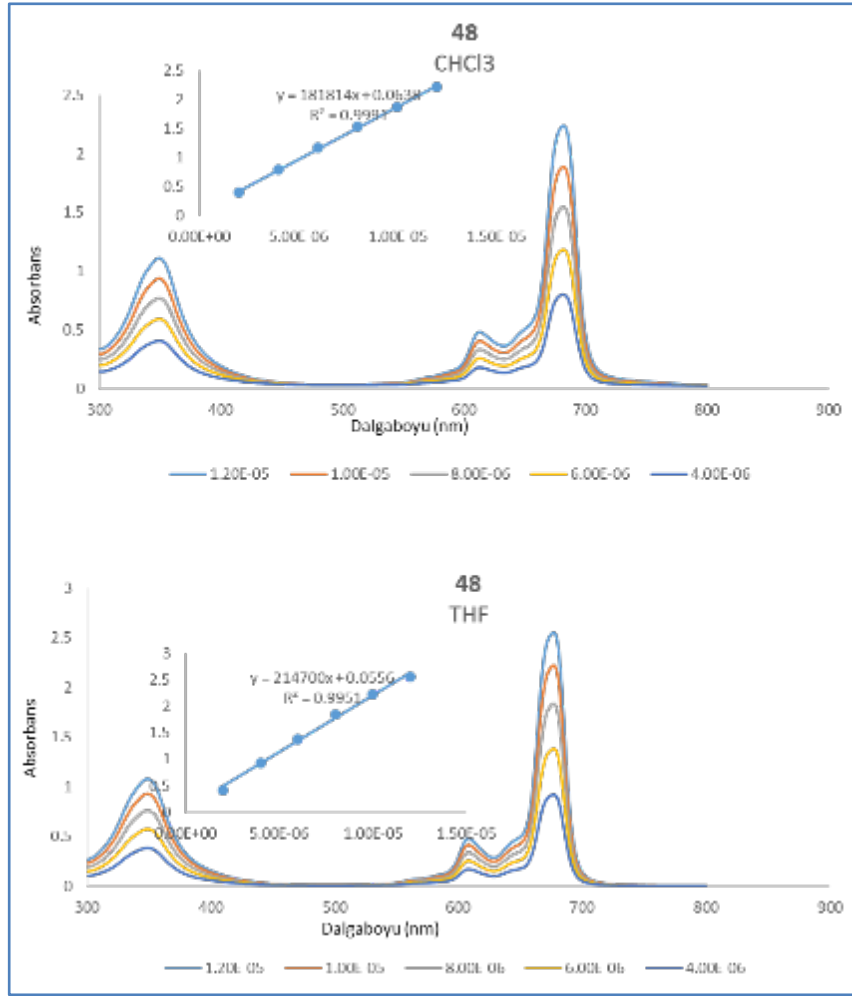
Şekil.6.52: 48 numaralı molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil.6.53: **48** numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu.

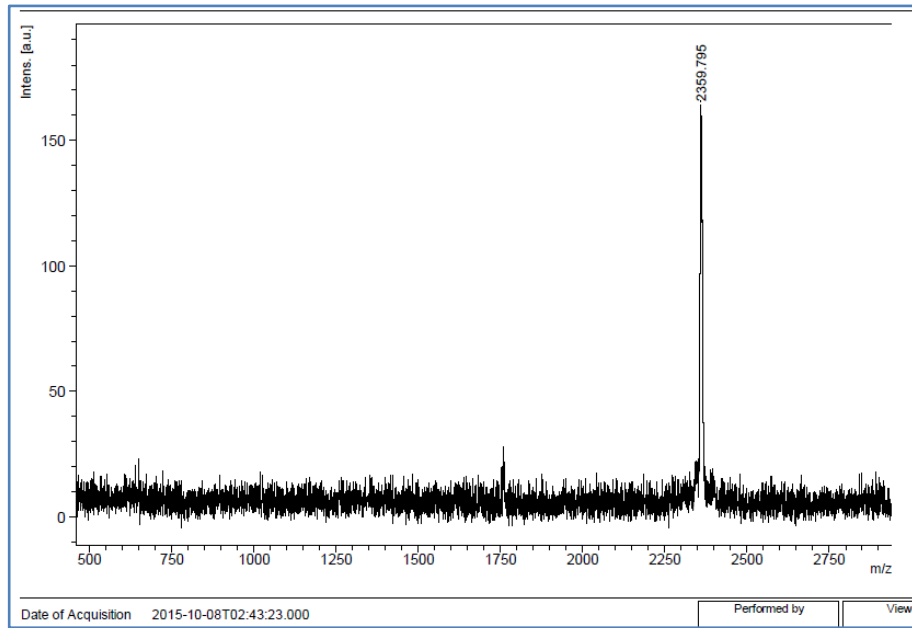


Şekil.6.54: **48** numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu.

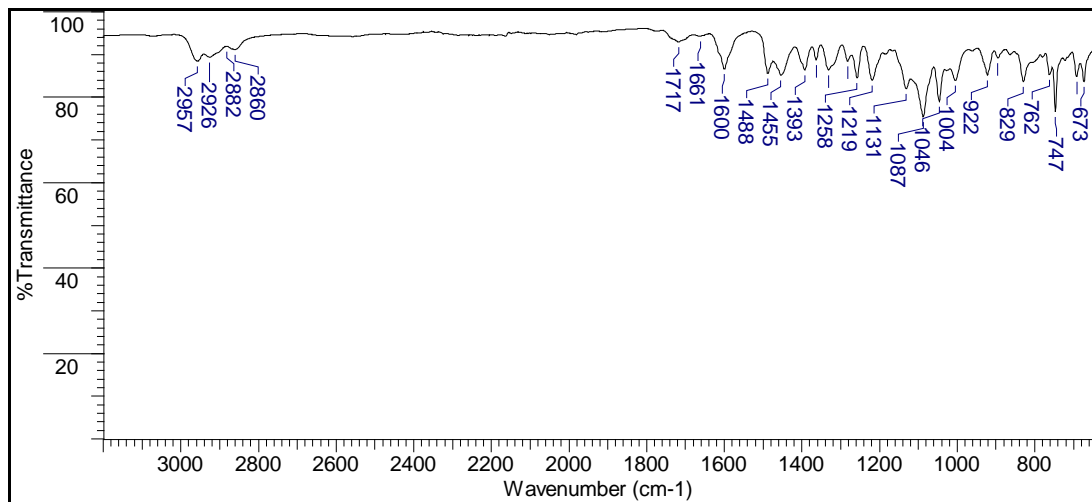


Şekil.6.55: 48 numaralı molekülün UV-vis spektrumları.

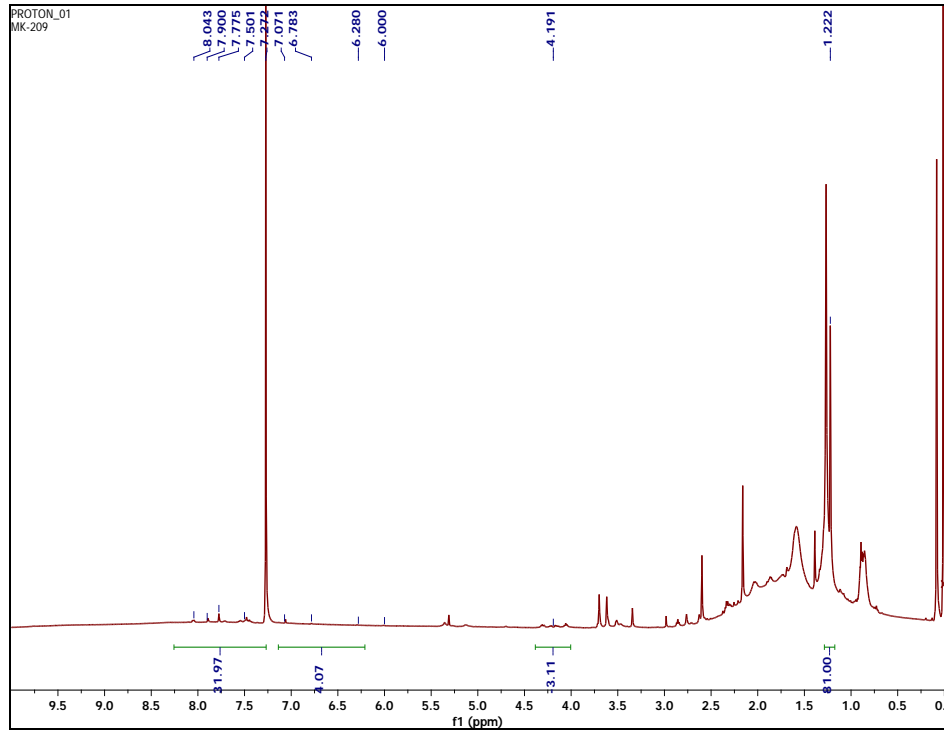
6.12. 49 Numaralı Molekülün Spektrumları



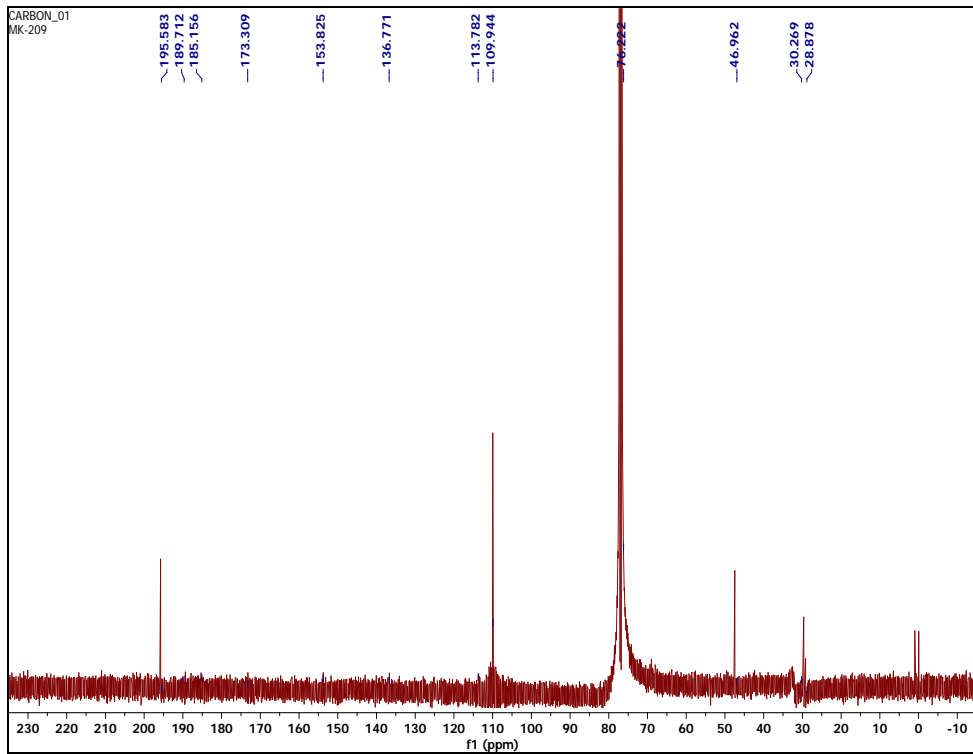
Şekil.6.56: 49 numaralı molekülün kütle spektrumu.



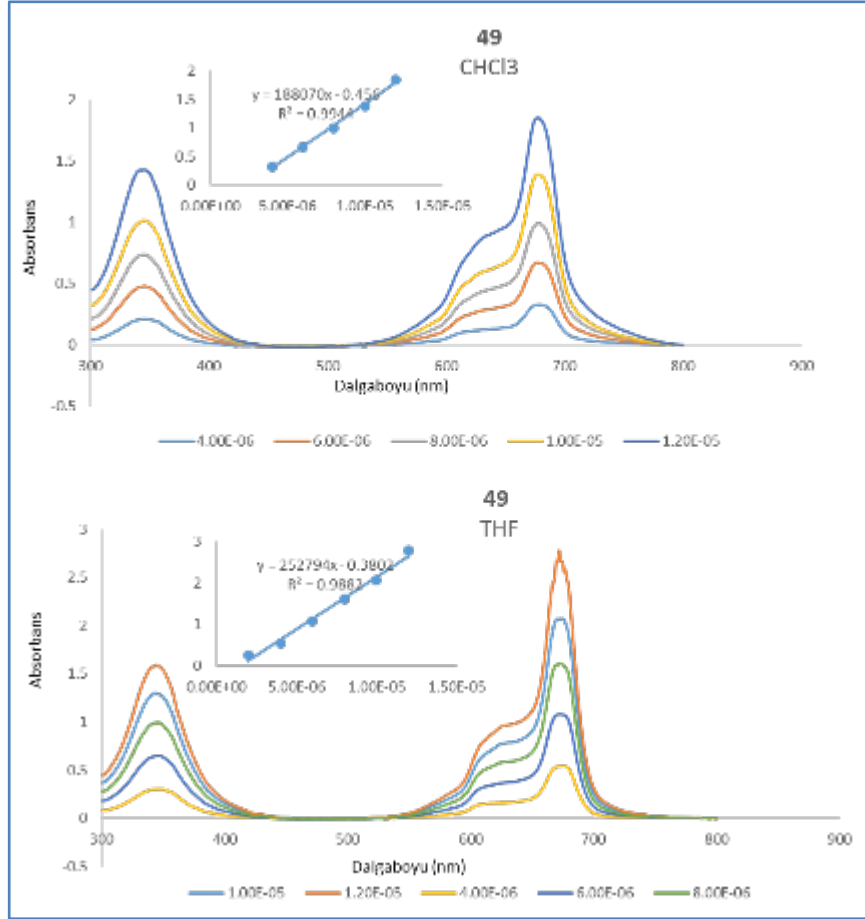
Şekil.6.57: 49 numaralı molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil.6.58: **49** numaralı molekülün ^1H NMR spektrumu.



Şekil.6.59: **49** numaralı molekülün ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil.6.60: 49 numaralı molekülün UV-vis spektrumları.

7. SONUÇLAR

Agregasyon; ftalosiyanın uygulamaları için önemli unsurlardan biridir. Ftalosiyanın bir arada düzenlenmeleri uygulamalardaki kullanımları açısından farklılıklar oluşmaktadır. Ftalosiyanın agregasyonları süstitüsyon pozisyonu, ilave hacim etkisi, solvent etkisi gibi birçok önemli parametrelerin değişkenliğiyle kontrol edilebilir.

Bu çalışma kapsamında ise dimerik ve trimerik molekül tasarımı yapılarak, iki monomer ve üç monomer yapıyı bir arada tutacak bağlantı moleküllerin dizaynının gerçekleştirildi. Ara bağlantı molekülleri olarak katekol, tert-butil katekol, rezorsinol, hidrokinon, monoetilen glikol, floroglusinol molekülleri seçildi ve altı adet dimerik ve trimerik ftalonitril (**11**, **12**, **13**, **14**, **15**, **16**) sentezleri tek aşamada gerçekleştirildi. Elde edilen ftalonitrillerde verimler %19 ve %94 arasında değişmektedir. Sentezleri gerçekleştirilen dimerik ve trimerik ftalonitrillerin tüm karakterizasyonları gerçekleştirildi. X-ışını analizleri sonucunda bu altı dimerik ve trimeric ftalonitrillerin kristal yapıda olduğu anlaşıldı ve bununla ilgili çalışmalar *crystengcomm* dergisinde yayınlandı. TGA analizleri incelendiğinde trimerik ftalonitrilin diğer dimerik ftalonitrillere kıyasla en kararlı yapıda olduğu belirlendi. En kararsız yapının ise katekol ara bağlantılı ftalonitril olduğu görüldü.

Hedeflenen dimer ve trimer ftalosiyaninlere ulaşmak için gerekli başlangıç ftalonitrillerden yola çıkılarak yeni 6 tane dimer ve trimer A_2B_6 tipi ftalosiyaninlerin (**44**, **45**, **46**, **47**, **48**, **49**) sentezleri tek aşamada gerçekleştirildi. Dimer ve trimer ftalosiyanın moleküllerinin sentezlerinde (1eq/15eq) istatistiksel metod kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ftalosiyaninlerde verimler %10 ve %27 arasında değişmektedir. Sentezlenen dimer ve trimer ftalosiyaninlerin FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle (MALDI-TOF) spektrofotometrik karakterizasyonları gerçekleştirildi ve yapıları aydınlatıldı. Sonuç olarak geometri etkisi (değişen süstitüsyon pozisyonu), ilave hacim ilavesi, artan ftalosiyanın sayısı (monomer halka sayısı) ve rijid karakter etkisi dikkate alarak UV-vis ölçümlerinde bir karşılaştırma yapıldığında, $CHCl_3$ 'de alınan ölçümlerde katekol ara bağlantılı **44** numaralı (katekol ara bağlantılı) molekülde, **46** numaralı molekülde (hidrokinon ara bağlantılı) ve **49** numaralı (floroglusinol ara bağlantılı) trimer molekülde agregasyon varlığı Q bandı şekline bakarak kolayca gözlenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ali H., van Lier J. E., (1999), "Metal complexes as photo- and radiosensitizers", *Chemical Reviews*, 99, 2379.
- [2] Katrin K., Nihal A., Tracy C., David B., Hasan M., (2000), "Up-Regulation of clusterin during phthalocyanine 4, Photodynamic therapy-mediated apoptosis of tumor cells and ablation of mouse skin tumors 1", *Cancer Research*, 60, 5984-5987.
- [3] Phillips D., (1995), "The photochemistry of sensitizers for photodynamic therapy", *Pure and Applied Chemistry*, 67, 117-126.
- [4] Bonnett R., (1995) "Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy", *Chemical Society Reviews*, 24, 19-33.
- [5] Allen C. M., Sharman W. M., van Lier J. E., (2001), "Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer", *Porphyrins Phthalocyanines*, 5, 161-169.
- [6] Atilla D., Saydan N., Durmuş M., Gürek A. G., Khan T., Rück A., Walt H., Nyokong T., Ahsen V., (2007), "Synthesis and photodynamic potential of tetra and octa-triethyleneoxysulfonyl substituted zinc phthalocyanines", *Journal of Photochemistry & Photobiology, A:Chemistry*, 186, 298-307.
- [7] Tuncel S., (2012), "Mesomorfik Alkoksi ve Alkiltiyo Süstitüe Kurşun Ftalosiyanimler", *Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*.
- [8] Diesbach H., von der Weid E., (1927), "Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine", *Helvetica Chimica Acta*, 10(1), 886-888.
- [9] Linstead R. P., (1934), "Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters", *Journal of the Chemical Society*, 212, 1016-1017.
- [10] Linstead R. P., (1953), "Discoveries among conjugated macrocyclic compounds", *Journal of the Chemical Society*, 953, 2873-2884.
- [11] Dahlen M. A., (1939), "The Phthalocyanines a new class of synthetic pigments and dyes", *Industrial & Engineering Chemistry*, 31(7), 839-847.
- [12] Nalwa H. S., Shirk J. S., Leznoff, C.C., A. B. P Lever, (1996), "Phthalocyanines: Properties and Applications", 4 th Edition Wiley-VCH.
- [13] Casstevens M. K., Samoc M., Pflieger J., Prasad P. N., (1990), "Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir-Blodgett and evaporated films of phthalocyanines", *The Journal of Chemical Physics*, 92(3), 2019-2024.

- [14] Simon J., Bassoul P., Norvez S., (1989), "Molecular materials. III: Towards opto-electronics finalities", *New Journal of Chemistry*, 13(1), 13-31.
- [15] Van der Pol J., Neeleman E., Zwikker J., Nolte R., Drenth W., Aerts J., Visser R., Picken S., (1989), "Homologous series of liquid-crystalline metal free and copper octa-n-alkoxyphthalocyanines", *Liquid Crystals*, 6(5), 577-592.
- [16] Simon J., Sirlin C., (1989), "Mesomorphic molecular materials for electronics, opto-electronics, iono-electronics: octaalkyl-phthalocyanine derivatives", *Pure and Applied Chemistry*, 61(9), 1625-1629.
- [17] Engel M., Bassoul P., Bosio L., Lehmanns H., Hanacks M., Simon J., (1993), "Mesomorphic molecular materials. Influence of chain length on the structural properties of octa-alkyl substituted phthalocyanines", *Liquid Crystals*, 15(5), 709-722.
- [18] Simon J., Andre J. J., (1985), "Molecular Semiconductors", Chapter 3, Springer.
- [19] Gregory P., (1991), "High Technology Applications of Organic Colorants" 1st Edition, New York, 7, 59, 1991.
- [20] Kuder J. E., (1988), "Organic active layer materials for optical recording", *Journal of Imaging Science*, 32(2), 51-56.
- [21] Wöhrle D., Shopova M., Müller S., Milev A., Mantareva V., Krastev K., (1993), "Liposome-delivered Zn (II)-2, 3-naphthalocyanines as potential sensitizers for PDT: synthesis, photochemical, pharmacokinetic and phototherapeutic studies", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 21(2), 155-165.
- [22] Lever A., Hempstead M., Leznoff C., Liu W., Melnik M., Nevin W., Seymour P., (1986), "Recent studies in phthalocyanine chemistry", *Pure and Applied Chemistry*, 58(11), 1467-1476.
- [23] Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D., Jaeger N., (1991), "Light-induced dioxygen reduction at thin film electrodes of various porphyrins", *The Journal of Physical Chemistry*, 95(4), 1748-1755.
- [24] Wöhrle D., Meissner D., (1991), "Organic solar cells", *Advanced Materials*, 3(3), 129-138.
- [25] Takano S., Enokida T., Kakuta A., Mori Y., (1984), "A new polymorph of metal-free phthalocyanine", *Chemistry Letters*, 13(12), 2037-2040.
- [26] Law K. Y., (1993), "Organic photoconductive materials: recent trends and developments", *Chemical Reviews*, 93(1), 449-486.

- [27] Battenberg A., Breidt V., Vahrenkamp H., (1996), "Synthesis and test of organometallic materials as sensitive layers on quartz microbalance devices", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 30(1), 29-34.
- [28] Deibel C., Janssen D., Heremans P., De Cupere V., Geerts Y., Benkhedir M.L., Adriaenssens G.J., (2006), "Charge transport properties of a metal-free phthalocyanine discotic liquid crystal", *Organic Electronics*, 7 (6), 495-499.
- [29] Katrin K., Nihal A., Tracy C., David B., Hasan M., (2000), "Up-Regulation of Clusterin during Phthalocyanine 4 Photodynamic Therapy-mediated Apoptosis of Tumor Cells and Ablation of Mouse Skin Tumors¹", *Cancer Research*, 60, 5984-5987.
- [30] Phillips D., (1995), "The photochemistry of sensitizers for photodynamic therapy", *Pure and Applied Chemistry*, 67, 117-126.
- [31] Bonnett R., (1995) "Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy", *Chemical Society Reviews*, 24, 19-33.
- [32] Allen C. M., Sharman W. M., van Lier J. E., (2001), "Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer", *Porphyrins Phthalocyanines*, 5, 161-169.
- [33] Atilla D., Saydan N., Durmuş M., Gürek A. G., Khan T., Rück A., Walt H., Nyokong T., Ahsen V., (2007), "Synthesis and photodynamic potential of tetra- and octa-triethyleneoxysulfonyl substituted zinc phthalocyanines", *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 186, 298-307.
- [34] Cauchon N., Tian H., Langlois R., La Madeleine C., Martin S., Ali H., Hunting D., van Lier J. E., (2005), "Structure-photodynamic activity relationships of substituted zinc trisulfophthalocyanines", *Bioconjugate Chemistry*, 16, 80-89.
- [35] van Lier J. E., Tian H., Ali H., Cauchon N., Hassessian H. M., (2009), "New Photosensitizers for the Treatment of Retinal and Subretinal Edema", *Journal of Medicinal Chemistry*, 52, 4107-4110.
- [36] Linstead R. P., Lowe A. R., (1934), "Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine", *Journal of the Chemical Society*, 1, 1031-1037
- [37] Braun A., Tcherniac J., (1907), "Phthalocyanines: Synthesis", *Berich der Deutschen Chmichen Gedellschaft*, 40, 2709-2718.
- [38] Sheppard S.E. (1909), "On the Influence of Their State in Solution on the Absorption Spectra of Dissolved Dyes", *Proceeding of the Royal Society of London*. 256, A82.
- [39] Holmes W. C., (1924), "The Influence of Variation in Concentration on the Absorption Spectra of Dye Solutions", *Industrial & Engineering Chemistry*, 16(1), 35-40.

- [40] Sheppard S., Geddes A., (1944), "Effect of solvents upon the absorption spectra of dyes. IV. Water as solvent: A common pattern", *Journal of the American Chemical Society*, 66(12), 1995-2002.
- [41] Dodsworth E. S., Lever A., Seymour P., Leznoff C., (1985), "Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines", *The Journal of Physical Chemistry*, 89(26), 5698-5705.
- [42] Nevin W., Liu W., Greenberg S., Hempstead M. R., Marcuccio S. M., Melnik M., Leznoff C., Lever A., (1987), "Synthesis, aggregation, electrocatalytic activity, and redox properties of a tetranuclear cobalt phthalocyanine", *Inorganic Chemistry*, 26(6), 891-899.
- [43] Koray A. R., Ahsen V., Bekâroglu Ö., (1986), "Preparation of a novel, soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 12, 932-933.
- [44] Hendriks R., O. E. Sielcken., W. Drenth., R.J.M. Nolte., (1986), "Polytopic ligand systems: synthesis and complexation properties of a 'crowned' phthalocyanines", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 19, 1464-1465.
- [45] Cook M. J., Daniel M. F., Harrison K. J., McKeown N. B., Thomson A. J., (1987), "1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-Octa-alkyl phthalocyanines: new discotic liquid crystal materials", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 14, 1086-1088.
- [46] Cook M. J., Chambrier I., Cracknell S. J., Mayes D. A., Russell D. A., (1995), "Octa-alkyl zinc phthalocyanines: potential photosensitizers for use in the photodynamic therapy of cancer", *Photochemistry and photobiology*, 62(3), 542-545.
- [47] Dominguez D., Snow A., Shirk J., Pong R., (2001), "Polyethyleneoxide-capped phthalocyanines: limiting phthalocyanine aggregation to dimer formation", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5(7), 582-592
- [48] McKeown N. B., (1998), "Phthalocyanine materials: synthesis, structure, and function", 6th ed., Cambridge University Press, 2, 16-17.
- [49] McKeown N. B., Chambrier I., Cook M. J., (1990), "Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines", *Journal of the Chemical Society*, 1, 1169-1177.
- [50] Pawlowski G. and Hanack M., (1980), "A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines", *Synthesis*, 19, 287-289.
- [51] Tolbin A. Y., Tomilova L. G., Zefirov N. S., (2008), "Bi- and polynuclear Phthalocyanines: Synthesis and study of physicochemical properties", *Russian Chemical Reviews*, 77(5), 435-449.

- [52] Lam H., Marcuccio S. M., Svirskaya P. I., Greenberg S., Lever A., Leznoff C. C., Cerny R. L., (1989), "Binuclear phthalocyanines with aromatic bridges", *Canadian Journal of Chemistry*, 67(6), 1087-1097.
- [53] Vigh S., Lam H., Janda P., Lever A., Leznoff C. C., Cerny R. L., (1991), "Synthesis and electrochemistry of linear and cofacial conjugated binuclear phthalocyanines covalently linked by alkyne and alkene bridges", *Canadian Journal of Chemistry*, 69(9), 1457-1461.
- [54] Greenberg S., Marcuccio S. M., Leznoff C. C., Tomer K. B., (1986), "Selective synthesis of binuclear and trinuclear phthalocyanines covalently linked by a one atom oxygen bridge", *Synthesis*, 5, 406-409.
- [55] Marcuccio S. M., Svirskaya P. I., Greenberg S., Lever A., Leznoff C. C., Tomer K. B., (1985), "Binuclear phthalocyanines covalently linked through two-and four-atom bridges", *Canadian Journal of Chemistry*, 63(11), 3057-3069.
- [56] Leznoff C. C., Marcuccio S. M., Greenberg S., Lever A., Tomer K. B., (1985), "Metallophthalocyanine dimers incorporating five-atom covalent bridges", *Canadian Journal of Chemistry*, 63(3), 623-631.
- [57] Köç M., Gürek A. G., Dumoulin F., Ahsen V., (2012), "Symmetric, twinned and double-decker phthalocyanines substituted by trialkylated pentaerythritol", *Turkish Journal of Chemistry*, 36, 493-502.
- [58] C.C. Leznoff., (2000), "From Early Developments in Multi-Step Organic Synthesis on Solid Phase to Multi-Nuclear Phthalocyanines", *Canadian Journal of Chemistry*, 78, 167-183.
- [59] Greenberg S., Marcuccio S. M., Leznoff C. C., (1986), "Selective synthesis of binuclear and trinuclear phthalocyanines covalently linked by a one atom oxygen bridge", *Synthesis*, 5, 406-409.
- [60] Asano Y., Kobayashi N., (2004), "The first synthesis of a gable bis-phthalocyanine", *Tetrahedron letters*, 45(52), 9577-9580.
- [61] Tolbin A. Y., Ivanov A. V., Tomilova L. G., Zefirov N. S., (2003), "Synthesis of 1, 2-bis (3, 4-dicyanophenoxymethyl) benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7(3), 162-166.
- [62] Köç M., (2011), "Asimetrik Amfililik Çinko Ftalosiyeninler", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [63] Sielcken O.E., van de Kuil L. A., Schoonman J. ve Nolte J.M., (1990), "Phthalocyaninato polysiloxanes substituted with crown ether moieties", *Journal of the American Chemical Society*, 8, 112.
- [64] Topal S. Z., İşci Ü., Kumru U., Atilla D., Gürek A. G., Hirel C., Durmuş M., Tommasino J.-B., Luneau D., Berber S., (2014), "Modulation of the electronic

and spectroscopic properties of Zn (II) phthalocyanines by their substitution pattern”, Dalton Transactions, 43(18), 6897-6908.

- [65] İşci Ü., Caner C., Zorlu Y., Gürek A. G., Dumoulin F., Ahsen V., (2014), “Sulfonamide-substituted iron phthalocyanine: design, solubility range, stability and oxidation of olefins”, Dalton Transactions, 43(48), 17916-17919.
- [66] Kobayashi M., Kigawa Y., Satoh K., Sawada K., (2012), “Solvent effect on the aggregation of amphiphilic phthalocyanines substituted by polyethyleneoxide”, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 16(2), 183-191.
- [67] Shirai H., Kobayashi N., (1997), “Phthalocyanines: Chemistry and Applications”, IPC.
- [68] Hirohashi R, Sakamoto K., Okumura E. (2004), “Phthalocyanines as Functional Dyes: Basics and Applications”, IPC.
- [69] Kadish K, Smith KM., Guillard R., (2003), “The Porphyrin Handbook”, Academic Press, Vol. 17.
- [70] Mori S., Ogawa N., Tokunaga E., Tsuzuki S., Shibata N., (2016), “Design, synthesis and optical properties of unsymmetrical subphthalocyanine trimer connected by phloroglucinol via axial positions”, Dalton Transactions, 45(3), 908-912.
- [71] G. Ferraudi, ed. C. C. Leznoff., A. B. P. Lever., (1989), “Phthalocyanines Properties and Applications”, VCH Publishers, 1, 301.
- [72] Verhille M. P. C., Vanderesse R., Brault D., Barberi-Heyob M., C. Frochot (2010), “Modulation of photosensitization processes for an improved targeted photodynamic therapy”, Current Medicinal Chemistry, 17.
- [73] Köç M., Zorlu Y., İşci Ü., Berber S., Ahsen V., Dumoulin F., (2016), “A library of dimeric and trimeric phthalonitriles linked by a single aromatic ring: Comparative structural investigations”, Crystal English Communication, 18, 1416-1426.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Erzurum’da doğan Muzaffer Köç, ilk, orta ve lise eğitimini Erzurum’da tamamlamıştır. 2004 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun olup, 2011 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimini tamamlamıştır. Aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora eğitimine başlamıştır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Köç M., Zorlu Y., İşci Ü., Berber S., Ahsen V., Dumoulin F., (2016), “A library of dimeric and trimeric phthalonitriles linked by a single aromatic ring : Comparative structural investigations”, Crystal English Communication, 18, 1416-1426.