

TC
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**SİKLODODESİLOKSİ İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

NUREEHUN WAESAMA-AE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TC
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİKLODODESİLOKSİ İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

NUREEHUN WAESAMA-AE

KİMYA ANABİLİM DALI

SAMSUN
2020

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Nureehun Waesama-ae tarafından hazırlanan ‘‘Siklododesiloksi içeren ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu’’ adlı tez çalışması 21/02/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman Prof. Dr. Erbil AĞAR
Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Doç. Dr. Cihan TOPCU
Samsun Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Üye Prof. Dr. Mustafa MACİT
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Erbil AĞAR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2020

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

21.02.2020

Nurehun Waesama-ae



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SİKLODODESİLOKSİ İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nurehun Waesama-ae

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erbil AĞAR

Kararlı π -konjuge sistemine sahip ftalosiyanınların ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı teknolojinin bir çok alanında kullanımı giderek artmaktadır. Bu çalışmada siklododesiloksi içeren yeni ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. 4-(siklododesiloksi)ftalonitril (**1**) ve uygun maddelerle birlikte ftalonitrilsiklotetramerizasyon reaksiyonu ile yeni metallsiz ftalosiyanın (M = 2H) (**2**) ve metalli ftalosiyanın (M= Co, Ni, Cu ve Zn) (**3**), (**4**), (**5**) ve (**6**) hazırlanmıştır. Yeni sentezlenen tüm bileşikler, elementel analiz, NMR, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Termal kararlılık çalışmalarında DTA ve TGA teknikleri kullanılmıştır.

Şubat 2020, 75 sayfa

Anahtar kelimeler: Metallsiz ftalosiyanın, metalli ftalosiyanın, siklotetramerizasyon.

ABSTRACT

Master's Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHTHALOCYANINES CONTAINING CYCLODODECYLOXY

Nurehun Waesama-ae

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. Erbil AĞAR

Phthalocyanines are very interesting because the large conjugated π -system display highly thermal stability, chemical resistance and unique physical properties which make widely used in different areas of material science. In this study, a novel metal-free phthalocyanine (M = 2H) (**2**) and metallophthalocyanines (M = Co, Ni, Cu and Zn) (**3**), (**4**), (**5**) and (**6**) containing cyclododecyloxy have been synthesized by the phthalonitrilecyclotetramerization reaction of 4-(cyclododecyloxy)phthalonitrile (**1**) with the appropriate materials. All the novel compounds were characterized by using elemental analysis, NMR, FT-IR and UV-Visible spectroscopy. The thermal properties are investigated by DTA and TGA.

February 2020, 75 pages

Keywords: Metal-free phthalocyanine, metallophthalocyanine, cyclotetramerization.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışması, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Yapmış olduğum çalışma siklododesiloksi içeren ftalosiyanın sentezi ve karakterizasyonu içerir.

Bu çalışma boyunca yardım, sonsuz sabrını, ve desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım hocam Sayın Prof. Dr. Erbil AĞAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bana laboratuvarını açan, bilgileriyle beni aydınlatan hocalarım sayın Prof. Dr. Ayşen AĞAR, Prof. Dr. Mustafa MACİT ve Prof. Dr. Yıldırım TOPCU'a teşekkür ederim.

Teknik talep ve ihtiyaçlarımızı gidererek bizlerin her an yanlarında olan Uzman Dr. Seyhan Öztürk ve Kazım CANPOLAT'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Songül ŞAHİN, Semanur YEŞİLBAĞ, Ceren ÇİÇEK, Tenzile ALAGÖZ ve Onur Erman DOĞAN'a teşekkür ederim.

Bu çalışma, PYO. FEN. 1904.18.028 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Bugüne kadar beni destekleyen ve her ihtiyacım olduğunda yanımda olarak sevgilerini hissettiren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şubat 2020, Samsun
Nurehun Waesama-ae

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	2
2.1. Ftalosiyanimler	2
2.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	4
2.3. Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Yöntemleri	6
2.3.1. Süstitüe olmamış ftalosiyanimler	7
2.3.1.1. Metalsiz ftalosiyanimler (H ₂ Pc)	7
2.3.1.2. Metalli ftalosiyanimler (MPc)	8
2.3.2. Süstitüe ftalosiyanimler	9
2.3.2.1. Oksotitanyum (IV) ve oksovanadyum (IV) ftalosiyanimleri	9
2.3.2.2. Eksenel olarak süstitüe edilmiş Si, Ga ve Sn ftalosiyanimler	9
2.3.3. Benzo süstitüe ftalosiyanimler	10
2.3.3.1. Tetra süstitüe ftalosiyanimler	11
2.3.3.2. Periferel okta (op)-süstitüe ftalosiyanimler	12
2.3.3.3. Non-periferel okta (op)-süstitüe ftalosiyanimler	13
2.4. Ftalosiyanim Türleri	14
2.4.1. Subftalosiyanimler	14
2.4.2. Süperftalosiyanimler	15
2.4.3. Naftaftalosiyanim	16
2.4.4. Asimetrik ftalosiyanimler	17
2.4.5. Polimerik ftalosiyanimler	19
2.4.6. Dendrimerik ftalosiyanimler	20
2.4.7. Sandviç ftalosiyanimler	21
2.4.8. Top tipi ftalosiyanimler	23
2.4.9. Binükleer ve multinükleer ftalosiyanimler	23
2.4.10. Çözünebilir ftalosiyanimler	25
2.5. Ftalosiyanimlerin Özellikleri	26
2.5.1. Ftalosiyanimlerin fiziksel özellikleri	26
2.5.2. Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri	27
2.5.3. Ftalosiyanimlerin spektral özellikleri	28
2.5.3.1. Ftalosiyanimlerin IR spektrumları	28
2.5.3.2. Ftalosiyanimlerin NMR spektrumları	28
2.5.3.3. Ftalosiyanimlerin UV-Vis spektrumları	29
2.6. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları	30
2.6.1. Boya ve pigment	30
2.6.2. Katalizör	30
2.6.3. Sensör	32
2.6.4. Fotodinamik terapi	33
2.6.5. Nonlineer optik	34
2.6.6. Optik veri depolama	35
2.6.7. Elektrokromik görüntüleme	36

2.6.8. Sıvı kristal ftalosiyanimler	36
2.6.9. Langmuir-Blodgett film	37
2.6.10. Güneş pilleri	39
2.6.11. Organik alan etkili transistörler	39
3. MATERYAL VE YÖNTEM	41
3.1. Kullanılan Kimyasallar	41
3.2. Kullanılan Cihazlar	41
3.3. Deneysel Çalışmaları	42
3.3.1. 4-nitroftalimid (I) sentezi	43
3.3.2. 4-nitroftalamid (II) sentezi	43
3.3.3. 4-nitroftalonitril (III) sentezi	44
3.3.4. 4-(siklododesiloksi)ftalonitril (1) sentezi ve karakterizasyonu	44
3.3.5. Metalsiz ftalosiyanim (2) sentezi ve karakterizasyonu	46
3.3.6. Kobalt içeren ftalosiyanim (3) sentezi ve karakterizasyonu	49
3.3.7. Nikel içeren ftalosiyanim (4) sentezi ve karakterizasyonu	51
3.3.8. Bakir içeren ftalosiyanim (5) sentezi ve karakterizasyonu	54
3.3.9. Çinko içeren ftalosiyanim (6) sentezi ve karakterizasyonu	57
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	60
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	65
6. KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	75

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

Å	Angstrom
λ_{\max}	Maksimum Dalga Boyu
cm^{-1}	1/santimetre (Dalga sayısı)
°C	Santigrat derece
g	Gram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
nm	Nanometre
o-	orto
ppm	Milyonda bir

KISALTMALAR

CoPc	Kobalt Ftalosiyenin
CuPc	Bakır Ftalosiyenin
DBU	1,8-diazabisiklo[5,4,0]-undek-7-ene(1,5-5)
DMF	N,N-dimetilformamid
DMSO- d_6	Dötero Dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
HOMO	En Yüksek Dolu Molekül Orbital
^1H NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
H_2Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
LB	Langmuir-Blodgett Film
LUMO	En Düşük Boş Molekül Orbital
LuPc	Lutesyum Mono Ftalosiyenin
MPc	Metalli Ftalosiyenin
MPc-onp-Cn	Metalli Okta-alkil-süstitüe Ftalosiyenin
MPc-t-cp	Metalli Tetra-kümülfenoksi Ftalosiyenin
MPc-t- np	Metalli Tetra-neopentoksi Ftalosiyenin
MPc-t-tb	Metalli Tetra-tersiyerbütül Ftalosiyenin
np	Non-periferal
NPc	Naftaloftalosiyenin
NiPc	Nikel Ftalosiyenin
OFET	Organik Alan Etkili Transistör
p	Periferal
Pc	Ftalosiyenin
PDT	Foto Dinamik Terapi
SubPc	Subftalosiyenin
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
TMS	Tetrametilsilan
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
WORM	Bir kere yazılıp çok kez okunan diskler
ZnPc	Çinko Ftalosiyenin

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Tetrapirel türevi makrohalkalı bileşikler	3
Şekil 2.2. Ftalosiyanın bileşiklerinde merkez atomu olarak kullanılan elementler	3
Şekil 2.3. Ftalosiyanın geometrik yapısı	4
Şekil 2.4. Ftalosiyanın halka sisteminin numaralandırılması	5
Şekil 2.5. Ftalosiyanın adlandırılması	5
Şekil 2.6. Ftalosiyanın sentezindeki kullanılan genel başlangıç maddeleri	6
Şekil 2.7. Metallsiz ftalosiyanın (H_2Pc) sentez yöntemleri	7
Şekil 2.8. Metalli ftalosiyanın (MPc) sentez yöntemleri	8
Şekil 2.9. Eksenel olarak süstitüe edilmiş $SiPc$ 'lerin sentezi	10
Şekil 2.10. $MPc-t-tb$ için sentez yöntemleri	11
Şekil 2.11. Tetrasüstitüe ftalosiyanın yapısal izomerleri	12
Şekil 2.12. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe ftalosiyanın sentezi	13
Şekil 2.13. Nonperiferal oktasüstitüe ftalosiyanın sentezi ($H_2Pc-onp-Cn$)	14
Şekil 2.14. Subftalosiyanın sentezi	15
Şekil 2.15. Subftalosiyanın örneği	15
Şekil 2.16. Süperftalosiyanın sentezi	16
Şekil 2.17. Naftalosiyanın sentezi	17
Şekil 2.18. Asimetrik ftalosiyanın istatikselsel yöntemle sentezi	18
Şekil 2.19. Nonperiferal asimetrik ftalosiyanın örneği	18
Şekil 2.20. Alkil ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen polimerik ftalosiyanın	19
Şekil 2.21. İki boyutlu polimerik ftalosiyanın sentezi	20
Şekil 2.22. Metal üzerinden koordine olmuş polimerik ftalosiyanın	20
Şekil 2.23. Dendrimerik ftalosiyanın örneği	21
Şekil 2.24. Sandviç tipi ftalosiyanın temsili gösterimi	21
Şekil 2.25. İki katlı sandviç ftalosiyanın örneği	22
Şekil 2.26. Üç katlı sandviç ftalosiyanın örneği	22
Şekil 2.27. Mononükleer ve top tipi metalofталosiyanın örneği	23
Şekil 2.28. Binükleer ftalosiyanın örneği	24
Şekil 2.29. Multinükleer ftalosiyanın örneği	24
Şekil 2.30. Suda çözünebilir tetrasüstitüe ftalosiyanın örneği	25
Şekil 2.31. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı	26
Şekil 2.32. Ftalosiyanın kristal yapıları	27
Şekil 2.33. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın UV-Vis spektrumu	29
Şekil 2.34. Metalli (PcM) ve metallsiz (H_2Pc) ftalosiyanın enerji diyagramı	29
Şekil 2.35. Ftalosiyanın mavisi olarak kullanılan bakır ftalosiyanın bileşiği	30
Şekil 2.36. Katalizör olarak kullanılan ftalosiyanın örneği	31
Şekil 2.37. Gaz sensör özelliği gösteren ftalosiyanın örneği	32
Şekil 2.38. Fotodinamik terapide ilaç uygulaması	33

Şekil 2.39. Fotodinamik aktivite gösteren ftalosiyanın örneği	34
Şekil 2.40. Non-lineer optik özellik gösteren ftalosiyanın örneği	35
Şekil 2.41. Elektrokromik özellik gösteren Lutesyum bis (ftalosiyanın) örneği	36
Şekil 2.42. Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanın bileşiği	37
Şekil 2.43. Langmuir-Blodgett film oluşturma tekniği	38
Şekil 2.44. Langmuir-Blodgett film özelliği gösteren ftalosiyanın örneği	38
Şekil 2.45. Güneş pilleri olarak kullanılan ftalosiyanın örneği	39
Şekil 2.46. Organik alan etkili transistörler olarak kullanılan ftalosiyanın örneği	40
Şekil 3.1. Yapılan deneysel çalışmaların özet şeklinde gösterilmesi	42
Şekil 3.2. 4-nitroftalimid (I) sentezi	43
Şekil 3.3. 4-nitroftalamid (II) sentezi	43
Şekil 3.4. 4-nitroftalonitril sentezi	44
Şekil 3.5. 4-(siklododesiloksi)ftalonitril (1) sentezi	44
Şekil 3.6. 4-(Siklododesiloksi)ftalonitril (1) ait FT-IR spektrumu	45
Şekil 3.7. 4-(Siklododesiloksi)ftalonitril (1) ait ¹ H-NMR spektrumu	45
Şekil 3.8. Metalsiz ftalosiyanın (2) sentezi	46
Şekil 3.9. Metalsiz ftalosiyanın (2) ait FT-IR spektrumu	46
Şekil 3.10. Metalsiz ftalosiyanın (2) ait ¹ H-NMR spektrumu	47
Şekil 3.11. Metalsiz ftalosiyanın (2) ait UV-Vis spektrumu	48
Şekil 3.12. Metal ftalosiyanın (2) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	48
Şekil 3.13. Kobalt içeren ftalosiyanın (3) sentezi	49
Şekil 3.14. Kobalt içeren ftalosiyanın (3) ait FT-IR spektrumu	49
Şekil 3.15. Kobalt içeren ftalosiyanın (3) ait UV-Vis spektrumu	50
Şekil 3.16. Kobalt içeren ftalosiyanın (3) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	51
Şekil 3.17. Nikel içeren ftalosiyanın (4) sentezi	51
Şekil 3.18. Nikel içeren ftalosiyanın (4) ait FT-IR spektrumu	52
Şekil 3.19. Nikel içeren ftalosiyanın (4) ait ¹ H-NMR spektrumu	52
Şekil 3.20. Nikel içeren ftalosiyanın (4) ait UV-Vis spektrumu	53
Şekil 3.21. Nikel içeren ftalosiyanın (4) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	54
Şekil 3.22. Bakır içeren ftalosiyanın (5) Sentezi	54
Şekil 3.23. Bakır içeren ftalosiyanın (5) ait FT-IR spektrumu	55
Şekil 3.24. Bakır içeren ftalosiyanın (5) ait UV-Vis spektrumu	56
Şekil 3.25. Bakır içeren ftalosiyanın (5) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	56
Şekil 3.26. Çinko içeren ftalosiyanın (6) sentezi	57
Şekil 3.27. Çinko içeren ftalosiyanın (6) ait FT-IR spektrumu	57
Şekil 3.28. Çinko içeren ftalosiyanın (6) ait ¹ H-NMR spektrumu	58
Şekil 3.29. Çinko içeren ftalosiyanın (6) ait UV-Vis spektrumu	59
Çinko içeren ftalosiyanın (6) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. 4-(Siklododesiloksi)ftalonitril (1) ait elementel analiz sonuçları	46
Çizelge 3.2. Metalsiz ftalosiyanın (2) ait elementel analiz sonuçları	47
Çizelge 3.3. Kobalt içeren ftalosiyanın (3) ait elementel analiz sonuçları.....	50
Çizelge 3.4. Nikel içeren ftalosiyanın (4) ait elementel analiz sonuçları.....	53
Çizelge 3.5. Bakır içeren ftalosiyanın (5) ait elementel analiz sonuçları.....	55
Çizelge 3.6. Çinko içeren ftalosiyanın (6) ait elementel analiz sonuçları.....	58
Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin (2-6) UV-Vis spektrum değerleri	63
Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin (2-6) FT-IR (KBr) spektrum değerleri.....	63
Çizelge 4.3. Sentezlenen bileşiklerin (1-6) ¹ H-NMR spektrum değerleri	63
Çizelge 4.4. Sentezlenen bileşiklerin (1-6) elementel analiz değerleri.....	64
Çizelge 4.5. Sentezlenen bileşiklerin (2-6) thermal analiz değerleri	64

1. GİRİŞ

Ftalosiyanın terimi Yunanca olan nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) kelimelerinden oluşmuştur. Ftalosiyanın terimini ilk olarak 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'nde çalışan Reginald P. Linstead ve arkadaşları tarafından metallsiz ve metalli ftalosiyainler ile bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır (Thomas, 1990). Ftalosiyainler 18 π elektron sistemine sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) düzlemsel bir makro halka olan dört izoindolin ünitesinin kondenzasyon ürünleridir.

İlginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı ftalosiyainler birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu uygulama alanlarına sensör (Dogo vd, 1992), sıvı kristal malzemeler (Engel vd, 1993; Simon ve Sirlin, 1989), elektrokromik görüntüleme (Moussavi vd, 1988), Langmuir-Blodgett (LB) filmler (Cook vd, 1991), fotodinamik terapi (PDT) (Park vd, 2015), güneş pilleri (Regmi vd, 2015), Organik alan etkili transistörler (OFET), nonlineer optik malzemeler (De La Torre vd, 1998), optik veri depolama (Kuder, 1988), katalitik (Lever vd, 1986), boyar madde olarak çeşitli endüstrilerde gibi birçok alan örnek olarak verilebilir (Kantar vd, 2015).

Organik çözücülerdeki ftalosiyainlerin çözünürlüğü birçok uygulama için önemlidir. Ftalosiyainlerin çoğunun çözünürlüğü organik çözücülerde çok düşüktür. Ancak ftalosiyainlerin çözünürlüğü, uygun yan grupların süstitüsüyonu yoluyla arttırılabilir. Özellikle alkil, alkoksi, fenoksi ve makrosiklik gruplar gibi süstitüsyon, ftalosiyainleri çözünebilir hale getirir (Koçan vd, 2013).

Bu tez çalışmasında, yeni siklododeasiloksi içeren metallsiz ve metalli ftalosiyainlerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca yeni sentezlenen ftalosiyain bileşiklerinin absorpsiyonun dalga boyu, çözünürlüğü ve termal özellikleri araştırılmıştır.

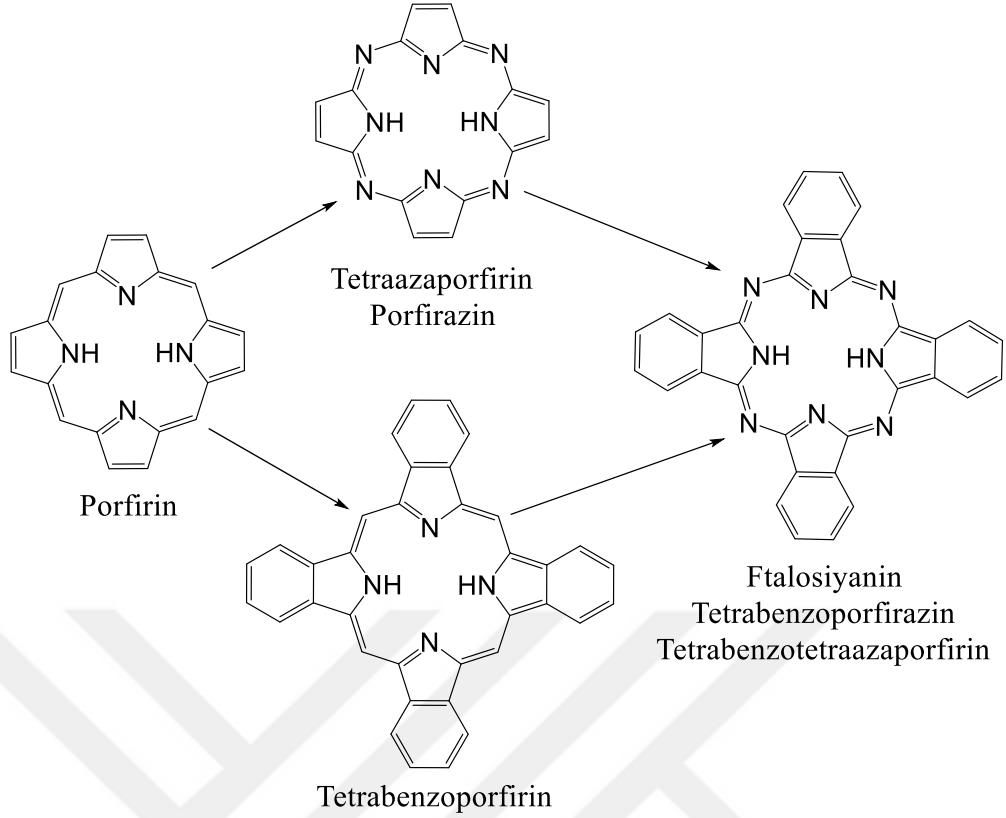
2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanimler

İlk olarak 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'nde çalışan Reginald P. Linstead ve arkadaşları tarafından "ftalosiyanim" (Pc) tanımlamak için kullanılmıştır. Ftalosiyanimin terimi Yunanca olan nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) kelimelerinden oluşmuştur (Thomas, 1990).

Ftalosiyanimin bileşikler 18 π elektron sistemine sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) düzlemsel bir makro halka olan dört izoindolin ünitesini kondenzasyon ürünleridir. Ftalosiyanimler, yapısal olarak porfirinler benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmamaktadır. Tetrapirrol türevidir olan ftalosiyanimler, ilk olarak 1907 yılında South Metropolitan Gaz Şirketi'nde çalışan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından asetik asit ve ftalimit'den o-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi renkli yan ürün olarak tesadüfen bulunmuştur (Braun ve Tcherniac, 1907). 1927 yılında Fribourg Üniversitesinde çalışan Diesbach ve von der Weid tarafından o-dibromobenzen ile bakır(I) siyanürün piridindeki sentezlemeye çalıştıkları sırada %23 verimle, mavi renkli bakır ftalosiyanim bileşiği elde edilmiştir (De Diesbach ve Von der Weid, 1927). 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi'nin Grangemouth tesislerinde ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında safsızlık olarak nitelendirilen mavi-yeşil renkli bir kompleks ortaya çıkmış ve Dunsworth ve Drescher tarafından incelenmiştir (Soppok, 1979). 1929-1934 yılları arasında Linstead ve arkadaşları tarafından metalli ve metallsiz Ftalosiyanimlerin yapıları birçok türevinin sentezi rapor edilmiştir. Ayrıca bu grup tarafından "ftalosiyanim" (Pc) ismi de ilk olarak 1933 yılında kullanılmış, yapısı aydınlatılmış ve daha sonra Robertson tarafından X-ışını kırınımı ile doğrulanmıştır (Linstead ve Lowe, 1934; Robertson, 1935).

Ftalosiyanimler yapı olarak tanımlanan tetrapirrol makrosiklik bileşikler grubuna üyedir. Porfirinlerden temel farklı olarak pirol ünitesine konjuge olmuş benzen halkası ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Bundan dolayı ftalosiyanimler genellikle tetrabenzoporfirazinler veya tetrabenzotetraazaporfirinler olarak adlandırılır (McKeown, 1998).



Şekil 2.1. Tetrapirrol türevi makrohalkalı bileşikler

Metalsiz ftalosiyenin bileşiklerinin merkezinde iki hidrojen atomu bulunur (Leznoff ve Lever, 1989a). Bu zamana kadar 70'e yakın farklı element, ftalosiyenin bileşiklerinde merkez atomu olarak kullanılmıştır.

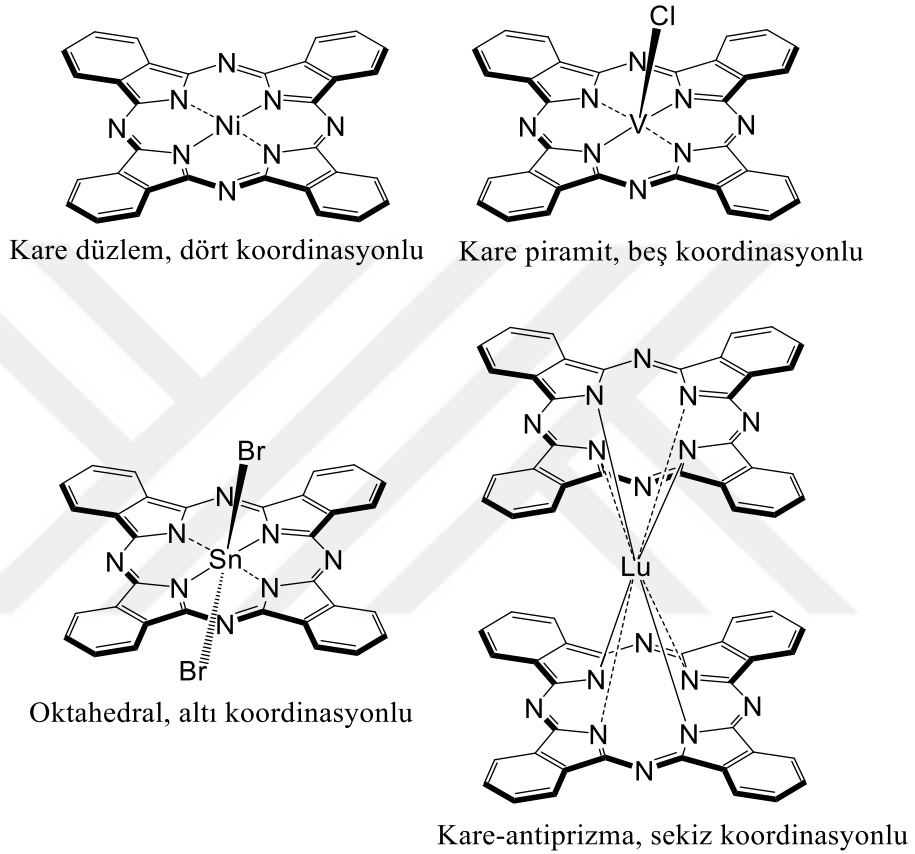
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Şekil 2.2. Ftalosiyenin bileşiklerinde merkez atomu olarak kullanılan elementler

Ftalosiyenler genel olarak dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluşturmaktadır. Ama daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile beş koordinasyonlu karepiramit kompleksler, altı koordinasyonlu oktahedral kompleksler

ve sekiz koordinasyonlu kare-antiprizma kompleksler de oluşturabilmektedir. Bu durumda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla aksenal olarak koordine olabilmektedir. Aksiyal pozisyonlardaki süstitüsyon, çözünürlüğü arttırmakta ve moleküllerarası etkileşimleri azaltmaktadır. Bu da molekülleri optik özellikleri bakımından ilginç kılmaktadır (Leznoff ve Lever, 1993b; McKeown, 1998).

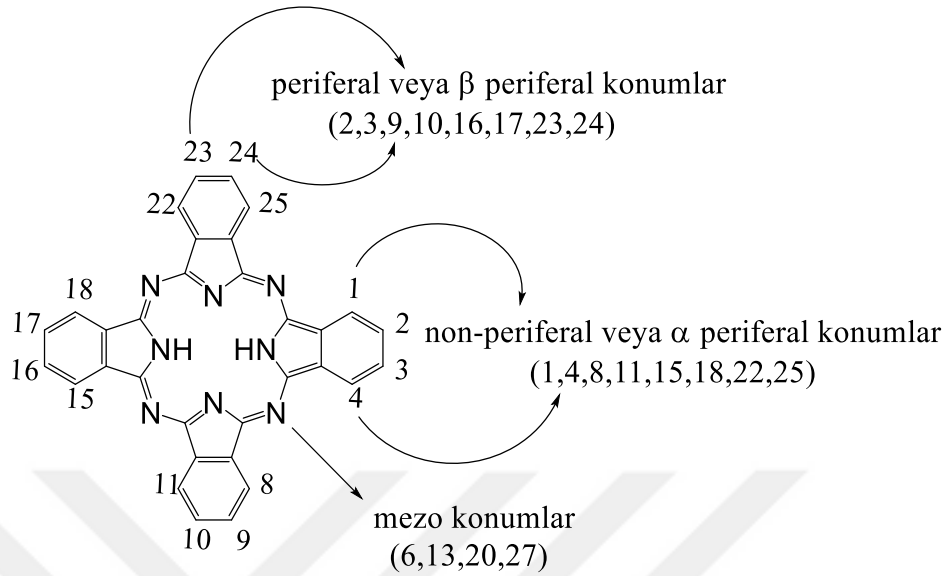


Şekil 2.3. Ftalosiyanimlerde geometrik yapı

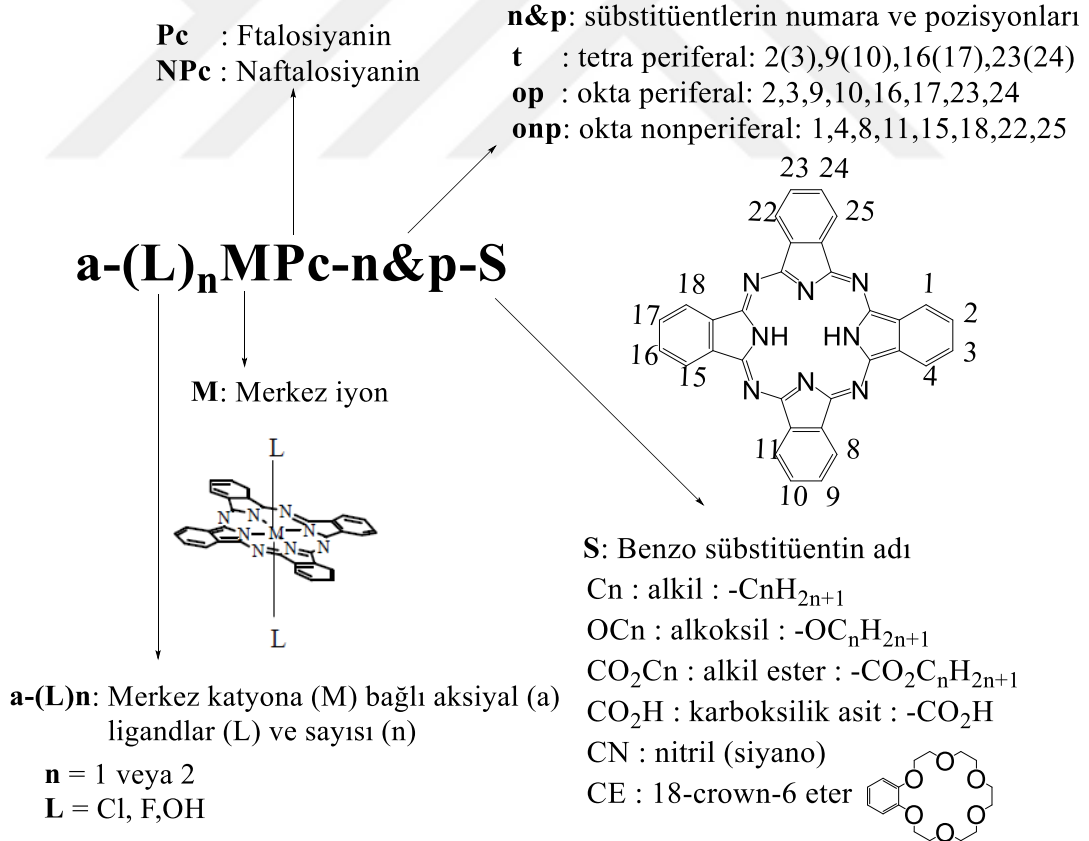
2.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması

Ftalosiyanim bileşiminde toplam 16 adet süstitüsyon pozisyonu bulunmaktadır. 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferal olmayan “np” konumlardaki süstitüentler α -süstitüentler ve 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal “p” konumlardaki süstitüentler β -süstitüent yerlerdedir. Ayrıca izoiminoindolin ünitelerini bağlayan köprü azotlara ise mezo konum denir. Süstitüentten önce yer alan kısaltma ifadeleri t- veya o- harfleri ise sırasıyla tetra veya okta süstitüe Pc olduğunu belirtir. Örneğin metalsiz tetra-terciyer bütül

ftalosiyanin “H₂Pc-ttb” veya oktaheksilftalosiyaninato çinko (II) “ZnPc-op-C6” olarak kısaltılır (McKeown, 1998).



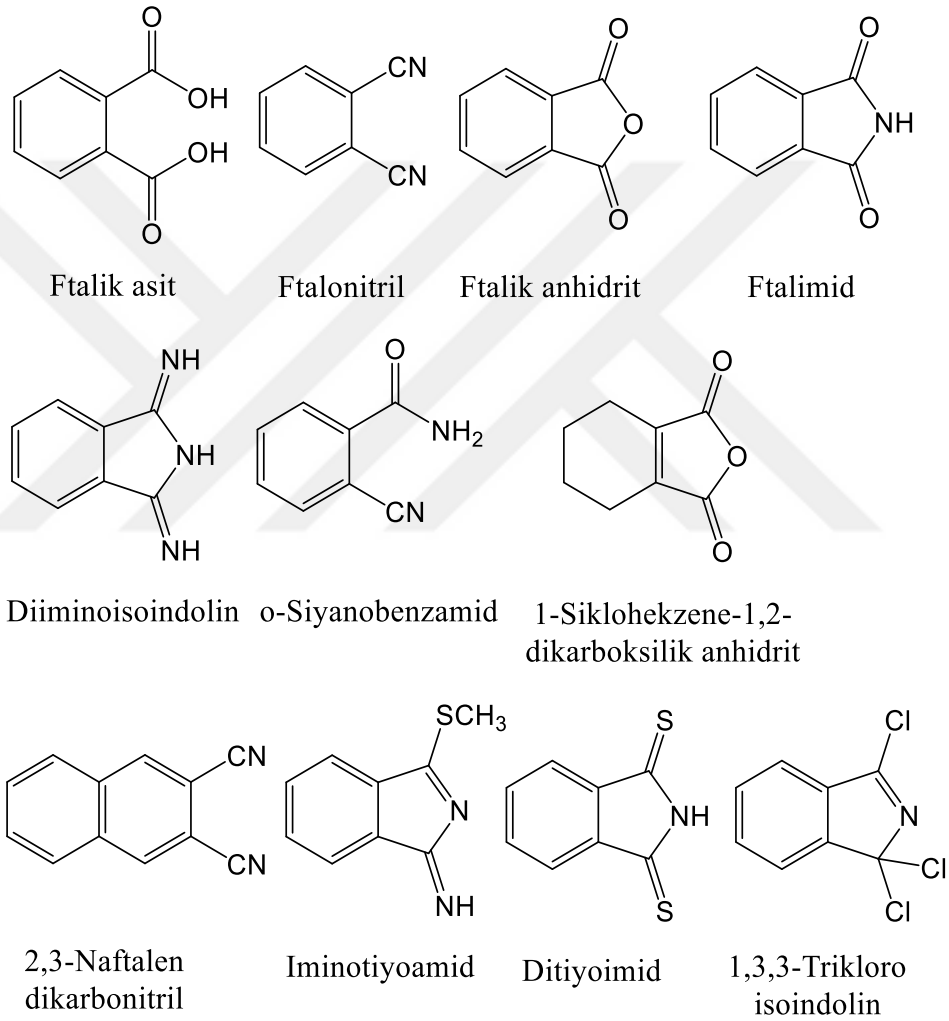
Şekil 2.4. Ftalosiyanin halka sisteminin numaralandırılması



Şekil 2.5. Ftalosiyaninlerin adlandırılması

2.3. Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanın sentezi için kullanılan başlangıç maddeleri genellikle ftalik asitler, ftalonitriller, ftalik anhidritler, ftalimidler, diiminoisindolinler ve o-siyanobenzamidler gibi orto-dikarboksilik asit türevleri olup yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde direk ısıtılmasıyla elde edilirler. Şekil 2.6'de ftalosiyanın başlangıç maddeleri gösterilmiştir (Leznoff ve Lever, 1989b, 1993a, 1993b, 1996).



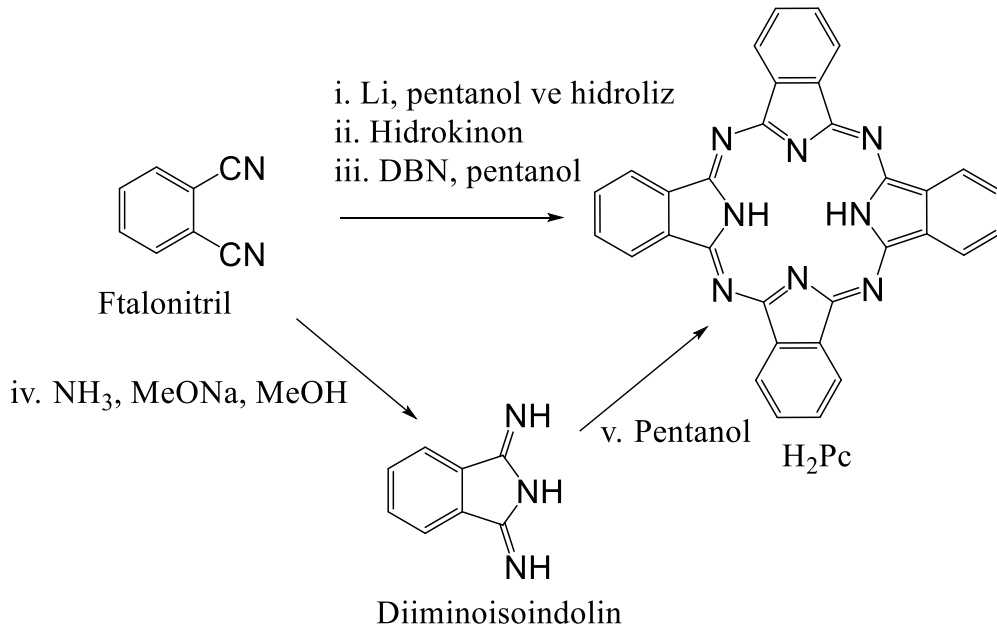
Şekil 2.6. Ftalosiyanın sentezindeki kullanılan genel başlangıç maddeleri

Ftalosiyanın sentezinde genel olarak kullanılan farklı başlangıç maddeler, ilginç ve faydalı fonksiyonel grupların ftalosiyanın halkasına eklenmesi ile pek çok ftalosiyanın türevi sentezlenebilmektedir.

2.3.1. Sübstitüe olmamış ftalosiyanimler

2.3.1.1. Metalsiz ftalosiyanimler (H₂Pc)

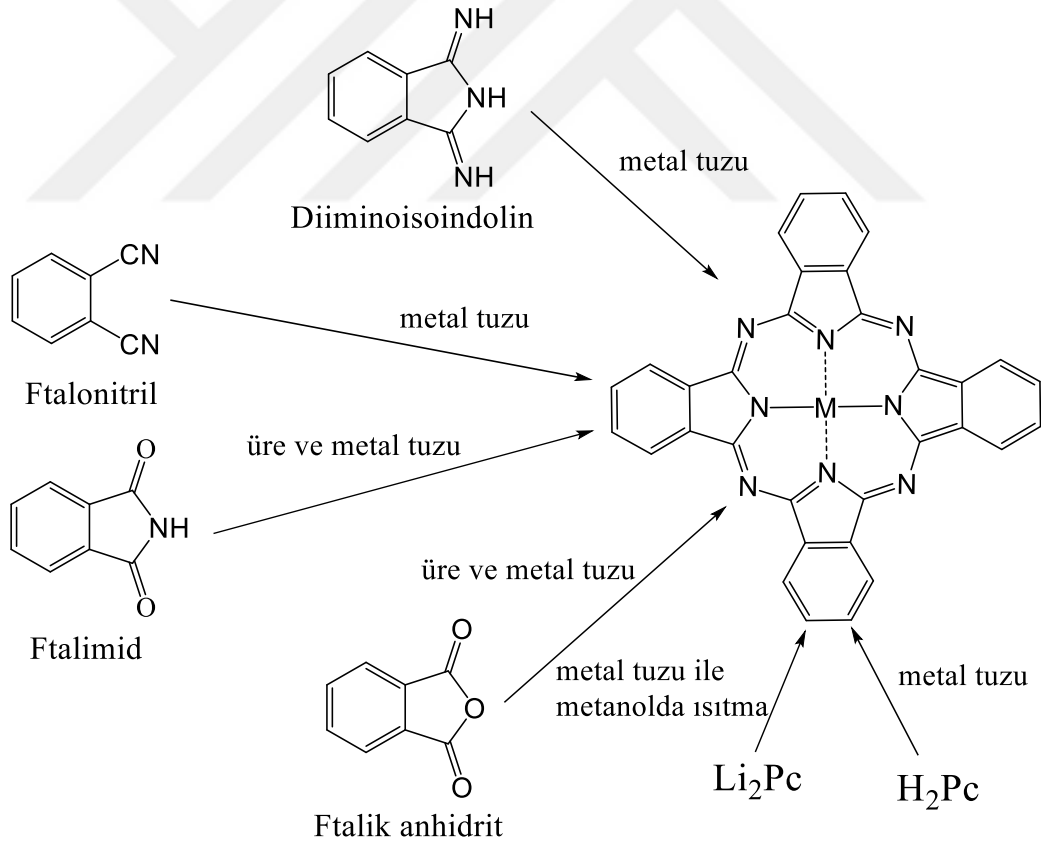
Metalsiz ftalosiyanimler (H₂Pc) sentezinde başlangıç maddeleri olarak çok sayıda o-disüstitüe benzen türevleri kullanılmaktadır. Ancak laboratuvar sentezinde ise genelde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. H₂Pc oluşturmak için birçok siklotetramerizasyon yöntemleri vardır (Şekil 2.7) (Moser ve Thomas, 1983). Bu metotlarda ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan elde edilen diiminoisindolin, H₂Pc oluşturur (Leznoff ve Hall, 1982). İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde ftalonitrilin (ağırlıkça 4 : 1 oranında) erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile de H₂Pc hazırlanabilir ancak ortamda çok az metal iyonu varlığı bile metalli ftalosiyanim (MPc) safsızlığı oluşur (Thompson vd, 1993). Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBU) gibi nükleofilik olmayan engellenmiş baz, ftalonitrilin erime noktasında ya da pentanol çözeltisinde ftalonitrilin siklotrimerizasyonu için etkili bir maddedir (Wöhrle vd, 1993). Bir diğer metot ise elektrovalent metalli ftalosiyanimden metalin çıkarılması ile H₂Pc oluşturulmasıdır. Bunun nedenle önce lityum metalinin pentanoldeki (lityum pentiloksit) çözeltisinde ftalonitrille reaksiyonundan dilityum ftalosiyanim (Li₂Pc) oluşturulur. Sonradan Li₂Pc'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu H₂Pc hazırlanır (McKeown vd, 1990).



Şekil 2.7. Metalsiz ftalosiyanimlerin (H₂Pc) sentez yöntemleri

2.3.1.2. Metalli ftalosiyanimler (MPc)

En basit metalli ftalosiyanimler (MPc) doğrudan ftalonitrilden veya diiminoisindolinden siklotetramerizasyon için tamamlayıcı etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir. Bir de MPc, metal tuzu (örneğin bakır (II) asetat veya nikel (II) klorür) ve bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc veya dilyum ftalosiyanim (Li₂Pc) ve metal tuzları arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc elde edilebilmektedir. Ne yazık ki, H₂Pc bir çok organik çözücüde çözünmemektedir ve çözünmesi için klornaftelen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerekmektedir. Li₂Pc kullanılması daha uygundur çünkü bu kompleks aseton ve etanolde çözünebilir ve çözünmeyen MPc metal değişim reaksiyonu tamamlandıktan sonra kolaylıkla ayrılır (Leznoff ve Lever, 1996; Seven vd, 2009).



Şekil 2.8. Metalli ftalosiyanimler (MPc) sentez yöntemleri

2.3.2. Süstitüe ftalosiyeninler

Eksenel süstitüe ftalosiyeninler; metal ftalosiyenin merkez iyonuna eksenel ligandların bağlanmasıyla oluşur. Eksenel süstitüsyon, çözünlüğü artırır ve yüz-yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özelliklere sahip malzemeler elde edilir. Genel olarak kovalent bağlı eksenel ligand merkezi metal iyonlarının +3 veya +4 yükseltgenme basamağındadır. SiPc, GePc ve SnPc gibi çok sayıda eksenel süstitüe türevleri bunlara örnektir. Buna ilave olarak, uygun ligandlar (piridin) birçok merkez metal iyonu ile koordinasyon bağları oluşturur (Cariati vd, 1975). Bu metal ftalosiyeninlerin piridin ve kinolinde çözünlüğünü artırır.

2.3.2.1. Oksotitanyum (IV) ve oksovanadyum (IV) ftalosiyeninleri

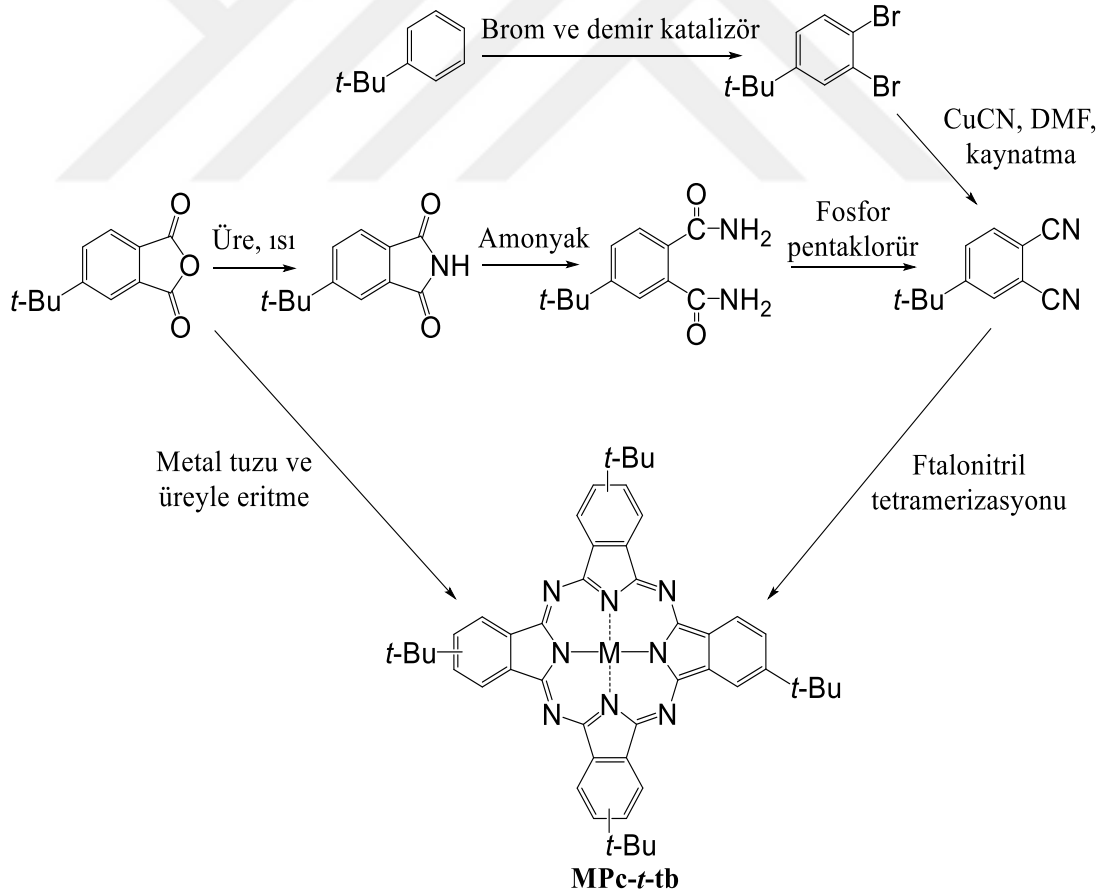
Foto iletken olarak ticari öneme sahip olan α -OTiPc ve üzerine çok çalışılan bir oksotitanyum Pc maddesidir. Ftalonitril veya diiminoizoindolin ve titanyum triklorür arasındaki reaksiyonla hazırlanır. Bu reaksiyonu hidroliz ve aynı anda sonuç α -ClTiPc kompleksinin oksidasyonu takip eder (Ghosez vd, 1993). Benzer bir yöntem ile α -OVPC kompleksi üretilir. Üzerinde çok çalışma yapılan α -ClAlPc kompleksi, alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyonla hazırlanır (Wynne, 1984). Bu bileşiğin sulu asit veya baz ile hidrolizi α -HOAlPc'yi verir.

2.3.2.2. Eksenel olarak süstitüe edilmiş Si, Ga ve Sn ftalosiyeninler

Silikon tetraklorür varlığında ftalonitril ya da diiminoizoindolinin siklotetramerizasyonu ile α -Cl₂SiPc üretilir (Lowery vd, 1965). α -Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi α -(OH)₂SiPc'yi verir. α -(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [a-OSiPc]_n oluşumu için başlangıç maddesidir. α -Cl₂SiPc ve α -(HO)₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlar ile eksenel süstitüsyon reaksiyonları α -R₂SiPc oluşur (şekil 2.9) (Joyner ve Kenney, 1962; Krueger ve Kenney, 1963). Bu kompleksler yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çözümlüdür. Eksenel süstitüentleri farklı SiPc'lerle de hazırlanabilir.

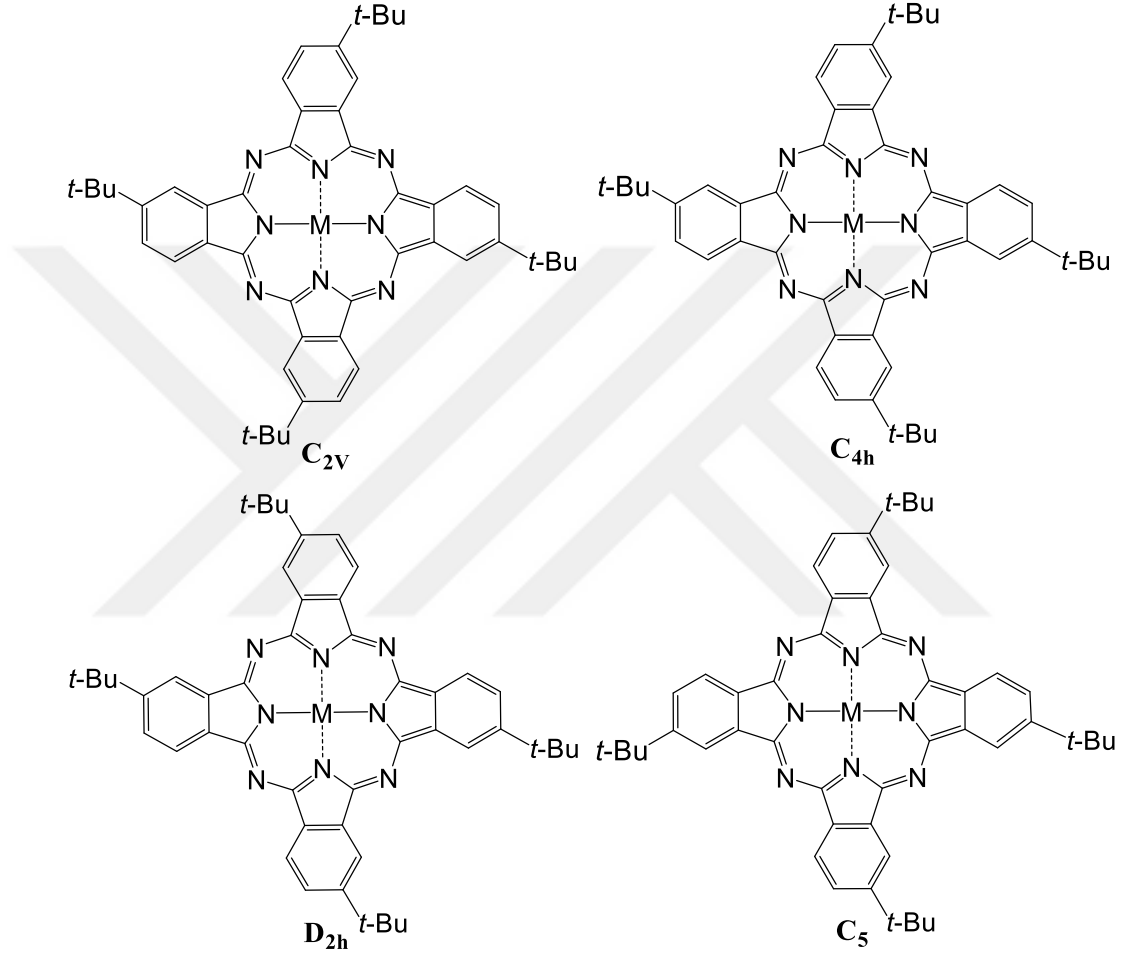
2.3.3.1. Tetra süstitüe ftalosiyeninler

Tetra-terciyer-butil ftalosiyenin (MPc-t-tb) en çok çalışılan ftalosiyenin türevleridir. Çünkü dört hacimli süstitüentlerinden dolayı yaygın organik çözücülerde yüksek çözünlüğe sahiptirler. Buna ilave olarak terciyer-bütül grupları sisteminin bölge görünür absorpsiyon spektrumu ve çözeltili elektrokimyası gibi moleküler davranışı üzerinde minimum elektronik etkiye sahiptir. MPc-t-tb ilk kez Luk‘yanets‘in grubu tarafından şekil 2.10‘da gösterilen sentez yolu kullanılarak sentezlenmiştir (Mikhaleiko, 1971) (Hanack, 1982). Alternatif olarak daha kısa sentez yolu (Şekil 2.10) terciyer-bütül-benzenden ftalonitril ve ftalonitriden de ftalosiyenin sentezi şeklinde verilmiştir (Kovshev, 1976). Ayrıca 4-terciyer-bütülftalik anhidritten de MPc-t-tb‘nin sentezi yapılmaktadır (Şekil 2.10) (Metz, 1984). 4-terciyer-bütülftalonitril, H₂Pc-t-tb ve bazı metal türevleri ticari olarak da mevcuttur. MPc-t-tb‘nin yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır.



Şekil 2.10. MPc-t-tb için sentez yöntemleri

Genellikle, MPc-t-tb D_{2h} , C_{4v} , C_2 ve C_s simetrilerinin dört regioizomerinin karışımı olarak hazırlanır. Bu izomerlerin ayrılması kromatografik yöntemlerle yapılır (Hanack vd, 1993; Schmid vd, 1997). İzomerik karışımlar 4-tertiyer-bütülfaloniitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu sırasında hazırlanırken, simetrik 3,6- ve 4,5-disübstitüe ftaloniitril tek izomerden oluşan sübstitüe ftalosiyanin ürünleri oluşur.

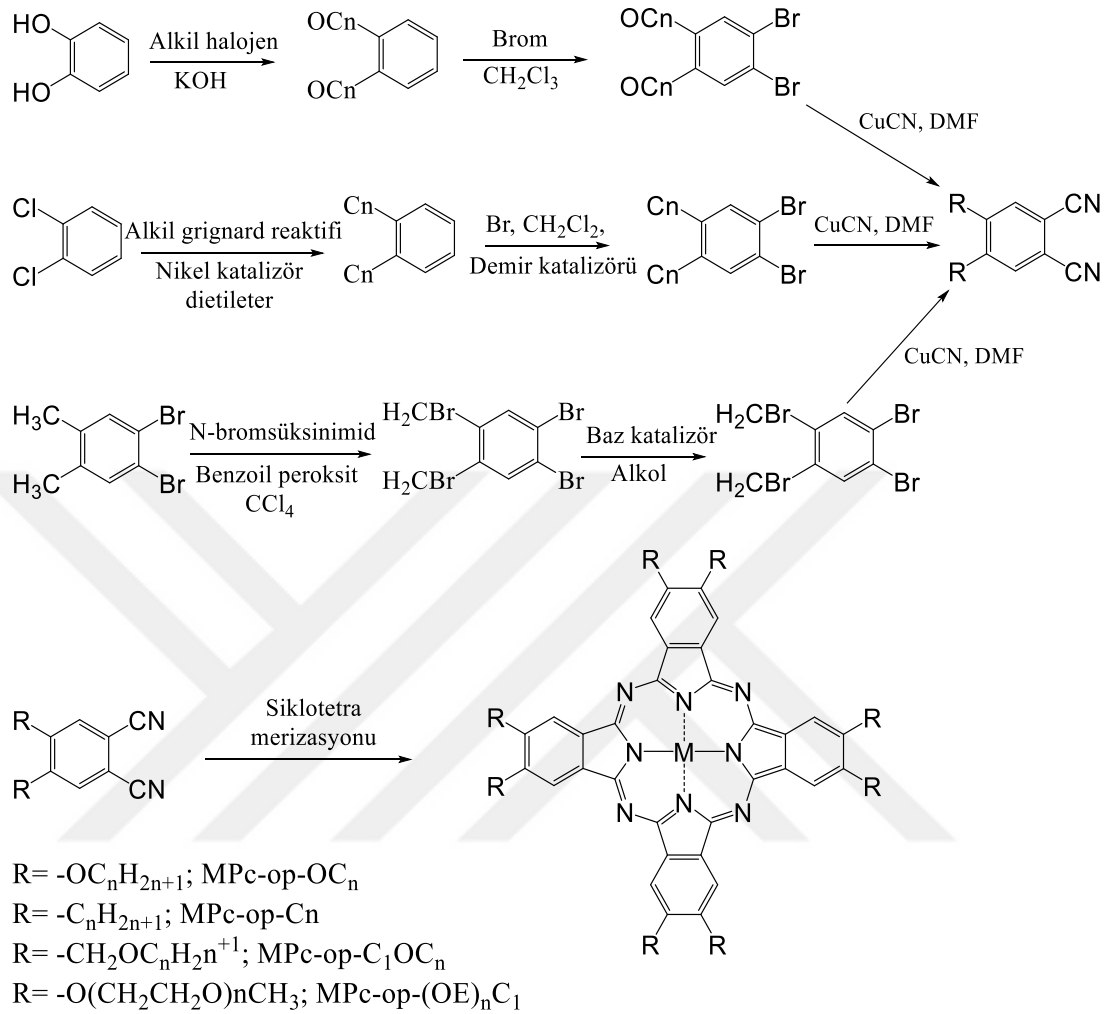


Şekil 2.11. Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri

2.3.3.2. Periferel okta (op)-sübstitüe ftalosiyaninler

Tek tip izomer ftalosiyaninler olan periferel okta(op)-sübstitüe ftalosiyaninler 4,5-disübstitüe ftaloniitrillerden hazırlanabilir (Pawłowski ve Hanack, 1980). Uygun uzunlukta alkil zincirli türevler (genellikle pentilden ($-C_5H_{11}$) daha uzun) pek çok organik çözücünde çözünür. 4,5-dialkilftaloniitril maddesinin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu basit bir kovalent bağ (MPc-op- C_n), bir eter bağı (MPc-op- C_1OC_n) veya bir oksimetilen kısmı

(MPc-op-OC_n) olabilir. Her bir durumda, 1,2-dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır (I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür.

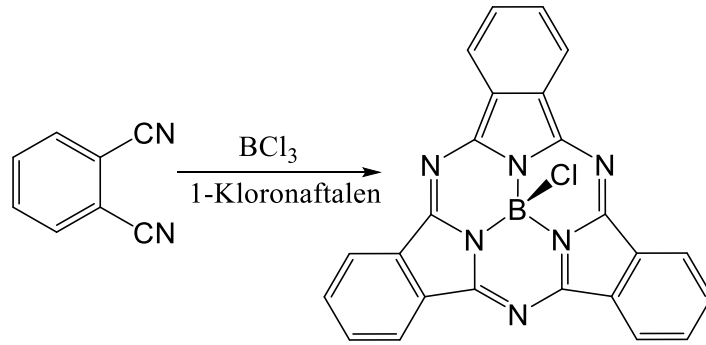


Şekil 2.12. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe ftalosiyeninler sentezi

2.3.3.3. Non-periferal okta (op)-süstitüe ftalosiyeninler

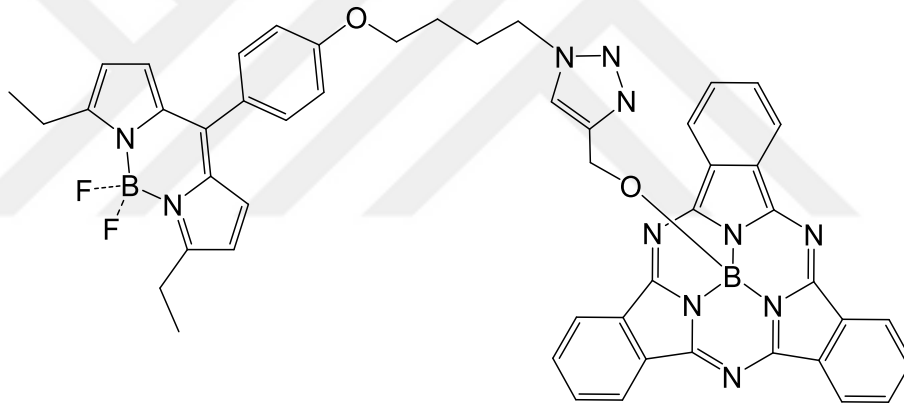
Cook ve arkadaşları, sıvı kristal özelliklere sahip non-periferal okta-alkil süstitüe ftalosiyeninler (MPc-onp-C_n) olan iki sentezlenmiş metot geliştirdiler (McKeown vd, 1990). Gerekli öncüller olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran (veya tiyofen) sentezlenir (Şekil 2.15). Tiyofen yolu basit MPc-onp-C_n'lerin sentezi için çok daha etkilidir ancak furan yolundan daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun şekilde korunan karboksilik asit ya da alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyeninlerin sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu ayrıca sıvı kristal MPc-onp-COC_n serisinin hazırlanması için kullanılır (Cammidge vd, 1991).

yayan diyotlar (OLED)) (Biyiklioglu ve Alp, 2016) gibi çeşitli uygulamalarda fonksiyonel malzemeler olarak karşımıza çıkmıştır.



Şekil 2.14. Subftalosiyanın sentezi

Şekil 2.18'de Emrah Özcan ve çalışma arkadaşları tarafından subftalosiyanın kompleksini sentezlenerek fotofiziksel, DFT ve fotodiyot özellikleri araştırılmıştır (Özcan vd, 2018).

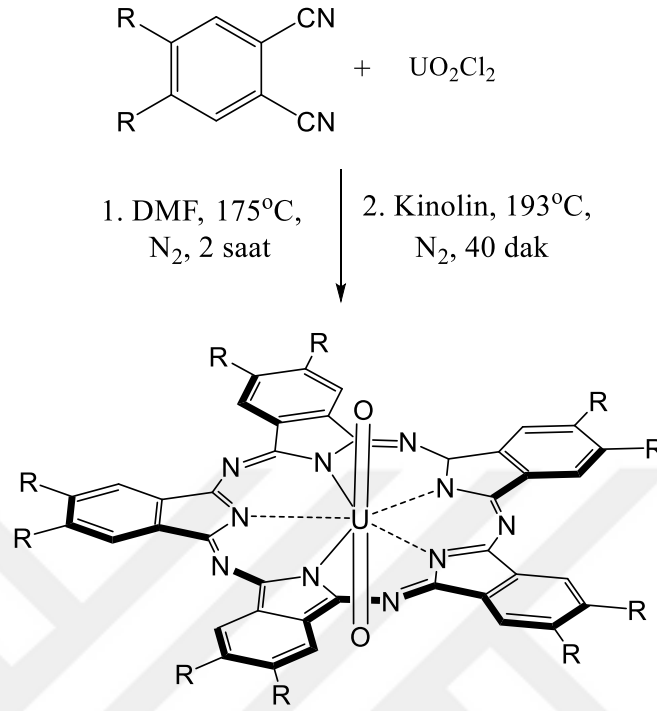


Şekil 2.15. Subftalosiyanın örneği

2.4.2. Süperftalosiyaninler

Süperftalosiyanın elde etmek üzere kuru DMF veya kuru kinolin içerisinde süstitüe ftalonitril ile susuz (UO_2Cl_2) uranyum klorürün o-disiyanobenzen sentezlenen beş tane halkalı alt birim ihtiva eden bir pentakis (diiminoizoidol) kompleksi diğer adıyla süperftalosiyanın (SPc) elde edilir. Süperftalosiyanın bileşikler 22π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosiklik bileşiklerdir. Bu yapı, ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da heksagonal bipiramidal geometride ftalosiyanın çekirdeğindeki azot atomları ile koordine olmasıyla oluşur. Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumlarında ftalosiyanın türleri gözlenen B ve Q bandları analogları; 914 nm'de yoğun bir band, 810 nm'de

bir omuz ve 420 nm’de tekrar yoğun bir band gözlenir. Süperftalosiyenin izomer karışımı halinde elde edilirler ve oldukça düşüktür (Marks ve Stojakovic, 1978).



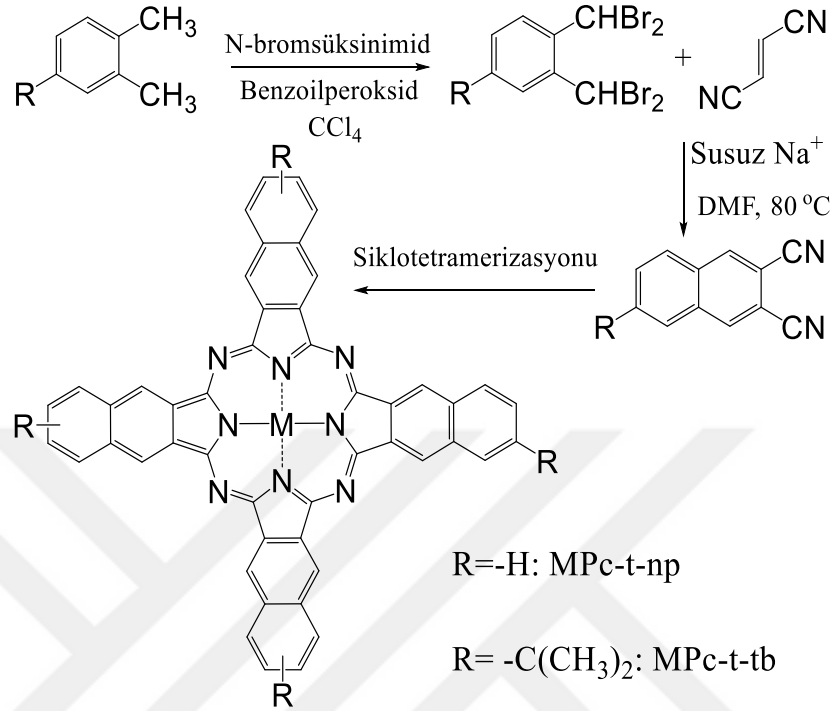
Şekil 2.16. Süperftalosiyenin sentezi

2.4.3. Naftaftalosiyenin

Naftaftalosiyeninler (NPc), izoindol alt birimlerine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. Günümüze kadar iki tip 1,2-naftaftalosiyeninler (1,2-Ncs) ve 2,3-naftaftalosiyeninlerin (2,3-Ncs) yapısı aydınlatılabilmıştır. 2,3-Ncs için herhangi bir izomer yoktur ancak 1,2-Ncs durumunda dört tip izomer (C_{4h}, C_s, D_{2h} ve C_{2v}) bulunmaktadır. Naftalosiyeninler yaygın konjüge bir yapı gösterirler ve çözeltileri yakın IR’de bile (800 nm civarında) absorpsiyon yaparlar (McKeown, 1998). UV-Vis spektrumlarında yaklaşık 740-780 nm’de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon pikleri verirler. Bu sebeple fotoelektronik malzeme olarak ilginç özellik gösterirler.

NPc’nin ilk bilinen sentezi Luk’yanets ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (şekil 2.20). Çözünürlüğü arttırılmış çeşitli periferel süstitüe naftalosiyenin türevleri (MNPc-t-tb)’de bu sentez şemasına uygun olarak elde edilmişlerdir. Bu yol, ileri derecede konjüge olmuş bir ftalosiyenin türevi olan antrasiyanin ve onun 2,3-dimetilnaftalen’den hazırlanan çözünen tetra-terciyer-bütül türevinin hazırlanmasında kullanılabilir (Kobayashi ve Isoda, 1993). MPc-onp-OCn

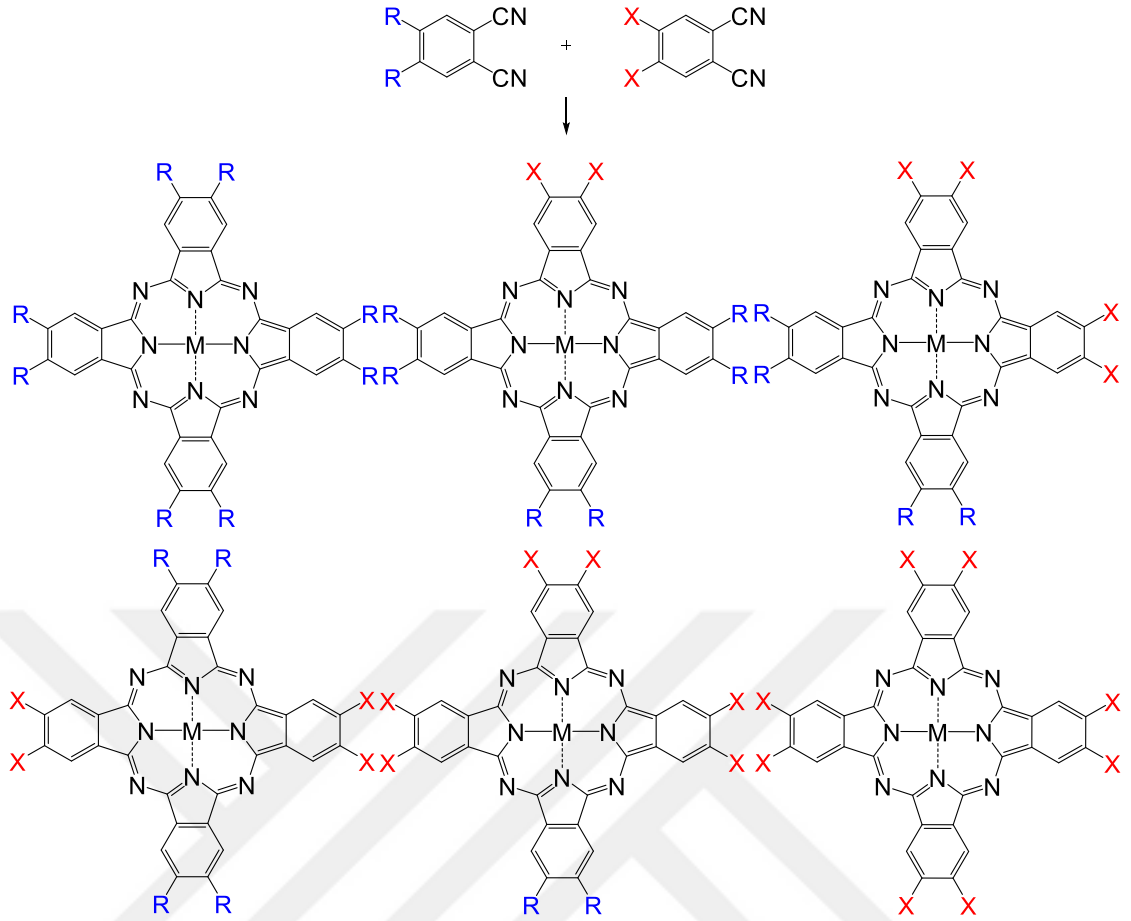
sentezi için kullanılan yöntem başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-naftalokinon kullanılarak süstitüe NPc(MNPc-onp-OCn) sentezine de uygulanabilir (Cook vd, 1988).



Şekil 2.17. Naftalosiyanın sentezi

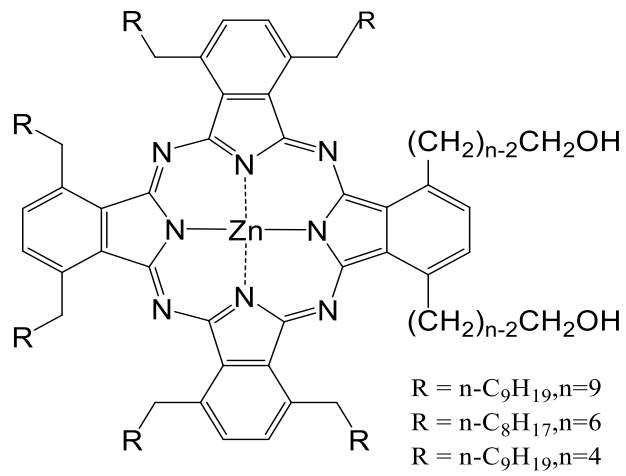
2.4.4. Asimetrik ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler ya da düşük simetrik ftalosiyaninler, periferik pozisyonlardaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde isimlendirilirler. Asimetrik ftalosiyaninler genelde iki ya da daha fazla farklı isoindol türevleri içermektedirler. Hedeflenen ürünün asimetrik ftalosiyaninleri türüne göre spesifik yaklaşımlar uygulanabilmektedir. Asimetrik ftalosiyaninler sentezinde en çok tercih edilen yol ftalonitril (veya diiminoizoindolin) karışımının siklotetramerizasyonudur (McKeown vd, 1990). Teorik olarak, iki farklı ftalonitril kullanıldığında 6 farklı asimetrik ftalosiyanin ortaya çıkmaktadır (şekil 2.21) (Clarkson vd, 1995; Schmid vd, 1997). Asimetrik ftalosiyaninlerin ürünü başlangıç maddelerinin miktarları kontrol edilerek artırılabilir. İstenen ürünün asimetrik ftalosiyaninler ise kromatografik yöntemler yardımıyla izole edilebilmektedir.



Şekil 2.18. Asimetrik ftalosiyanınların istatikselsel yöntemle sentezi

Asimetrik ftalosiyanınların yalnızca periferel değil nonperiferel de olabilirler. Aşağıda Aijian Wang ve Lingliang Long tarafından sentezlenen nonperiferel asimetrik ftalosiyanınların örneği verilmiştir (Wang vd, 2012).

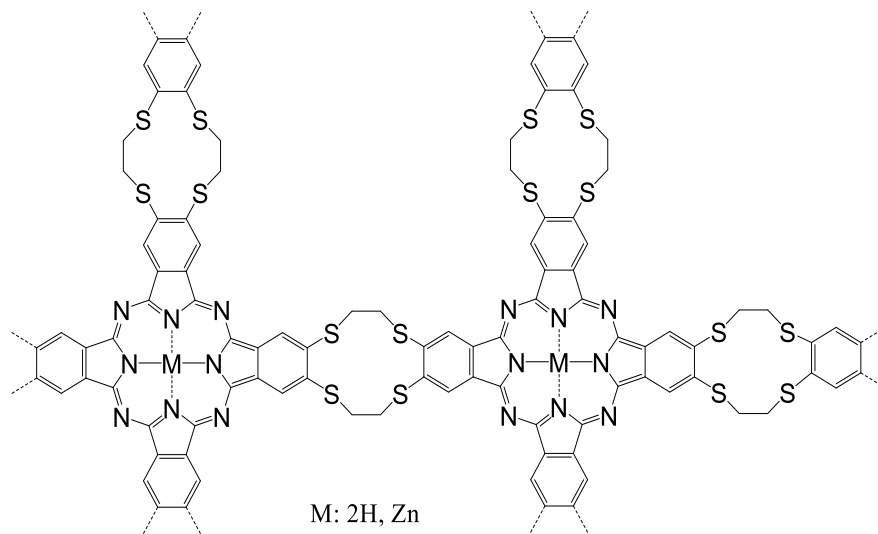


Şekil 2.19. Nonperiferel asimetrik ftalosiyanınların örneği

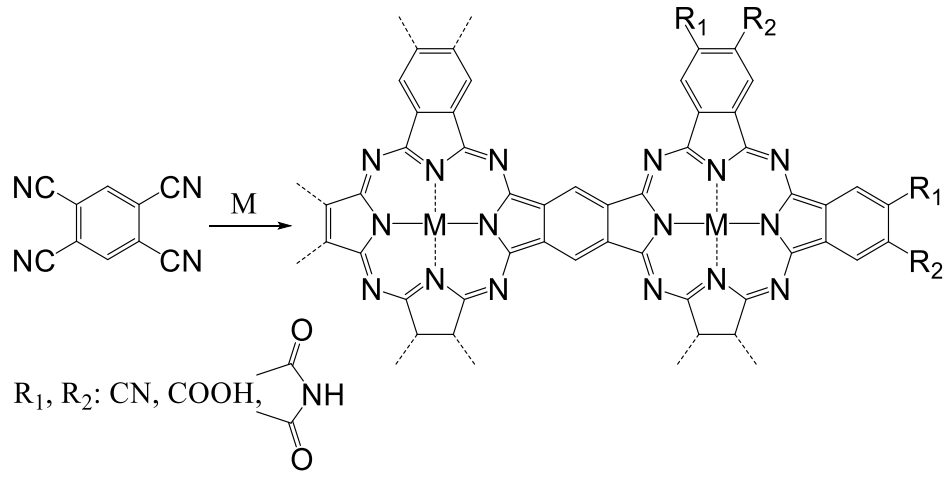
2.4.5. Polimerik ftalosiyanimler

Polimerik ftalosiyanimler, önemli özelliklere sahip π -konjuge yarı iletken polimer sınıfına ait olmalarından ötürü ilgi çeken ftalosiyanim çalışma grupları arasındadır. Polimerik ftalosiyanimler yapısında birden fazla ftalosiyanim çekirdeği bulunan yüksek molekül ağırlıklı moleküllerdir. Polimerik ftalosiyanimler yüksek termal kararlılık, geniş ve etkin absorplama yüzeyi ve daha birçok özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir (McKeown, 2000; Wöhrle, 2001).

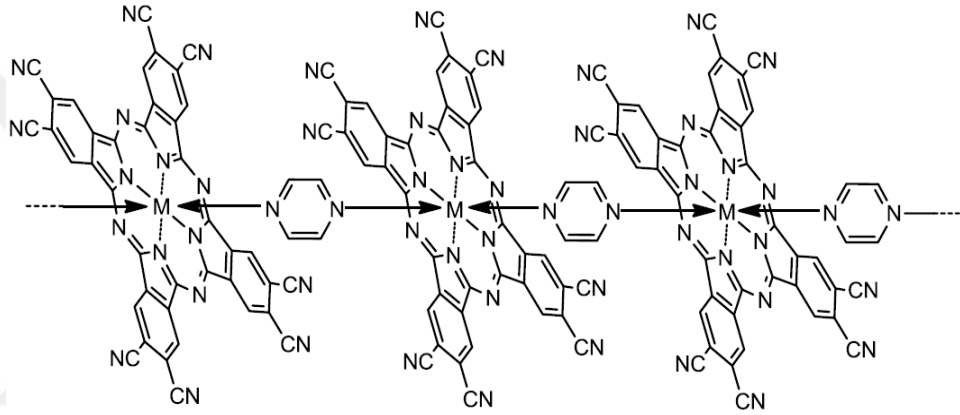
Polimerik ftalosiyanimler; aromatik tetrakarbonitriller, oksi-, arilendioksi-, alkilendioksi köprülü diftalonitriller ve öteki nitril veya tetrakarboksilik asit türevleri gibi bifonksiyonel monomerlerin metal veya metal tuzları varlığında polisiklotetramerizasyon reaksiyonları ile sentezlenebilmektedir (Bilgin vd, 2006; Bilgin vd, 2005; Wöhrle vd, 1985). Polimerik ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri şu şekilde ilk olarak alkil ftalonitril türevleri üzerinden köprüler oluşturularak polimerik ftalosiyanimler sentezlenebilir (Şekil 2.23) (Gürek ve Bekaroğlu, 1997). İkinci olarak diğer tetranitril türevleri veya 1,2,4,5-tetrasiyanobenzenden sentezlenebilir (Şekil 2.24) (Wöhrle vd, 2000). Diğer yöntemi ise metalli ftalosiyanim pirazin türü ile metal üzerinden birbirlerine koordine olmak suretiyle polimerik ftalosiyanim sentezlenebilir (Şekil 2.25) (Kim vd, 2000). Yarı iletken polimerik ftalosiyanimlerin iletkenlikleri benzer düşük molekül ağırlığına sahip ftalosiyanimlerden yüksektir (Bilgin vd, 2009). Polimerik ftalosiyanimlerin konjuge yapıları, ışık, ısı, nem ve havaya karşı dayanıklılık gibi avantajları da vardır.



Şekil 2.20. Alkil ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen polimerik ftalosiyanim



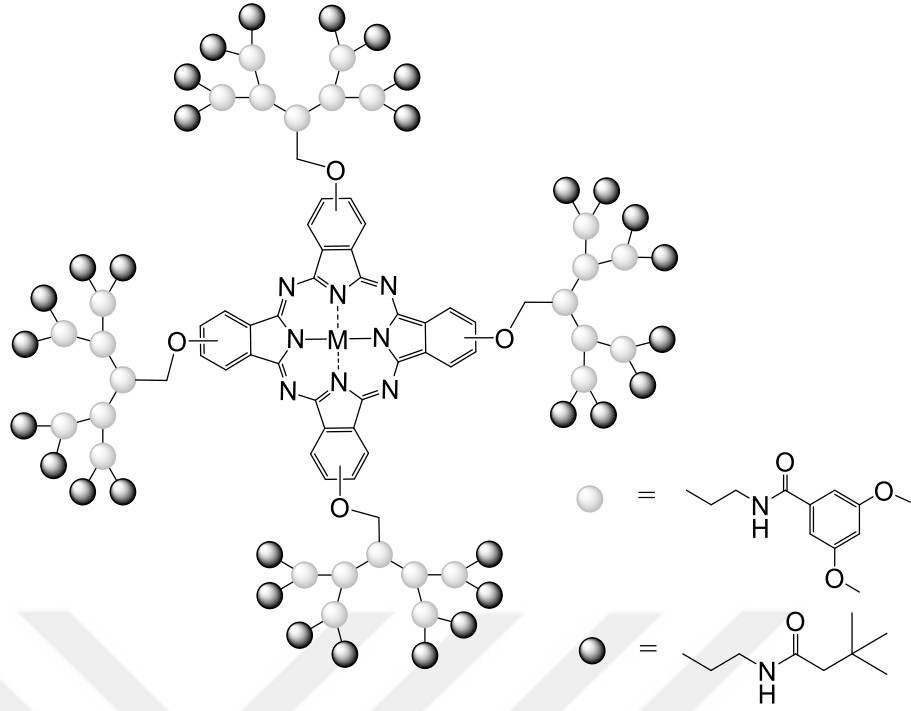
Şekil 2.21. İki boyutlu polimerik ftalosiyanın sentezi



Şekil 2.22. Metal üzerinden koordine olmuş polimerik ftalosiyanın

2.4.6. Dendrimerik ftalosiyaninler

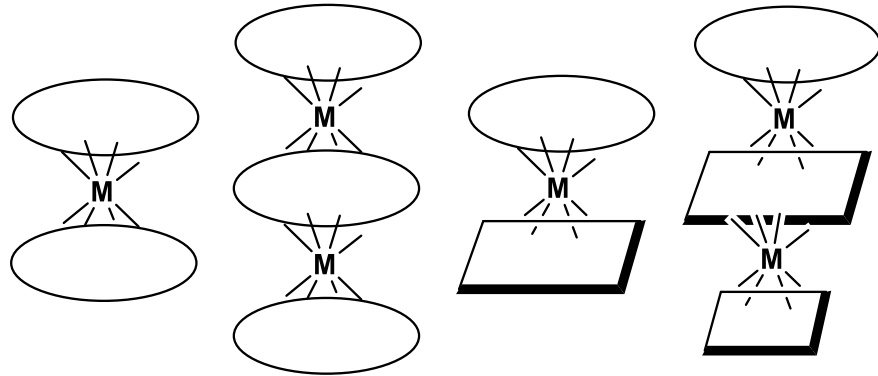
Dendrimerik ftalosiyaninler, tekrarlanan birimlerden oluşan ve belli bir molekül ağırlığı olan makromoleküllerdir (Brewis vd, 2003; Kobayashi, 1999). Son yıllarda yeni dendrimerik ftalosiyaninlerin sentezi aktif araştırma alanlarından biridir ve farklı fonksiyonel grup içeren türleri ilgi çekmektedir. Bu tür ftalosiyaninler katı moleküler dizilim, ftalosiyanin halkasına bağlı dendritik uçların büyüklüğü, sayısı ve pozisyonuyla kontrol edilebilmektedir (Brewis vd, 1998; McKeown, 1999). Dendrimerik ftalosiyanin bileşikler optik ve elektronik özellikleri nedeniyle ileri teknolojik malzeme üretiminde son derece önemli bir yere sahiptir. Aşağıda Santi Nonell ve arkadaşlarının sentezledikleri potansiyel antimikrobiyal fotosensitörler olarak katyonik dendrimer ftalosiyanin bileşiği ilginç bir çalışma olarak göze çarpmaktadır (Ruiz-González vd, 2017).



Şekil 2.23. Dendrimerik ftalosiyanın örneği

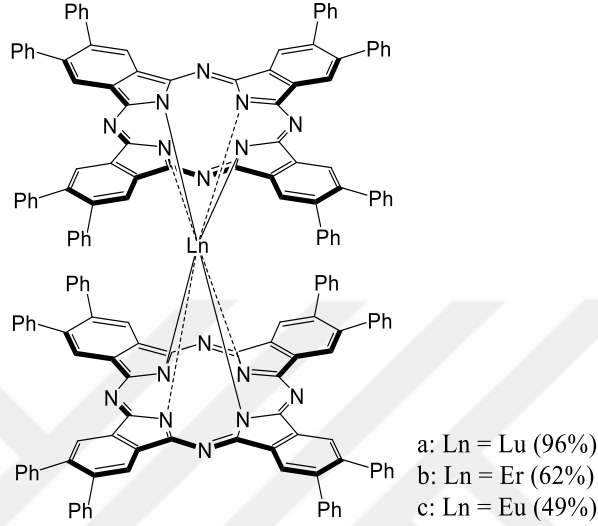
2.4.7. Sandviç ftalosiyaninler

Üst üste duran ftalosiyanin halkalarının birbirlerine çeşitli metal bağlantı elemanı ile bağlanmalarıyla sandviç ftalosiyaninler oluşur. Genelde sandviç ftalosiyaninlerde Lantanit metal iyonları (lutesyum, Lu^{3+} gibi) kullanılarak iki veya üç ftalosiyanin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak isimlendirilirler ve kararlı nötral radikal halleri ve güçlü bağlanmış ftalosiyanin halkaları arasındaki kuvvetli elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler. Ftalosiyanin halkalarının aynı (homoleptik) veya farklı (heteroleptik) olduğu sandviç ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir (Jiang ve Ng, 2008).

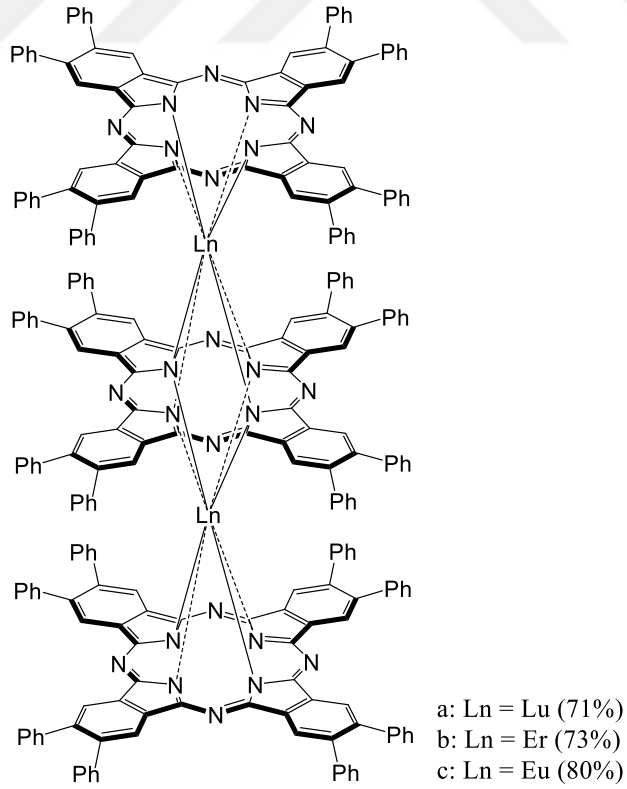


Şekil 2.24. Sandviç tipi ftalosiyaninlerin temsili gösterimi

Son yıllarda çok sayıda homoleptik ve heteroleptik çift katlı (dubleks) veya üç katlı (tripleks) ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir. Aşağıda Tatiana V. Dubinina ve çalışma arkadaşları tarafından Lu, Er ve Eu metalleri kullanılarak sentezlenen iki ve üç katlı sandviç tipi ftalosiyanın örnekleri verilmiştir (Dubinina vd, 2014).



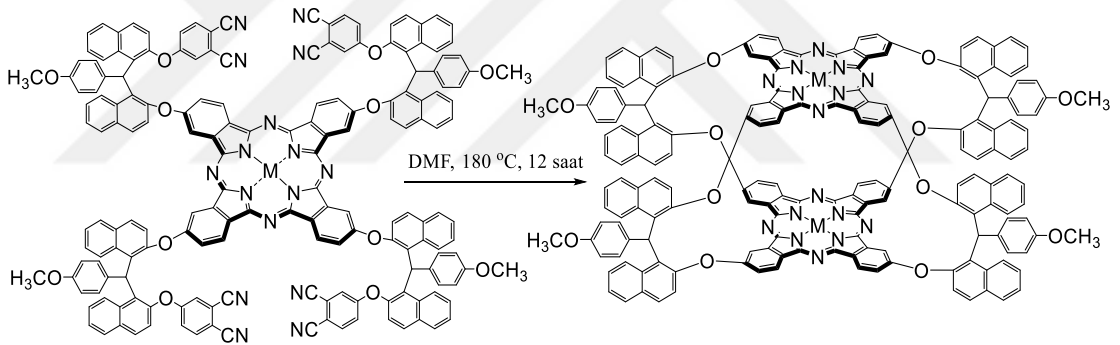
Şekil 2.25. İki katlı sandviç ftalosiyanın örneği



Şekil 2.26. Üç katlı sandviç ftalosiyanın örneği

2.4.8. Top tipi ftalosiyanimler

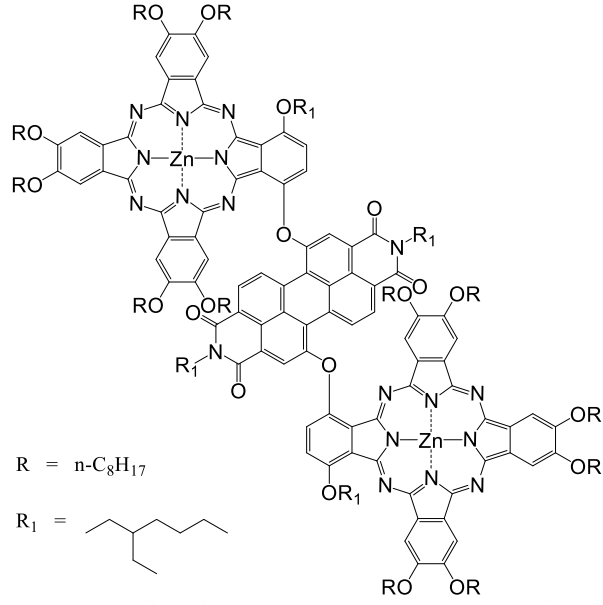
Ftalosiyanim bileşiklerinin yeni sınıfı olan top ftalosiyanimler son yıllarda üzerine çalışmalar yapılan popüler bir sınıfta olmaya başlamıştır. Top tipi metaloftalosiyanimler ilk olarak Zefirov ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Tolbin vd, 2002, 2003). Top tipi ftalosiyanimler, periferel pozisyonlarda dört köprülü süstitüent içerir, iki ftalosiyanim monomer düzenlenmiştir (Bekaroğlu, 2010). Son zamanlarda yapılan çalışmalar, bu bileşiklerin iki metal merkez ve/veya yüz yüze ftalosiyanimler arasındaki geniş etkileşimler yelpazesine bağlı olarak çok ilginç gaz algılama, elektriksel, nonlinear, optik ve elektrokimyasal özellikleri göstermiştir. Böylece, top tipi metaloftalosiyanimler çeşitli alanlarda artan teknolojik çıkmıştır. Şekil 2.32’de Ali Sadi Başak ve arkadaşları tarafından elektrokataliz ve OFET özelliklerinin incelenmek için 1,1’-p-anisyliden (2-naftali ftalonitril)’dan kullanarak sentezledikleri mononükleer ve top tipi metaloftalosiyanim kompleksi örnek görülmektedir (Başak vd, 2014).



Şekil 2.27. Mononükleer ve top tipi metaloftalosiyanim örneği

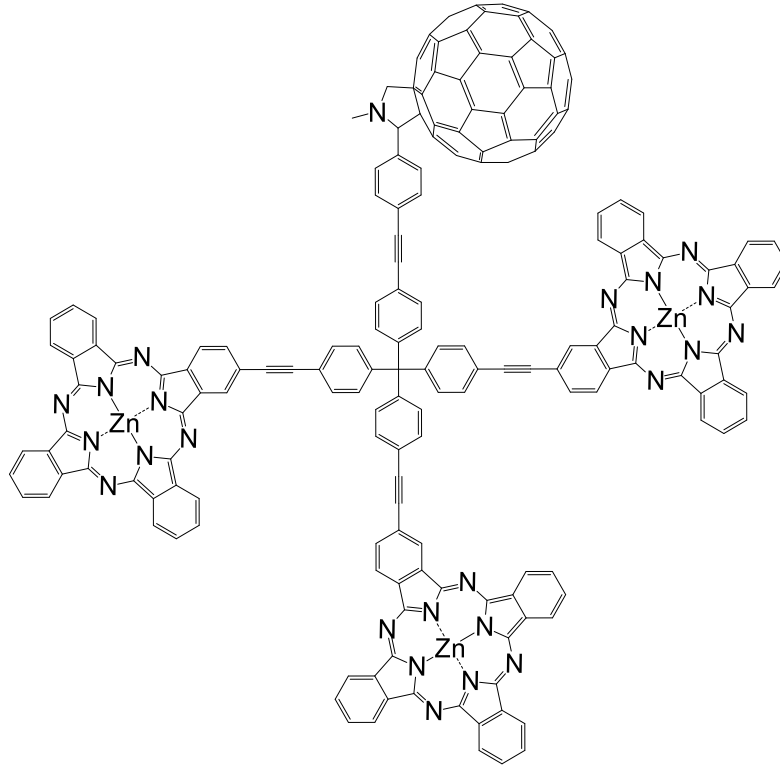
2.4.9. Binükleer ve multinükleer ftalosiyanimler

Binükleer ve multinükleer ftalosiyanimler veya çok çekirdekli ftalosiyanimler literatürlerde sık sık bulunmaktadır. Dimerik ve polimerik ftalosiyanim türevleri oksijen indirgenmesinde mononükleer türevlerine göre daha fazla etkilidirler. Bundan dolayı çok çekirdekli ftalosiyanim türlerinin elektrokatalitik olarak çok daha etkili olabileceği düşünülerek bu tür bileşiklerin sentezi üzerine çalışmalara yoğunluk verilmiştir. Bu tür ftalosiyanimlere örnek olarak Xiaobo Sun ve arkadaşları tarafından perilendiimide ile çinko metali içeren binükleer ftalosiyanim sentezi ve fotofiziksel özelliklerini inceledikleri görülmektedir (Sun vd, 2014).



Şekil 2.28. Binükleer ftalosiyanın örneği

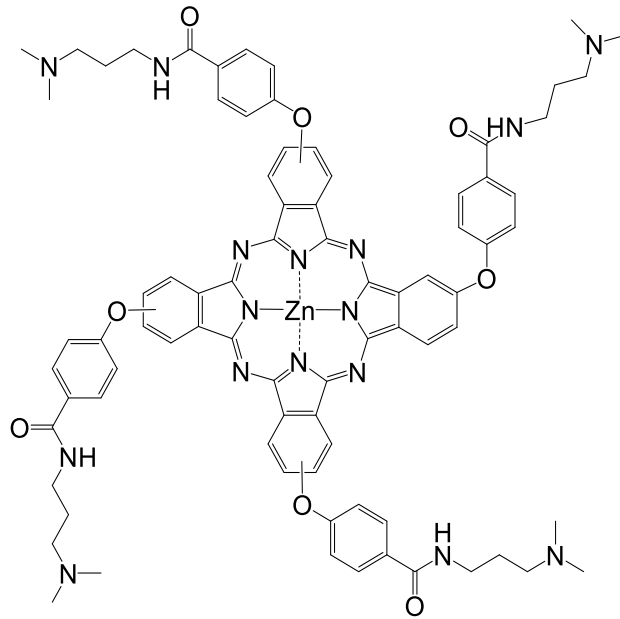
Multinükleer ftalosiyaninler, sentezleri sırasında ürünlerinin düşük olması ve farklı izomer karışımlarından izole edilmelerinin zorluğuna rağmen literatürlerde hala çıkmaktadır. Şekil 2.34’de Maurizio Quintiliani ve arkadaşlarının sentezlenen bir fullereni birleştiren tetrafenilmetan çekirdekli ve üç ftalosiyanın kompleksi multinükleer ftalosiyaninler için güzel bir örnek gösterilmiştir (Quintiliani vd, 2008).



Şekil 2.29. Multinükleer ftalosiyanın örneği

2.4.10. Çözünabilir ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler genel olarak suda çözünmezler. Ancak bu komplekslerin çözünürlükleri periferal konumlarına bağlanan süstitüentlerin değişimi ile sağlanabileceği gibi bu sayede fiziksel ve kimyasal özelliklerinde de değişiklik yapılabilir. Suda çözünabilir ftalosiyanim, biyolojik ve tıbbi uygulamalarla ilgilenmektedir. Bir de önemli bir başka uygulaması, reaksiyonların sulu ortamdaki katalizörüdür. Sulu ortamdaki reaksiyonların katalizi şu anda büyük ilgi çekmektedir (Dumoulin vd, 2010). Çözünabilir ftalosiyanimler genellikle ftalosiyanim çekirdeği etrafındaki periferal ve periferik olmayan süstitüentlerin bulunan taç eter, alkil, alkoksi, alkiltiyo, tersiyer bütıl içeren gruplar apolar veya polar çözücülerdeki çözünürlüğü artırmaktadır. Diğer taraftan, çözünabilir ftalosiyanim bileşiklerinin sülfonyum, karboksi ve kuarterner amonyum gruplarından oluşur (Çakır vd, 2015; Çakır vd, 2016). Ayrıca polioksietilen grupları ve hidroksillerin varlığı da ftalosiyanimlerin suda çözünmesine yardımcı olur (Karabörk ve Serin, 2002). Araştırmada en fazla süstitüe çözünür ftalosiyanimler, tetra ve okta-süstitüe ftalosiyanimlerdir. Çözünabilir ftalosiyanimlere örnek olarak Senem Çolak ve Mahmut Durmuş tarafından suda çözünabilir periferik tetra süstitüe katyonik çinko ftalosiyanim kompleksi sentezlenerek fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir (Çolak vd, 2016).



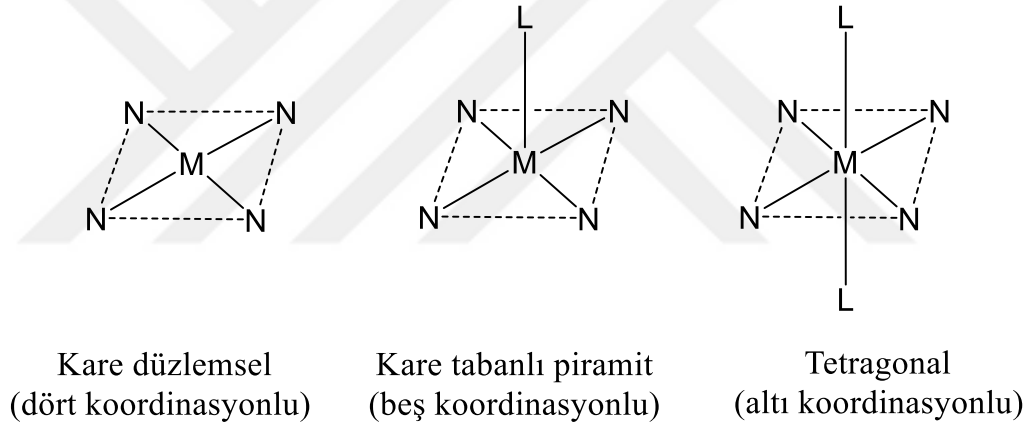
Şekil 2.30. Suda çözünabilir tetrasüstitüe ftalosiyanim örneği

2.5. Ftalosiyanın Özellikleri

2.5.1. Ftalosiyanın fiziksel özellikleri

Ftalosiyanın fiziksel olarak renk ve yüksek termal kimyasal kararlılık en önemli özelliklerdir. Kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile uzanan renkleri gösterir. Örneğin bakır ftalosiyanın tonu süstitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

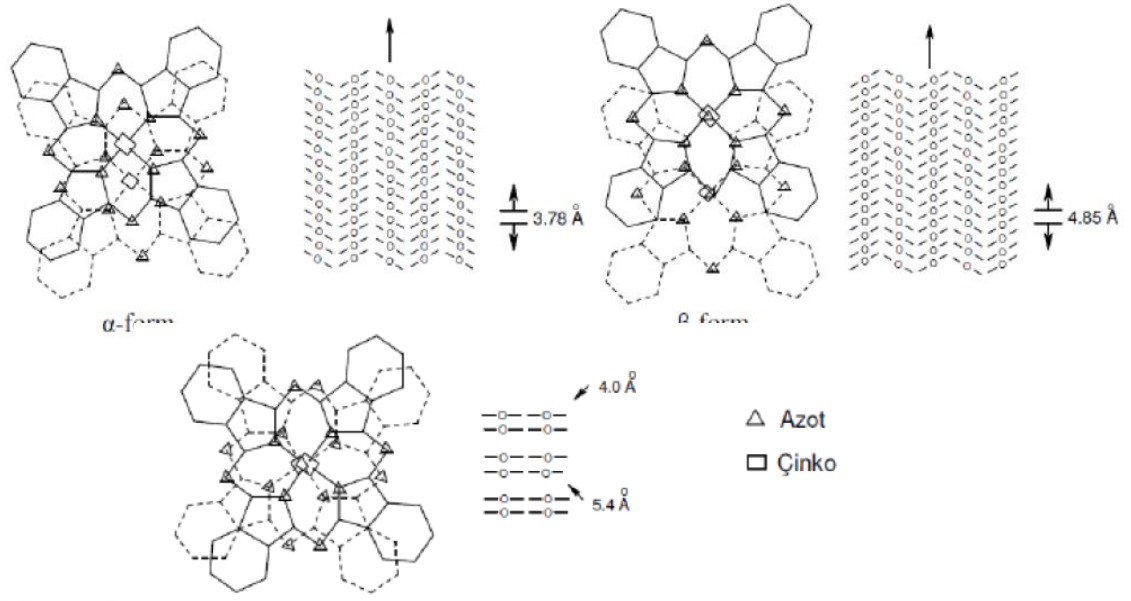
Ftalosiyanın merkez metal atomuna (Ni, Co, Cu, Zn vb.) bağlı olarak genellikle dört koordinasyonlu kare düzlemseldir. Farklı moleküller çekirdeğine eklenmesi ve çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanmasıyla, beş koordinasyonlu kare tabanlı piramit yapıya veya altı koordinasyonlu tetragonal yapıya dönüşür (Lawton, 1958; Muñoz-Castro vd, 2010).



Şekil 2.31. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı

Ftalosiyanın bileşikleri suda ve organik çözücülerde düşük çözünmektedir. Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı ise yaklaşık olarak 3.4 Å, düzlemsellikten sapması 0.3 Å'dur.

Ftalosiyanın bileşikleri isomorfik kristal yapı sistemindedirler. Temel kristal yapılarından en önemlileri α -formu ve β -formudur. β -formu, termodinamik açıdan daha kararlı ve en çok rastlanan yapıdır. Ayrıca α -formu üst üste istiflenmiş halde daha sık ftalosiyanın moleküllerini bulundurmaktadır. Yapıları birbirlerinden X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. Diğer bir kristal yapı metallsiz ve düzlemsel metalli ftalosiyanın görülen α -formudur, bu yapı α -formunun öğütülmesi ile elde edilir.



Şekil 2.32. Ftalosiyanimlerde kristal yapılar

2.5.2. Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri büyük oranda merkez atomuna ve süstituentlerine bağlıdır. Ftalosiyanim molekülü dört izoiminoindolin ünitesinden oluşan oldukça gergin yapıda bulunan moleküllerdir. Yapısındaki iki hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metalliftalosiyanimlerin oluşumu gerçekleşir. Metalli Ftalosiyanimlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yüksek olmasını sağlar. Bundan dolayı metallsiz ftalosiyanimlerin ürün verimi metalli ftalosiyanimlere göre daha düşüktür. Metalli ftalosiyanimler genelde elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Birincisi elektrovalent ftalosiyanimler genel olarak alkali ve toprak alkali metallerini bulundurmaz ve organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar. Seyreltik asitler, aseton, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metallsiz ftalosiyanim elde edilir. İkincisi kovalent ftalosiyanim kompleksleri, elektrovalent olanlara göre daha karardır. Kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünme gösterirler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanim arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün yalancı aromatik karakter taşıması bu sebeple nitrik asit (HNO₃) dışında diğer asitlerle reaksiyonunda bir değişiklik olmaz. Ftalosiyanimlerin kararlılığında, sahip oldukları oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Metallerin iyon çapı ftalosiyanim molekülünün oyuk

çapından önemli ölçüde büyük ya da küçük olduğunda, metal ftalosiyanın yapısından kolayca ayrılabilir. Bu durumda yapının kararlılığını önemli ölçüde değiştirir. Ftalosiyaninler kolayca sülfonlanabilirler ama nitrik asidin yapılarını bozmasından dolayı nitrolanamazlar.

2.5.3. Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri

2.5.3.1. Ftalosiyaninlerin IR spektrumları

Ftalosiyaninlerin ana çekirdeğine ait FT-IR spektrumlarında gözlenen temel bantlar, 3030 cm^{-1} 'deki aromatik -C-H titreşim gerilme bantları, 1600-1475 cm^{-1} civarında aromatik halka iskeletine ait -C=C titreşim bantları, 800-750 cm^{-1} arasındaki düzlem dışı -C-H gerilme bantlarıdır. Tüm bantları aromatik ftalosiyanın halkasına aittir. Metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları birbirine benzerdir ama metallsiz ftalosiyaninlerin iç kısmındaki 3280 cm^{-1} de görülen -NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyaninlere sülfonil sübstitüentlerinin bağlanmasıyla, sübstitüe olmayan ve o-sübstitüe olanlara göre yakın-IR'de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir (Merey ve Bekaroğlu, 1999).

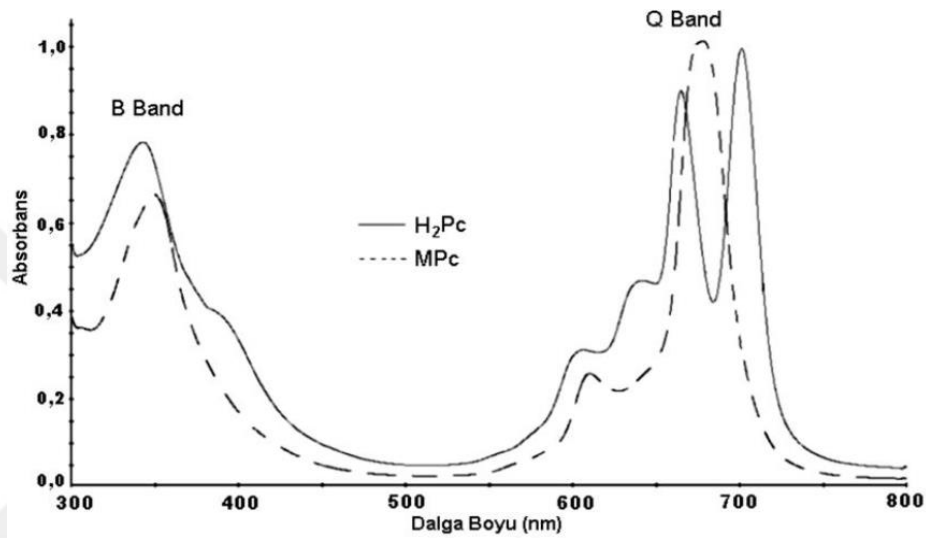
2.5.3.2. Ftalosiyaninlerin NMR spektrumları

Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin karakterizasyonlarında yaygın organik çözünürlük ve agregasyon bu sebeple NMR spektroskopisi etkin bir şekilde zorluklar kullanılmaktadır. Bununla birlikte sübstitüe ftalosiyaninlerin ilave edilmesiyle bu yöntem kullanışlı hale gelmiştir. Tetrasübstitüe ftalosiyaninler sentezlenirken çeşitli izomerleri verirler, ancak oktasübstitüe ftalosiyaninler tek izomer şeklinde bulunmaktadır. Bundan dolayı okta-sübstitüe ftalosiyaninler sinyalleri spektrumda daha düzgün ve dar çıkmaktadır.

Ftalosiyanin bileşiklerin ^1H -NMR spektrumlarında genellikle makrosiklik π -sisteminden dolayı geniş diyamanyetik halka kayması gösterir. Bu sebeple ftalosiyanin bileşiklerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkarken ftalosiyanin çekirdeğindeki -NH protonlarının tetrametilsilana (TMS) ait sinyal referanstan daha yüksek alanda sinyal verir. Ayrıca çözücü derişimine ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyanin bileşiklerin ^1H -NMR spektrumlarında yukarı bölgede N-H protonlarına ait sinyal gözlemlenemeyebilir (Lever, 1965).

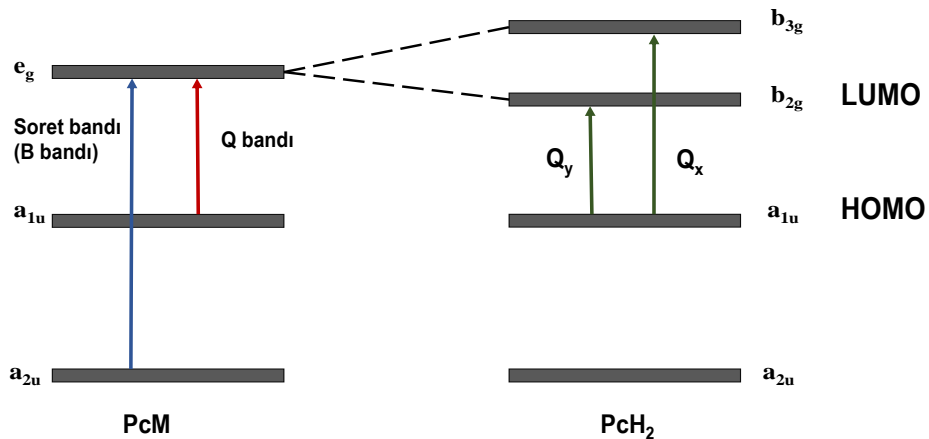
2.5.3.3. Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları

Ftalosiyenin bileşiminin absorpsiyon spektrumlarında gözlenen iki karakteristik bandı sentezlenen ftalosiyenin bileşiminin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi gösterir. Metalli ftalosiyenlerde tek bir absorpsiyon band gözlenirken metalsiz ftalosiyenlerde ikiye yarılmaktadır. Bunlardan biri 300-400 nm arasında görülen B bandı veya Soret bandı ve ikinci 600-800 nm arasında görülen Q bandı olarak adlandırılır.



Şekil 2.33. Metalli ve metalsiz ftalosiyenlerin UV-Vis spektrumu

Q-bandı metalli ftalosiyenlerde en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO), a_{1u} ve a_{2u} ile en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) , e_g arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanır. B-bandı metalli ftalosiyenlerde a_{2u} veya b_{2u} moleküler orbitalden e_g simetrikli orbitale geçişlerinden kaynaklanır.



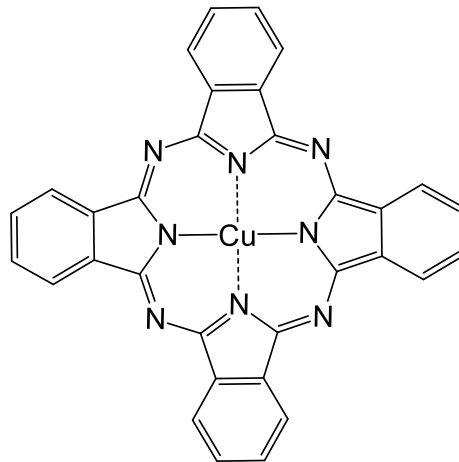
Şekil 2.34. Metalli (PcM) ve metalsiz (H₂Pc) ftalosiyenin enerji diyagramı

2.6. Ftalosiyenin Uygulama Alanları

Ftalosiyenin bileşiklerinin özellikle yüksek termal, kimyasal ve fotokimyasal kararlılıklar göstermeleri çeşitli kullanım alanlarının bulunmasına olanak sağlamıştır. Bu uygulama alanlarına sensör (Dogo vd, 1992), sıvı kristal malzemeler (Engel vd, 1993; Simon ve Sirlin, 1989), elektrokromik görüntüleme (Moussavi vd, 1988), Langmuir-Blodgett (LB) filmler (Cook vd, 1991), fotodinamik terapi (PDT) (Park vd, 2015), güneş pilleri (Regmi vd, 2015), Organik alan etkili transistörler (OFET), nonlineer optik malzemeler (De La Torre vd, 1998), optik veri depolama (Kuder, 1988), katalitik (Lever vd, 1986), boyar madde olarak çeşitli endüstrilerde gibi birçok alan örnek olarak verilebilir (Kantar vd, 2015).

2.6.1. Boya ve pigment

Ftalosiyenin mavi ve yeşil renklerinden dolayı uzun yıllar boya ve pigment olarak kullanılan, bakır ftalosiyenler önemli bilinmektedir. Keşfedildiği ilk yıllarda kararlı bir yapıya sahip olması ve boyamada gösterdiği üstün kaliteden dolayı bakır ftalosiyenler mavi pigment olarak kullanılmıştır. Ftalosiyenlerin farklı süstitüe gruplarla türevlendirilerek tekstil uygulamaları için suda çözünür formlarından boyalar elde edilmiştir.



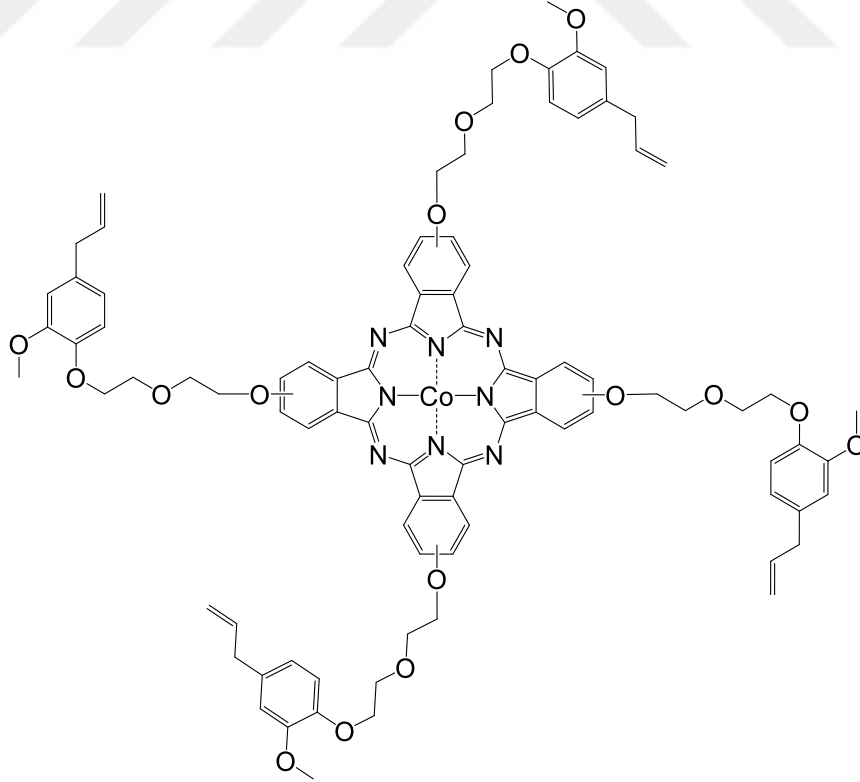
Şekil 2.35. Ftalosiyenin mavisi olarak kullanılan bakır ftalosiyenin bileşiği

2.6.2. Katalizör

Ftalosiyenler yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip bileşiklerdir ve bu özelliklerinden dolayı katalizör uygulamalarında kullanılmalarının önemi daha da

artmaktadır. Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonlarına sahip ftalosiyanimler çoklu önemli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Çoklu reaksiyon, reaktiflerin ve metalli ftalosiyanimin çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemler. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanimin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanılıp geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır (Filippova vd, 1995).

Ftalosiyanimlerin katalizör özellikle petrol ürünlerinde ve sularda istenmeyen kükürtlü bileşiklerin disülfid, sülfat gibi zararsız ürünlere dönüştürülüp uzaklaştırılmasında yararlanılmaktadır (Sun vd, 2006). Metalli ftalosiyanimler, fenoller, alkanlar, alkenler ve tiyoller gibi çeşitli organik substratların oksidasyonu için iyi bilinen katalizörlerdir. Sübstitüentsiz metalli ftalosiyanimin türevleri, organik solventlerde çözünmezler, bu nedenle reaksiyon sonunda filtrasyonla ortamdan çok kolay geri kazanılabilirler. Şekil 2.39'da Gülbınar Sarkı ve arkadaşları tarafından bakır metalli kullanılarak sentezlenen ftalosiyanim bileşiği, benzil alkol oksidasyonunun süper katalitik aktivitesini gösterdikleri örneği verilmiştir (Saka vd, 2016).

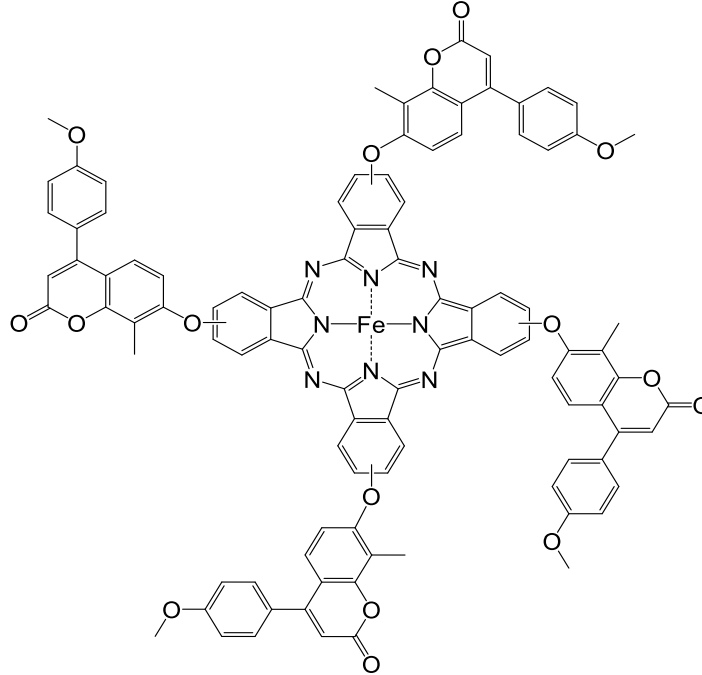


Şekil 2.36. Katalizör olarak kullanılan ftalosiyanimin örneği

2.6.3. Sensör

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri elektriksel, optik ve redoks özellikleri, termal ve kimyasal kararlılıklarından dolayı sensör uygulamalarında sıkça kullanılmaktadırlar (De Saja ve Rodriguez-Mendez, 2005; Rodriguez-Méndez vd, 2009; Zhou vd, 1996). Ftalosiyanimler tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında halojen (Cl_2 , Br_2 , ve I_2) (Altındal vd, 2001; Miyata vd, 2003), ozon (O_3) (Schütze vd, 1995) ve azotoksit (NO_x) (Liu vd, 1998; Wilson ve Wright, 1992) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar (Zhou vd, 1996).

Ftalosiyanimler halkadaki metale ve süstitüentlere bağlı olarak farklı iletkenlik özelliği gösterirler. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanimler sensör yapılarında çok fazla kullanılmaktadır. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ve farklı organik yarı iletkenlere sahip ftalosiyanimlerin hazırlanabilmesi, ftalosiyanimlerin en büyük avantajıdır (Leznoff ve Lever, 1989b). Bu tür ftalosiyanim uygulama alanlarına örnek olarak Selçuk Altun ve arkadaşları tarafından sentezlenen okta 2H-kromen-2-on süstitüe demir (II) ftalosiyanim bileşiği gaz sensör ve elektrokimyasal özelliği gösteren ftalosiyanimlere örnek verilmektedir (Altun vd, 2015).

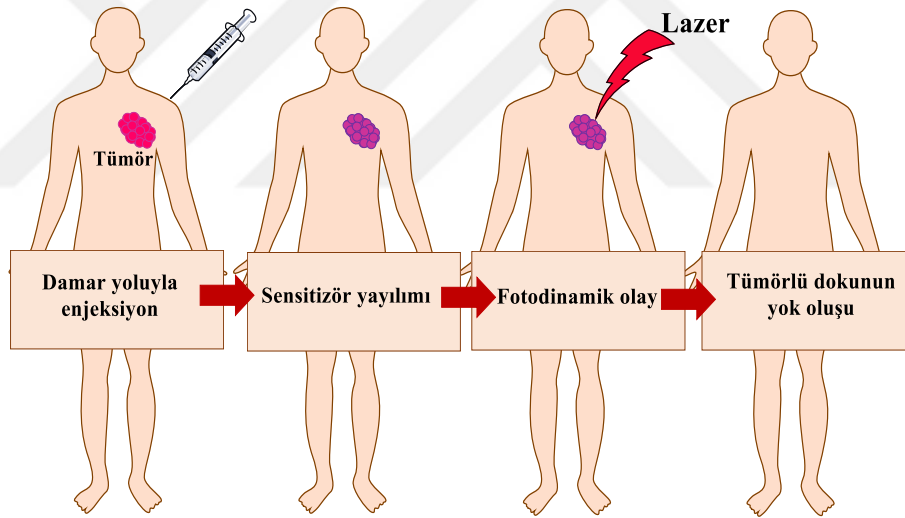


Şekil 2.37. Gaz sensör özelliği gösteren ftalosiyanim örneği

2.6.4. Fotodinamik terapi

Ultraviyole (UV) görünür ya da yakın infrared (Regmi vd) bölgesindeki ışığın tedavi aracı olarak kullanıldığı uygulamalar fototerapi olarak isimlendirilir. Işığa duyarlı bir fotokemoterapotik ajan ile birlikte kullanıldığı uygulamalar ise fotokemoterepik uygulama örnekleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Fotodinamik terapi (PDT) ise fotokemoterapinin bir alt dalı olarak bilinmektedir (Bonnett, 2000).

Fotodinamik terapi, ışığa duyarlı ilacın (fotosensitizer) oksijenli ortamda hastaya damar yoluyla verilmesinin ardından bir ilacın tümörlü dokuda birikmesi beklenecek uygun dalga boyundaki ışık ile uyarmak suretiyle kanserli hücrelerin tahrip edilmesi esasına dayanır (Şekil 2.41) (Bonnett, 2000; Brancaleon ve Moseley, 2002; Kessel, 2004; Prasad, 2004) Işığa duyarlı bu ilaçlar normal dokuya toksik değildir. Ayrıca normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda birikme ve muhafaza edilebilme eğilimleri çok daha fazladır (Crescenzi vd, 2004).

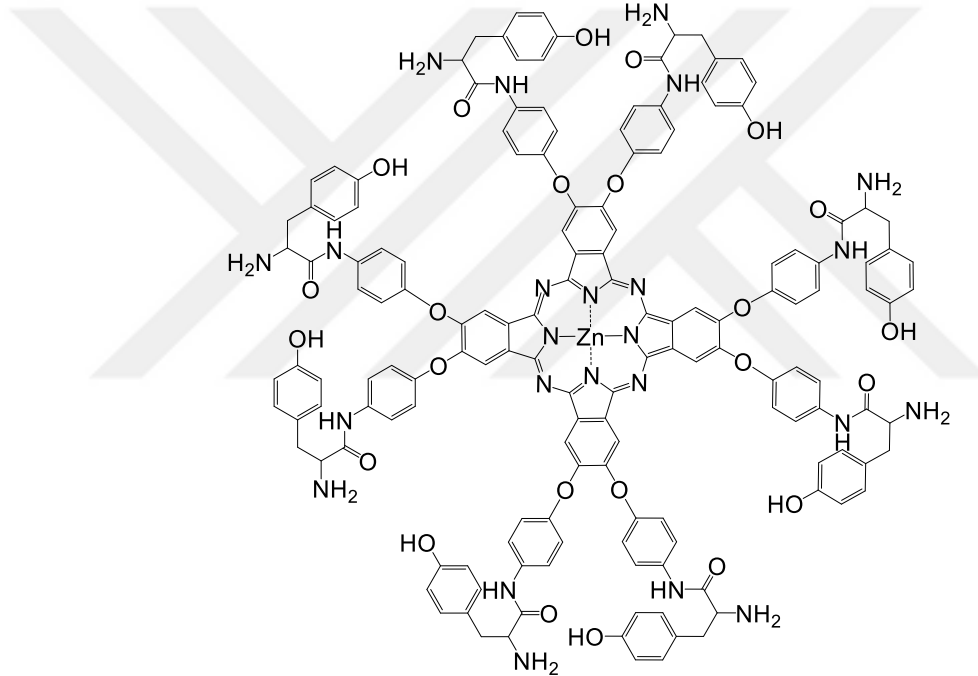


Şekil 2.38. Fotodinamik terapide ilaç uygulaması

Fotodinamik tedavi (PDT) tıp alanında bir devrimdir. Kanserinin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum hasarla tedavi edilebileceği alternatif bir yoldur. PDT'nin temelinde, belirli bir dalga boyunda ışıkla aktif hale getirilen bir fotohissedici bulunmaktadır. Kullanılacak olan ilaç (fotohissedici) kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki gerekiyor, kısa sürede normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Tercih edilen ilaç fotostabiliteye ve yüksek fotodinamik etkiye sahip olmalıdır. Görünür spektrumun

kırmızı bölgesi PDT'de kullanılır. Çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki etmektedir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip, sağlıklı hücrelere en az zararı veren kanserli hücreleri ise yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktadır (Bonnett, 2000; Plaetzer vd, 2009).

PDT' de genellikle porfirin türü bileşikler, ftalosiyaninler, teksapirinler ve porfisinler kullanılmaktadır. Bu tür bileşikler aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle avantajlıdır (Plaetzer vd, 2009). Aşağıda Meliha Aliosman ve arkadaşlarının sentezledikleri fotodinamik terapide kullanılabilen çinko (II) ftalosiyanin bileşiği görülmektedir (Aliosman vd, 2019).

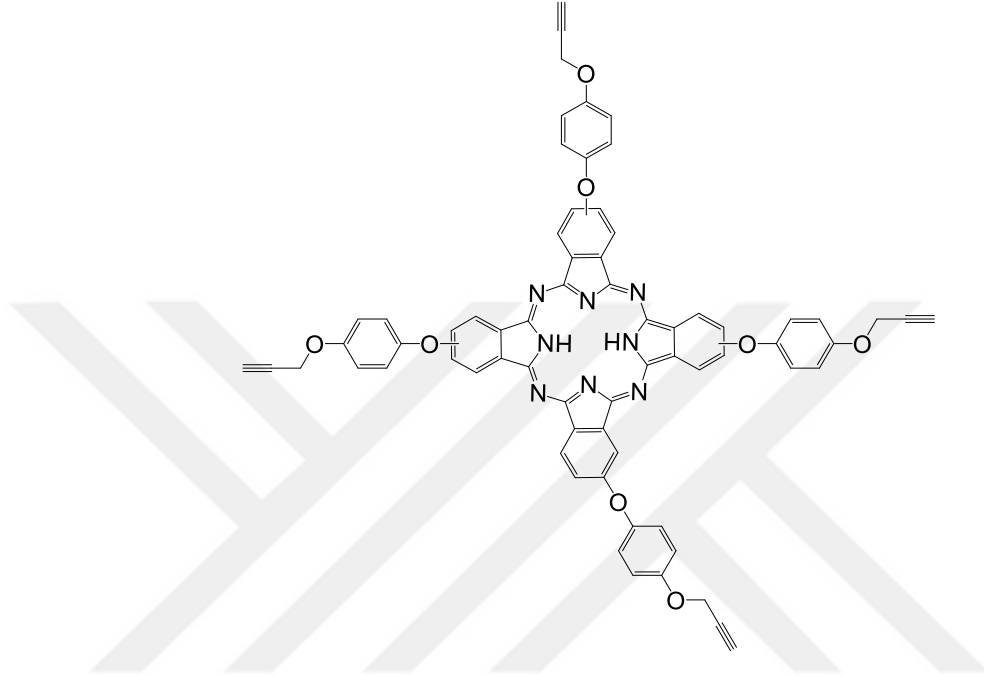


Şekil 2.39. Fotodinamik aktivite gösteren ftalosiyanin örneği

2.6.5. Nonlinear optik

Işığın non-lineer ortamdaki davranışını optiğin bir dalı olan non-lineer optik incelemektedir. 1960'lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır (Anderberg vd, 1992; Maiman, 1960). Ftalosiyanin bileşikler yapısında bulunan delokalize π elektronlarından dolayı yüksek non-lineerite gösterirler. Özellikle düşük simetriye sahip ftalosiyaninler, ikinci derece nonlinear optik özellik gösterdiklerinden daha çok telekomünikasyon

sistemlerinde, data üretiminde ve yüksek hızlı elektro-optik düğmelerde kullanım alanı bulmaktadırlar. Şekil 2.43'de D. Mwanza ve arkadaşlarının yaptıkları deneysel çalışmalarla nonlineer optik özellik gösterdiğini ortaya koyulan tetra (4-propariloksifenoksi) ftalosiyanın bileşiği örnek olarak verilmiştir (Mwanza vd, 2018).



Şekil 2.40. Non-lineer optik özellik gösteren ftalosiyanın örneği

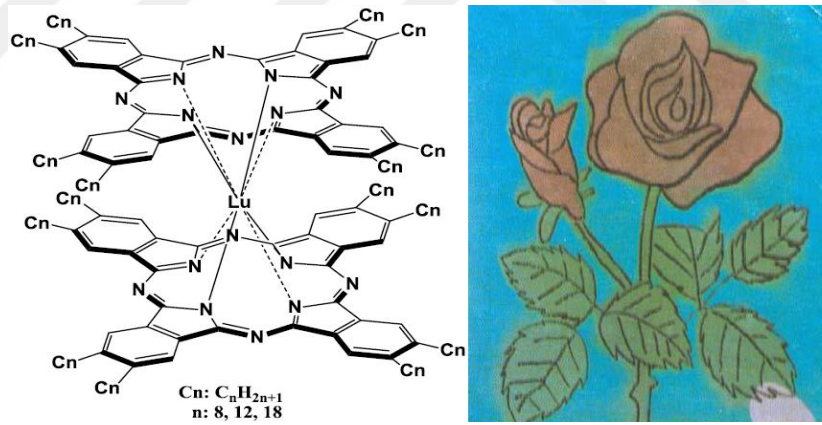
2.6.6. Optik veri depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin bantlarda depolanarak kaydedilmesi ve geri çağrılmasını kapsamaktadır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler (CD'ler) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diyot lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır (Emmelius vd, 1989). Ftalosiyanın malzemelerinin mükemmel kimyasal stabilitesi ve yarı iletken veya diyod lazerlerle kanıtlanmış olması, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanması için çekici olmasını sağlar. İnce film haline getirtilebilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir (Thomas, 1990).

2.6.7. Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında uygulama alanı bulur. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanimler nadir toprak metalleri (Lantanitler) metal merkezi içeren sandviç ftalosiyanimlerdir (Ishikawa ve Kaizu, 2002; Leznoff ve Lever, 1993b). Şekil 2.44'de Komatsu ve arkadaşları tarafından sentezlenen lutesyum bis (oktakisalkil) ftalosiyanimin bileşiği diklormetan içerisindeki çözeltisi iki cam elektrot arasına yerleştirilmiş ve belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir (Komatsu vd, 1994).

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyanimler ticari olarak araba aynalarında ışık yansımalarını engellemede, pil ömrü göstergelerinde, elektrokromik güneş gözlüklerinde ve kamuflej malzeme üretiminde kullanılmaktadırlar (Mortimer vd, 2006).

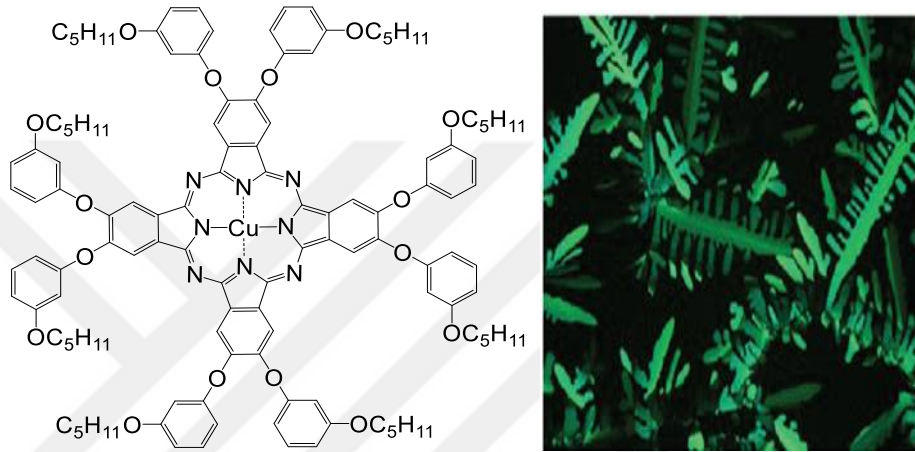


Şekil 2.41. Elektrokromik özellik gösteren Lutesyum bis (ftalosiyanim) örneği

2.6.8. Sıvı kristal ftalosiyanimler

Ftalosiyanimlerin periferik pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri hatta taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu ve iletken olma potansiyeli taşımaları sıvı kristal çalışmalar için önem kazanmasına neden olmuştur. Metallifthalosiyanimler, diskotik metallomesogenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisini oluşturmaktadır. 4,4,4,4-tetrakarboksilik asit

ftalosiyanin sodyum tuzunun liyotropik mesomorfizminin 1979 yılında (Serrano, 1996) rapor edilmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiği 1982 yılında sentezlenmiştir (Piechocki, 1985). Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile süstitüe edilmiş, metal içeren veya metalsiz ftalosiyanin türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik göstermiştir (Guillon, 1985; Piechocki, 1985). Aşağıda Hiromu Nakamura ve arkadaşlarının sıvı kristal özellik gösteren bakır(II) ftalosiyanin bileşiği bu konudaki güzel çalışmalardan birini oluşturmaktadır (Nakamura vd, 2017).



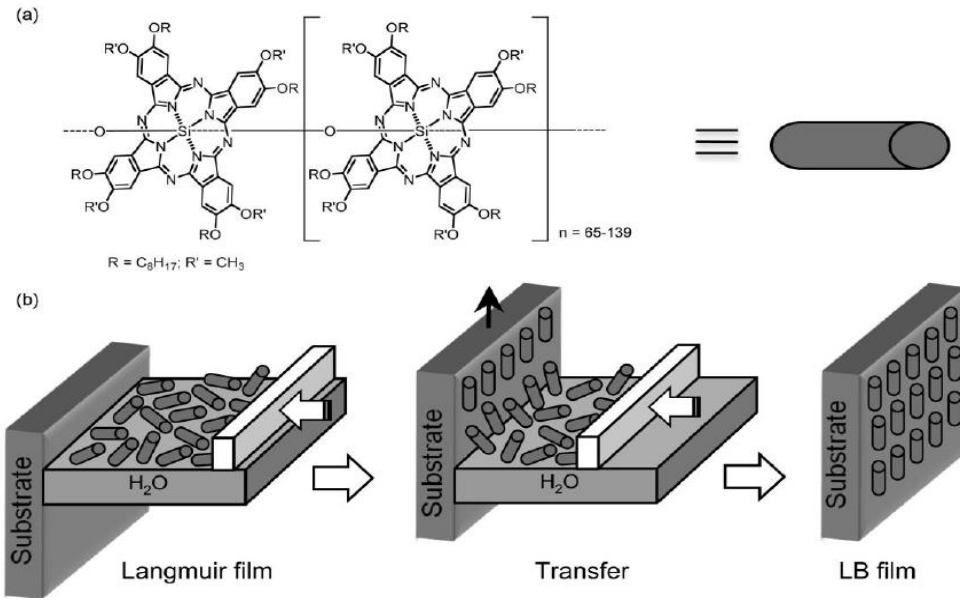
Şekil 2.42. Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanin bileşiği

2.6.9. Langmuir-Blodgett film

Langmuir tek-tabakalar ve Langmuir-Blodgett filmlerin tarihteki ilk adımını, Benjamin Franklin'in gözlemleri oluşturur. 1910-1920 yılları arasında Irving Langmuir, yüzen tek tabakalar üzerindeki ilk sistematik çalışmaları gerçekleştirmiş ve bu çalışmaları ona Nobel ödülü kazandırmıştır. LB tekniği bir hava-su arayüzünde adsorbe edilmiş tek tabakaların sıralı birikimi ile uygun organik bileşiklerin çok düzenli ince filmlerini elde etmek için bir yöntemdir (Tredgold ve H, 1994; Ulman ve Wolcott, 1991). Genel olarak, LB filmi suda çözünmeyen ancak suda karışmayan organik çözücüde (örneğin toluen, diklorometan ve etil asetat) çözünen bileşiklerden hazırlanır. Ek olarak, bileşik su yüzeyinde yönlendirilmek için amfifilikliğe (yani hem hidrofilik hem de hidrofobik bileşenleri içerir) sahip olmalıdır.

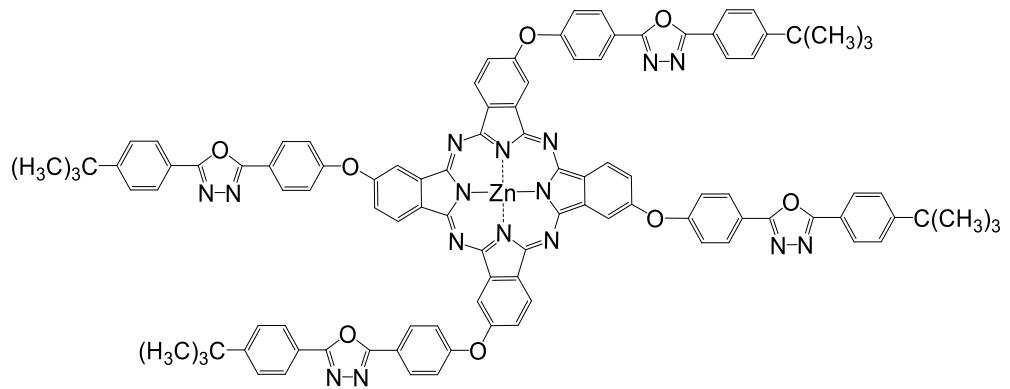
LB tekniğinde, amfibi moleküllerinin yüzen tek-katmanlar oluşturacak şekilde yayılabilmesi özelliğinden yararlanılmaktadır (Şekil 2.45). Moleküler tek-tabakanın

yayıldığı alan, kayan bariyerler ile sınırlandırılmıştır. Tek-tabakanın bulunduğu alan bariyerler yardımı ile daraltılarak moleküller birbirine yaklaşmaya zorlanır. Langmuir film tekniğinde bir molekül kalınlığında organik katmanların katı bir yüzeye toplanması ile tek katmanlı film oluşturulur. Sıvıdan katı yüzeye aktarılan organik tek katman transferi sonrasında elde edilen film yapısı moleküler seviyede kontrol edilebilir. Bu filmler çeşitli fotokimyasal ve elektrokimyasal özelliklere sahiptir. Bunlarla LB-film hafıza çipleri üretilebilir ve veriler tek molekül üzerine kaydedilebilir.



Şekil 2.43. Langmuir-Blodgett film oluşturma tekniği

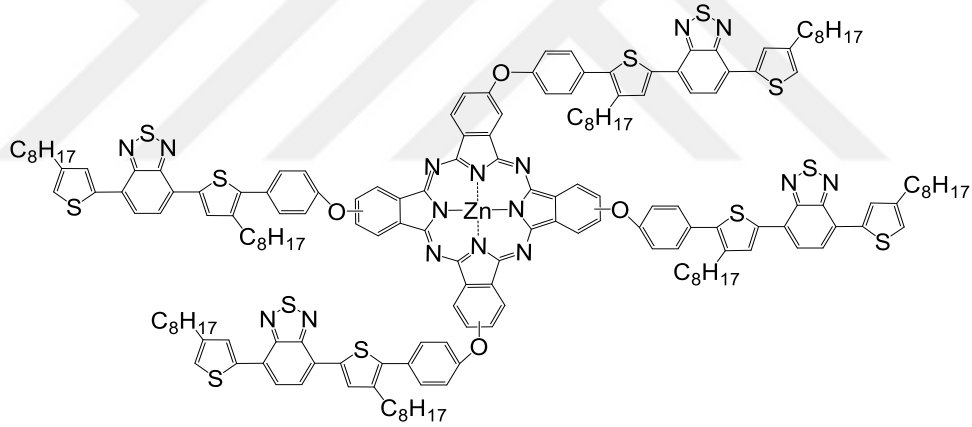
Şekil 2.46'de Shiyen Chen ve arkadaşları tarafından sentezlenen Langmuir-Blodgett film özelliğini ortaya koydukları oksadiazol gruplara sahip ftalosiyanın bileşiği örnek olarak verilmiştir (Chen vd, 2006).



Şekil 2.44. Langmuir-Blodgett film özelliği gösteren ftalosiyanın örneği

2.6.10. Güneş pilleri

Temiz enerji kaynaklarının üretimi için yeni teknolojilerin araştırıldığı şu zamanlarda elektrik üretimi için fosil yakıtların yerine güneş enerjisinin kullanımı oldukça ilgi çeken bir konudur. Ftalosiyanimler UV ve yakın IR bölgesinde yoğun absorpsiyona sahip olduğu için bu uygulamalarda önem kazanmaktadır (de la Torre vd, 2010; Li vd, 2010). Ftalosiyanimler, etkin foton hasadı, zengin redoks kimyası ve p-tipi yarı iletkenlik özelliklerini sağlayan 700 nm civarında yüksek uyarılma katsayısını sağlayan bileşiklerdir. Ayrıca bu bileşikler yüksek kararlılığa, yüksek LUMO enerji seviyesine ve yüksek boşluk hareketliliğine sahip olduğu için güneş enerji dönüştürme sistemlerindeki uygulamalar için üzerinde en çok çalışma gerçekleştirilen bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar. Bu tür ftalosiyanimin uygulama alanları örnek olarak Fushun Liang ve arkadaşları tarafından sentezlenen çinko ftalosiyanimin güneş pilleri uygulamalarında kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu araştırması verilebilir (Liang vd, 2010).

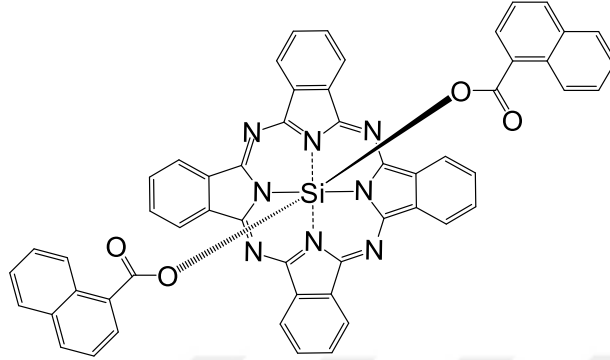


Şekil 2.45. Güneş pilleri olarak kullanılan ftalosiyanimin örneği

2.6.11. Organik alan etkili transistörler

Organik alan etkili transistörler (OFET) moleküler elektronikte potansiyel uygulamaları nedeni ile son zamanlarda çok dikkat çekmektedir. Ftalosiyanimler bu tür cihazların aktif birer bileşenidir (Guillaud vd, 1998). Organik yarı iletkenin iyi bir OFET olabilmesi için geniş konjuge π -sistemine, yeterli kimyasal saflığa ve iyi bir moleküller arası elektron örtüşmesine sahip olması gerekir. Bunların yanında homojen ince filmler oluşturulabilecek fiziksel özelliklere sahip olmalıdır. Ftalosiyanimin ve porfirin türevi maddelerin bütün bu özelliklerin yanı sıra bilinen metal atomlarının birçoğu ile karalı kompleks oluşması ve yüksek kimyasal, termal

ve optik kararlılığı sahip olması onların iyi birer OFET olmasını sağlar (Jiang, 2010). Şekil 2.48'de Owen A. Melville ve arkadaşları tarafından Silikon ftalosiyanınlar sentezlenerek OFET uygulamalarında kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu örneği verilmiştir (Melville vd, 2018).



Şekil 2.46. Organik alan etkili transistörler olarak kullanılan ftalosiyanın örneği

3. MATERYAL VE YÖNTEM

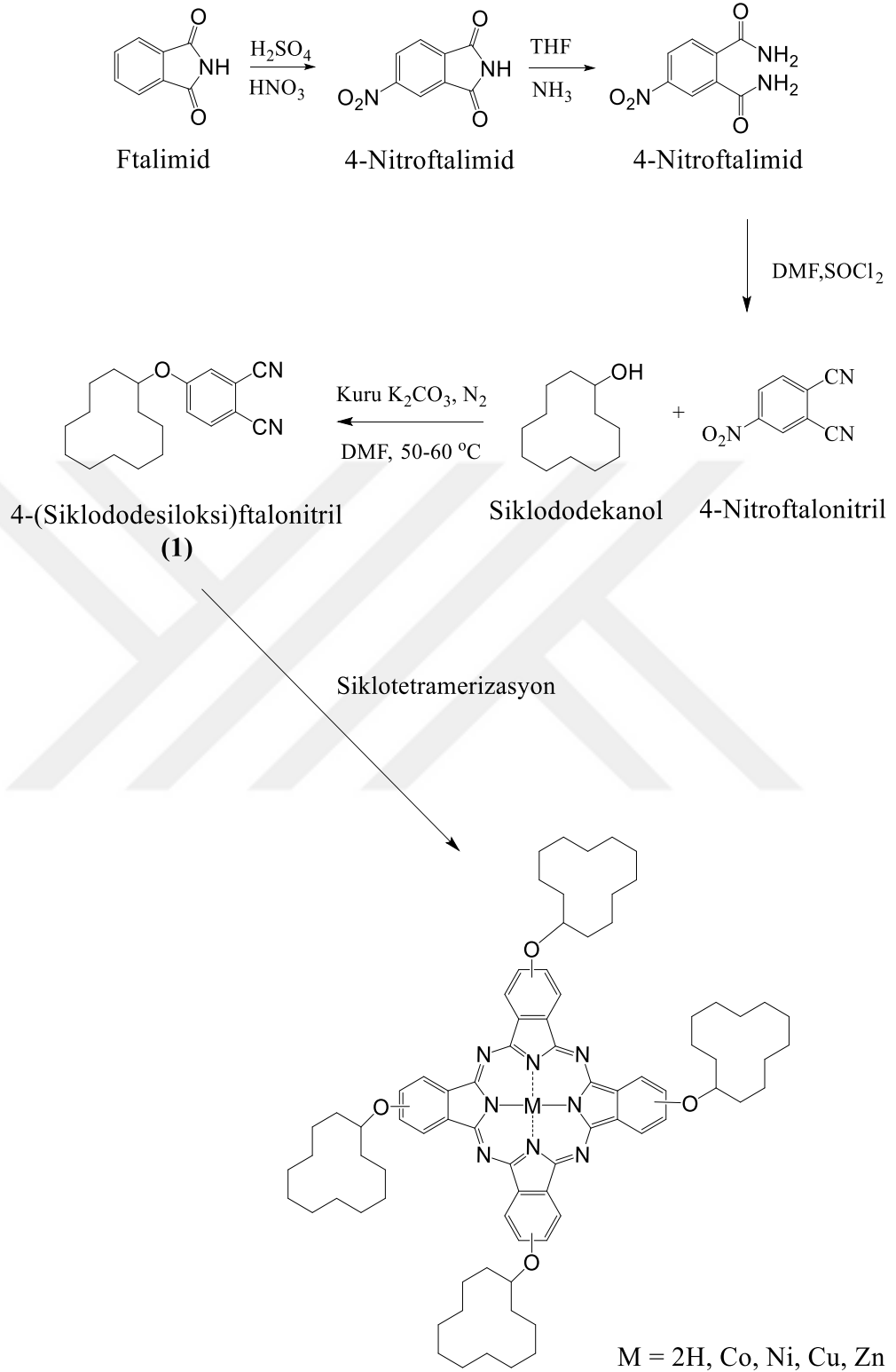
3.1. Kullanılan Kimyasallar

- Siklododekanol (Merck, %99)
- Phthalimide (Aldrich, %99)
- N,N-Dimetilformamid (DMF) (Merck, %99.9)
- Dimetilsülfosit (DMSO) (Carlo Erba, %99.9)
- Tetrahidrofuran (THF) (Merck, %99.9)
- Kloroform (Merck, %99.5)
- Asetonitril (Merck, %99.8)
- Etil asetat (Merck, %99.8)
- n-Pentanol (Aldrich, %99)
- Sülfürik asit (H_2SO_4) (Merck, %98)
- Nitrik asit (HNO_3) (Merck, %99.9)
- 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU) (Aldrich, %98)
- Potasyum karbonat (K_2CO_3) (Carlo Erba, %99.5)
- Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) (Aldrich, %99.7)
- Tiyonil klorür ($SOCl_2$) (Merck, %99)
- Potasyum bromür (KBr) (Aldrich, %99)
- Amonyak çözeltisi (NH_3) (Merck, %25)
- Bakır (II) klorür ($CuCl_2$) (Merck, %99)
- Kobalt (II) klorür ($CoCl_2$) (Merck, %99)
- Nikel (II) klorür ($NiCl_2$) (Merck, %99)
- Çinko (II) asetat ($Zn(CH_3COO)_2$) (Merck, %99)

3.2. Kullanılan Cihazlar

- Elementel Analiz Cihazı (Electrothema 9100)
- FT-IR spektrofotometresi (Vertex 80V Bruker FTIR)
- UV-Vis spektrofotometresi (GBC CINTRA 20 UV-Vis)
- 1H -NMR Spektrometresi (Bruker Ultra Shield Plus, Magnet system 400 MHz)
- TG/DTG/DTA (Shimadzu DTG-60 Simultaneous TG/DTA Analyzer)
- Elementel Analiz (Costech ECS 4010)

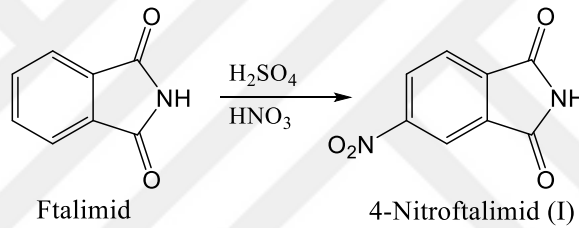
3.3. Deneysel Çalışmaları



Şekil 3.1. Yapılan deneysel çalışmaların özet şeklinde gösterilmesi

3.3.1. 4-nitroftalimid (I) sentezi

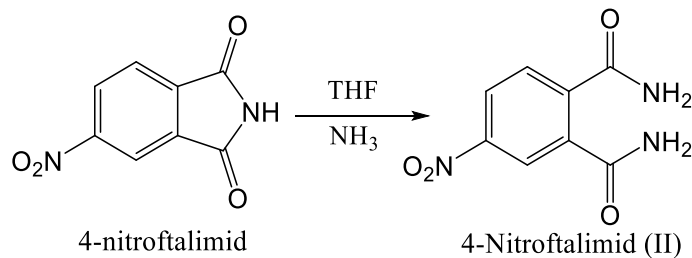
200 mL sülfürik asit (H₂SO₄) ve 50 mL dumanlı nitrik asit (HNO₃) karışımı, 0 °C'ye kadar su banyosunda soğutulur. 40 g (0.272 mol) ftalimid (1H-isoindole-1,3(2H)-dione) küçük porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10–15 °C'yi geçmeyecek şekilde 1–1.5 saat içinde karıştırılarak ilave edilir. 30 dakika buz banyosunda karıştırılır, daha sonra iç sıcaklık 35 °C'ye yükseltilir. Bu arada sarı renkli tanecikler çözünür ve 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılır, 0 °C'ye soğutulur ve 1 kg buzlu suya dökülerek tepkime sonlandırılır. Sarı renkli 4-nitroftalimid süzülür ve asitliği kaybolup nötral süzünür elde edilene kadar saf su ile yıkanır etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür ve soğuk etil alkol ile yıkanır, vakumda 80-90 °C'de kurutulur. Tepkime verimi 36.5 g (70%). Erime noktası: 195-197 °C. Molekül formülü: C₈H₄N₂O₄.



Şekil 3.2. 4-nitroftalimid (I) sentezi

3.3.2. 4-nitroftalamid (II) sentezi

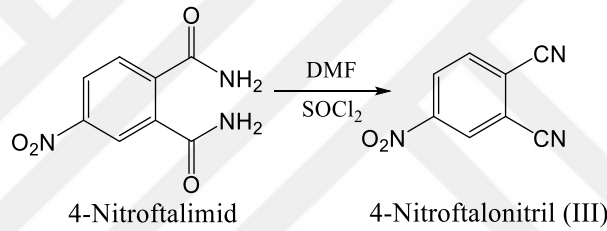
30 g 4-nitroftalamid ve 168 mL %32'lik amonyak (NH₄OH) içinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Daha sonra 3 saat boyunca amonyak (NH₃) gazı geçirilir. Tepkime sonlandırılır, karışım süzülür, soğuk su ve tetrahidrofuran (THF) ile yıkanır (Tepkime devam ederken sarı renkli 4-nitroftalimidden beyaz 4-nitroftalamid oluşumu gözlenir, bu renk değişimi tepkimenin gerçekleştiğine işaret eder. Verim: 24 g (73%). Erime noktası: 197 °C. Kapalı formülü: C₈H₇N₃O₄.



Şekil 3.3. 4-nitroftalamid (II) sentezi

3.3.3. 4-nitroftalonitril (III) sentezi

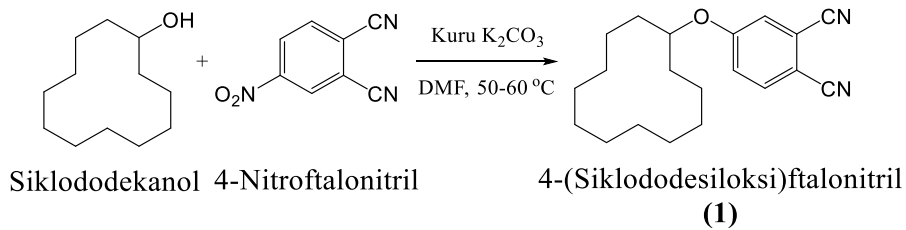
70 mL kuru dimetilformamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot (N₂) gazı atmosferinde buz banyosunda 0 °C'ye soğutuldu. 7.3 mL tiyonil klorür (SOCl₂) iç sıcaklık 5 °C'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edildi. Ekleme bitince azot gazı kesildi, balonun tepesine kalsiyum klorür (CaCl₂) borusu takıldı. Bu aşamada çözelti renginin sarardığı görüldü. 10 g (0.048 mol) 4-nitroftalamid (I) kısımlar halinde 0–5 °C arasında reaksiyon karışımına eklendi ve 1 saat süreyle buz banyosunda karıştırmaya devam edildi. Bu süre sonunda karıştırma işlemi 2 saat süreyle oda sıcaklığında yapıldı ve 500 g buzlu suya döküldü. Çöken beyaz ürün süzüldü önce saf suyla, sonra 250 mL %5'lik sodyum hidrojenkarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle ve son olarak yine saf suyla yıkandı, 110-120 °C'ye ayarlanmış etüvde vakumda kurutuldu. Verim: 7.4 g (90%). Erime noktası: 141 °C. Molekül formülü: C₈H₃N₃O₂.



Şekil 3.4. 4-nitroftalonitril sentezi

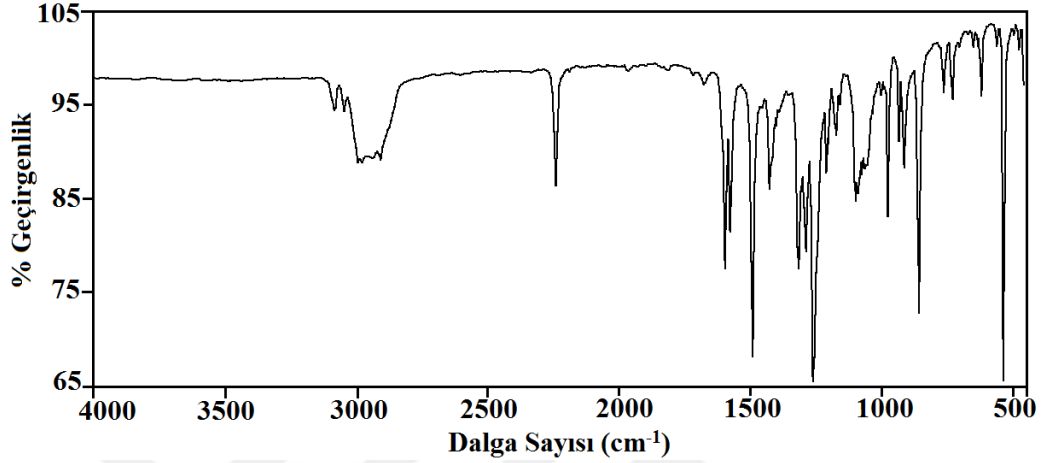
3.3.4. 4-(siklododesiloksi)ftalonitril (1) sentezi ve karakterizasyonu

4-nitroftalonitril (1.00 g, 5.88 mmol), 25 ml DMF'te çözülür. Daha sonra siklododekanol (1.06 g, 5.55 mmol) eklenir. 2 saat sonra kuru K₂CO₃ (2.00 g, 14.50 mmol) porsiyonlar halinde 2 saat içerisinde ilave edilir. Karışım 60°C de 1 hafta N₂ atmosferinde karıştırılarak reaksiyon tamamlanır. Elde edilen turuncu-koyu kahve renkli karışım buzlu suya dökülür. Oluşan çökelti bol suyla yıkanır ve kurutulur. Daha sonra soğuk etanol ve dietileter ile yıkandı. Verim: 1.60 g (89%). Erime noktası: 228 °C. Kapalı formülü: C₂₀H₂₆N₂O.



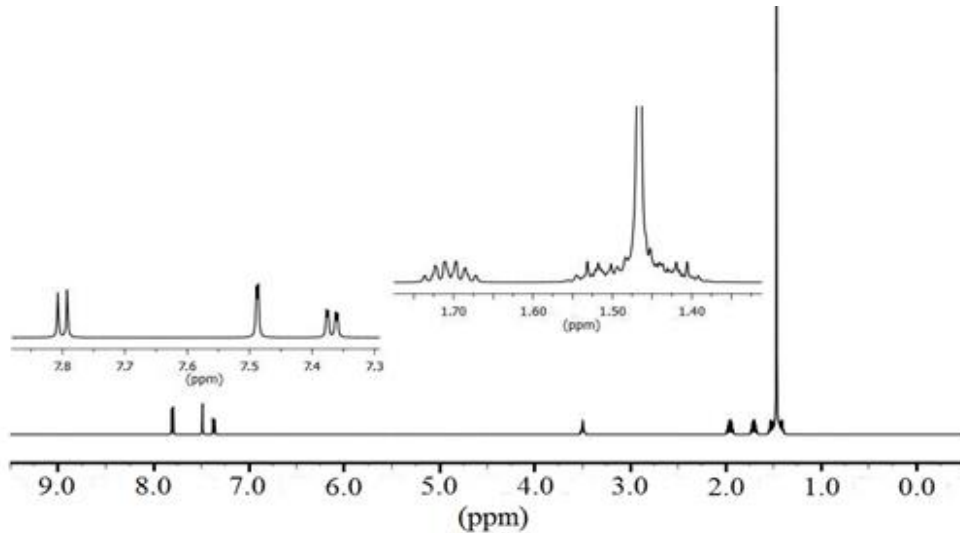
Şekil 3.5. 4-(siklododesiloksi)ftalonitril (1) sentezi

4-(siklododesiloksi)ftalonitril (1) bileşğinin FTIR spektrumu şekil 3.6'de verilmiştir. 3075 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme, 2987-2899 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 2232 cm^{-1} 'de $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilme, 1587-1569 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1278-1252 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir.



Şekil 3.6. 4-(Siklododesiloksi)ftalonitril (1) ait FT-IR spektrumu

4-(Siklododesiloksi)ftalonitril (1) bileşğinin DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde elde edilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu şekil 3.7'de verilmiştir. 1.46-1.70 ppm; (alifatik CH_2 protonları), 3.5 ppm; (O-CH protonu), 7.01-7.82 ppm (aromatik -CH protonları) gözlenmiştir.



Şekil 3.7. 4-(Siklododesiloksi)ftalonitril (1) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

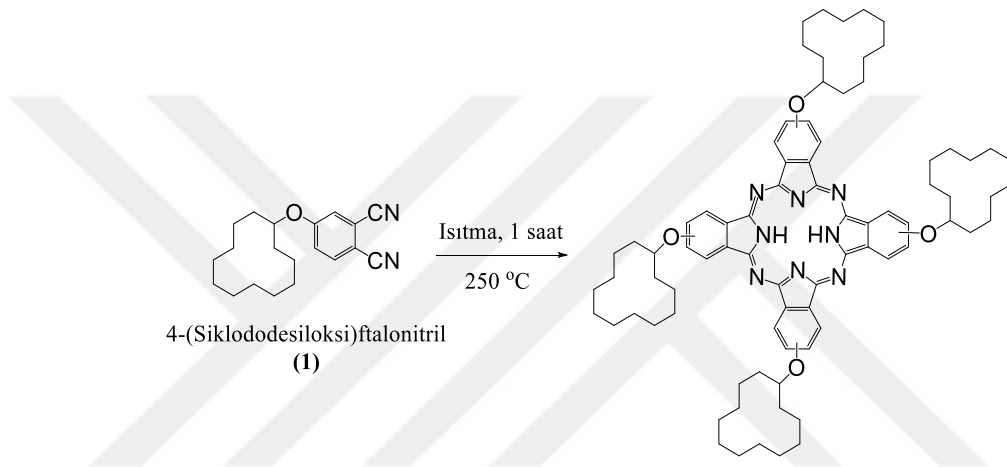
Çizelge 3.1'de 4-(siklododesiloksi)ftalonitril (1) bileşğinin yüzde karbon, hidrojen ve azot bileşimleri hesaplanan ve bulunan değerler olarak verilmiştir.

Çizelge 3.1. 4-(Siklododesiloksi)ftalonitril (1) ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	77.38	8.44	9.02
Pratik %	77..27	8.42	8.91

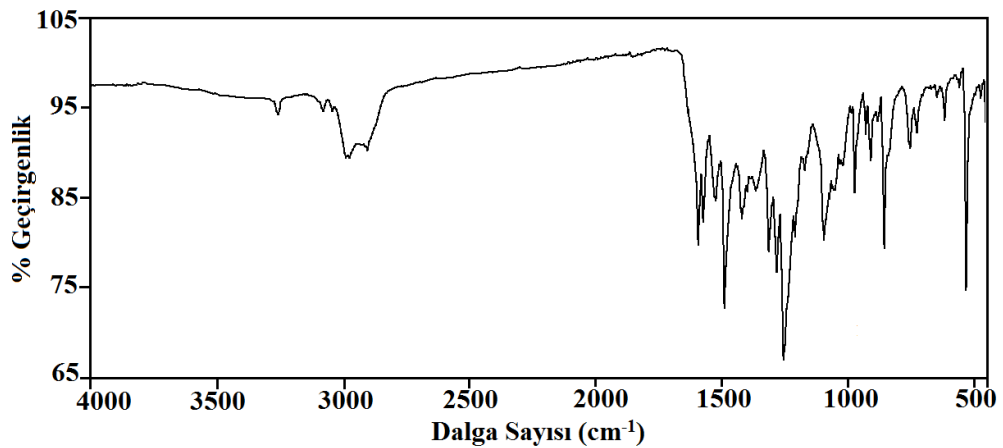
3.3.5. Metalsiz ftalosiyenin (2) sentezi ve karakterizasyonu

4-(siklododesiloksi)ftalonitril (1) (0.10 g, 0.32 mmol) 250 °C’de 1 saat ısıtılır. Renk yeşile döndüğünde reaksiyonun sıcaklığı kapatılıp oda sıcaklığına soğutulur. Çökelti asetonitril ve etil asetat ile yıkanır. Verim: % 69 Erime noktası > 200 °C



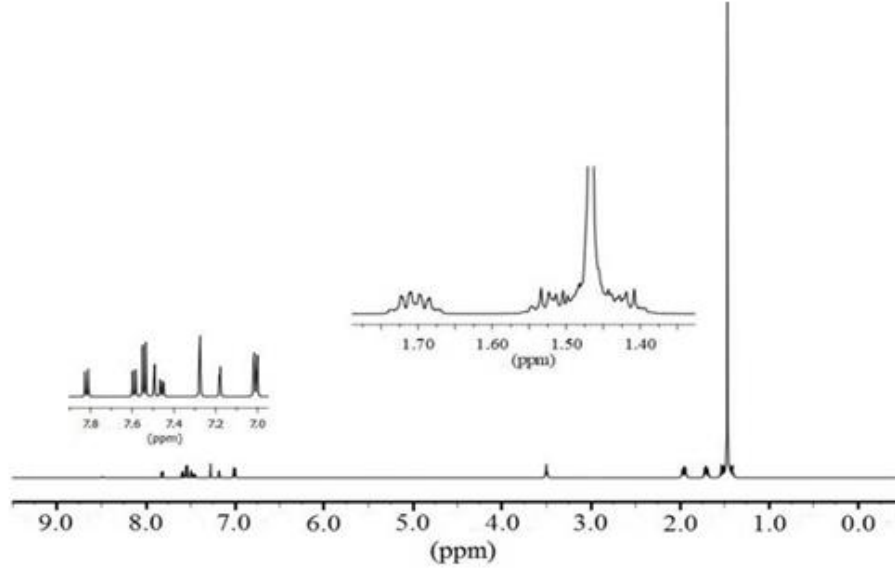
Şekil 3.8. Metalsiz ftalosiyenin (2) sentezi

Metalsiz ftalonitril (2) bileşiğinin FTIR spektrumu şekil 3.9’da verilmiştir. 3290 cm^{-1} ’de N-H gerilme, 3075 cm^{-1} ’de aromatik C-H gerilme, 2987-2899 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilme, 1587-1568 cm^{-1} ’de aromatik -C=C- gerilme, 1277-1248 cm^{-1} ’de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir.



Şekil 3.9. Metalsiz ftalosiyenin (2) ait FT-IR spektrumu

Metalsiz ftalosiyenin (2) bileşiminin DMSO-d₆ çözücüsü içerisinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu şekil 3.10’de verilmiştir. 1.46-1.70 ppm; (alifatik CH₂ protonları), 3.5 ppm; (O-CH protonu), 7.01-7.82 ppm (aromatik -CH protonları) görülmüştür.



Şekil 3.10. Metalsiz ftalosiyenin (2) ait ¹H-NMR spektrumu

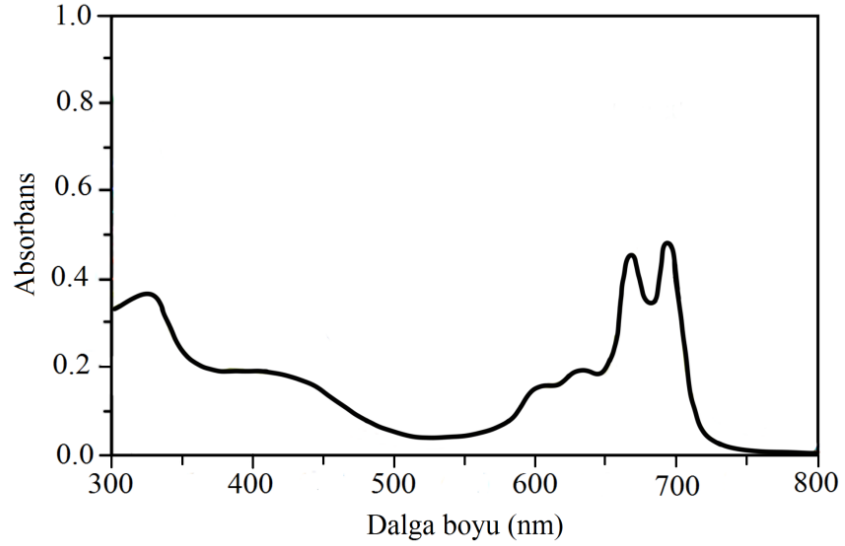
Çizelge 3.2’de metalsiz ftalosiyenin (2) bileşiminin yüzde karbon, hidrojen ve azot bileşimleri hesaplanan ve bulunan değerler olarak verilmiştir.

Çizelge 3.2. Metalsiz ftalosiyenin (2) ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	73.25	8.59	9.01
Pratik %	73.17	8.62	9.11

▪ Elektronik analiz sonuçları

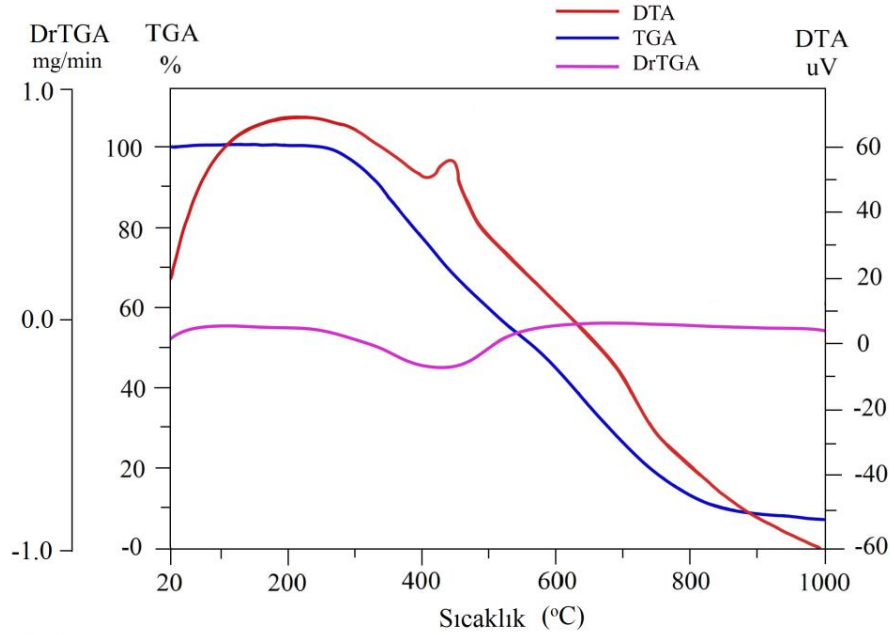
Metalsiz ftalosiyenin (2) bileşiminin DMF çözücüsünde ölçülen UV-vis spektrumu şekil 3.11’de verilmiştir. 334 nm’de karakteristik B bandı, 664 nm’de omuz ve 688 nm’de metalsiz ftalosiyenin bileşiklerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir.



Şekil 3.11. Metalsiz ftalosiyenin (2) ait UV-Vis spektrumu

▪ Termal analiz sonuçları

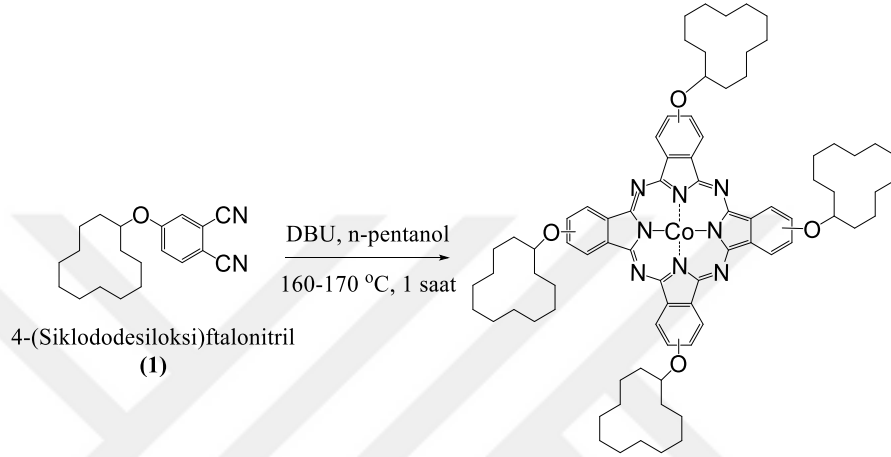
Metalsiz ftalosiyenin (2) bileşiğinin termal analiz eğrisi şekil 3.12’de verilmiştir. TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C/dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz neticesinde; 220-528 °C aralığında %45.2 ağırlık kaybı, 528-970 °C ağırlık aralığında %47.7 kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir.



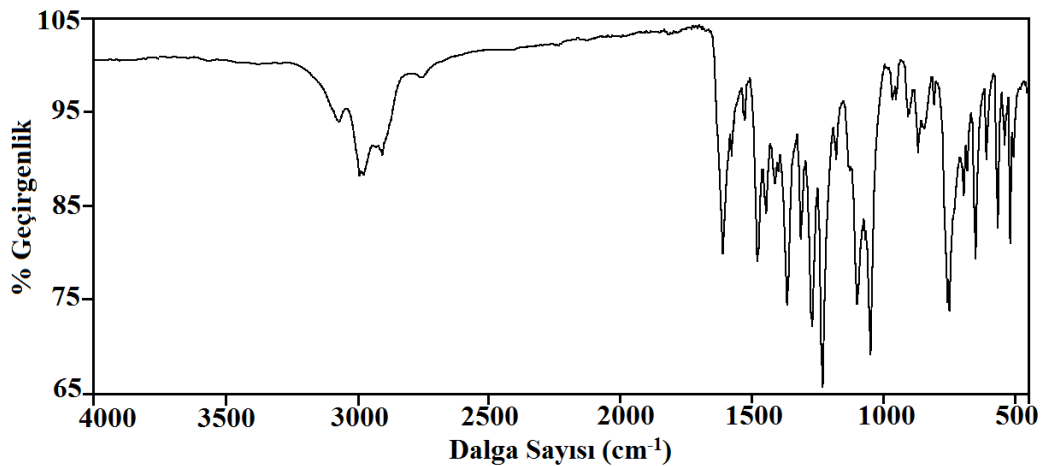
Şekil 3.12. Metal ftalosiyenin (2) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

3.3.6. Kobalt içeren ftalosiyenin (3) sentezi ve karakterizasyonu

4-(Siklododesiloksi)ftalonitril (1) (0.10 g, 0.32 mmol) ve susuz CoCl_2 konularak 5 mL n-pentanol içerisinde çözünür. Üzerine 2-3 damla DBU eklenerek azot atmosferinde karıştırılarak 160-170 °C'de 1 saat ısıtılır. Oluşan yeşil renkli ürün süzülür. Oluşan çökelti asetonitril, etil asetat ve su ile yıkanır. Verim: % 65 Erime noktası > 200 °C



Kobalt içeren ftalosiyenin (3) bileşiğinin FTIR spektrumu şekil 3.14'da verilmiştir. 3068 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme, 2987-2899 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1605-1527 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1267-1277 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir.



Şekil 3.14. Kobalt içeren ftalosiyenin (3) ait FT-IR spektrumu

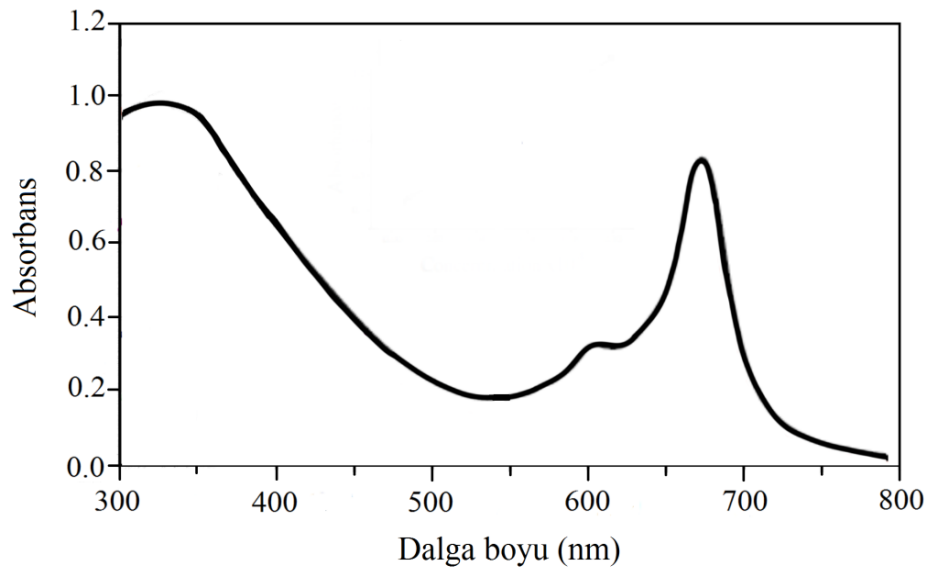
Çizelge 3.3’de kobalt içeren ftalosiyanın (3) bileşiminin yüzde karbon, hidrojen ve azot bileşimleri hesaplanan ve bulunan değerler olarak verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kobalt içeren ftalosiyanın (3) ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	73.87	8.06	8.62
Pratik %	73.83	8.13	8.52

▪ Elektronik analiz sonuçları

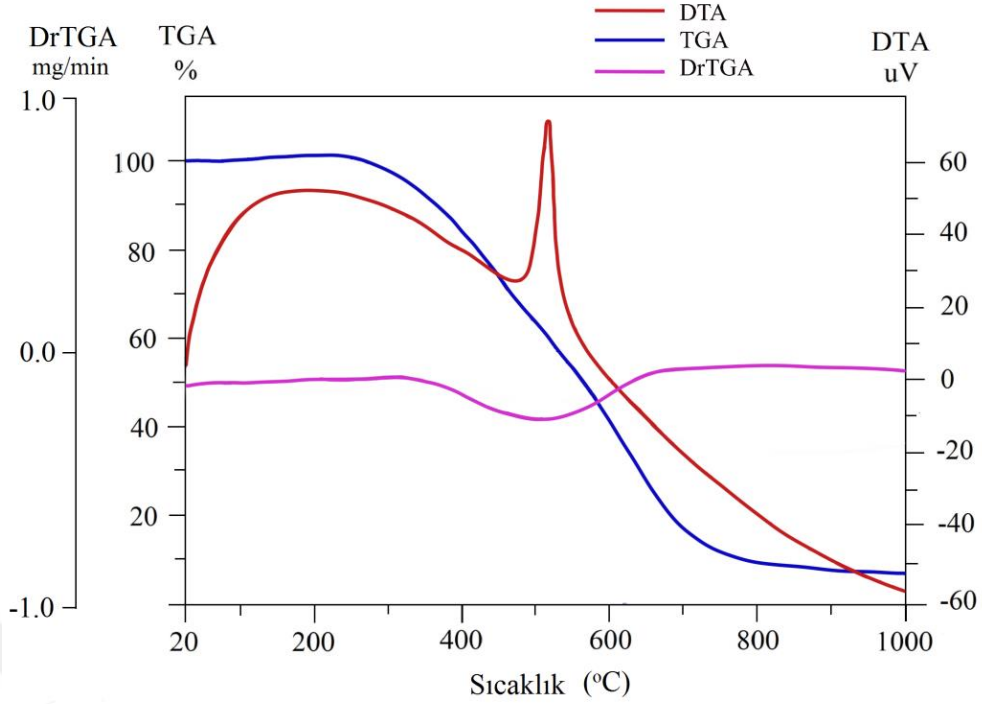
Kobalt içeren ftalosiyanın (3) bileşiminin DMF çözeltisi içinde ölçülen UV-vis spektrumu şekil 3.15’de verilmiştir. 335 nm’de karakteristik B bandı, 614 nm’de omuz ve 663 nm’de kobalt içeren ftalosiyanın bileşiklerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir.



Şekil 3.15. Kobalt içeren ftalosiyanın (3) ait UV-Vis spektrumu

▪ Termal analiz sonuçları

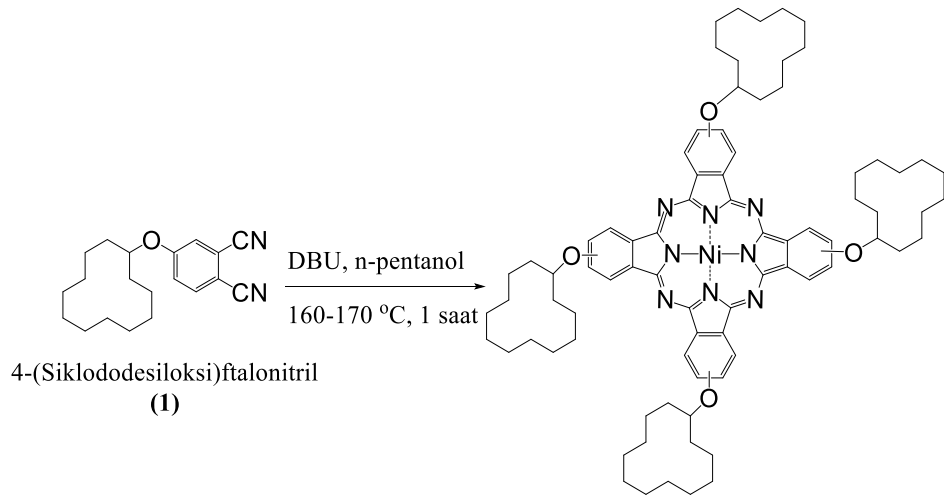
Kobalt içeren ftalosiyanın (3) bileşiminin termal analiz eğrisi şekil 3.14’de verilmiştir. TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C/dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz neticesinde; 250-545 °C aralığında %46.3 ağırlık kaybı, 545-890 °C ağırlık aralığında %46.8 kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir.



Şekil 3.16. Kobalt içeren ftalosiyanin (3) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

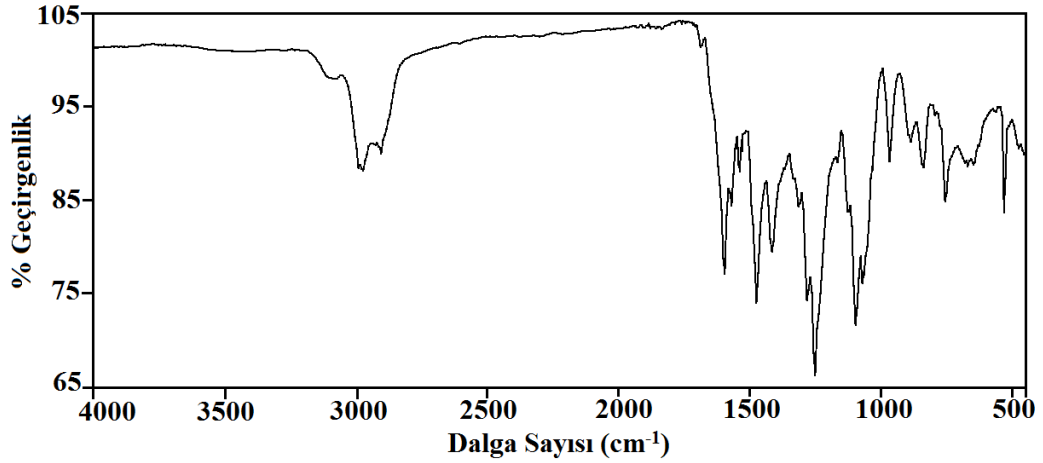
3.3.7. Nikel içeren ftalosiyanin (4) sentezi ve karakterizasyonu

4-(siklododesiloksi)ftalonitril (1) (0.10 g, 0.32 mmol) ve susuz NiCl_2 konularak 5 mL n-pentanol içerisinde çözünür. Üzerine 2-3 damla DBU eklenerek azot atmosferinde karıştırılarak 160-170 °C'de 1 saat ısıtılır. Oluşan yeşil renkli ürün süzülür. Oluşan çökelti asetonitril, etil asetat ve su ile yıkanır. Verim: % 63 Erime noktası > 200 °C



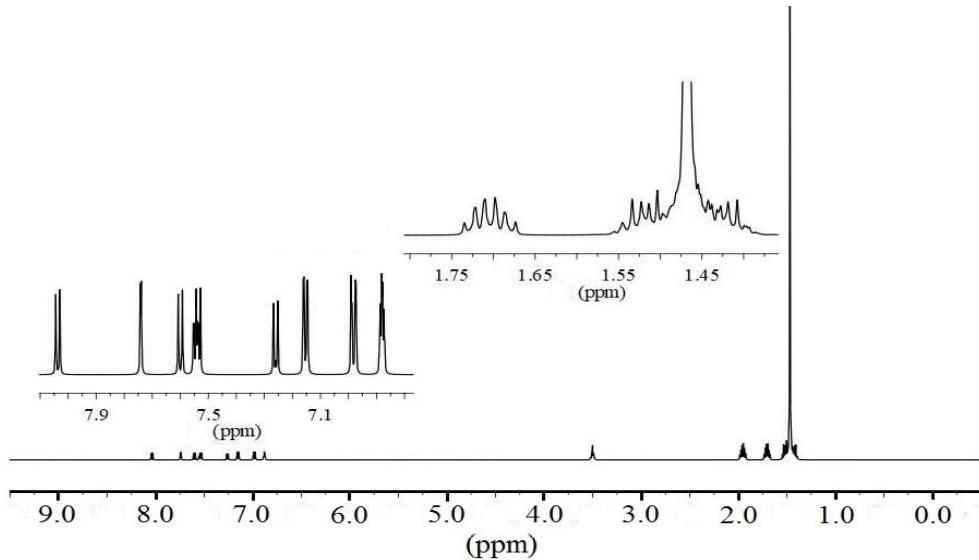
Şekil 3.17. Nikel içeren ftalosiyanin (4) sentezi

Nikel içeren ftalosiyenin (4) bileşiğinin FTIR spektrumu şekil 3.18’de verilmiştir. 3080 cm^{-1} ’de aromatik C-H gerilme, 2987-2899 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilme, 1592-1540 cm^{-1} ’de aromatik -C=C- gerilme, 1275-1247 cm^{-1} ’de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görülmektedir.



Şekil 3.18. Nikel içeren ftalosiyenin (4) ait FT-IR spektrumu

Nikel içeren ftalosiyenin (4) bileşiğinin DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde elde edilen ^1H -NMR spektrumu şekil 3.19’de verilmiştir. 1.46-1.70 ppm; (alifatik CH_2 protonları), 3.5 ppm; (O-CH protonu), 6.88-8.04 ppm (aromatik -CH protonları) görülmüştür.



Şekil 3.19. Nikel içeren ftalosiyenin (4) ait ^1H -NMR spektrumu

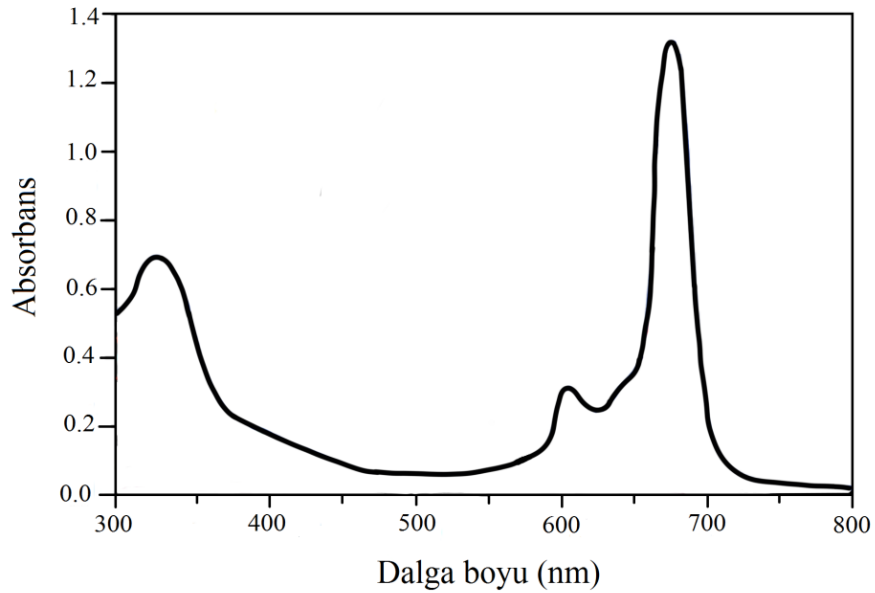
Çizelge 3.4’de kobalt içeren ftalosiyenin (3) bileşiğinin yüzde karbon, hidrojen ve azot bileşimleri hesaplanan ve bulunan değerler olarak verilmiştir

Çizelge 3.4. Nikel içeren ftalosiyanın (4) ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	73.89	8.06	8.62
Pratik %	73.93	8.11	8.56

▪ Elektronik analiz sonuçları

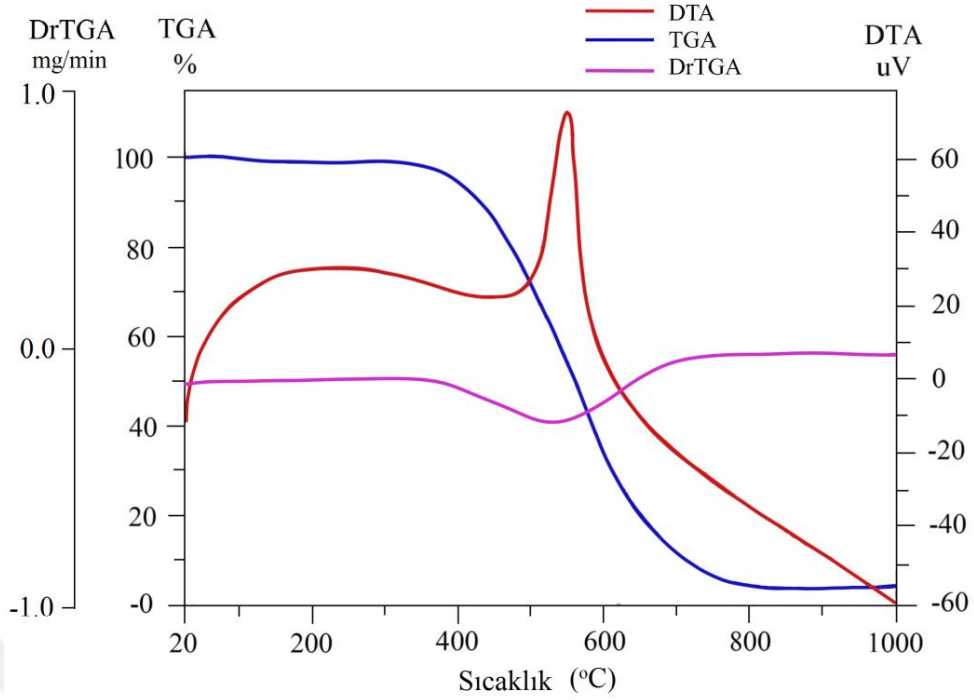
Nikel içeren ftalosiyanın (4) bileşiğinin DMF çözeltisi içinde ölçülen UV-vis spektrumu şekil 3.20’de verilmiştir. 334 nm’de karakteristik B bandı, 615 nm’de omuz ve 667 nm’de nikel içeren ftalosiyanın bileşiklerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir.



Şekil 3.20. Nikel içeren ftalosiyanın (4) ait UV-Vis spektrumu

▪ Termal analiz sonuçları

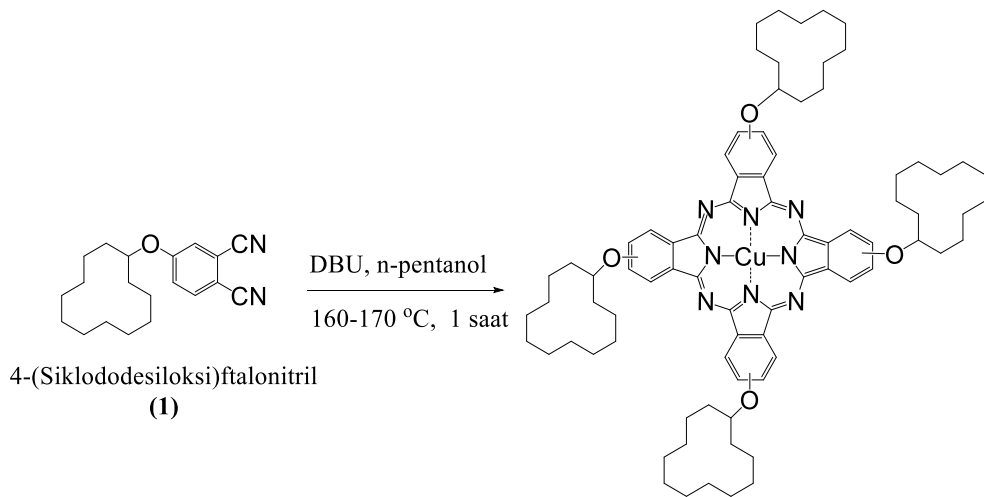
Nikel içeren ftalosiyanın (4) bileşiğinin termal analiz eğrisi şekil 3.21’de verilmiştir. TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C/dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz neticesinde; 340-810 °C aralığında %95.1 ağırlık kaybı olmak üzere tek basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir.



Şekil 3.21. Nikel içeren ftalosiyanın (4) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

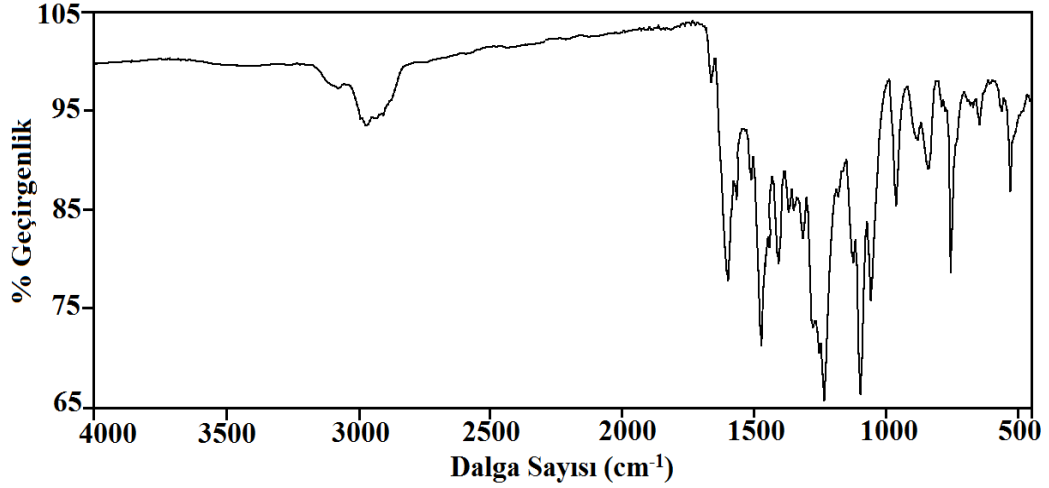
3.3.8. Bakir içeren ftalosiyanın (5) sentezi ve karakterizasyonu

4-(siklododesiloksi)ftalonitril (**1**) (0.10 g, 0.32 mmol ve susuz CuCl_2 konularak 5 mL n-pentanol içerisinde çözünür. Üzerine 2-3 damla DBU eklenerek azot atmosferinde karıştırılarak 160-170 °C'de 1 saat ısıtılır. Oluşan yeşil renkli ürün süzülür. Oluşan çökelti asetonitril, etil asetat ve su ile yıkanır. Verim: % 66 Erime noktası > 200 °C



Şekil 3.22. Bakir içeren ftalosiyanın (5) Sentezi

Bakır içeren ftalosiyenin (5) bileşiminin FTIR spektrumu şekil 3.23’de verilmiştir. 3071 cm^{-1} ’de aromatik C-H gerilme, 2987-2899 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilme, 1597-1505 cm^{-1} ’de aromatik -C=C- gerilme, 1270-1229 cm^{-1} ’de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görülmektedir.



Şekil 3.23. Bakır içeren ftalosiyenin (5) ait FT-IR spektrumu

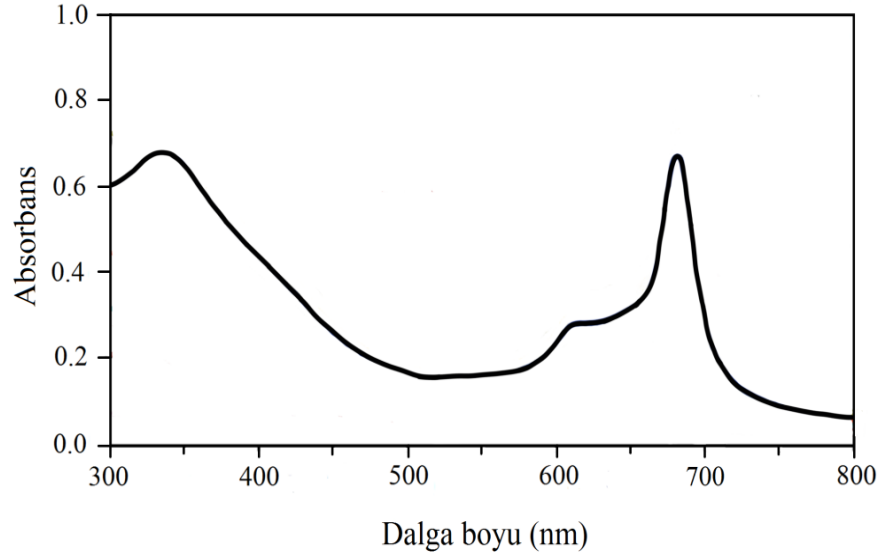
Çizelge 3.5’de bakır içeren ftalosiyenin (5) bileşiminin yüzde karbon, hidrojen ve azot bileşimleri hesaplanan ve bulunan değerler olarak verilmiştir

Çizelge 3.5. Bakır içeren ftalosiyenin (5) ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	73.61	8.03	8.58
Pratik %	73.52	7.95	8.51

▪ Elektronik analiz sonuçları

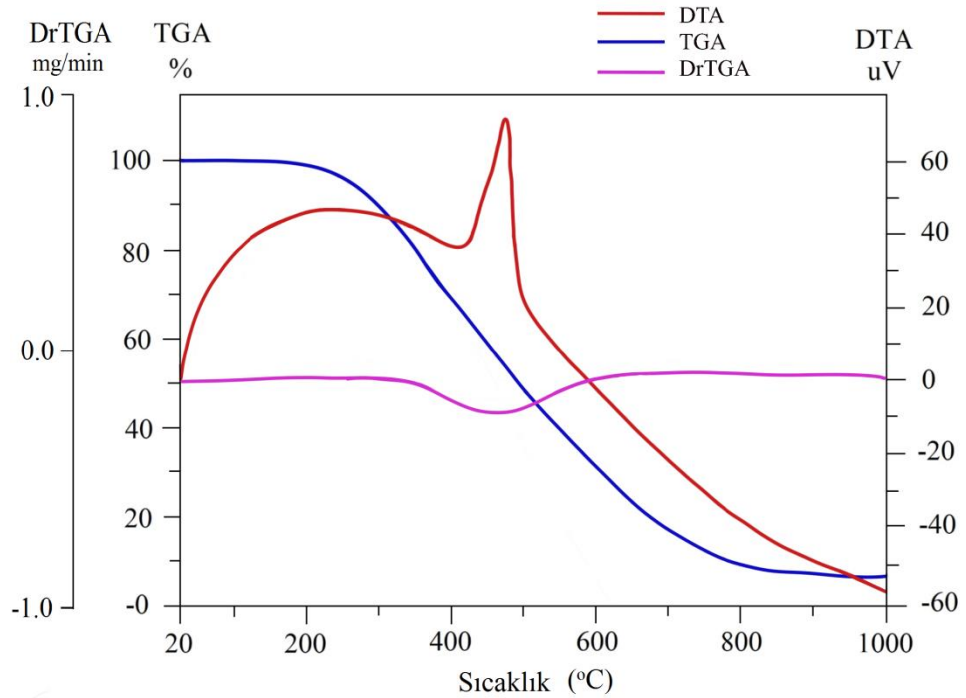
Bakır içeren ftalosiyenin (5) bileşiminin DMF çözeltisi içinde ölçülen UV-vis spektrumu şekil 3.24’de verilmiştir. 340 nm’de karakteristik B bandı, 623 nm’de omuz ve 677 nm’de bakır içeren ftalosiyenin bileşiklerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir.



Şekil 3.24. Bakır içeren ftalosiyanin (5) ait UV-Vis spektrumu

▪ Termal analiz sonuçları

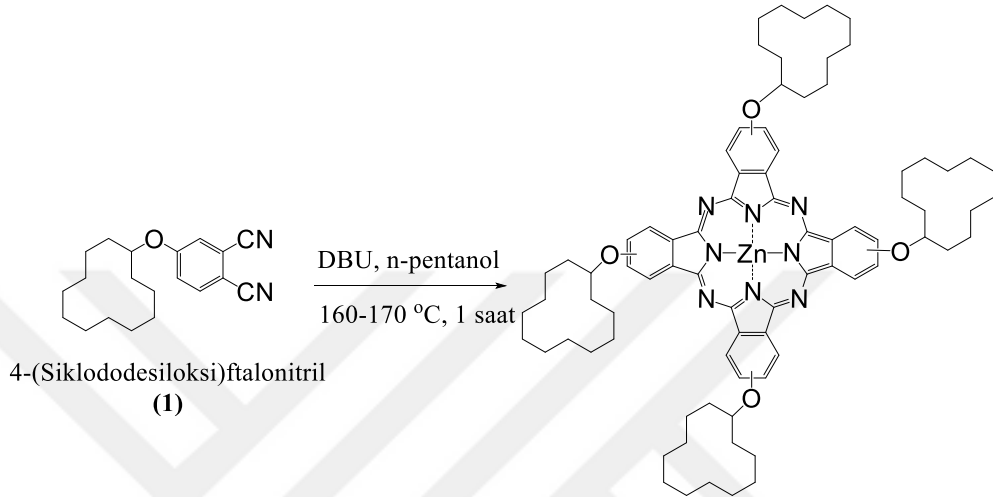
Bakır içeren ftalosiyanin (5) bileşiğinin termal analiz eğrisi şekil 3.20'de verilmiştir. TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C/dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz sonucunda; 192-845 °C aralığında %93.7 ağırlık kaybı olmak üzere tek basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir ve tamamen bozunmuştur.



Şekil 3.25. Bakır içeren ftalosiyanin (5) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

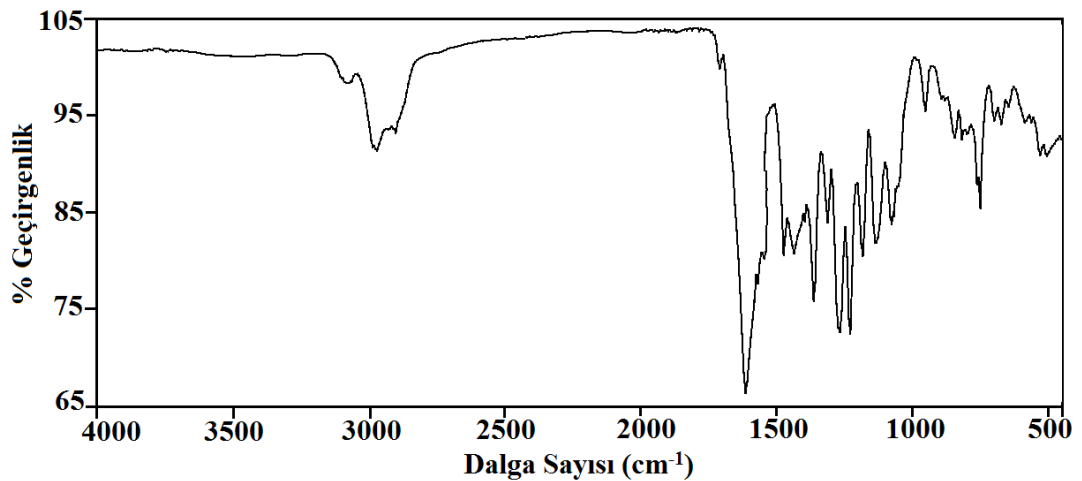
3.3.9. Çinko içeren ftalosiyanın (6) sentezi ve karakterizasyonu

4-(siklododesiloksi)ftalonitril (1) ve susuz $Zn(CH_3COO)_2$ konularak 5 mL n-pentanol içerisinde çözünür. Üzerine 2-3 damla DBU eklenerek azot atmosferinde karıştırılarak 160-170 °C'de 1 saat ısıtılır. Oluşan yeşil renkli ürün süzülür. Oluşan çökelti asetonitril, etil asetat ve su ile yıkanır. Verim: % 63 Erime noktası > 200 °C



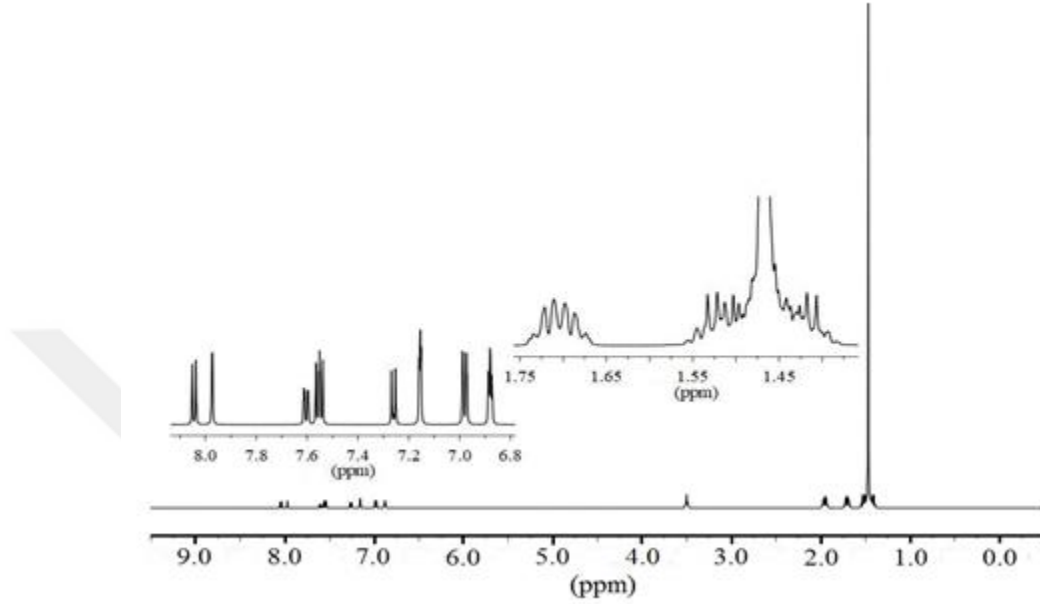
Şekil 3.26. Çinko içeren ftalosiyanın (6) sentezi

Çinko içeren ftalosiyanın (6) bileşiğinin FTIR spektrumu şekil 3.27'de verilmiştir. 3070 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme, 2987-2899 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1599-1570 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1265-1227 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir.



Şekil 3.27. Çinko içeren ftalosiyanın (6) ait FT-IR spektrumu

Çinko içeren ftalosiyenin (6) bileşiğinin DMSO-d₆ çözücüsü içerisinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu şekil 3.28’de verilmiştir. 1.46-1.70 ppm; (alifatik CH₂ protonları), 3.5 ppm; (O-CH protonu), 6.88-8.04 ppm (aromatik -CH protonları) görülmüştür.



Şekil 3.28. Çinko içeren ftalosiyenin (6) ait ¹H-NMR spektrumu

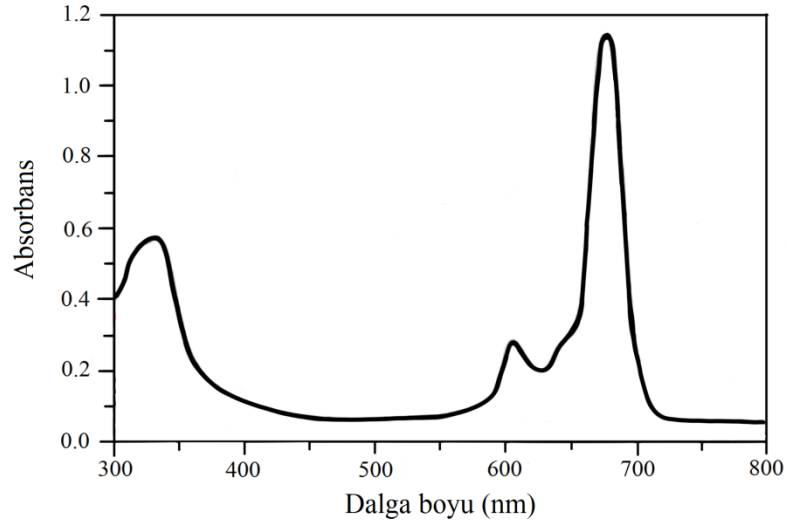
Çizelge 3.6’de bakır içeren ftalosiyenin (6) bileşiğinin yüzde karbon, hidrojen ve azot bileşimleri hesaplanan ve bulunan değerler olarak verilmiştir

Çizelge 3.6. Çinko içeren ftalosiyenin (6) ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	73.51	8.02	8.57
Pratik %	73.59	8.11	8.61

▪ Elektronik analiz sonuçları

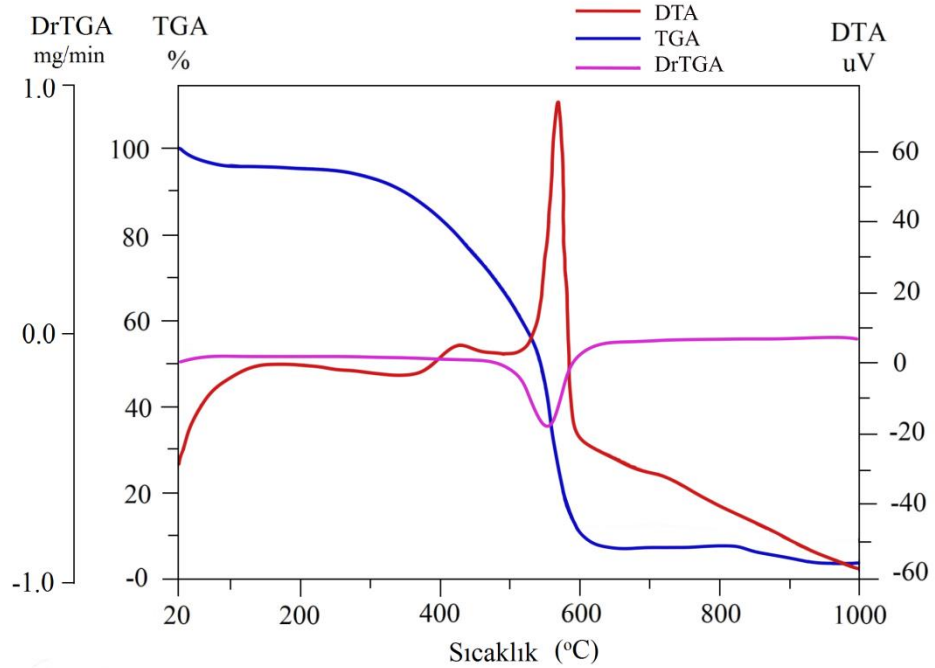
Çinko içeren ftalosiyenin (6) bileşiğinin DMF çözeltisi içinde ölçülen UV-vis spektrumu şekil 3.24’de verilmiştir. 335 nm’de karakteristik B bandı, 616 nm’de omuz ve 669 nm’de çinko içeren ftalosiyenin bileşiklerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir.



Şekil 3.29. Çinko içeren ftalosiyanin (6) ait UV-Vis spektrumu

▪ Termal analiz sonuçları

Çinko içeren ftalosiyanin (6) bileşiğinin termal analiz eğrisi şekil 3.25’de verilmiştir. TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C/dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz neticesinde; 22-266 °C aralığında %5.1 ağırlık kaybı, 266-645 °C aralığında %88.6 , 645-930 °C aralığında %3.4 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir.



Çinko içeren ftalosiyanin (6) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında toplam üç bileşik literatüre uygun şekilde, altı bileşik ise ilk kez sentezlenmiştir. 4-nitroftalimid (I), 4-nitroftalamid (II) ve 4-nitroftalonitril (III) bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. 4-nitroftalonitril (III) bileşiğinden çıkılarak 4-(siklododesiloksi)ftalonitril (**1**) başlangıç bileşiği ve sırasıyla metalsiz (H_2Pc) (**2**), susuz metal tuzları ($CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ ve $Zn(CH_3COO)_2$) ile reaksiyonu sonunda $CoPc$ (**3**), $NiPc$ (**4**), $CuPc$ (**5**) ve $ZnPc$ (**6**) olmak üzere 5 farklı ftalosiyanın bileşikleri sentezlenerek kimya literatürüne kazandırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin saflaştırılması, bileşiklerin farklı çözücüler içindeki çözünürlük farklılığına dayanarak yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında, 4-(siklododesiloksi)ftalonitril (**1**) bileşiği, 4-nitroftalonitril ve siklododekanol bileşiğinin reaksiyonu sonucunda %89 verimle sentezlendi. Erime noktası $226-228\text{ }^\circ C$ olarak gözlemlendi. Elde edilen ürün aseton, kloroform, diklorometan, etilasetat, asetonitril, tetrahidrofuran, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksit gibi yaygın organik çözücülerinde çözünmektedir. Elementel analiz sonuçlarının hesaplanan % bileşimi: C, 77.38; H, 8.44; N, 9.02; bulunan % bileşim ise: C, 77.25; H, 8.42; N, 8.91. FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): $3075\text{ }cm^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilme, $2987-2899\text{ }cm^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme, $2232\text{ }cm^{-1}$ 'de $C\equiv N$ gerilme, $1587-1569\text{ }cm^{-1}$ 'de aromatik $-C=C-$ gerilme, $1278-1252\text{ }cm^{-1}$ 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir. ^1H-NMR spektrumu ($DMSO-d_6$, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 1.46-1.70 ppm; (alifatik CH_2 protonları), 3.5 ppm; (O-CH protonu), 7.01-7.82 ppm (aromatik -CH protonları) gözlemlenmiştir. sonuçlar 4-(siklododesiloksi)ftalonitril (**1**) bileşiğinin açık yapısını desteklemektedir.

4-(siklododesiloksi)ftalonitril (**1**) bileşiğinden çıkılarak metalsiz ftalosiyanın (**2**), kobalt içeren ftalosiyanın (**3**), nikel içeren ftalosiyanın (**4**), bakır içeren ftalosiyanın (**5**) ve çinko içeren ftalosiyanın (**6**) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin yapıları elemental analiz, FT-IR, UV-Vis, ^1H-NMR , DTA ve TGA analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) (**2**) bileşiği, 4-(siklododesiloksi)ftalonitril (**1**) bileşiğinin $250\text{ }^\circ C$ sıcaklıkta ısıtılmasıyla %69 verimle sentezlendi. Erime noktası $>200\text{ }^\circ C$. Ürün kloroform, tetrahidrofur, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksit çözücülerinde çözünmektedir. Elementel analiz sonuçlarının hesaplanan % bileşimi: C, 77.25; H, 8.59; N, 9.01; bulunan % bileşim ise: C, 77.17; H, 8.62; N, 9.11. FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): $3290\text{ }cm^{-1}$ 'de N-H gerilme, $3075\text{ }cm^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilme, $2987\text{-}2899\text{ }cm^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme, $1587\text{-}1568\text{ }cm^{-1}$ 'de aromatik -C=C- gerilme, $1277\text{-}1248\text{ }cm^{-1}$ 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir. 1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 1.46-1.70 ppm; (alifatik CH_2 protonları), 3.5 ppm; (O-CH protonu), 7.01-7.82 ppm (aromatik -CH protonları) görülmüştür. Metalsiz ftalosiyanin merkezinde bulunan NH protonları substitüe grup olarak bulunan siklododesiloksi grubunun toplanması (agregasyonu) sebebiyle gözlenmemiştir. UV-Vis spektrumu (λ_{max}/nm , DMF): $334\text{ }nm$ 'de karakteristik B bandı, $664\text{ }nm$ 'de omuz ve $688\text{ }nm$ 'de metalsiz ftalosiyanin bileşiklerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir. Termal analizi sonucunda; iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir.

Kobalt içeren ftalosiyanin ($CoPc$) (**3**) bileşiği, 4-(siklododesiloksi)ftalonitril (**1**), susuz $CoCl_2$, DBU ve n-pentanol çözücüsü varlığında, $160\text{-}170\text{ }^\circ C$ 'de N_2 atmosferinde tepkime gerçekleştirildi ve kobalt içeren ftalosiyanin (**3**) bileşiği %65 verimle sentezlendi. Erime noktası $>200\text{ }^\circ C$. Ürün kloroform, tetrahidrofur, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksit çözücülerinde çözünmektedir. Elementel analiz sonuçlarının hesaplanan % bileşimi: C, 73.87; H, 8.06; N, 8.62; bulunan % bileşim ise: C, 73.83; H, 8.13; N, 8.52. FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): $3068\text{ }cm^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilme, $2987\text{-}2899\text{ }cm^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme, $1605\text{-}1527\text{ }cm^{-1}$ 'de aromatik -C=C- gerilme, $1267\text{-}1277\text{ }cm^{-1}$ 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir. UV-Vis spektrumu (λ_{max}/nm , DMF): $335\text{ }nm$ 'de karakteristik B bandı, $614\text{ }nm$ 'de omuz ve $663\text{ }nm$ 'de kobalt içeren ftalosiyanin bileşiklerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir. Termal analizi sonucunda; iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanin (**3**) bileşiğinin paramagnetik özelliğinden dolayı 1H -NMR spektrumu alınamamıştır.

Nikel içeren ftalosiyanin ($NiPc$) (**4**) bileşiği, 4-(siklododesiloksi)ftalonitril (**1**), susuz $NiCl_2$, DBU ve n-pentanol çözücüsü varlığında, $160\text{-}170\text{ }^\circ C$ 'de N_2

atmosferinde tepkime gerçekleştirildi ve nikel içeren ftalosiyanın (4) bileşiği %63 verimle sentezlendi. Erime noktası >200 °C. Ürün kloroform, tetrahidrofuran, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksit çözücülerinde çözünmektedir. Elementel analiz sonuçlarının hesaplanan % bileşimi: C, 73.89; H, 8.06; N, 8.62; bulunan % bileşim ise: C, 73.93; H, 8.11; N, 8.56. FT-IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹): 3080 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilme, 2987-2899 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme, 1592-1540 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilme, 1275-1247 cm⁻¹'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir. ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 1.46-1.70 ppm; (alifatik CH₂ protonları), 3.5 ppm; (O-CH protonu), 6.88-8.04 ppm (aromatik -CH protonları) görülmüştür. UV-Vis spektrumu (λ_{max}/nm, DMF): 334 nm'de karakteristik B bandı, 615 nm'de omuz ve 667 nm'de nikel içeren ftalosiyanın bileşiklerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir. Termal analizi sonucunda; tek basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir.

Bakır içeren ftalosiyanın (CuPc) (5) bileşiği, 4-(sikododesiloksi)ftalonitril (1), susuz CuCl₂, DBU ve n-pentanol çözücüsü varlığında, 160-170 °C'de N₂ atmosferinde tepkime gerçekleştirildi ve bakır içeren ftalosiyanın (5) bileşiği %66 verimle sentezlendi. Erime noktası >200 °C. Ürün kloroform, tetrahidrofuran, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksit çözücülerinde çözünmektedir. Elementel analiz sonuçlarının hesaplanan % bileşimi: C, 73.61; H, 8.03; N, 8.58; bulunan % bileşim ise: C, 73.52; H, 7.95; N, 8.51. FT-IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹): 3071 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilme, 2987-2899 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme, 1597-1505 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilme, 1270-1229 cm⁻¹'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir. UV-Vis spektrumu (λ_{max}/nm, DMF): 340 nm'de karakteristik B bandı, 623 nm'de omuz ve 677 nm'de bakır içeren ftalosiyanın bileşiklerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir. Termal analizi sonucunda; tek basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın (5) bileşiğinin paramagnetik özelliğinden dolayı ¹H-NMR spektrumu alınamamıştır.

Çinko içeren ftalosiyanın (ZnPc) (6) bileşiği, 4-(sikododesiloksi)ftalonitril (1), susuz Zn(CH₃COO)₂, DBU ve n-pentanol çözücüsü varlığında, 160-170 °C'de N₂ atmosferinde tepkime gerçekleştirildi ve çinko içeren ftalosiyanın (6) bileşiği %63 verimle sentezlendi. Erime noktası >200 °C. Ürün kloroform, tetrahidrofuran, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksit çözücülerinde çözünmektedir. Elementel-

analiz sonuçlarının hesaplanan % bileşimi: C, 73.51; H, 8.02; N, 8.57; bulunan % bileşim ise: C, 73.59; H, 8.11; N, 8.61. FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): 3070 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme, 2987-2899 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1599-1570 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1265-1227 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 1.46-1.70 ppm; (alifatik CH_2 protonları), 3.5 ppm; (O-CH protonu), 6.88-8.04 ppm (aromatik -CH protonları) görülmüştür. UV-Vis spektrumu (λ_{max} /nm, DMF): 335 nm'de karakteristik B bandı, 616 nm'de omuz ve 669 nm'de çinko içeren ftalosiyanın bileşiklerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir. Termal analizi sonucunda; üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin (2-6) UV-Vis spektrum değerleri

Bileşik	Renk	λ_{max}			
2	2H	Yeşil	334	618	688
3	Co	Yeşil	335	614	663
4	Ni	Yeşil	334	615	667
5	Cu	Yeşil	340	623	677
6	Zn	Yeşil	335	616	669

Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin (2-6) FT-IR (KBr) spektrum değerleri

Bileşik	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{Ar-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O-C})$	
2	2H	3290	3075	2987-2899	1587-1568	1277-1248
3	Co	-	3068	2987-2899	1605-1527	1267-1227
4	Ni	-	3080	2986-2901	1592-1540	1275-1247
5	Cu	-	3071	2987-2899	1597-1505	1270-1229
6	Zn	-	3070	2987-2901	1599-1570	1265-1227

Çizelge 4.3. Sentezlenen bileşiklerin (1-6) $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri

Bileşik	Aromatik-H	Alifatik-H	
1	Başlangıç	7.01-7.82	1.46-3.50
2	2H	7.01-7.82	1.46-3.50
3	Co	-	-
4	Ni	6.88-8.04	1.46-3.50
5	Cu	-	-
6	Zn	6.88-8.04	1.46-3.50

Çizelge 4.4. Sentezlenen bileşiklerin (1-6) elementel analiz değerleri

Bileşik		Hesaplanan(Bulunan) Elementel Analiz Sonuçlar(%)		
		C	H	N
1	Başlangıç	77.38(77.25)	8.44(8.42)	9.02(8.91)
2	2H	77.25(77.17)	8.59(8.62)	9.01(9.11)
3	Co	73.87(73.83)	8.06(8.13)	8.62(8.52)
4	Ni	73.89(73.93)	8.06(8.11)	8.62(8.56)
5	Cu	73.61(73.52)	8.03(7.95)	8.58(8.51)
6	Zn	73.51(73.59)	8.02(8.11)	8.57(8.61)

Çizelge 4.5. Sentezlenen bileşiklerin (2-6) thermal analiz değerleri

Bileşik		TGA _{5%} (°C)	DrTGA _{max} (°C)	Kütle kaybı (%)	DTA _{max} (°C)
2	2H	315	458	93	470
3	Co	340	510	93	523
4	Ni	370	547	95	565
5	Cu	290	490	94	499
6	Zn	334	561	97	572

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kararlı π -konjuge sistemine sahip ftalosiyanınların ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı teknolojinin bir çok alanında kullanımı giderek artmaktadır.

Bu çalışmada siklododesiloksi içeren yeni ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan çalışmada literatürde bulunan 3 bileşik (4-Nitroftalimid, 4-Nitroftalamid ve 4-Nitroftalonitril) ve 6 yeni bileşik ise ilk kez sentezlenmiştir. Bu amaçla öncelikle 4-(siklododesiloksi)ftalonitril (**1**) başlangıç bileşiği sentezlenmiştir. Bu başlangıç bileşiği uygun reaksiyon şartlarında metallsiz (2H) ve metalli (CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂ ve Zn(CH₃COO)₂) tuzlarıyla reaksiyonlarından 5 farklı ftalosiyanın bileşikleri (**2-6**) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları erime noktası tayini, elementel analiz, NMR, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Termal kararlılık çalışmalarında DTA ve TGA teknikleri kullanılmıştır.

Sentezlenen metallsiz ve metalli ftalosiyanınlarının (**2-6**) kloroform, tetrahidrofur, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksit çözücülerinde çözünmektedir. Bileşiklerin (**2-6**) elektronik özellikleri, UV-Vis spektrumunda 614-688 aralığında absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Ayrıca bileşiklerin (**2-6**) yüksek termal kararlılık gösterdikleri görülmüştür. Sentezlenerek yapıları aydınlatılan bu bileşiklerin kimyanın pek çok alanında kullanılabileceği ümit edilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Aliosman, M., Angelov, I., Mitrev, Y., Iliev, I., Durmuş, M. and Mantareva, V. 2019. Novel Zn (II) phthalocyanine with tyrosine moieties for photodynamic therapy: Synthesis and comparative study of light-associated properties. *Polyhedron*, 162, 121-128.
- Altındal, A., Öztürk, Z., Dabak, S. and Bekaroğlu, Ö. 2001. Halogen sensing using thin films of crosswise-substituted phthalocyanines. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77:1-2, 389-394.
- Altun, S., Orman, E. B., Odabaş, Z., Altındal, A. and Özkaya, A. R. 2015. Gas sensing and electrochemical properties of tetra and octa 2 H-chromen-2-one substituted iron (ii) phthalocyanines. *Dalton Transactions*, 44:9, 4341-4354.
- Anderberg, B., Bring, O. E. and Wolbarsht, M. L. 1992. Blinding laser weapons and international humanitarian law. *Journal of Peace Research*, 29:3, 287-297.
- Başak, A. S., Özkaya, A. R., Altındal, A., Salih, B., Şengül, A. and Bekaroğlu, Ö. 2014. Synthesis, characterization, oxygen electrocatalysis and OFET properties of novel mono-and ball-type metallophthalocyanines. *Dalton Transactions*, 43:15, 5858-5870.
- Bekaroğlu, Ö. 2010. *Functional phthalocyanine molecular materials*. Springer Science & Business Media,
- Bilgin, A., Mendi, A. and Yıldız, U. 2006. Novel phthalocyanine polymers with very flexible pentathiatetraethylene units. *Polymer*, 47:26, 8462-8473.
- Bilgin, A., Yağcı, Ç. and Yıldız, U. 2005. Novel Network Polymeric Phthalocyanines: Synthesis and Characterization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206:22, 2257-2268.
- Bilgin, A., Yağcı, Ç., Yıldız, U., Özkazanç, E. and Tarcan, E. 2009. Synthesis, characterization, aggregation and thermal properties of a novel polymeric metal-free phthalocyanine and its metal complexes. *Polyhedron*, 28:11, 2268-2276.
- Biyiklioglu, Z. and Alp, H. 2016. Axially diethylaminophenoxypropanoxy substituted new subphthalocyanines: synthesis and electropolymerization properties. *Dalton Transactions*, 45:9, 3838-3843.
- Bonnett, R. 2000. Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, Gordon and Breach Science. *The Netherlands: Amsteldijk*, 199.
- Brancaleon, L. and Moseley, H. 2002. Laser and non-laser light sources for photodynamic therapy. *Lasers in medical science*, 17:3, 173-186.
- Braun, A. V. and Tcherniac, J. 1907. Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40:2, 2709-2714.
- Brewis, M., Clarkson, G. J., Goddard, V., Helliwell, M., Holder, A. M. and McKeown, N. B. 1998. Silicon phthalocyanines with axial dendritic substituents. *Angewandte Chemie International Edition*, 37:8, 1092-1094.

- Brewis, M., Helliwell, M. and McKeown, N. B. 2003. Phthalocyanine-centred and naphthalocyanine-centred aryl ether dendrimers with oligo (ethyleneoxy) surface groups. *Tetrahedron*, 59:22, 3863-3872.
- Çakır, V., Çakır, D., Pişkin, M., Durmuş, M. and Bıyıklıoğlu, Z. 2015. New peripherally and non-peripherally tetra-substituted water soluble zinc phthalocyanines: synthesis, photophysics and photochemistry. *Journal of Organometallic Chemistry*, 783, 120-129.
- Çakır, V., Göksel, M., Durmuş, M. and Bıyıklıoğlu, Z. 2016. Synthesis and photophysicochemical properties of novel water soluble phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 125, 414-425.
- Cammidge, A. N., Cook, M. J., Harrison, K. J. and McKeown, N. B. 1991. Synthesis and characterisation of some 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octa (alkoxymethyl) phthalocyanines; a new series of discotic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*:12, 3053-3058.
- Cariati, F., Galizzioli, D., Morazzoni, F. and Busetto, C. 1975. New adducts of phthalocyaninatocobalt (II) with pyridine and 4-methylpyridine and their vibrational, magnetic, and electronic properties. Part I. Reactivity towards oxygen. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*:7, 556-561.
- Chen, S., Liu, Y., Xu, Y., Sun, Y., Qiu, W., Sun, X. and Zhu, D. 2006. Langmuir–Blodgett film of new phthalocyanine containing oxadiazol groups and its application in field-effect transistor. *Synthetic Metals*, 156:18, 1236-1240.
- Claessens, C. G. and Torres, T. 2002. Synthesis, separation, and characterization of the topoisomers of fused bicyclic subphthalocyanine dimers. *Angewandte Chemie International Edition*, 41:14, 2561-2565.
- Clarkson, G. J., McKeown, N. B. and Treacher, K. E. 1995. Synthesis and characterisation of some novel phthalocyanines containing both oligo (ethyleneoxy) and alkyl or alkoxy side-chains: novel unsymmetrical discotic mesogens. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*:14, 1817-1823.
- Çolak, S., Durmuş, M. and Yıldız, S. Z. 2016. Investigation of the photophysical and photochemical properties of peripherally tetra-substituted water-soluble zwitterionic and cationic zinc (II) phthalocyanines. *Dalton Transactions*, 45:25, 10402-10410.
- Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D., Thomson, A. J. and Harrison, K. J. 1988. Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes with Q-band absorption in the far red or near infrared. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*:8, 2453-2458.
- Cook, M. J., McKeown, N. B., Simmons, J. M., Thomson, A. J., Daniel, M. F., Harrison, K. J., Richardson, R. M. and Roser, S. J. 1991. Spectroscopic and X-ray diffraction study of Langmuir–Blodgett films of some 1, 4, 8, 11, 15, 18-hexaalkyl-22, 25-bis (carboxypropyl) phthalocyanines. *Journal of Materials Chemistry*, 1:1, 121-127.
- Crescenzi, E., Varriale, L., Iovino, M., Chiaviello, A., Veneziani, B. M. and Palumbo, G. 2004. Photodynamic therapy with indocyanine green

- complements and enhances low-dose cisplatin cytotoxicity in MCF-7 breast cancer cells. *Molecular cancer therapeutics*, 3:5, 537-544.
- De Diesbach, H. and Von der Weid, E. 1927. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, 10:1, 886-888.
- de la Torre, G., Bottari, G., Hahn, U. and Torres, T. 2010. *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*. Springer Berlin Heidelberg, 1-44, Berlin, Heidelberg.
- De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F. and Torres, T. 1998. Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications. *Journal of Materials Chemistry*, 8:8, 1671-1683.
- De Saja, J. and Rodriguez-Mendez, M. 2005. Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines. *Advances in Colloid and Interface Science*, 116:1-3, 1-11.
- Dogo, S., Germain, J. P., Maleysson, C. and Pauly, A. 1992. Interaction of NO₂ with copper phthalocyanine thin films II: Application to gas sensing. *Thin Solid Films*, 219:1, 251-256.
- Dubinina, T. V., Paramonova, K. V., Trashin, S. A., Borisova, N. E., Tomilova, L. G. and Zefirov, N. S. 2014. Novel near-IR absorbing phenyl-substituted phthalocyanine and naphthalocyanine complexes of lanthanide (III): synthesis and spectral and electrochemical properties. *Dalton Transactions*, 43:7, 2799-2809.
- Dumoulin, F., Durmuş, M., Ahsen, V. and Nyokong, T. 2010. Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs. *Coordination chemistry reviews*, 254:23, 2792-2847.
- Emmelius, M., Pawlowski, G. and Vollmann, H. W. 1989. Materials for optical data storage. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 28:11, 1445-1471.
- Engel, M. K., Bassoul, P., Bosio, L., Lehmanns, H., Hanacks, M. and 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.
- Filippova, T., Kuznetsov, M., Blyumberg, E. and Milaeva, E. 1995. Comparison of the mechanisms of homogeneous and heterogeneous hydroperoxide decomposition in the presence of iron phthalocyanines. *Kinetics and catalysis*, 36:2, 218-221.
- Ghosez, P., Cote, R., Gastonguay, L., Veilleux, G., Denes, G. and Dodelet, J. 1993. Characterization of a highly photoactive molecular semiconductor: oxotitanium phthalocyanine. *Chemistry of materials*, 5:10, 1581-1590.
- Guillaud, G., Simon, J. and Germain, J. P. 1998. Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors. In memory of Christine Maleysson.1. *Coordination chemistry reviews*, 178-180, 1433-1484.
- Guillon, D., Weber, P., Skoulios, A., Piechocki, C. ve Simon, J. 1985. Columnar Mesophases from Metal and Metal-Free Derivatives of Phthalocyanine. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 130(3-4), 223-229.

- Gürek, A. and Bekaroğlu, Ö. 1997. Tetrathia macrocycle-bridged dimeric with hexakis (alkylthio) substituents and network polymer phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1:03, 227-237.
- Hanack, M., Meng, D., Beck, A., Sommerauer, M. and Subramanian, L. R. 1993. Separation of structural isomers of tetra-tert-butylphthalocyaninatonicel (II). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*:1, 58-60.
- Hanack, M., Metz, J., Powlowski, G. 1982. Lösliche trans-di-1-alkinyl and poly-trans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metal IVB Derivate. *Chemische Berichte*, 155, 2836-2853.
- Ishikawa, N. and Kaizu, Y. 2002. Synthetic, spectroscopic and theoretical study of novel supramolecular structures composed of lanthanide phthalocyanine double-decker complexes. *Coordination chemistry reviews*, 226:1-2, 93-101.
- Jiang, J. 2010. *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*. Springer Berlin Heidelberg,
- Jiang, J. and Ng, D. K. 2008. A decade journey in the chemistry of sandwich-type tetrapyrrolo- rare earth complexes. *Accounts of chemical research*, 42:1, 79-88.
- Joyner, R. D. and Kenney, M. E. 1962. Phthalocyaninosilicon compounds. *Inorganic Chemistry*, 1:2, 236-238.
- Kantar, C., Akal, H., Kaya, B., Islamoğlu, F., Türk, M. and Şaşmaz, S. 2015. Novel phthalocyanines containing resorcinol azo dyes; synthesis, determination of pKa values, antioxidant, antibacterial and anticancer activity. *Journal of Organometallic Chemistry*, 783, 28-39.
- Karabörk, M. and Serin, S. 2002. Synthesis and characterization of phthalocyanines with non-ionic solubilizing groups. *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 32:9, 1635-1647.
- Kessel, D. 2004. Photodynamic therapy: from the beginning. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 1:1, 3-7.
- Kim, S. J., Matsumoto, M. and Shigehara, K. 2000. Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M≡ Fe, Co) polymers. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4:1, 136-144.
- Kobayashi, N. 1999. Phthalocyanines. *Current opinion in solid state and materials science*, 4:4, 345-353.
- Kobayashi, T. and Isoda, S. 1993. Lattice images and molecular images of organic materials [10.1039/JM9930300001]. *Journal of Materials Chemistry*, 3:1, 1-14.
- Koçan, H and B, Ayfer, 2013. Synthesis and characterization of [7-(trifluoromethyl)quinolin-4-yl]oxy-substituted phthalocyanines. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 144, 171-177.
- Komatsu, T., Ohta, K., Fujimoto, T. and Yamamoto, I. 1994. Chromic materials. Part 1.—Liquid-crystalline behaviour and electrochromism in bis (octakis-n-alkylphthalocyaninato) lutetium (III) complexes. *Journal of Materials Chemistry*, 4:4, 533-536.

- Kovshev, E. I., Solov'eva, L.I., Mikhalenko., S. A., Luk'yanets, E. A. 1976. Synthesis of substituted *o*-phthalonitriles by the Rosemund von Braun reaction. *Zhurnal Vsesoyuznogo Khimiicheskogo Obshchestva im D. I. Mendeleeva (Mendeleev Chemistry Journal)*, 21, 465-466.
- Krueger, P. C. and Kenney, M. E. 1963. Dialkoxyphtalocyaninosilicon Derivatives 1a. *The Journal of organic chemistry*, 28:12, 3379-3381.
- Kuder, J. E. 1988. Organic active layer materials for optical recording. *Journal of imaging science*, 32:2, 51-56.
- Lawton, E. A. 1958. The thermal stability of copper phthalocyanine. *The Journal of Physical Chemistry*, 62:3, 384-384.
- Lever, A., Hempstead, M., Leznoff, C., Liu, W., Melnik, M., Nevin, W. and Seymour, P. 1986. Recent studies in phthalocyanine chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 58:11, 1467-1476.
- Lever, A. P. 1965. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Elsevier, 27-114.
- Leznoff, C. and Lever, A. 1989a. Syntheses of metal-free substituted phthalocyanines. *Phthalocyanines: properties and applications*, 1, 5-50.
- Leznoff, C. C. and Hall, T. W. 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. *Tetrahedron letters*, 23:30, 3023-3026.
- Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P. 1989b. *Phthalocyanines: Properties and Applications, 1*. VCH, New York, USA.
- Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P. 1993a. *Phthalocyanines: Properties and Applications, 2*. VCH, New York, USA.
- Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P. 1993b. *Phthalocyanines: Properties and Applications, 3*. VCH, New York, USA.
- Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P. 1996. *Phthalocyanines: Properties and Application, 4*. VCH, New York, USA.
- Li, X., Wang, H. and Wu, H. 2010. 229-273.
- Liang, F., Shi, F., Fu, Y., Wang, L., Zhang, X., Xie, Z. and Su, Z. 2010. Donor-acceptor conjugates-functionalized zinc phthalocyanine: Towards broad absorption and application in organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94:10, 1803-1808.
- Linstead, R. and Lowe, A. 1934. 216. Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1031-1033.
- Liu, C., Peng, C., Ju, Y. and Hsieh, J. 1998. Titanyl phthalocyanine gas sensor for NO₂ detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 52:3, 264-269.
- Lowery, M. K., Starshak, A. J., Esposito, J. N., Krueger, P. C. and Kenney, M. E. 1965. Dichloro (phthalocyanino) silicon. *Inorganic Chemistry*, 4:1, 128-128.
- Maiman, T. H. 1960. Stimulated optical radiation in ruby.
- Marks, T. J. and Stojakovic, D. R. 1978. Large metal ion-centered template reactions. Chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine"

- dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolinato) uranium (VI) and its derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 100:6, 1695-1705.
- McKeown, N. B. 1998. *Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function*. Cambridge University Press,
- McKeown, N. B. 1999. Phthalocyanine-Containing Dendrimers. *Advanced Materials*, 11:1, 67-69.
- McKeown, N. B. 2000. Phthalocyanine-containing polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 10:9, 1979-1995.
- McKeown, N. B., Chambrier, I. and 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 [10.1039/P19900001169]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*:4, 1169-1177.
- Melville, O. A., Grant, T. M. and Lessard, B. H. 2018. Silicon phthalocyanines as N-type semiconductors in organic thin film transistors [10.1039/C8TC01116H]. *Journal of Materials Chemistry C*, 6:20, 5482-5488.
- Merey, Ş. and Bekaroğlu, Ö. 1999. Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with four tridentate NNS substituents and four chloro groups. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*:24, 4503-4510.
- Metz, J., Schneider, O. Hanack, M., 1984. Synthesis and Properties of Substitued(Phthalocyaninato)iron and (Phthalocyaninato)cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts. *Inorganic Chemistry*, 23(8), 1065-1071.
- Mikhaleiko, S. A., Barknova, S. V., Lebedev, O. L. and Luk'yanets, E. A. 1971. phthalocyanines and related compounds IX. synthesis and electronic absorption spectra of tetra-t-butylphthalocyanines. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 41, 2735-2739.
- Miyata, T., Kawaguchi, S., Ishii, M. and Minami, T. 2003. High sensitivity chlorine gas sensors using Cu-phthalocyanine thin films. *Thin Solid Films*, 425:1-2, 255-259.
- Mortimer, R. J., Dyer, A. L. and Reynolds, J. R. 2006. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*, 27:1, 2-18.
- Moser, F. and Thomas, A. 1983. The Phthalocyanine Manufacture and Applications. *CRC, Boca Raton, Florida*, 11.
- Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. and Weiss, R. 1988. Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 27:7, 1287-1291.
- Muñoz-Castro, A., Carey, D. M.-L. and Arratia-Pérez, R. 2010. Relativistic electronic structure of cadmium (II) multidecker phthalocyanine compounds. *Polyhedron*, 29:1, 451-455.
- Mwanza, D., Louzada, M., Britton, J., Sekhosana, E., Khene, S., Nyokong, T. and Mashazi, P. 2018. The effect of the cobalt and manganese central metal ions on the nonlinear optical properties of tetra (4-propargyloxyphenoxy) phthalocyanines. *New Journal of Chemistry*, 42:12, 9857-9864.
- Nakamura, H., Sugiyama, K., Ohta, K. and Yasutake, M. 2017. Phthalocyanine-based discotic liquid crystals switching from a molten alkyl chain type to a

- flying-seed-like type [10.1039/C7TC01197K]. *Journal of Materials Chemistry C*, 5:29, 7297-7306.
- Özcan, E., Keşan, G., Topaloğlu, B., Eçik, E. T., Dere, A., Yakuphanoglu, F. and Çoşut, B. 2018. Synthesis, photophysical, DFT and photodiode properties of subphthalocyanine–BODIPY dyads. *New Journal of Chemistry*, 42:7, 4972-4980.
- Park, J. M., Song, C. J., Yao, W., Jung, C. Y., Hyun, I. H., Seong, D. H. and Jaung, J. Y. 2015. Synthesis of carbohydrate-conjugated azaphthalocyanine complexes for PDT. *Tetrahedron letters*, 56:35, 4967-4970.
- Pawlowski, G. and Hanack, M. 1980. A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis*, 1980:04, 287-289.
- Piechocki, C., Simon, J., Andre J.J., Guillon, D., Petit, P., Skoulios, A. ve Weber, P. 1985. Synthesis and Physicochemical Studies of Neutral and Chemically Oxidized Forms of Bis(Octaalkyloxyphthalocyaninato) Lutetium. *Chemical Physics Letters*, 124-128.
- Plaetzer, K., Krammer, B., Berlanda, J., Berr, F. and Kiesslich, T. 2009. Photophysics and photochemistry of photodynamic therapy: fundamental aspects. *Lasers in medical science*, 24:2, 259-268.
- Prasad, P. N. 2004. *Introduction to biophotonics*. John Wiley & Sons,
- Quintiliani, M., Kahnt, A., Vazquez, P., Guldi, D. M. and Torres, T. 2008. Implementing a tripodal relay station in a phthalocyanine–[60] fullerene conjugate. *Journal of Materials Chemistry*, 18:13, 1542-1546.
- Regmi, B. P., Galpothdeniya, W. I. S., Siraj, N., Webb, M. H., Speller, N. C. and Warner, I. M. 2015. Phthalocyanine-and porphyrin-based GUMBOS for rapid and sensitive detection of organic vapors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 209, 172-179.
- Robertson, J. M. 1935. 136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 615-621.
- Rodriguez-Méndez, M. L., Gay, M. and de Saja, J. A. 2009. New insights into sensors based on radical bisphthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13:11, 1159-1167.
- Ruiz-González, R., Setaro, F., Gulías, Ò., Agut, M., Hahn, U., Torres, T. and Nonell, S. 2017. Cationic phthalocyanine dendrimers as potential antimicrobial photosensitisers. *Organic & biomolecular chemistry*, 15:42, 9008-9017.
- Saka, E. T., Sarkı, G., Kantekin, H. and Koca, A. 2016. Electrochemical, spectroelectrochemical and catalytical properties of new Cu (II) and Co (II) phthalocyanines. *Synthetic Metals*, 214, 82-91.
- Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. and Hanack, M. 1997. Synthesis and chromatographic separation of tetrasubstituted and unsymmetrically substituted phthalocyanines. *ChemInform*, 28:48, no-no.
- Schütze, A., Pieper, N. and Zacheja, J. 1995. Quantitative ozone measurement using a phthalocyanine thin-film sensor and dynamic signal evaluation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 23:2-3, 215-217.

- Serrano, J. L. 1996. *Metallomesogens: synthesis, properties, and applications*. VCH,
- Seven, O., Dindar, B. and Gueltekin, B. 2009. Microwave-assisted synthesis of some metal-free phthalocyanine derivatives and a comparison with conventional methods of their synthesis. *Turkish Journal of Chemistry*, 33:1, 123-134.
- Simon, J. and Sirlin, C. 1989. Mesomorphic molecular materials for electronics, opto-electronics, iono-electronics: octaalkyl-phthalocyanine derivatives. *Pure and Applied Chemistry*, 61:9, 1625-1629.
- Soppok, R. 1979. Ullmans Enzyklöpedia Der Technischen Chemie. *Urban & Schwarzenberg, München*, 18, 501.
- Sun, A., Xiong, Z. and Xu, Y. 2006. Adsorption and photosensitized oxidation of sulfide ions on aluminum tetrasulfophthalocyanine-loaded anionic resin. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 259:1-2, 1-6.
- Sun, X., Qiu, W., Wei, D., Tang, M. and Guo, L. 2014. Synthesis and photophysical properties of novel phthalocyanine–perylene diimide–phthalocyanine triad and phthalocyanine–perylene diimide dyads. *RSC Advances*, 4:49, 25616-25624.
- Thomas, A. L. 1990. *Phthalocyanine research and applications*. CRC Press,
- Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman, B. M. and Ibers, J. A. 1993. Synthesis of high-purity phthalocyanines (pc): High intrinsic conductivities in the molecular conductors H₂ (pc) I and Ni (pc) I. *Inorganic Chemistry*, 32:16, 3546-3553.
- Tolbin, A. Y., Ivanov, A. V., Tomilova, L. G. and Zefirov, N. S. 2002. Preparation of 1, 2-bis (3, 4-dicyanophenoxy)methyl) benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it. *Mendeleev Communications*, 12:3, 96-97.
- Tolbin, A. Y., Ivanov, A. V., Tomilova, L. G. and Zefirov, N. S. 2003. Synthesis of 1, 2-bis (3, 4-dicyanophenoxy)methyl) benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7:03, 162-166.
- Tredgold, R. H. and H, T. R. 1994. *Order in Thin Organic Films*. Cambridge University Press,
- Ulman and Wolcott, A. 1991. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*,
- Wang, A., Long, L. and Zhang, C. 2012. Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: a brief overview. *Methods in Organic Synthesis*, 68:11, 2433-2451.
- Wilson, A. and Wright, J. D. 1992. Understanding and optimising NO₂-sensing using semiconducting phthalocyanine films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 211:1, 321-326.
- Wöhrle, D. 2001. Phthalocyanines in macromolecular phases—methods of synthesis and properties of the materials. *Macromolecular rapid communications*, 22:2, 68-97.

- Wöhrle, D., Benders, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. and Bogdahn-Rai, T. 2000. Syntheses of structurally uniform polymeric phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4:5, 491-497.
- Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A. 1993. A Simple Synthesis of 4, 5-Disubstituted 1, 2-Dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octasubstituted Phthalocyanines. *Synthesis*, 1993:02, 194-196.
- Wöhrle, D., Marose, U. and Knoop, R. 1985. Polymeric phthalocyanines and their precursors, 8. Synthesis and analytical characterization of polymers from 1, 2, 4, 5-benzenetetracarbonitrile. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 186:11, 2209-2228.
- Wynne, K. J. 1984. Crystal and molecular structure of chloro (phthalocyaninato) gallium (III), Ga (Pc) Cl, and chloro (phthalocyaninato) aluminum (III), Al (Pc) Cl. *Inorganic Chemistry*, 23:26, 4658-4663.
- Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. and Bekaroğlu, Ö. 1996. Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors. *Applied organometallic chemistry*, 10:8, 557-577.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Nureehun Waesama-ae
Doğum Yeri : Yala/Tayland
Doğum Tarihi : 28.06.1993
Yabancı Dili : Türkçe, İngilizce, Malezyaca

Eğitim Durumu

Lise : Kanaratbamrung Yala lisesi (2010)
Lisans : Kasetsart Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2014)
Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Bölümü (2020)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

1. Chulabhorn Research Institute (Mayıs – Haziran 2014), Kimya laboratuvarında araştırma asistanı oldu
2. Amazon Colours Fabrikası (Eylül 2015 – Nisan 2016), Araştırmacı