

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



1,8-DİHİDROKSİ-3,6-DİTİYOOKTAN İÇEREN METALLİ VE METALSİZ
FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YASEMİN PİŞKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

1,8-DİHİDROKSİ-3,6-DİTİYOOKTAN İÇEREN METALLİ VE METALSİZ
FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YASEMİN PİŞKİN

KİMYA ANABİLİM DALI

SAMSUN
2019

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Yasemin Pişkin tarafından hazırlanan “1,8-dihidroksi-3,6-ditiyooktan içeren ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu” adlı tez çalışması 08/07/2019 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 Ana Bilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr. Hasan GENÇ
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Kimya Eğitimi Ana Bilim Dalı

Üye Prof. Dr. Mustafa MACİT
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Ana Bilim Dalı

Üye Prof. Dr. Erbil AĞAR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Ana Bilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2019

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.

08/07/2019

Yasemin Pişkin

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

1,8-DİHİDROKSİ-3,6-DİTİYOOKTAN İÇEREN METALLİ VE METALSİZ
FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yasemin Pişkin

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erbil Ağar

Yapılan bu çalışmada sırasıyla 5,6-diklorobenzofuran-1,3-dion (I), 5,6-dikloroizoindolin-1,3-dion (II), 4,5-dikloroftalamid (III), 4,5-dikloroftalonitril (IV), 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşikleri sentezlenmiştir. 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiğinin, DBU (1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) katalizörü ve DMEA çözücüsü ile reaksiyonu sonucu metallsiz ftalosiyanın (H₂Pc) (1) sentezlenmiştir. 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiğinin daha sonra sırasıyla susuz metal tuzları (NiCl₂, CuCl₂, CoCl₂ ve Zn(CH₃COO)₂) kullanılarak, DBU katalizörü, DMEA çözücüsü ile reaksiyon sonucunda nikel ftalosiyanın (NiPc) (2), bakır ftalosiyanın (CuPc), kobalt ftalosiyanın (CoPc) (4) ve çinko ftalosiyanın (ZnPc) (5) sentezlenerek başlangıç maddelerinin ve ftalosiyanın yapıları elementel analiz, FT-IR, UV-vis., ¹H-NMR, TG/DTG ve DTA analiz verilerinden yararlanılarak yapıları aydınlatılmıştır.

Temmuz 2019, 69 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Metallsiz ftalosiyanın, Metalli ftalosiyanın

ABSTRACT

Master's Thesis

1,8-DIHYDROXY-3,6-DITHIAOCTANE CONTAINING METAL AND METAL-FREE PHTHALOCYANINES COMPOUNDS SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES

Yasemin Pişkin

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Erbil Açar

In this study, the following compounds; 5,6-dichloroisobenzofuran-1,3-dione (I), 5,5,6-dichloroisindoline-1,3-dione (II), 4,5-dichlorophthalamide (III), 4,5-dichlorophthalanitrile (IV), 2,3,5,6,8,9-hexahydrobenzo[b][1,4]dioxo[7,10]dithiacyclododecine-12,13-dicarbonitrile (V) compounds were synthesized. Metal-free phthalocyanine (H₂Pc) (1) was synthesized by the reaction between 2,3,5,6,8,9-hexahydrobenzo[b][1,4]dioxo[7,10]dithiacyclododecine-12,13-dicarbonitrile (V) and DMEA solvent with the DBU (1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene) catalyzer. In consequence of the reaction of 2,3,5,6,8,9-hexahydrobenzo[b][1,4]dioxo [7,10]dithiacyclododecine-12,13-dicarbonitrile (V), in the presence of DBU, DMEA and anhydrous CuCl₂, copper phthalocyanine (CuPc) (2) was synthesized. Then 2,3,5,6,8,9-hexahydrobenzo[b][1,4]dioxo[7,10] dithiacyclododecine-12,13-dicarbonitrile (V) compound gave the reactions with anhydrous metal salts (CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂, Zn(CH₃COO)₂ respectively with usage of DBU catalyzer and DMEA solvent in order to bring about nickel phthalocyanine (NiPc) (3), cobalt phthalocyanine (CoPc) (4) and zinc phthalocyanine (ZnPc) (5) in the sequence of given anhydrous metal salts. The synthesized molecules (I), (II), (1), (2), (3), (4) and (5) were gained to the scientific literature. The structures of synthesized starter compounds and phthalocyanine were illuminated with elemental analyze techniques like FT-IR, UV-vis., ¹H-NMR, TGA and DTA.

July 2019, 69 pages

Key Words: Phthalocyanine, Metal-free phthalocyanine, Metallo phthalocyanine

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince her aşamasında yakın ilgi, hoş görü, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Erbil AĞAR' a

Labratuvarda çalışmaya başladığım günden beri her anlamda birikimlerini benimle paylaşan sayın Prof. Dr. Ayşen AĞAR, Prof. Dr. Mustafa MACİT, Prof. Dr. Yıldırım TOPÇU ve Prof Dr. Hasan GENÇ'e

Teknik talep ve ihtiyaçlarımızı gidererek bizlerin her an yanlarında olan Uzman Kazım CANPOLAT'a

Çalışmalarımın başından sonuna kadar her an yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli arkadaşlarım Seda Nur AYGÜN, Fatih KAVRAZ, Elif ALAMAN, Ceren ÇİÇEK ve Arş. Gör. Songül ŞAHİN'e

Çalışmalarım süresince benden desteklerini esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Seher MERAL, Arş. Gör. Nihal ERMİŞ ve Esra KAYHAN'a

Ve en değerli hazinem ailem; babam Kadir PİŞKİN, annem Sevcan PİŞKİN kardeşim Mustafa PİŞKİN ve çocukluk arkadaşım bir kardeş kadar değerli birtanecek dostum Tuğba ESER'e her an bana inanıp güvendikleri, hep yanımda oldukları ve koşulsuz destekleri için sonsuz minnetlerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır ve PYO.FEN.1904.18.022 Nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Temmuz 2019, Samsun

Yasemin Pişkin

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	2
2.1. Ftalosiyanın Tarihsel Keşfi ve Yapısı.....	2
2.2. Ftalosiyanın Adlandırılması.....	4
2.3. Ftalosiyanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
2.4. Ftalosiyanın Çeşitleri.....	7
2.4.1. Metalli ftalosiyanınlar.....	7
2.4.2. Metalsiz ftalosiyanınlar.....	8
2.4.3. Naftaftalosiyanınlar (NPc).....	9
2.4.4. Subftalosiyanınlar (SubPc).....	10
2.4.5. Süper ftalosiyanınlar.....	11
2.4.6. Polimer ftalosiyanınlar.....	12
2.4.7. Makro halkalı ftalosiyanınlar.....	12
2.4.8. Azaftalosiyanınlar (AzaPc).....	13
2.5. Ftalosiyanın Elde Ediliş Yöntemleri.....	14
2.6. Yeni Sentez Yöntemi Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyanın Sentezi.....	18
2.7. Ftalosiyanın Saflaştırılması için Uygulanan Yöntemler.....	19
2.8. Ftalosiyanın Karakterizasyon Özellikleri.....	20
2.8.1. Ftalosiyanın UV-vis. spektroskopisi.....	20
2.8.2. Ftalosiyanın FT-IR spektroskopisi.....	22
2.8.3. Ftalosiyanın NMR spektroskopisi.....	23
2.9. Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri.....	23
2.10. Ftalosiyanın Uygulama Alanları.....	25
2.10.1. Boya ve pigment.....	25
2.10.2. Katalizör.....	26
2.10.3. Kimyasal sensör.....	26
2.10.4. Optik veri depolama.....	27
2.10.5. Elektrografi.....	27
2.10.6. İnce filmler.....	27
2.10.7. Sıvı kristal.....	28
2.10.8. Fotodinamik terapi.....	29
2.10.9. Nonlineer optik cihazlar.....	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	33
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	33
3.3. Deneysel Çalışmalar.....	34
3.3.1. Deney şeması.....	34
3.3.2. 5,6-diklorobenzofuran-1,3-dion (I) bileşiğinin sentezi.....	35
3.3.3. 5,6-dikloroizindolin-1,3-dion (II) bileşiğinin sentezi.....	35
3.3.4. 4,5-dikloroftalamid (III) bileşiğinin sentezi.....	36

3.3.5. 4,5-dikloroftalonitril (IV) bileşiminin sentezi.....	36
3.3.6. 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen- 12,13-dikarbonitril (V) bileşiminin sentezi.....	37
3.3.7. Metallsiz ve metalli ftalosiyanimlerin sentezi ve yapısal karakterizasyonu	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	59
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	70



SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

Å	Angstrom
λ_{\max}	Maksimum Dalga Boyu
°C	Santigrat

KISALTMALAR

DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
DMEA	<i>N,N</i> -dimetiletanolamin
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
HOMO	En Yüksek Dolu Molekül Orbital
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
LUMO	En Düşük Boş Molekül Orbital
mL	Mililitre
mmol	Milimol
MPc	Metalli Ftalosiyenin
MW	Mikrodalga
NLO	Nonlineer Optik
nm	Nanometre
np	Non-periferal
NPc	Naftaftalosiyenin
p	Periferal
Pc	Ftalosiyenin
PDT	Fotodinamik Terapi
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV-vis	Ultraviole-Görünür Bölge Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Rastlantı sonucu bulunan metallsiz ftalosiyanın eldesi.....	2
Şekil 2.2. o-dibromobenzenden bakır ftalosiyanın eldesi	2
Şekil 2.3. Ftalosiyanın merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerin gösterimi.....	3
Şekil 2.4. Ftalosiyanın halkasında numaralandırılma sisteminin gösterilmesi	4
Şekil 2.5. Ftalosiyanın adlandırılması	5
Şekil 2.6. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı.....	6
Şekil 2.7. Metalli ftalosiyanın sentez yöntemleri	7
Şekil 2.8. Metallsiz ftalosiyanın sentez yöntemleri	8
Şekil 2.9. Naftaftalosiyanın örneği.....	9
Şekil 2.10. Subftalosiyanın örneği	10
Şekil 2.11. Süper ftalosiyanın örneği	11
Şekil 2.12. Polimer ftalosiyanın örneği (Ağar vd, 1997).....	12
Şekil 2.13. Makro halkalı ftalosiyanın örneği (Ağar vd, 1997)	13
Şekil 2.14. Azaftalosiyanın örneği	14
Şekil 2.15. o-siyanobenzamitten ftalosiyanın sentezi	15
Şekil 2.16. Ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi.....	16
Şekil 2.17. o-dibromobenzenden ftalosiyanın sentezi.....	16
Şekil 2.18. 1,3-diiminoizindolin kullanılarak ftalosiyanın sentezi (Moser, 1983)...	17
Şekil 2.19. Ftalik anhidrit, ftalimid veya ftalik asitten ftalosiyanın eldesi	18
Şekil 2.20. Mikrodalga (MW) reaksiyonunun şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.21. Mikrodalga enerjisi yardımıyla ftalosiyanın eldesi.....	19
Şekil 2.22. Ftalosiyanın enerji diyagramı (Nyokong, 2010).....	21
Şekil 2.23. Metalli (---) ve metallsiz (—) ftalosiyanın UV-vis. Spektrumları (Nyokong, 2010)	22
Şekil 2.24. Agregasyon olayının temsili gösterimi	23
Şekil 2.25. Ftalosiyanın olası agregasyon tipleri	23

Şekil 2.26. Ftalosiyanın kullanım alanları	25
Şekil 2.27. Perfloroalkil grupları taşıyan metalli ftalosiyanın örneği	26
Şekil 2.28. Langmuir-Blodgett film	28
Şekil 2.29. Sıvı kristal özellik gösteren tetra süstitüe metallsiz ftalosiyanın	29
Şekil 2.30. Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi	30
Şekil 2.31. Başarılı bir fotosensitizer olan ftalosiyanın yapısı (Miller vd, 2007)	30
Şekil 2.32. Non-lineer incelemelerinde kullanılan heksadekaftalosiyanın bileşikleri	31
Şekil 3.1. 5,6-diklorobenzofuran-1,3-dion (I) bileşiğinin sentezi	35
Şekil 3.2. 5,6-dikloroizindolin-1,3-dion (II) bileşiğinin sentezi	35
Şekil 3.3. 4,5-dikloroftalamid (III) bileşiğinin sentezi	36
Şekil 3.4. 4,5-dikloroftalonitril (IV) bileşiğinin sentezi	36
Şekil 3.5. 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiğinin sentezi	37
Şekil 3.6. 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiğine ait FT-IR spektrumu	38
Şekil 3.7. 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	39
Şekil 3.8. Metallsiz ftalosiyanine (H ₂ Pc) (1) ait FT-IR spektrumu	40
Şekil 3.9. Metallsiz ftalosiyanine (H ₂ Pc) (1) ait UV-vis spektrumu	41
Şekil 3.10. Metallsiz ftalosiyanine (H ₂ Pc) (1) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	42
Şekil 3.11. Metallsiz ftalosiyanine (H ₂ Pc) (1) ait ¹ H-NMR spektrumu	43
Şekil 3.12. Bakır ftalosiyanine (CuPc) (2) ait FT-IR spektrumu	44
Şekil 3.13. Bakır ftalosiyanine (CuPc) (2) ait UV-vis spektrumu	45
Şekil 3.14. Bakır ftalosiyanine (CuPc) (3) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	46
Şekil 3.15. Nikel ftalosiyanine (NiPc) (3) ait FT-IR spektrumu	47
Şekil 3.16. Nikel ftalosiyanine (NiPc) (3) ait UV-vis spektrumu	48
Şekil 3.17. Nikel ftalosiyanine (NiPc) (3) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	49
Şekil 3.18. Nikel ftalosiyanine (NiPc) (3) ait ¹ H-NMR spektrumu	50

Şekil 3.19. Kobalt ftalosiyanine (CoPc) (4) ait FT-IR spektrumu	51
Şekil 3.20. Kobalt ftalosiyanine (CoPc) (4) ait UV-vis spektrumu	52
Şekil 3.21. Kobalt ftalosiyanine (CoPc) (4) ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	53
Şekil 3.22. Çinko ftalosiyanine (ZnPc) (5) ait FT-IR spektrumu	54
Şekil 3.23. Çinko ftalosiyanine (ZnPc) (5) ait UV-vis spektrumu.....	55
Şekil 3.24. Çinko ftalosiyanine (ZnPc) (5) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	56
Şekil 3.25. Çinko ftalosiyanine (ZnPc) (5) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 3.26. Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların tahmini molekül yapısı.....	58



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	37
Çizelge 3.2. Metalsiz ftalosiyanine (H ₂ Pc) (1) ait elementel analiz sonuçları.....	39
Çizelge 3.3. Bakır ftalosiyanine (CuPc) (2) ait elementel analiz sonuçları	43
Çizelge 3.4. Sentezlenen nikel ftalosiyanine (NiPc) (3) ait elementel analiz sonuçları	47
Çizelge 3.5. Kobalt ftalosiyanine (CoPc) (4) ait elementel analiz sonuçları	50
Çizelge 3.6. Çinko ftalosiyanine (ZnPc) (5) ait elementel analiz sonuçları.....	54



1. GİRİŞ

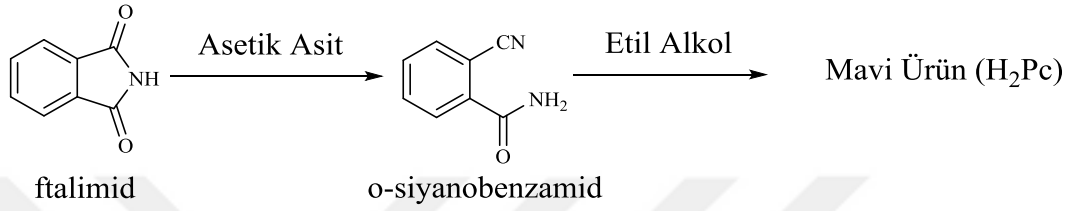
Çok önemli bileşikler olan ftalosiyanimler, 1907 yılında tesadüf eseri yan ürün olarak elde edilmiştir. Yapısının aydınlatılması ise 1930 yılında gerçekleşmiştir (de Diesbach ve von der Wied, 1927). Birçok önemli alanda kullanımları bulunan ftalosiyanimler; kimyasal sensörlerde, elektrokromik display cihazlar, fotodinamik terapi, yakıt hücresi uygulamalarında elektrokataliz, enerji üretiminde fotovolttaik hücre elementleri, lazer boyaarı, sıvı-kristal renkli display uygulamaları ve moleküler metaller ve iletken polimerler gibi pek çok alanda kullanımı mümkündür. Bunun sebebi de çözünürlükleridir. Ftalosiyanimleri çözünürlüğü yüksek olan alifatik (Bıyıköglü vd, 2015) veya aromatik (Lokesh ve Adriaens, 2013) bir süstitüent gruplar bağlayarak çözünür hale getirilebilir. Süstitüe olmamış türevleri ise halka sistemlerine süstitüentlerin bağlanarak çözünürlük problemleri ortadan kaldırılabilmektedir.

Ftalosiyanim halkasında elektron-verici fonksiyonel grupların varlığı çözünürlüğü arttırmakla kalmayıp aynı zamanda ftalosiyaniminlerin optik ya da elektrokimyasal özelliklerini de arttırmaktadır. Ftalosiyanimler birçok fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal ve organik maddelerin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında fotokatalizör veya elektrokatalizör (Koca vd, 2006) olarak kullanılabilir. Ayrıca singlet oksijen oluşturabilme kapasitelerinden dolayı ftalosiyanimler, fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilir bir molekül haline gelmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

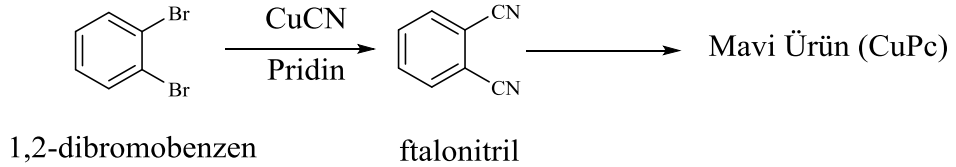
2.1. Ftalosiyanın Tarihsel Keşfi ve Yapısı

Ftalosiyanın ilk kez 1907 yılında, ftalimid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir (Braun ve Tcherniac, 1907a;b).



Şekil 2.1. Rastlantı sonucu bulunan metallsiz ftalosiyanın eldesi

1927 yılında da, o-dibromobenzenle bakır (I) siyanürü tepkimeye sokularak, benzenin dinitril türevini yapmaya çalışıldığı sırada elde edilmiş fakat yapısı yine tam aydınlatılamamıştır (de Diesbach ve von der Wied, 1927).



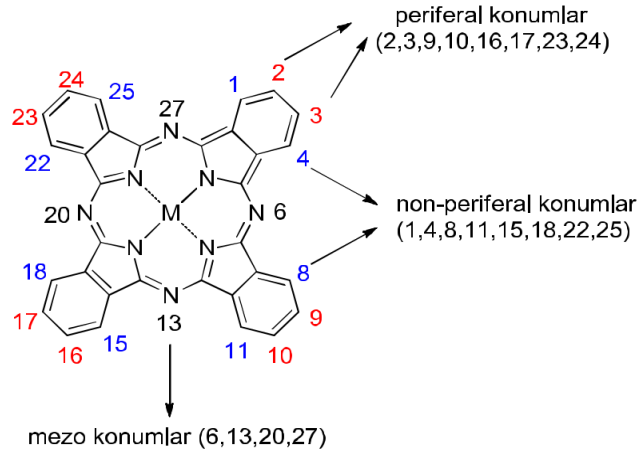
Şekil 2.2. o-dibromobenzenden bakır ftalosiyanın eldesi

1928 yılında yapılan çalışmalarda, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid üretildiği anda yine tesadüf eseri mavi-yeşil renkli bir madde gözlemlenmiştir. İncelemeler sonucunda safsızlık olarak nitelendirilen bu ürün çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıyan demir içeren ftalosiyanın (FePc) olarak belirlenmiştir. 1929 yılında da Linstead ve arkadaşları ftalosiyanın yapılarının porfirinlerle olan ilişkilerini incelemiştir (Linstead, 1934).

Ftalosiyanın bileşikleri için yapılan çalışmalar genellikle metal içerenler üzerine yoğunlaşmıştır. Ftalosiyanın yapısının merkezinde bulunan iki hidrojen atomu periyodik tablodaki çoğu metalle yer değiştirmesi sonucunda metalli

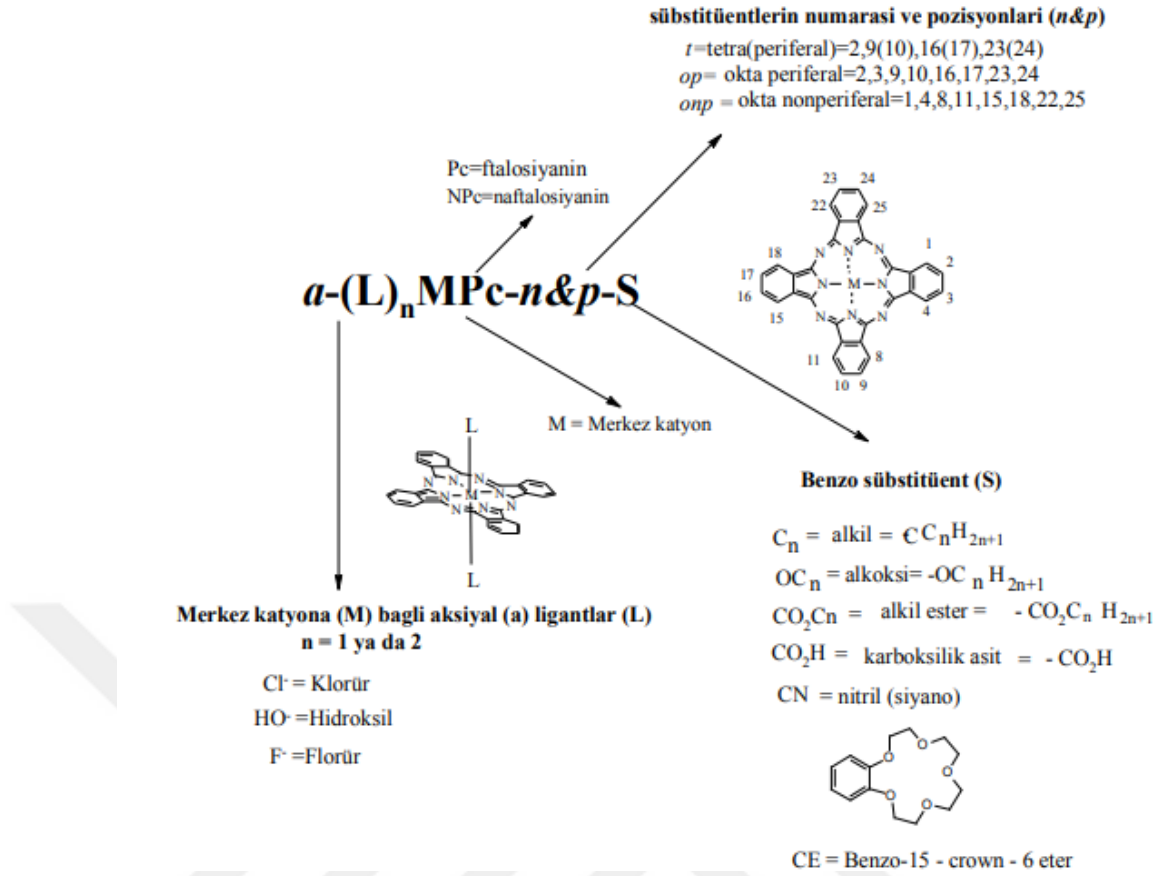
2.2. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyenin halkasındaki kabul edilmiş numaralandırma sistemi Şekil 2.4.'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Ftalosiyenin halkasında numaralandırılma sisteminin gösterilmesi

Halka üzerinde süstitüsyonun bulunabileceği 16 uygun konum vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal (p) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferal olmayan non periferal (np) konumlar olarak isimlendirilir.



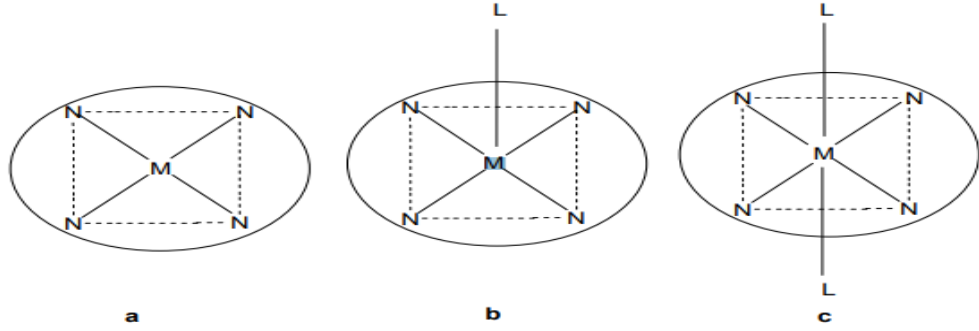
Şekil 2.5. Ftalosiyaninlerin adlandırılması

Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin”, “dihidrojen ftalosiyanin” (H_2Pc) veya ftalosiyanin (Pc) olarak isimlendirilirler. Metalli ftalosiyaninler de (MPc) katyon ftalosiyanininden önce yazılarak kısaltma yapılır (örneğin CuPc) (McKeown, 1998).

2.3. Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler $18-\pi$ ($4n+2$) elektron sistemli yapılarından dolayı pekçok fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. UV-vis. bölgesinde $18-\pi$ elektron sisteminin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklı 600-700 nm' de Q bandı ve 300-350 nm' de de B bandı gösterirler (Moussaron vd, 2013).

Şekil 2.6.'da görüldüğü gibi ftalosiyanin bileşiklerine çeşitli metallerin bağlanmasıyla dört koordinasyonlu kare düzlem yapıya, beş koordinasyonlu kare piramit yapıya ya da altı koordinasyonlu oktahedral sistemlere dönüştürler.



Şekil 2.6. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı

Ftalosiyaninlerin periferik konumlarına çeşitli sübstituent gruplarının bağlanması ve koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle ftalosiyaninlere farklı özellikler kazandırır. Ftalosiyaninler bozunmadan süblimleştiğinden ve kristallenmeleri kolay olduğundan dolayı çok saf ürünler elde edilir. Bazı ftalosiyanin türleri inert ortamda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olurlar. Vakum altında metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C’ den önce bozunmazlar. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Bunun sebebi, metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın sağlam olması ve bütün molekülün aromatik özellik taşımasıdır. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit ya da ftalimide parçalanarak bozunurlar (Gürek, 1994).

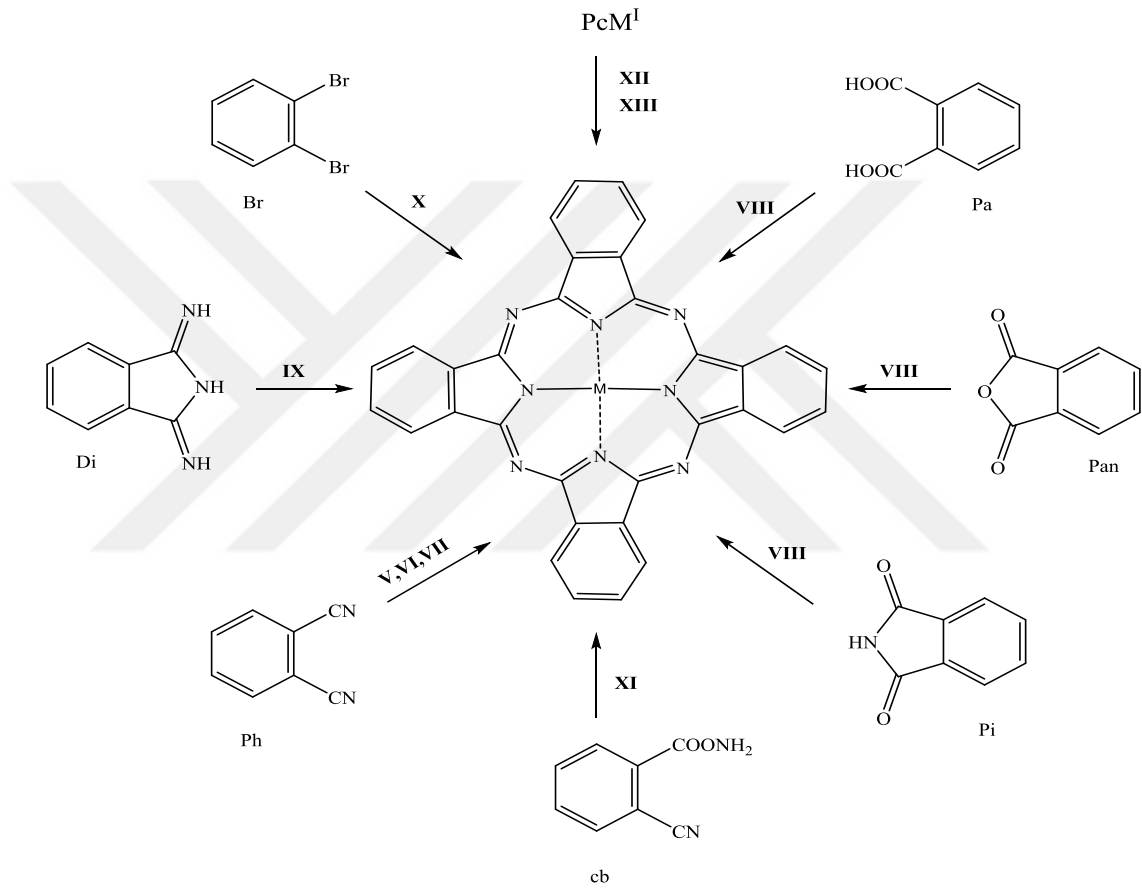
Bazı ftalosiyanin türleri (Na, Li, K, Ca, Mg ve Ba gibi) alkali ve toprak alkali metalleri içeriyorsa organik çözücülerde çözünmez, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar. Ayrıca bu türler seyreltik anorganik asit, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolaylıkla metal iyonu metalden ayrılır ve metalsiz ftalosiyaninler elde edilir. Bu ftalosiyaninlere “Elektrovalent Ftalosiyaninler” denir.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri çoğunlukla merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı, metal iyon çapının ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanin molekülünün iç oyuğunun çapı 3,4 Å° ve kalınlığı ise yaklaşık 1,35 Å° dur. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanin bileşiklerinin oyuk genişliği olan 1.35 Å° dan büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolayca ayrılabilir (Ahsen vd, 1988; Meller ve Ossko, 1972).

2.4. Ftalosiyeninlerin Çeşitleri

2.4.1. Metalli ftalosiyaninler

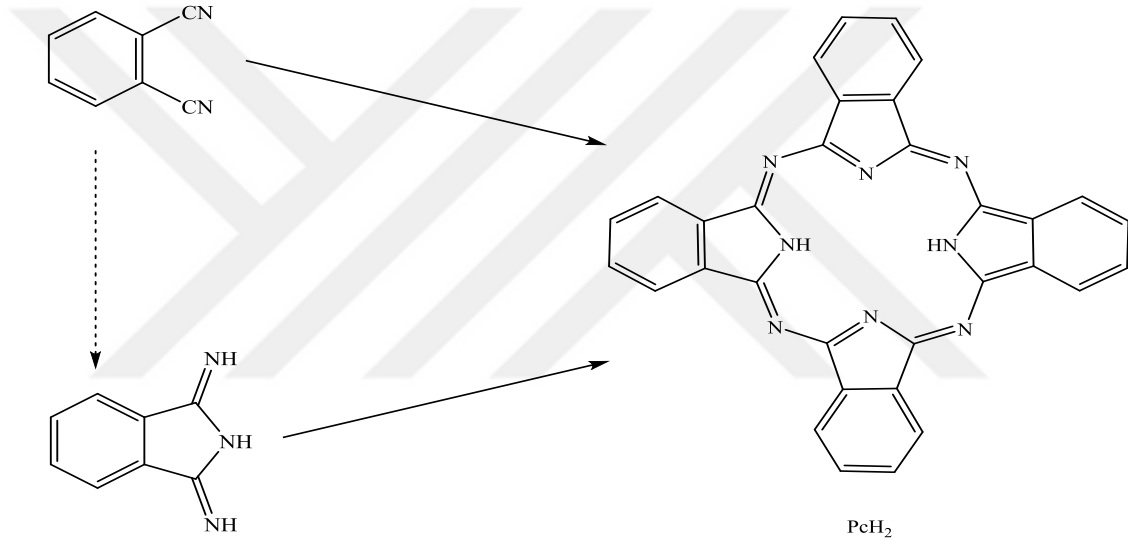
Metal içeren ftalosiyanin, metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisindolinin kullanılarak sentezlenebilir. En çok uygulanan işlemler, Linstead tarafından geliştirilen lityum metodu (Byrne vd, 1934; Barrett vd, 1936) ile Tomoda tarafından geliştirilen metod ile (Tomoda vd,1980; Tomoda vd, 1983) üretilmiştir.



Şekil 2.7. Metalli ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

2.4.2. Metalsiz ftalosiyanimler

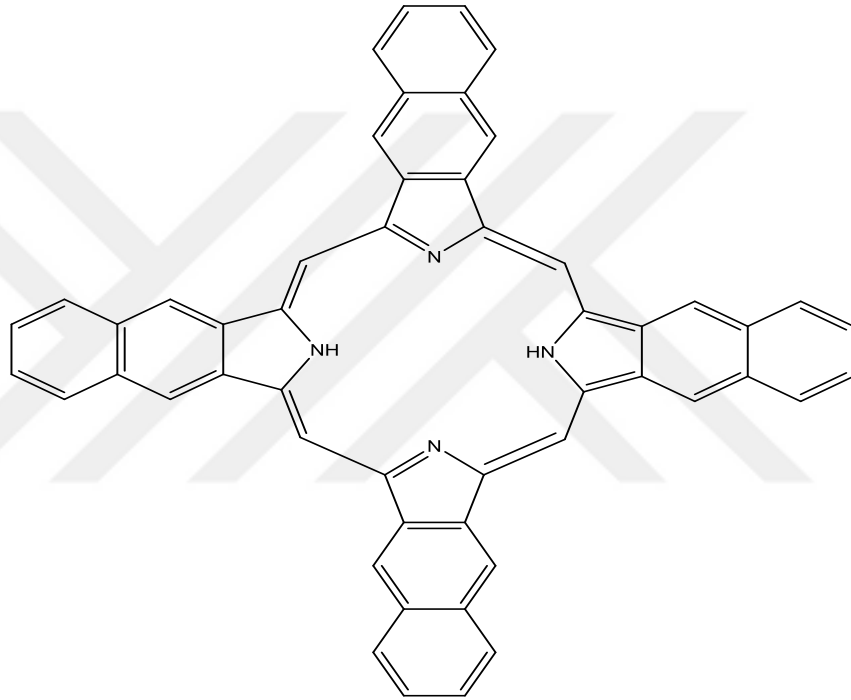
Metalsiz ftalosiyanimler, genellikle ftalonitril kullanarak elde edilir. Ftalik anhidritten de elde edilebilmelerine rağmen ftalonitril kullanılarak daha saf ürünler elde edilebilir. Bu yüzden, genelde ftalonitrilden (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanim sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden metalsiz ftalosiyanim (H_2Pc) oluşturmak için çeşitli metotlar vardır (Şekil 2.8.) (Thompson vd, 1993). Alternatif olarak, metalsiz ftalosiyanim H_2Pc ya da lityum içeren metalli ftalosiyanim (Li_2Pc) ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H_2Pc 'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.



Şekil 2.8. Metalsiz ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri

2.4.3. Naftaftalosiyaninler (NPc)

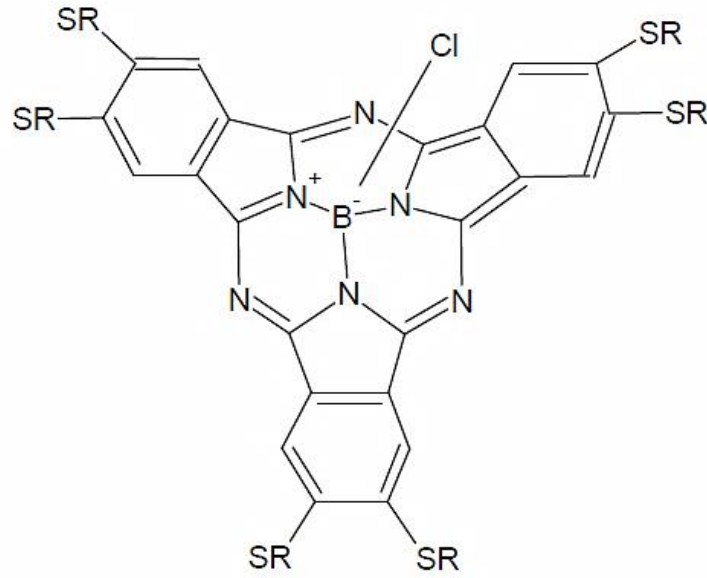
Naftaftalosiyaninler IR spektrumunda 800 nm civarında absorpsiyon yaparlar. 56 konjuge π -elektronu ile UV-vis spektrumunda 700-1000 nm arasında geniş bir spektral aralığa sahiptirler (Dhanya ve Menon, 2011). Bu nedenle fotoelektronik malzeme olarak kullanılabilirler. Naftaftalosiyaninlerin fazla π elektronları olduğunda redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkilemektedir (Hanack vd, 1993a; 1993b).



Şekil 2.9. Naftaftalosiyanin örneği

2.4.4. Subftalosiyeninler (SubPc)

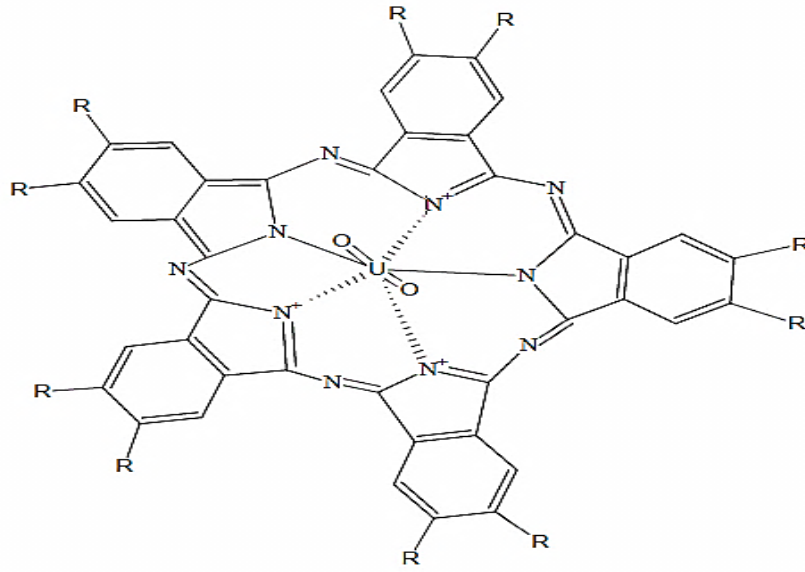
Subftalosiyeninler ftalonitril ile bor halojenürlerin tepkimesi sonucu oluşan aromatik makrosiklik halkalardır. Subftalosiyenin süksinimid ya da diiminoisoindol ile muamele edilerek A₃B tipi adı verilen ftalosiyenin türevi oluşur. Bu reaksiyon bazı durumlarda çok seçici olduğu için daha önceden elde edilmemiş ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılabilir (Kobayashi vd, 1990).



Şekil 2.10. Subftalosiyenin örneği

2.4.5. Süper ftalosiyanimler

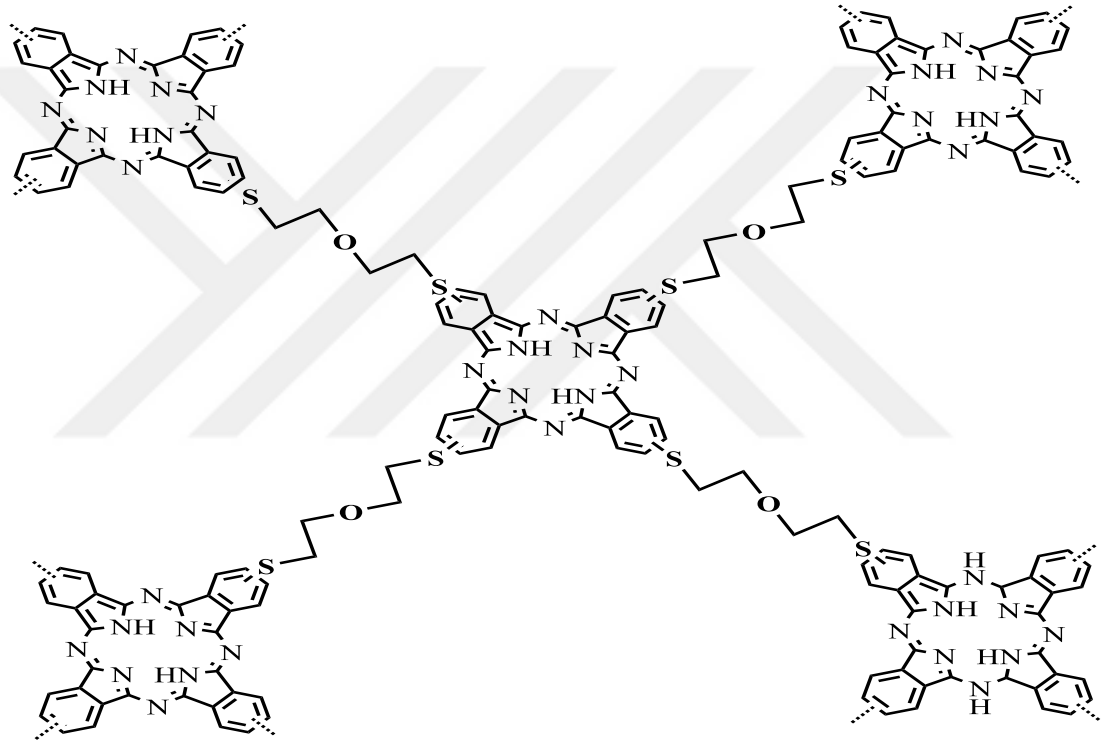
İlk kez 1960'lı yıllarda sentezlenmiş olup yapının aydınlatılması X-ray kristalografi yöntemi ile 1975 yılında gerçekleştirilmiştir. Susuz uranyum klorürün ftalonitril ile 170 °C'te 30-80 dakika arası ısıtılması sonucu %24 verimle süper ftalosiyanim bileşiği elde edilmiştir (Bloor vd, 1964; Day vd, 1978; Marks ve Strojakovic, 1978). Süper ftalosiyanim bileşiklerinde UV-vis spektrumlarında 914 nm ve 420 nm de şiddetli iki bant gözlenir.



Şekil 2.11. Süper ftalosiyanim örneği

2.4.6. Polimer ftalosiyeninler

1950 yılında ilk kez keşfedilen polimerik ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyenin türlerine göre oldukça büyüktür (Kokshorov vd, 2005; Wöhrle, 2001). Polimerik ftalosiyeninler katı faz metoduyla elde edilirler. Çözünmeyen polimerler, farklı süstitüent bağlı ftalontiril ile muamele edilerek polimere bağlı bir ftalosiyenin oluşur ve istenilen ftalosiyenin sonradan polimerden ayrılır. Leznoff ve arkadaşları çeşitli polimerleri 4-nitroftalonitril ile muamele ederek zincirdeki bölünme sonucunda %20-25 civarında verimle polimerik ftalosiyenin elde etmişlerdir (Leznoff ve Hall, 1982).

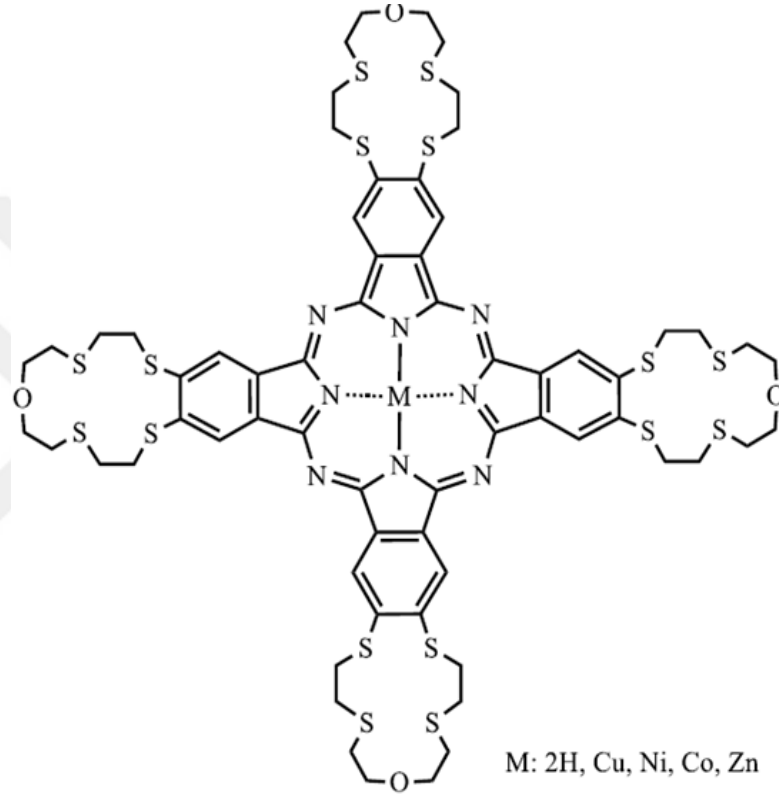


Şekil 2.12. Polimer ftalosiyenin örneği (Ağar vd, 1997)

2.4.7. Makro halkalı ftalosiyeninler

1998’li yıllarda yapılan çalışmalarda makrosiklik halka grubu içeren ilk ftalosiyeninler, tetra (15-crown-5) süstitüe ftalosiyeninler olduğu belirlenmiştir. Bu ftalosiyeninler için kullanılan sentez yöntemi ise diğer makrosiklik grup bulunduran ftalosiyenin sentezlerinden farklıdır. İlk çalışma 1986 yılında yapılmış ve 4,5-dibromobenzo(15-crown-5)’in kuru DMF içerisinde bakır (I) siyanür (CuCN) ile reaksiyona sokularak 4,5-disiyanobenzo(15-crown-5)’i sentezlenmiştir (Koray vd,

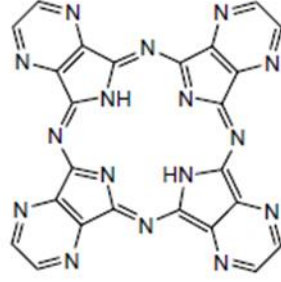
1986; Hendrix vd, 1986). Elde edilen metallsiz ftalosiyanimlere çeşitli metaller ilave edilerek metalli ftalosiyanimler oluşturulmuştur (Ahsen vd, 1988). Ağar ve arkadaşları da 11-12 üyeli diaza, triaza, oksaditiyoaza, oksatetратиyo makrosiklik halka grupları bulunan süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Ağar vd, 1995; Ağar vd, 1997; Ağar vd, 1998; Ağar vd, 1999; Şaşmaz vd, 1998).



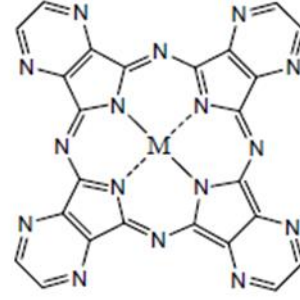
Şekil 2.13. Makro halkalı ftalosiyanim örneği (Ağar vd, 1997)

2.4.8. Azaftalosiyanimler (AzaPc)

Ftalosiyanimlerdeki bazı benzen karbonları azot atomları ile yer değiştirmesi sonucunda azaftalosiyanimler meydana gelmiştir. Azaftalosiyanim yapısındaki sekiz tane fazla azot atomu sayesinde makrohalkanın polarlılığı artmış ve daha çözünür hale gelmiştir.



Azaftalosiyinin (AzaPc, [H₂{Pyz}₄PA])



Metalli Azaftalosiyinin (MAzaPc, [M{Pyz}₄PA])

Şekil 2.14. Azaftalosiyinin örneği

Azaftalosiyininler spektral, fotokimyasal, fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı;

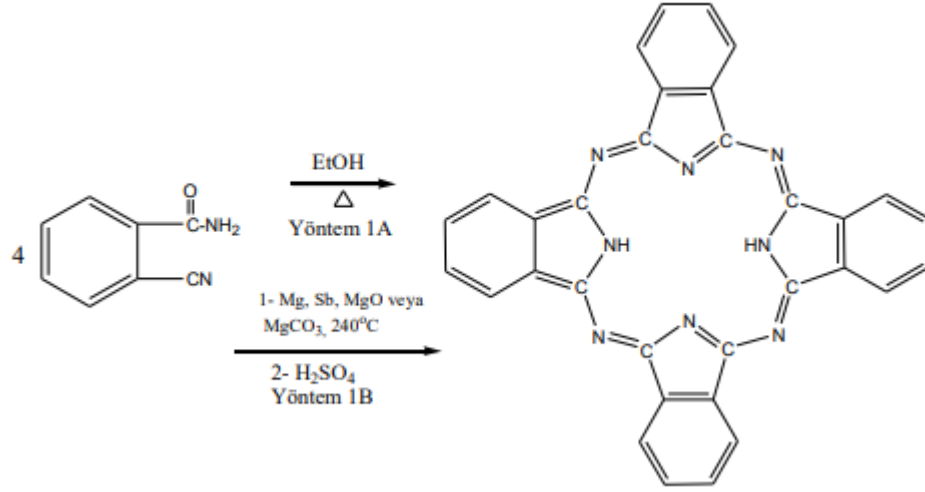
- Fotodinamik terapide fotosentizer ve
- pH duyarlı boyalar olarak kullanılabilirler (Kopecky vd, 2011).

2.5. Ftalosiyininlerin Elde Ediliş Yöntemleri

Ftalosiyininler periyodik tablodaki hemen her metalle sentezlenebilirler. Ftalosiyininlerin o-siyanobenzamid, o-bromobenzen, ftalonitril, 1,3-diiminoizindolin, ftalimid veya ftalik anhidrit bileşiklerinden sentezlenirler. Bu yöntemler genelde kullandıkları başlangıç maddeleri yönünden birbirinden ayrılırlar (Andre vd, 1985; Meller ve Ossko, 1972).

Metot I: o-siyanobenzamitten ftalosiyinin sentezi

Tcherniac ve arkadaşları o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak elde etmişlerdir (Braun ve Tcherniac, 1907b). Bu yöntemi, o-siyanobenzamidin alkol içerisinde reflüks edilerek düşük verimle gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.15. Yöntem IA).

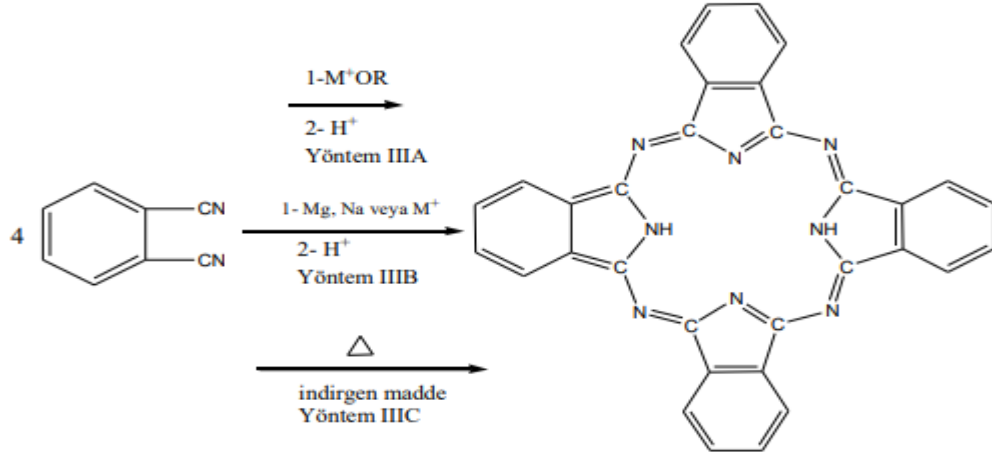


Şekil 2.15. o-siyanobenzamitten ftalosiyanın sentezi

Linstead ve arkadaşları o-siyanobenzamidi magnezyum tuzları ile 240 °C'de ısıtarak %40 verimle metalli ftalosiyanın elde etmişlerdir (Şekil 2.15. Yöntem IB). Bunun sonucunda metalli ftalosiyaniyi derişik sülfürik asit (H₂SO₄) ile muamele ederek metallsiz ftalosiyanın sentezlenmiştir (Linstead, 1934).

Metot II: Ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi

- ❖ Ftalonitril normal şartlar altında, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) ya da 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non5-ene (DBN) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon sonucunda oldukça yüksek verimle metallsiz ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil 2.16. Yöntem IIIA) (Tomoda vd, 1980).
- ❖ Ftalonitril, 4-fenoksiftalonitril ve 4-tiyofenoksiftalonitrilden %39 verimle 2,9,16,23-tetratiyofenoksiftalosiyanın, %25 verimle 2,9,16,23-tetratiyofenoksi ftalosiyanın izomerler karışım şeklinde sentezlenmiştir (Derkacheva ve Luk'yanets; 1980).

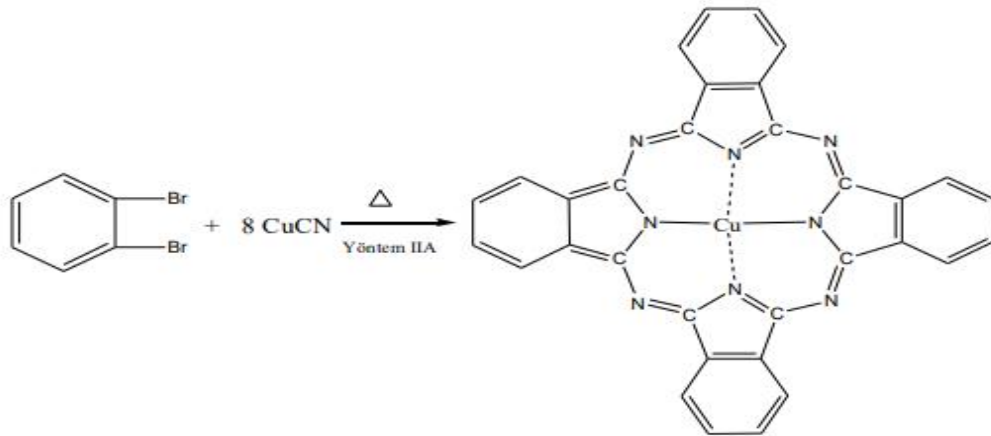


Şekil 2.16. Ftalonitrilden ftalosiyenin sentezi

- ❖ Ftalonitrille gerçekleştirilen diğer bir yöntemde ise magnezyum veya sodyum metali 200 °C' de konsantre sülfürik asit ile metal uzaklaştırılması sonucu metalsiz ftalosiyenin sentezlenmiştir (Şekil 2.16. Yöntem IIIB) (Linstead, 1934; Barrett vd, 1938).
- ❖ Hidrokinon, tetrahidropiridin ya da 4,4'-dihidroksifenil ile süstitüe ftalonitril kapalı bir tüpte 180 °C'de metalsiz ftalosiyenin elde edilmiştir (Şekil 2.16. Yöntem IIIC) (Snow ve Griffth, 1984).

Metot III: o-dibromo benzenden ftalosiyenin sentezi

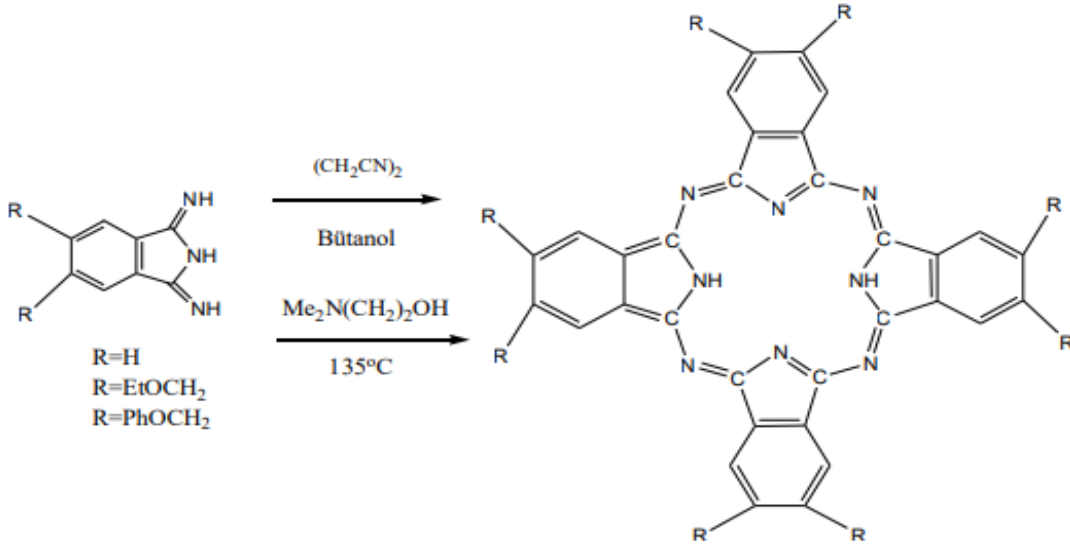
1927 yılında Diesbach ve Von der weid tarafından bakır(I) siyanür, o-dibromobenzen ve piridin kullanılarak, 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında yaklaşık %23 verimle bakır ftalosiyenin elde edilmiştir (de Diesbach ve von der weid, 1927).



Şekil 2.17. o-dibromobenzenden ftalosiyenin sentezi

Metot IV: 1,3-diiminoisindolinden ftalosiyanin sentezi

Ftalonitrilin, metanol içerisinde sodyum metoksit varlığında, 135 °C sıcakta amonyak gazı varlığında 1,3-diiminoisindolin elde edilmiştir (Leznoff vd, 1985).

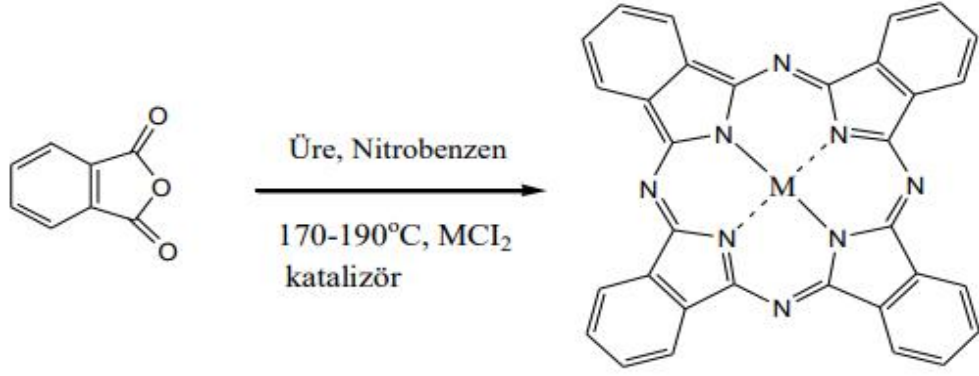


Şekil 2.18. 1,3-diiminoisindolin kullanılarak ftalosiyanin sentezi (Moser ve Thomas, 1983)

Linstead ve Elvidge 1,3-diiminoisindolini nikel(II) klorür ile sıcak formamid içerisinde ısıttıklarında %96 verimle metalli ftalosiyaninler elde etmişlerdir (Moser, 1983). 1,3-diiminoisindolin 2-*N,N*-dimetilaminoetanol içinde de ısıtıldığında %85 verimle metallsiz ftalosiyanin elde edilmiştir. (Brach vd, 1970).

Metot V: Ftalik anhidrit, ftalimid veya ftalik asitten ftalosiyanin eldesi

Ftalimid (Kempa ve Dobrowolski, 1988), ftalik anhidrit (Shaabani, 1998) ya da ftalik asit (Mikhaleenko vd, 1970) bileşiklerinin tümü metalli ftalosiyanin eldesinde kullanılabilirler (Wyler yöntemi).

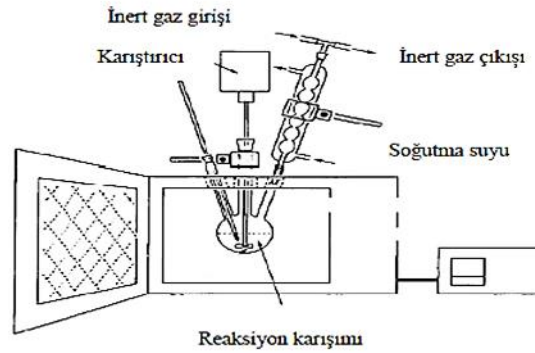


Şekil 2.19. Ftalik anhidrit, ftalimid veya ftalik asitten ftalosiyanın eldesi

Yüksek kaynama noktasına sahip nitrobenzen gibi bir çözücü içerisinde üre kullanılarak çeşitli metal tuzlarıyla birlikte metali veya metalsiz ftalosiyanınlar elde edilebilir. Metalin cinsine bağlı olarak (Mg, Li gibi) derişik sülfürik asit kullanılarak da metalsiz ftalosiyanın elde edilebilir (Şekil 3.11) (Weber ve Busch, 1965).

2.6. Yeni Sentez Yöntemi Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyanın Sentezi

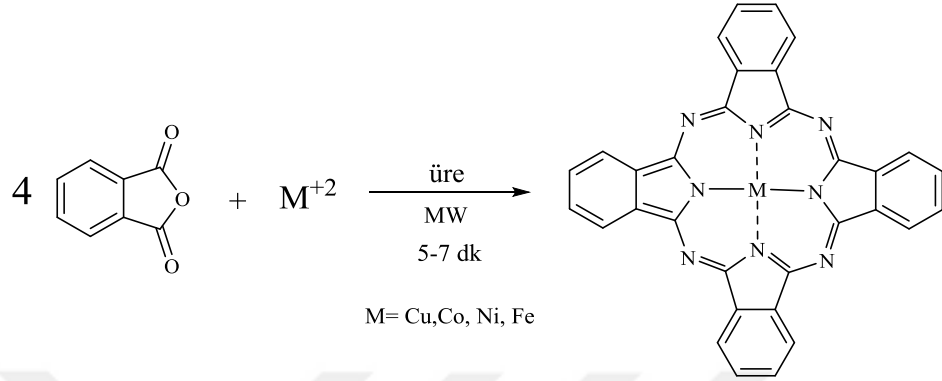
Klasik yöntemin dışında yeni sentez yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır. Bu yöntemlerin başında da mikrodalga (MW) enerjisi yardımıyla yapılan yöntemler gelmektedir.



Şekil 2.20. Mikrodalga (MW) reaksiyonunun şematik gösterimi

Mikrodalga enerjisi yardımıyla gerçekleştirilen reaksiyonlar daha kısa sürede ve yüksek verimle elde edilmektedir. Bu reaksiyonlar genellikle çözücüsüz (solventsiz) ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve de oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir (Green Chemistry) (Kingston ve Haswell, 1997).

1998 yılında yapılan çalışmada, ftalik anhidrit ve metal tuzları üre varlığında çözücüsüz ortamda mikrodalga enerjisi yardımıyla reaksiyona sokularak bakır, kobalt, nikel ve demir içeren ftalosiyanimler yapılmıştır (Şekil 2.21.) (Shaabani, 1998).



Şekil 2.21. Mikrodalga enerjisi yardımıyla ftalosiyanim eldesi

2001 yılında yapılan çalışmada ise, diiminoisoindolin kinolin varlığında silikon tetraklorür ($SiCl_4$) ile mikrodalga enerjisi yardımıyla silikon içeren ftalosiyanim ($SiPcCl_2$) bileşiği sentezlenmiştir. Klasik yöntemle verimi %71 olan reaksiyonda %91 verim elde edilmiştir. (Silver vd, 2001).

Mikrodalga enerjisi yönteminin kullanılmasının pek çok avantajları vardır. Bunlar;

- Çok kısa sürede yüksek sıcaklıklara çıkılabilmesi,
- Reaksiyonların çözücüsüz ya da az çözücülü bir ortamda elde edilebilmesi,
- Isıtma işleminin hızlı ve kontrolü yapılabilmesi,
- Reaksiyon boyunca homojen bir şekilde sıcaklık artışı gözlenerek, yan ürün ve bozunma durumlarının en aza indirilebilmesi,
- Tepkime veriminin ve seçiciliğin artması, tepkimelerin kısa sürede gerçekleşmesidir.

2.7. Ftalosiyanimlerin Saflaştırılması için Uygulanan Yöntemler

Ftalosiyanimler elde edilirken çözünme problemi yaşanılmakta ve bu da maddeyi kristallendirme veya kromatografi yöntemleri ile saflaştırmada engel oluşturmaktadır. Sübstitüe olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyanimler derişik sülfürük asit içinde

çözüp, buzlu suda tekrar çöktürmeyle saflaştırılabilir. Yöntem sadece yüksek sıcaklıkta (550 °C ve üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olan bileşiklere uygulanabilir (Leznoff, 1989). Çözünebilen ftalosiyanınleri ekstraksiyon ve kromatografi ile saflaştırmak mümkündür (Barrett vd, 1936). Bu tür çözünebilen ftalosiyanınler için saflaştırma yöntemleri;

- Kolon kromatografisi ile saflaştırma,
- Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile temizleme (Bai vd, 2013),
- Derişik sülfürik asit içerisinde çözüp süzdükten sonra buzlu suda çöktürme,
- Amin grubu içeren ftalosiyanınleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirdikten sonra kirliliklerini ekstrakte edip seyreltik bazla çöktürme,
- Çözünürlüğü düşük olan ftalosiyanınleri, farklı çözücülerde yıkayarak, çözünebilen safsızlıkları uzaklaştırma,
- Çözünürlüğü iyi olan ftalosiyanınleri de farklı organik çözücülerle muamele ederek, çözünmeyen safsızlıkları süzerek uzaklaştırma,
- Süblimleştirme yöntemi ile,
- Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve preparative kromatografisi ile saflaştırma (PLC) (Pawlovski ve Hanack, 1980).

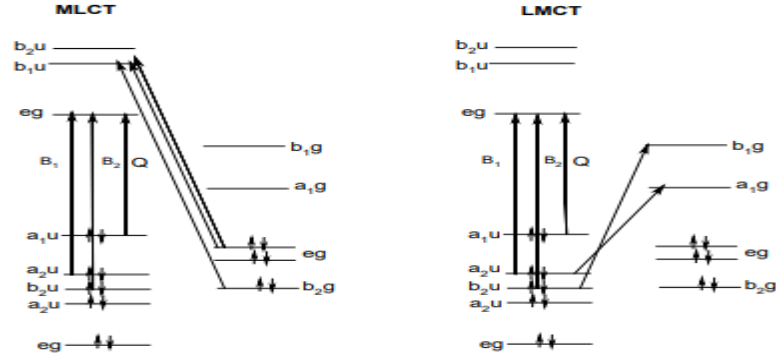
2.8. Ftalosiyanınlerin Karakterizasyon Özellikleri

Ftalosiyanınlerin yapıları organik bileşiklerde olduğu gibi FT-IR, UV-vis., NMR, Kütle Spektrometresi ve elemental analiz gibi klasik yöntemlerle aydınlatılabilir.

2.8.1. Ftalosiyanınlerin UV-vis. spektroskopisi

Ftalosiyanın molekülleri keskin renkli olduklarından görünür ve ultraviyole bölgede iki adet karakteristik absorpsiyon pikler verirler. Metalsiz ftalosiyanınler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band halinde, metalli ftalosiyanınler tek ve daha şiddetli band halinde gözlenirler (Herrman vd, 1998). Bu sebeple metalsiz ve metalli ftalosiyanınler 670-720 nm'deki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar (Orti vd, 1990). İlk görülen pik 300-400 nm civarında olup B bandı (Soret) ile gözlenirken, 230-330 nm aralığında N ve L bandları şeklinde gözlenirler. İkinci görülen pik ise

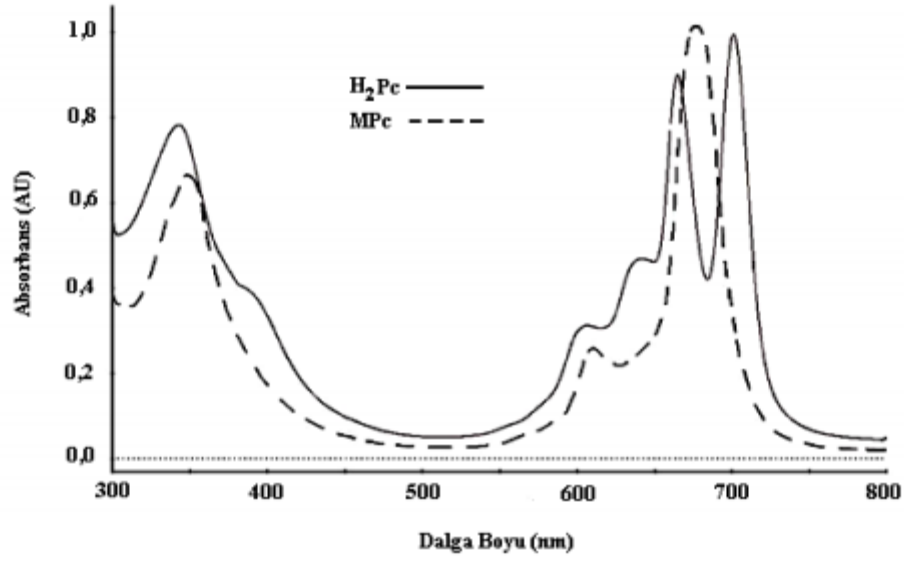
650-700 nm aralığındaki Q bandıdır. Bu band, molekülün simetrisine göre biçimlenir ve ftalosiyenin yapıları hakkında bilgi verir. (Leznoff ve Hall, 1982). Q bandı geçişleri, $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu geçişler temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasında gözlenmektedir. B bandı a_{2u} veya b_{2u} orbitali ile eg orbitali arasındaki geçişten kaynaklanmaktadır (Leznoff ve Lever, 1993). Bu uyarılmalar π -halka orbitalleri ve metal orbitalleri arasında gerçekleşir.



Şekil 2.22. Ftalosiyenin enerji diyagramı (Nyokong, 2010)

Metalli ftalosiyenin bileşiklerinde, ligandan metale yük transfer geçişleri (LMCT) ve metalden liganda yük transfer geçişlerinden (MLCT) kaynaklanan uyarılmalar gözlenir (Huang vd, 1982). Bu uyarılmalar sonucu UV-vis spektrumlarında 450 nm ve 600 nm arasında görünür bölgede ve 700 nm ve 1500 nm arasında Q-bandının yanında küçük omuzlar gözlenmektedir (Leznoff ve Lever, 1989).

Q bandları ftalosiyenin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metallsiz ftalosiyenin moleküler simetriden dolayı ikiye bölünmüş çift band veririrken, metalli ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli band verirler (Şekil 2.23). Bu yüzden metallsiz ve metalli ftalosiyeninler 720-670 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar (Şekil 2.23) (Leznoff ve Lever, 1989; Nyokong, 2010).



Şekil 2.23. Metalli (---) ve metallsiz (—) ftalosiyenin UV-vis. Spektrumları (Nyokong, 2010)

Ftalosiyenin absorsiyon spektrumlarında, farklı çözen türlerine, ftalosiyenin metal merkezine, periferel, non-periferel ve aksiyel konumlardan bağlanan gruplara ve agregasyona bağlı olarak birtakım kaymalar meydana gelebilir (Nyokong, 2010).

2.8.2. Ftalosiyenin FT-IR spektroskopisi

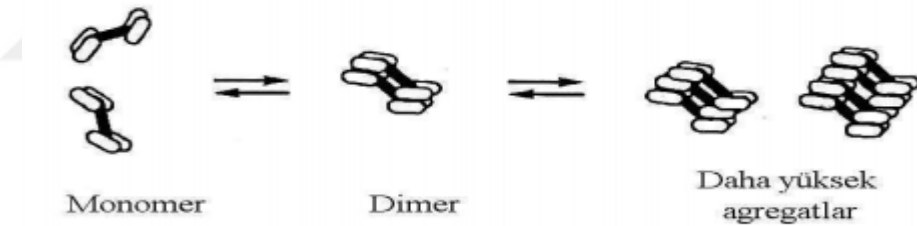
Ftalosiyenin IR spektrumları karmaşık görünelerde birbirlerine benzerdir. IR spektrumlarında aromatik ftalosiyenin halkasına ait görülen temel pikler, 3030 cm^{-1} 'deki aromatik C-H titreşim gerilme pikleri, $750\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ arasındaki düzlem dışı C-H gerilme titreşimleri, $475\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ 'deki aromatik halka iskeletine ait C=C titreşim pikleridir. Metallsiz ftalosiyenler, metalli ftalosiyenlerden 3298 cm^{-1} 'deki halka içi N-H grubuna ait gerilme titreşim pikleri ile birbirlerinden ayırt edilebilirler. Metalli ftalosiyenin kükürtlü türevlerinden baskın olarak gözlenen bant aral C-S gerilme titreşim bandı ait olup, $670\text{-}715\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür. Farklı metalli ftalosiyenin IR spektrumları arasında gözlenen fark, aynı metalli ftalosiyenin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır (Clark ve Hester, 1993).

2.8.3. Ftalosiyeninlerin NMR spektroskopisi

^1H -NMR spektrumunda ftalosiyeninlerdeki halka kayması makrosiklik π sisteminden dolayı gerçekleşmektedir. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkarken bağlı bulunan ligandların protonları yüksek alana doğru kayma gösterir. Gözlenen kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır. Metalsiz ftalosiyeninlerde halka içinde bulunan N-H grubuna ait pikler, eksi bölgede geniş ve yayvan bir pik olarak gözlenmektedir (Terekhov vd, 1996). Bunun nedeni, manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymalarının düşük alan bölgesinde gözlenmesidir. Bu halkanın aromatik olduğunun kanıtıdır (Tau ve Nyokong, 2006).

2.9. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

Agregasyon, sıvı bir ortam içerisinde aynı tipteki atomların ya da moleküllerin moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı bir araya gelip kümelenmeleridir. Bu kümelere ise agregat adı verilir.



Şekil 2.24. Agregasyon olayının temsili gösterimi

Agregat oluşturabilmek için iki veya daha fazla ftalosiyenin yüz yüze (H tipi) ya da yan yana (J tipi) istiflenerek dimer veya oligomer biçimlerinin karışımı halinde bulunmaları gerekmektedir (Snow vd, 2000).



Şekil 2.25. Ftalosiyeninlerde olası agregasyon tipleri

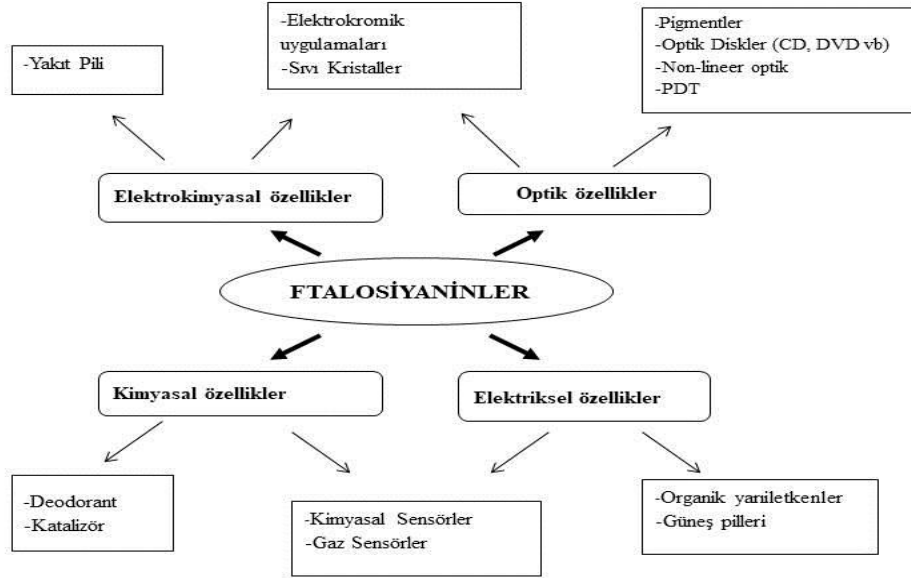
Agregasyon çözültü içerisindeki moleküllerin birleşmesi sonucunda görülmektedir. Ftalosiyanınların metalli kompleksleri, simetri ve görünür bölgede şiddetli ve uzun dalga boyunda geçişler yapmaları agregasyon çalışmalarına yardımcı olmuştur.

Agregasyon ftalosiyanınların uygulama alanlarında ve yapı analizlerinde çeşitli engeller yaratmıştır. Agregasyon UV-vis. spektrumlarında absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kaymasına (maviye kayma) ve genişlemesine yol açmaktadır. Agregasyon ¹H-NMR spektrumlarında ise daha yayvan pikler meydana getirmekte ve eşleşmelerin gözlenmesini engellemektedir (Matsuzawa vd, 1997). Ftalosiyanınlarında agregasyona neden olan başlıca sebepler ise:

- ★ **Sıcaklık Etkisi:** Sıcaklık arttıkça moleküller birbirinden uzaklaşacağı için agregasyon azalır (van der Pol vd, 1990)
- ★ **Çözücü Etkisi:** Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) arttıkça ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar (Snow, 2000).
- ★ **Konsantrasyon Etkisi:** Molekülün çözültü içindeki konsantrasyonunun artmasıyla, moleküller birbirine yaklaşacağı için agregasyon artabilir (Snow, 2000).
- ★ **Süstitüent Etkisi:** Hidrofobik (sudan kaçan) gruplarla süstitüe olmuş ftalosiyanınlarında hidrofobik iskeletin sulu ortamdan kaçınma eğilimi, su içerisinde dimer oluşmasına sebep olur. Bu nedenle ftalosiyanınlar genellikle su içerisinde çözüldüklerinde agregasyon yapmaktadırlar. Süstitüe gruplar nonperiferal konumlarda yerleştiklerinde, birbirlerinden uzaklaşarak istiflenme eğilimi azalacağı için agregasyonun azalması beklenir (Thomas, 1990).
- ★ **Metal Etkisi:** Ftalosiyanınların merkezinde bulunan metal iyonu (Co, Zn, H₂, Bi, Mg, vb.), süstitüentlerin ve çözücünün de etkisiyle dimer molekül oluşturmaya elverişli ise agregasyona sebep olabilir. Ftalosiyanın molekülünde dimerleşmeyi önleyebilmek amacıyla, aksiyel ligant yerleştirme yoluna gidilebilir (Kılıçarslan vd, 2014).

2.10. Ftalosiyenin Uygulama Alanları

Ftalosiyenler günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Keşfedilip yapısının aydınlatılmasından beri mavi-yeşil rengi, yüksek boyama gücü, ışığa karşı dayanıklılığı, çözücülerdeki çözünürlüğü ve kimyasal kararlılığı nedeniyle Şekil 2.26.'da görüldüğü gibi oldukça yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.



Şekil 2.26. Ftalosiyenin kullanım alanları

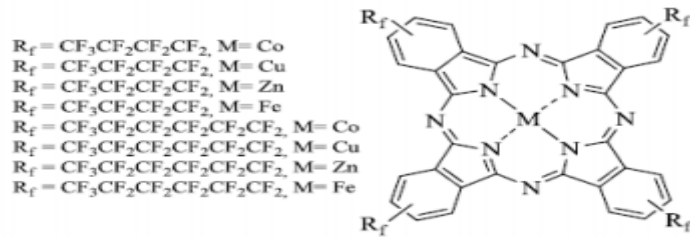
2.10.1. Boya ve pigment

Ftalosiyenler çok üstün pigment özelliğine sahiptirler. Endüstriyel olarak ilk kez 1935 yılında Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari adı altında bakır içeren ftalosiyenin üretilmeye başlanmıştır (Cronshaw, 1942). Renklendirici olarak ftalosiyenlerin en önemli ve en çok kullanılan sınıfı bakır ftalosiyenidir. Bakır ftalosiyenin pigmentinin parlaklığını artırmak için sülfürik asit varlığında çöktürmeyle küçük α tipi olan tanecikler üretilmiştir. Daha büyük ve mat özelliğinde olan β tipi taneciklere dönüşmesini önlemek için kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyenler kullanılmıştır. Sülfolanmış ftalosiyenler de suda çözünür boyalar ve tekstilde kalıcı boyalar için kullanılmıştır (McKeown, 1998).

Ftalosiyanimler mavi ve yeşil boyar maddeler olarak; tekstilde, dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. (Bekaroğlu, 1996).

2.10.2. Katalizör

Ftalosiyanimler kendine bağlanan metalin özelliklerine göre kataliz etkisi gösterebilir. Kataliz etkisi gösterebilmesi için ftalosiyanimlere redoks aktif metal iyonlarını barındıran yapılar eklenebilir. Eklenmesi ile oluşan yöntem “Meroks Yöntemi” denir. Meroks Yöntemi’nde çözünmeyen bir polimere metali ftalosiyanim bağlanır ve silikajelden oluşan koloidal parçacıklar kullanılır. Demir ve kobalt içeren metali ftalosiyanim türleri hidrojen sülfürü elimine etmesi sonucu deodorant gibi ürünlerin yapımında kullanılırlar (Thomas, 1990).



Şekil 2.27. Perfloroalkil grupları taşıyan metali ftalosiyanim örneği

Perfloroalkil grupları taşıyan metali ftalosiyanimlerin etil benzen ve benzil alkolün oksijen ile yükseltgenmelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Alkil gruplarından daha uzun zincirli olan perfloroheksil grubu taşıyan kobalt ftalosiyanim en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Aktiviteler metalin türüne göre değişme göstermektedir. Katalitik aktiviteler; CoPc > FePc > CuPc > ZnPc şeklinde sıralanmaktadır (Thomas, 1990).

2.10.3. Kimyasal sensör

Ftalosiyanimler tekli ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında halojen (Cl₂, Br₂ ve I₂), ozon (O₃) ve azotoksit (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algılayabilmekte ve bu şekilde sensör cihazlarında kullanılabilirler (Zykowski ve Kennedy, 2000).

Ftalosiyanimler elektron veren ya da alan gazlara maruz bırakıldıklarında ince filmlerinin UV-vis spektrumları değişebilmektedir. Optik gaz sensörlerin tasarımında bu değişimlerden yararlanılmaktadır (Moussavi vd, 1988).

2.10.4. Optik veri depolama

Kompak diskler (CD) bilgisayar ve müzik endüstrisinde veri depolanabildikleri için önemli bir gelişme göstermişlerdir. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerler için kullanılan ftalosiyanimler, uzun süreli optik veri depolanmasında kullanılmışlardır (Emmelius vd, 1989). Öncelikle film haline getirilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma ile malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir ve oluşan delik optik olarak fark edilerek okuma-yazma işi gerçekleştirilir (Mortimer vd, 1972; Thomas, 1990).

2.10.5. Elektrografi

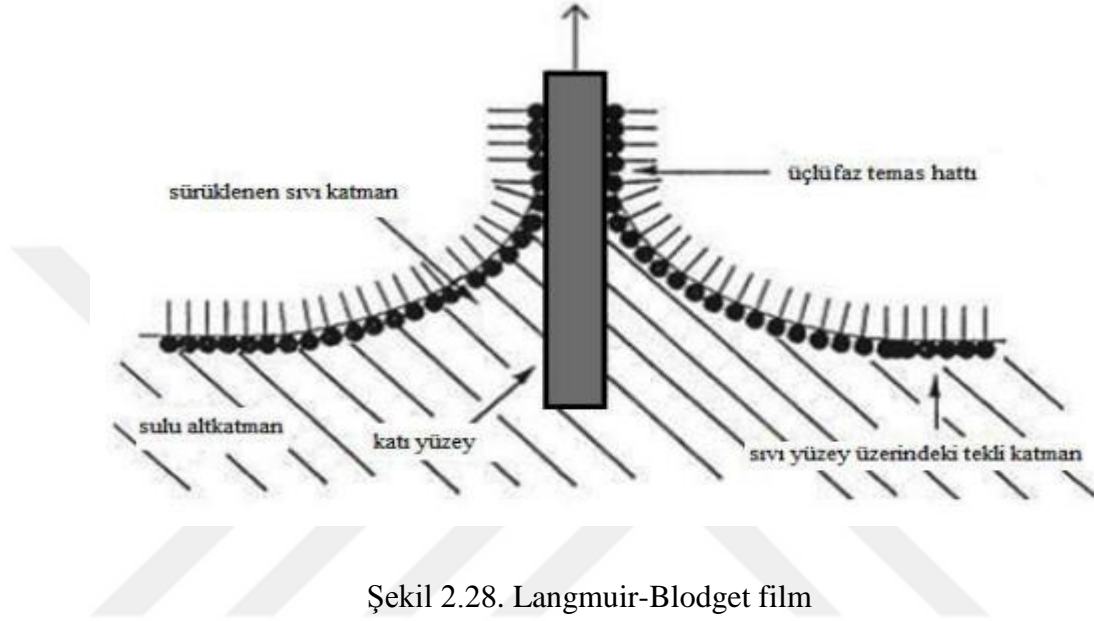
Kopyalama ve yazma için ışık ve elektrik kullanılarak alüminyum, galyum ve titanyum içeren ftalosiyanimlerin komplekslerinden yararlanılmaktadır. Birçok titanyum içeren ftalosiyanimler arasında Y-formu en duyarlısı olarak belirtilmiştir. Galyum içeren ftalosiyanim dimeri 820 nm'nin altında titanyum içeren ftalosiyanimin Y formundan biraz daha az duyarlıdır ama 850 nm civarında oldukça iyi duyarlılığa sahiptir. Alüminyum içeren ftalosiyanimin dimeri ise 600-650 nm arasında foto duyarlıdır ve kısa dalga boylarında oldukça avantajlıdır bu da görüntülemenin çözünürlüğünü geliştirmektedir (Selçukoğlu ve Hamuryudan, 2006).

2.10.6. İnce filmler

İnce filmler ilk olarak, cam ve seramikler üzerinde dekorasyon olarak kullanılmışlardır. Daha sonra, gümüş tuzları kullanılarak gümüş filmleri elde edilmiştir. İlk ince film, elektroliz yöntemi ile 1838'de elde edilmiş olup, daha sonra 1852'de Bunsen "kimyasal reaksiyon yöntemi", Faraday "asal gaz içerisinde buharlaştırma yöntemi", Nahrwold ve Kundt ise "Joule ısıtması yöntemi" ile elde etmişlerdir.

İnce film olarak kullanılan Langmuir-Blodgett (LB) filmleri, adlarını bilim adamı Irving Langmuir ve onun asistanı Katherine Blodgett'in almaktadır. 1900'lü

yıllarda Langmuir ve Blodgett ince filmlerin özelliklerini keşfetmişlerdir. Langmuir'in çalışması tekli tabakaların sıvı fazdan katı faza transferini araştırmışken, Blodgett ise onun çalışmalarını çoklu tabakalar halinde filmlerin katı üzerine transfer etmeye çalışmıştır. Bu şekilde birkaç nanometre kalınlığındaki tekli tabakalardan, yüzlercesini içeren çoklu tabakalar üretilmektedir (Cook, 2007). Bu tür filmler çeşitli fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikler göstermektedirler.

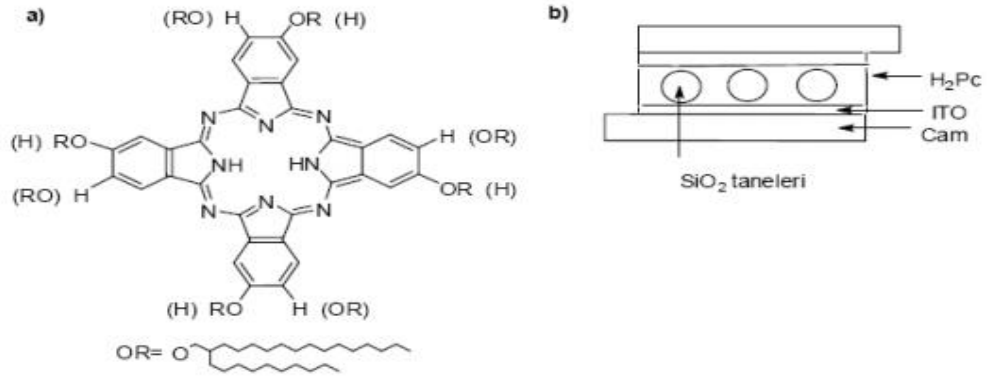


Şekil 2.28. Langmuir-Blodgett film

2.10.7. Sıvı kristal

1888 yılında Friedrich Reinitzer kolesteril benzoat üzerinde çalışırken maddenin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu tespit etmiştir. Katı özellikteki madde sıcaklık arttıkça önce opak renkli bir sıvıya, sıcaklık daha da arttırıldıkça opak renkli sıvının berrak bir hale dönüştüğünü keşfetmiştir. Bu opak renkli sıvıya sıvı kristal faz adını vermiştir (Chandrasekhar 1992; de Gennes ve Prost, 1995).

1960'lı yıllarda bilim adamlarının yaptıkları çalışmalarda, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden ışık geçirildiğinde özelliklerini değiştirdiği tespit edilmiş. Bu şekilde de sıvı kristal, görüntü oluşturmada kullanılmıştır. Tetrakarboksilik asit içeren süstitüe ftalosiyaninin sodyum tuzunun termotropik bileşiği 1989 yılında Simon tarafından sentezlenmiştir (Simon ve Sirlin, 1989).

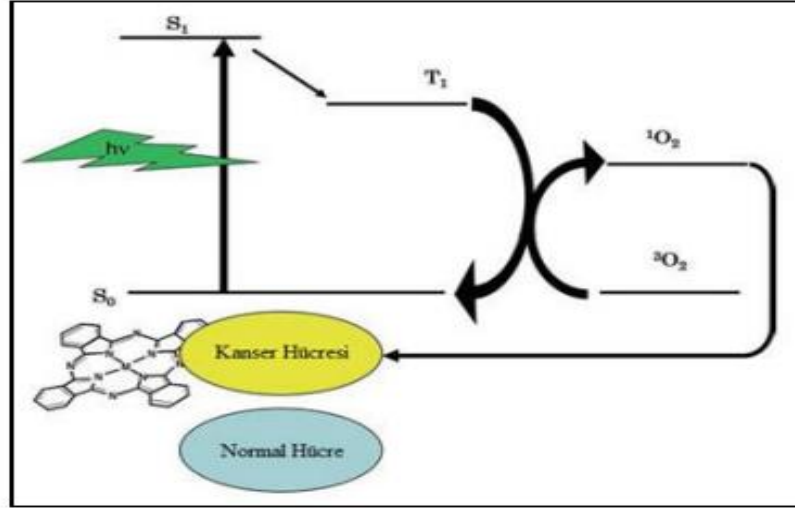


Şekil 2.29. Sıvı kristal özellik gösteren tetra süstitüe metallsiz ftalosiyanin

Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve de incedir. Bu özellik onları diğer sıvılardan farklı kılmaktadır. Dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar.

2.10.8. Fotodinamik terapi

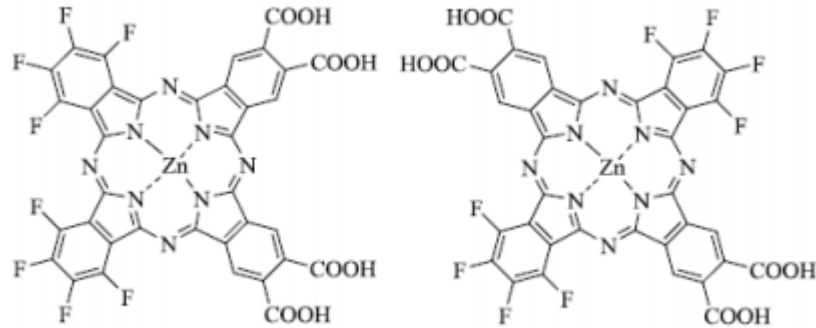
Fotodinamik terapi (PDT), kanser hücrelerinin teşhisi için kullanılan bir tedavi yöntemidir. Toksik olmayan bir fotosensörün zararsız ışık altında reaktif oksijen türlerinin üretildiği ve bu oksijen türleri ile hastalıklı hücrelerin öldürülmesine dayanan bir yöntemdir (Brown, 2008). Bu tedavi yöntemi kanserli hücrelerin yok edilmesi için kullanılan fotosensör uygun dalga boyunda ışık ile uyarıldığında, moleküler oksijenin reaktif oksijen türlerine dönüşmesine dayanır. Burada fotoalgılayıcı olarak süstitüe olmuş ftalosiyanin kompleksleri kullanılır. Renkli bileşikler olan fotosensitizerler tümörlere, virüslere, bakteri, mantar ve parazitlere bağlanarak, vücut dokusunu zarar veren biyolojik zararlı maddeleri ışık aktivasyonu ile parçalarlar. Fotoalgılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışını ile aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen diğer hücrelerde hiçbir hasar meydana getirmeden zararlı dokuyu yok eder (Durmuş ve Nykong, 2007). Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımakta iken uyarıldığında oluşan singlet oksijen spinleri birbirine zıt iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili, kısa ömürlü olur.



Şekil 2.30. Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi

Bazı uyarılmış moleküller floresan şeklinde enerji yayarak temel hale geri dönebilir. Bu sayede, uygun floresan boyalar kullanılarak ve uyarılmış fotosensitizerlerin radyasyonunu izleyerek normal ya da kanserli hücreleri ayırt etmek mümkün olabilmektedir.

Triplet halde kalma sürelerinin uzun olması ve rahatlıkla singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri sebebiyle, ftalosiyanın yapıları fotodinamik terapi yönteminde kanser tedavisinde uygulanabilecek bileşiklerdir. Bu yapıların en büyük sorunu ise çözünürlükleridir. Ftalosiyanın bileşiklerinin fotodinamik terapiye uygun bir fotosensitizer olabilmesi için suda çözünür olması en önemli koşullardan biridir (Nishiyama vd, 2007).



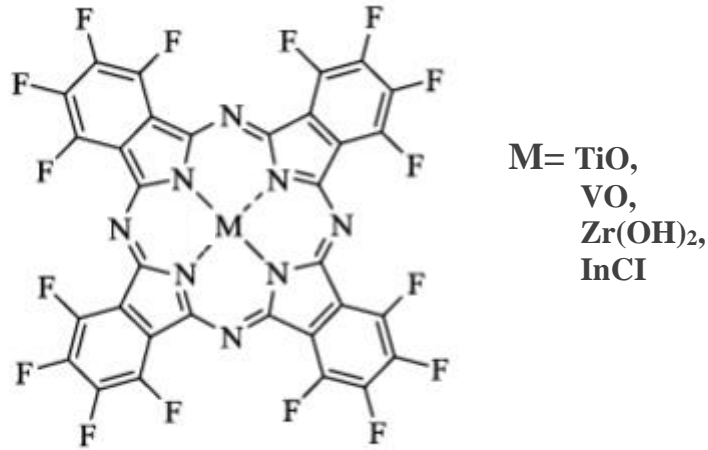
Şekil 2.31. Başarılı bir fotosensitizer olan ftalosiyanın yapısı (Miller vd, 2007)

Ftalosiyanimleri PDT için ilgi çekici hale getiren özellikler;

- ★ Toksikitesinin olmaması,
- ★ Tümöre olan seçiciliği,
- ★ Esnek kimyası (sensitizer istenen hidrofile, lipofilite ya da ampifilitesinin seçilebilmesiyle dokuya yerleşimi sağlar),
- ★ Derin doku yayılımı için uygun dalga boylarındaki ışık absorpsiyonu,
- ★ Uyarılmış haldeki uygun özellikleri,
- ★ Yüksek fotodinamik etkileridir.

2.10.9. Nonlineer optik cihazlar

Ftalosiyanimler; kolaylıkla polarize edilebilen, oldukça konjüge π -elektronları varlığı nedeniyle non-lineer optik (NLO) özellikler sergilerler. Ftalosiyanimlerin optik özellikleri kimyasal maddeyle etkileşen ışımının yoğunluğuyla değişir. Böyle bir olay, fotonları işleyen fotonik cihazların kavranmasında ve fonksiyonların daha hızlı algılanmasında elektronların yerine kullanılabilir (Erdoğan vd, 2015).



Şekil 2.32. Non-lineer incelemelerinde kullanılan heksadekafloroftalosiyanim bileşikleri

Danilo Dini ve Michael Hanack'ın yaptıkları çalışmada değişik süstitüentler taşıyan benzer ftalosiyanim bileşikleri ile flor içeren ftalosiyanim bileşiklerinin optik özelliklerini karşılaştırmışlardır. İncelemeler sonucunda flor gibi elektron çekici atomlar ftalosiyanim bileşiklerini optiksel olarak sınırlandırdığını tespit etmişlerdir. Optik sınırlayıcı etkiye neden olan geçiş dipol momentinin büyümesi ile

ilişkilendirmişlerdir. Ftalosiyenin halkasına flor gibi elektron çekici atomların bağlanması ile 532 nm'deki sınırlandırılmayla, moleküler dipol momentin yöneliminde artış kaydedilmiştir (Dini vd, 2003).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

4,5-dikloroftalik asit (Aldrich, %99), asetik anhidrit (Merck, %98), formamid (J.T. Baker %99,5), amonyak çözeltisi (Merck, %25), tiyonil klorür (SOCl₂) (Merck, %99), *N,N*-dimetilformamid (DMF) (Merck, %99,9), 1,8-dihidroksi-3,6-ditiyooktan (Sigma Aldrich, %97), susuz potasyum karbonat (K₂CO₃) (Carlo Erba, %99,5), kloroform (Merck, %99,5), etil alkol (Aldrich, %99,8), metil alkol (Aldrich, %99,9), potasyum bromür (KBr) (Aldrich, %99,9), dimetil sülfoksit (DMSO) (Carlo Erba, %99,9), *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA) (Sigma, %99,5), 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) (Aldrich, %98), aseton (Aldrich, %99), bakır (II) klorür (CuCl₂) (Merck, %99), nikel (II) klorür (NiCl₂) (Merck, %99), kobalt (II) klorür (CoCl₂) (Merck, %99), çinko (II) asetat (Zn(CH₃COO)₂) (Merck, %99) ticari olarak temin edildi ve ilave saflaştırmaya gidilmeden sentez çalışmalarında kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen ftalosiyenin molekülün yapısının aydınlatılmasında,

Erime Noktası Cihazı: Electrothermal-IA9200

TG/DTG/DTA: Shimadzu DTG-60 Simultaneous TG/DTA Analyzer

Elementel Analiz: Costech ECS 4010

FT-IR Spektrometresi: Vertex 80V Bruker FT-IR

UV-vis. Spektrometresi: GBC CINTRA 20 UV-vis

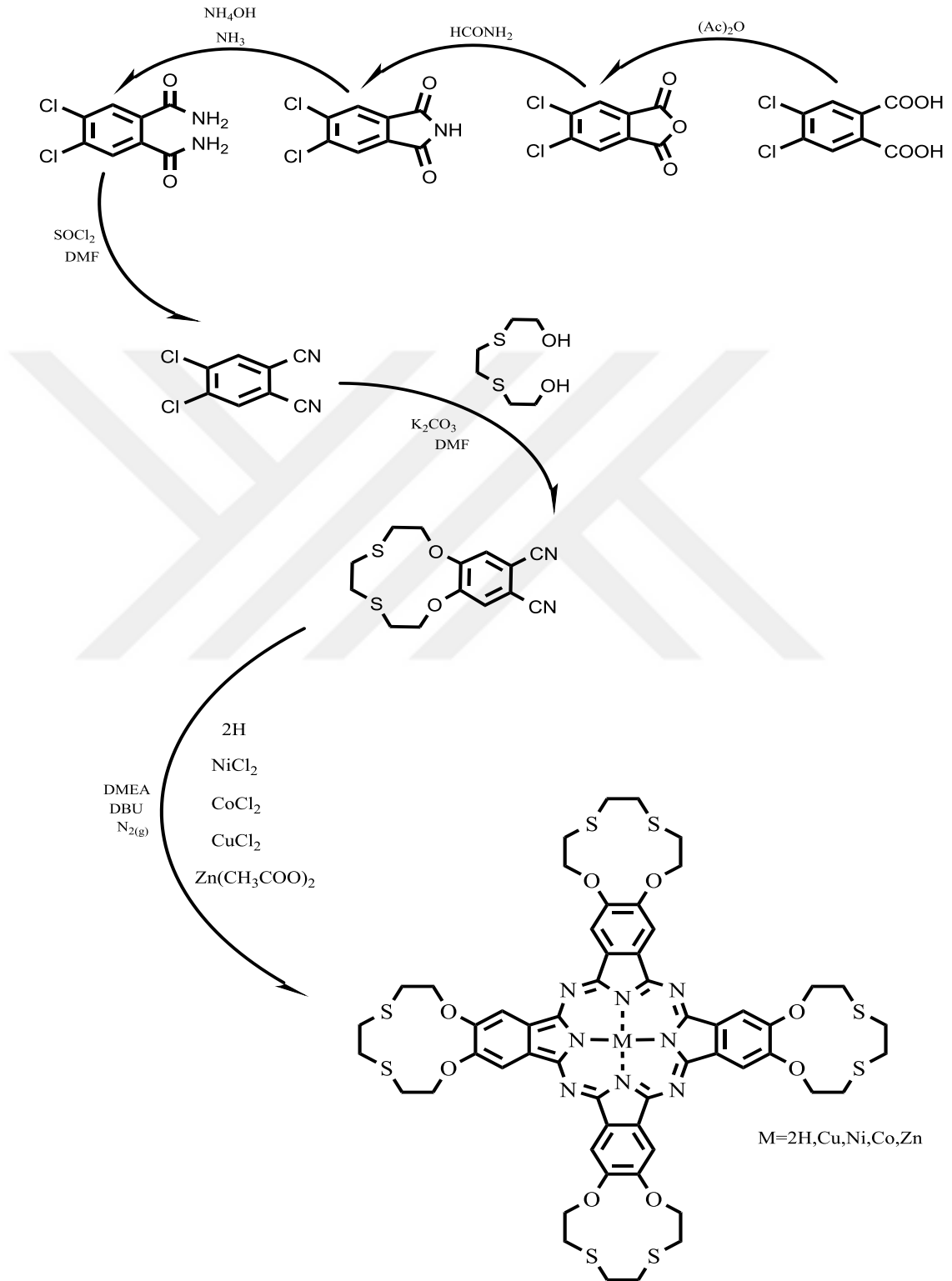
¹H-NMR Spektrometresi: Bruker Ultra Shield Plus, Magnet System 400 MHz

Hassas terazi

Manyetik karıştırıcı ısıtıcı cihazları kullanılmıştır.

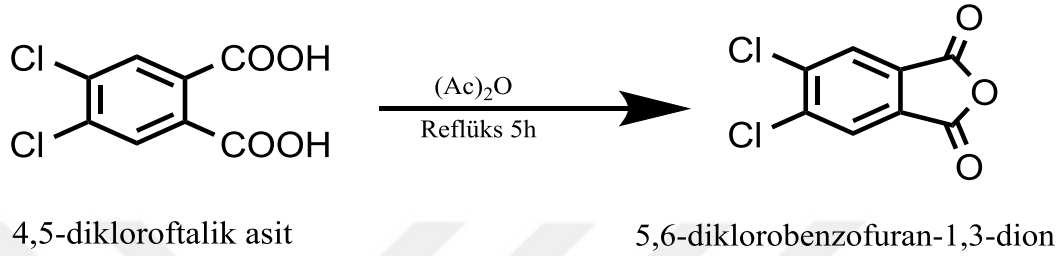
3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. Deney şeması



3.3.2. 5,6-diklorobenzofuran-1,3-dion (I) bileşiminin sentezi

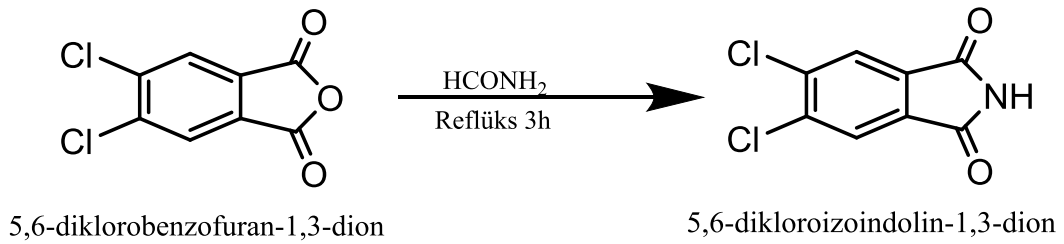
1 L'lik bir balon içine, 120 g (0,51 mol) 4,5-dikloroftalik asit ve 230 ml asetik anhidrit ilave edilip 5 saat boyunca kaynatıldı. Ardından behere alındı ve rotary evaporatörde asetik asit buharlaştırıldı. Oluşan çökelekler petrol eteri ile yıkandı. Beyaz katı çökelek kurutuldu. Verim:%91, E.N:184-186 °C (Literatür 184-186 °C) (Wöhrle vd, 1993)



Şekil 3.1. 5,6-diklorobenzofuran-1,3-dion (I) bileşiminin sentezi

3.3.3. 5,6-dikloroizindolin-1,3-dion (II) bileşiminin sentezi

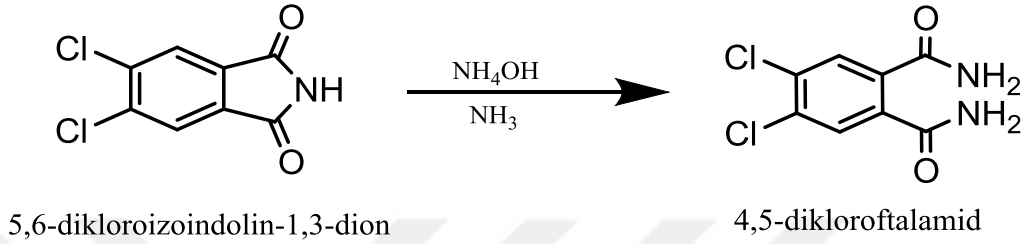
500 mL'lik bir balon içine, 110 g (0,51 mol) 5,6-diklorobenzofuran-1,3-dion (I) ve 150 mL formamit ilave edilip 3 saat kaynatıldı. Daha sonra soğutulan maddede oluşan çökelekler süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Verim:%92, E.N:193-195 °C (Literatür 193-195 °C) (Wöhrle vd,1993).



Şekil 3.2. 5,6-dikloroizindolin-1,3-dion (II) bileşiminin sentezi

3.3.4. 4,5-dikloroftalamid (III) bileşiminin sentezi

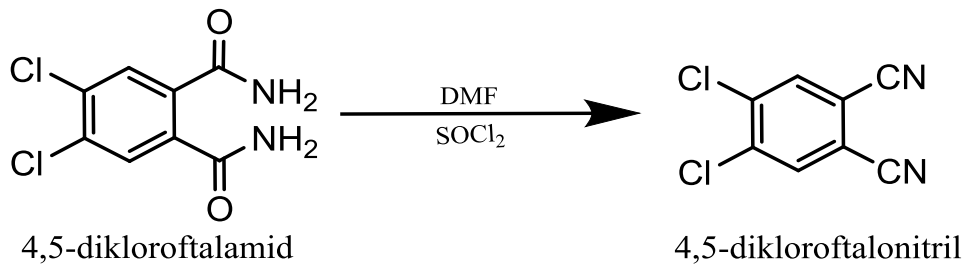
1 L'lik bir balon içine, 110 g (0,51 mol) 5,6-dikloroizindolin-1,3-dion (II) ve 400 mL %25'lik amonyum hidroksit ilave edilip oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. İçerisinden amonyak gazı geçirildi (0 °C). Oluşan çökelekler süzüldü. Su ile yıkandı. 60 °C de vakumda kurutuldu. Verim:%70, E.N:245-247 °C (Literatür 245-247 °C) (Wöhrle vd, 1993)



Şekil 3.3. 4,5-dikloroftalamid (III) bileşiminin sentezi

3.3.5. 4,5-dikloroftalonitril (IV) bileşiminin sentezi

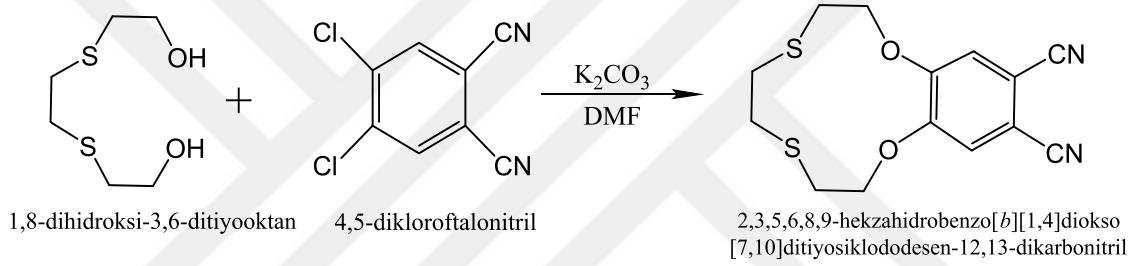
1 L'lik bir balon içerisine 70 mL tanyonil klorür (SOCl_2) ve 100 mL *N,N*-dimetilformamid (DMF) $\text{N}_{2(g)}$ atmosferi altında 0 °C de 2 saat karıştırıldı. 20 g (0,09 mol) 4,5-dikloroftalamid (III) kısım kısım ilave edildi. 0-5 °C aralığına 5 saat karıştırıldı. Daha sonra 24 saat boyunca oda sıcaklığında tutuldu. Karışım buz parçaları üzerine yavaş yavaş döküldü ve çöken madde vakumda süzüldü. Su ile yıkandıktan sonra metanolde kristallendirildi. Vakumda kurutuldu. Verim:%70, E.N:182-184 °C (Literatür 182-184 °C) (Wöhrle vd, 1993)



Şekil 3.4. 4,5-dikloroftalonitril (IV) bileşiminin sentezi

3.3.6. 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiminin sentezi

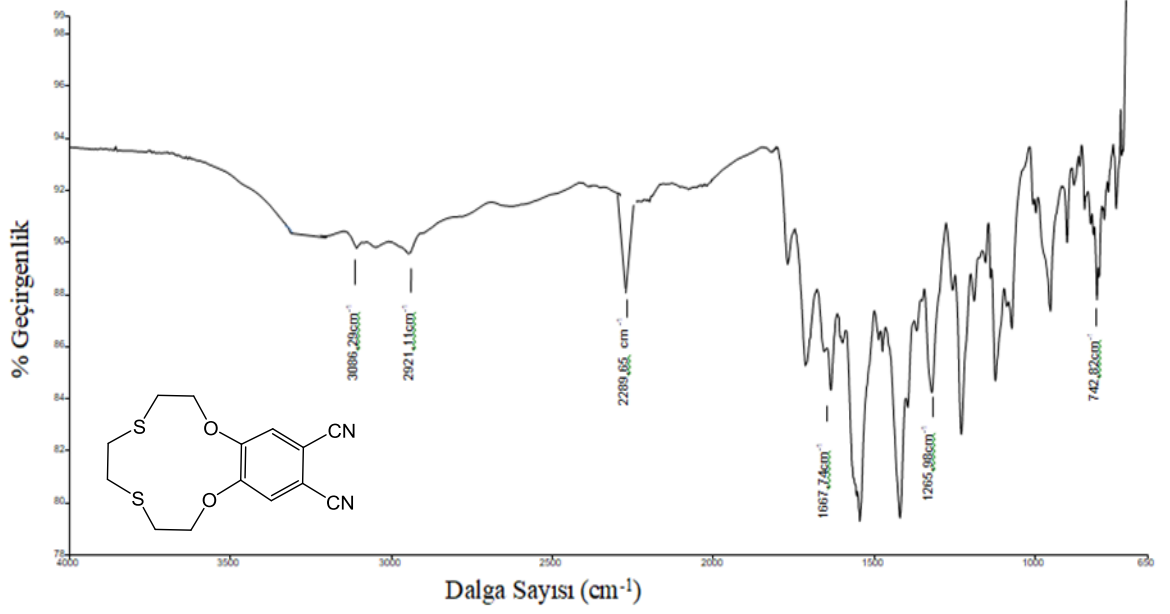
50 mL'lik bir balon içerisine 1,82 g (0,01 mol) 1,8-dihidroksi-3,6-ditiyooktan 10 mL *N,N*-dimetilformamid (DMF) içerisinde çözüldü. Üzerine 2,97 g (0,02 mol) susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) ilave edildi. $N_2(g)$ atmosferinde 60 °C'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra 10 mL *N,N*-dimetilformamid (DMF) içerisinde çözülmüş olan 2,00 g (0,01 mol) 4,5-dikloroftalonitril (IV) 2 saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon 60 °C'de $N_2(g)$ atmosferinde 1 hafta boyunca karıştırıldı. Daha sonra madde buz içerisine döküldü. Oluşan çökelekler süzüldü ve kurutuldu. Oluşan ürün sırasıyla etanol, metanol ve kloroform ile yıkanarak saflaştırıldı ve vakum altında kurutuldu. Verim:%71, E.N:162-164 °C.



Şekil 3.5. 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiminin sentezi

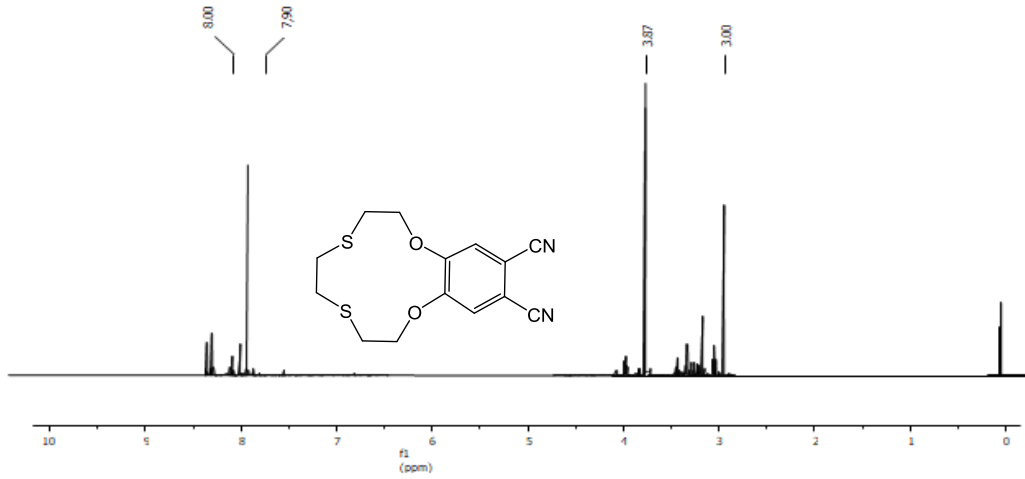
Çizelge 3.1. 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşimine ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	54,88	4,61	9,14	20,93
Bulunan	54,82	4,58	9,10	20,89



Şekil 3.6. 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileğine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹): 3086 cm⁻¹ 'de aromatik C-H, 2921 cm⁻¹ 'de alifatik C-H gerilme, 2289 cm⁻¹ 'de -C≡N gerilme, 1667 cm⁻¹ 'de -C=C- gerilme, 1265 cm⁻¹ 'de C-O-C, 742 cm⁻¹ 'de C-S titreşimlerine ait karakteristik pikler Şekil 3.6. 'da görülmektedir.



Şekil 3.7. 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 7,90-8,00 ppm (aromatik CH protonları); 3,87 ppm: (alifatik O-CH₂ protonları); 3,00 ppm (S-CH₂) protonlarına ait karakteristik pikler Şekil 3.7. 'de görülmüştür.

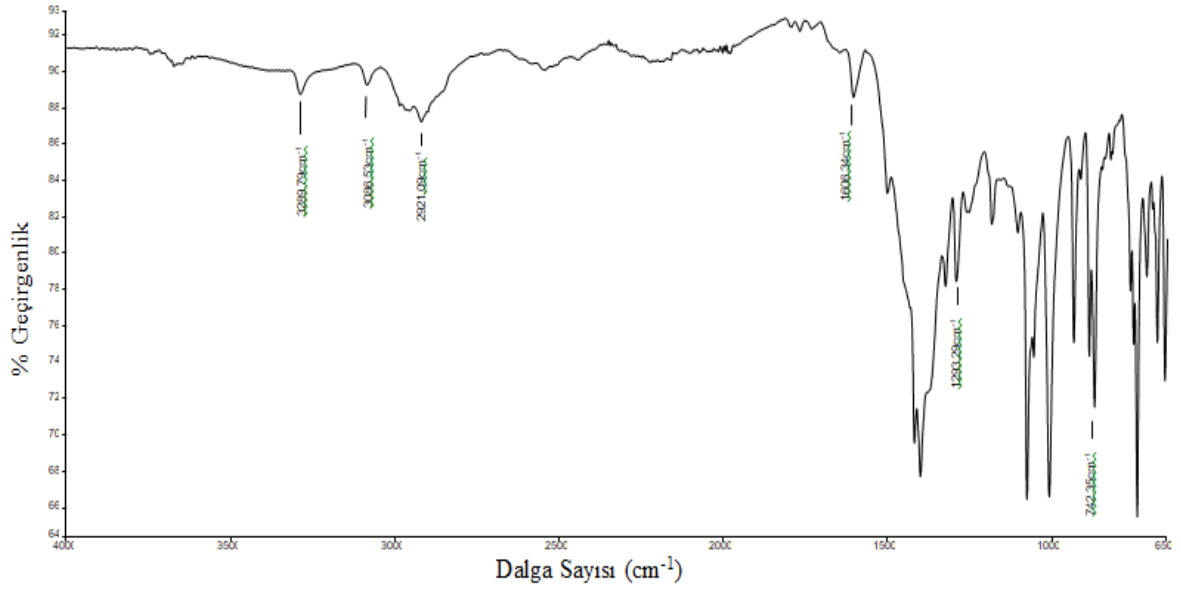
3.3.7. Metallsiz ve metalli ftalosiyanınların sentezi ve yapısal karakterizasyonu

3.3.7.1. Metallsiz ftalosiyanın (H₂Pc) (1) sentezi ve yapısal karakterizasyonu

50 mL'lik bir balon içerisine 0,5 g (2 mmol) 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) 10 mL *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA) içerisinde çözüldü ve üzerine 3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. Mikrodalga yardımı ile N_{2(g)} atmosferinde 360 W güçte 20 dakikada yeşil renkli metallsiz ftalosiyanın elde edildi. Oluşan ürün süzülde. Sırası ile etanol, aseton ve metanol ile kaynatılıp yıkanarak başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen metallsiz ftalosiyanın DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir. Verim: %50

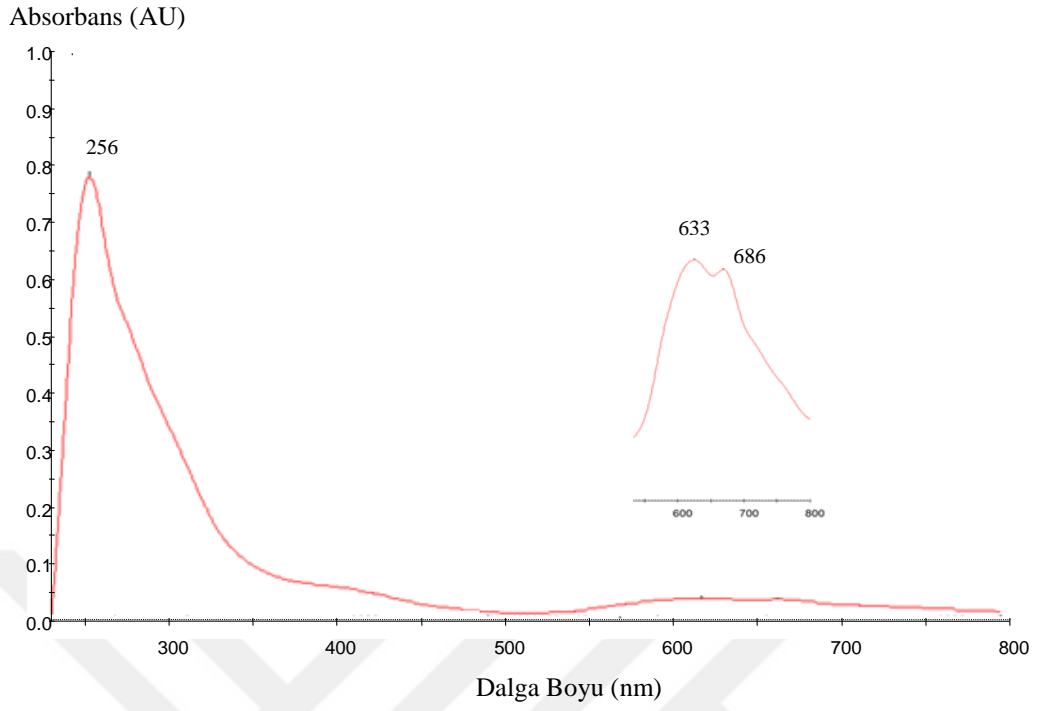
Çizelge 3.2. Metallsiz ftalosiyanine (H₂Pc) (1) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	54,79	4,76	9,13	20,89
Bulunan	54,76	4,74	9,10	20,85



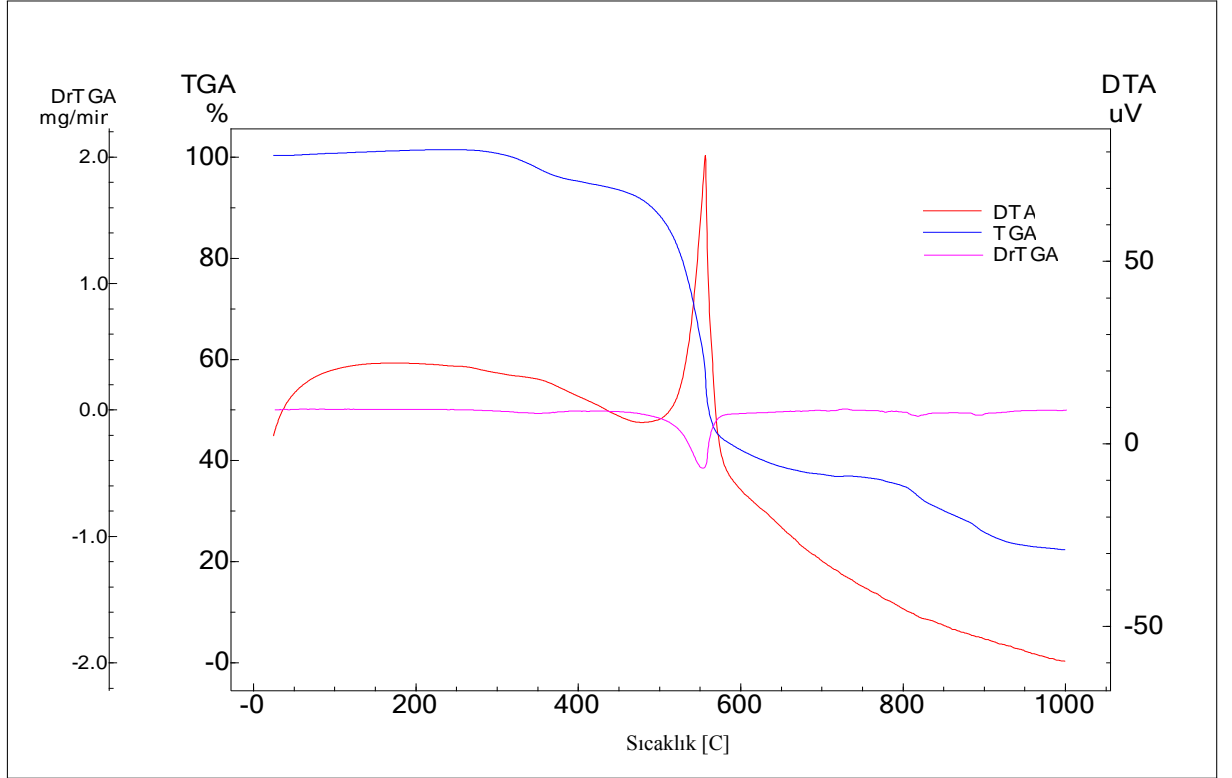
Şekil 3.8. Metalsiz ftalosiyanine (H_2Pc) (1) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): 3289 cm^{-1} 'de N-H gerilme, 3086 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2921 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1606 cm^{-1} 'de -C=C- gerilme, 1293 cm^{-1} 'de C-O-C, 742 cm^{-1} 'de C-S titreşimlerine ait karakteristik pikler Şekil 3.8. 'de görülmektedir.



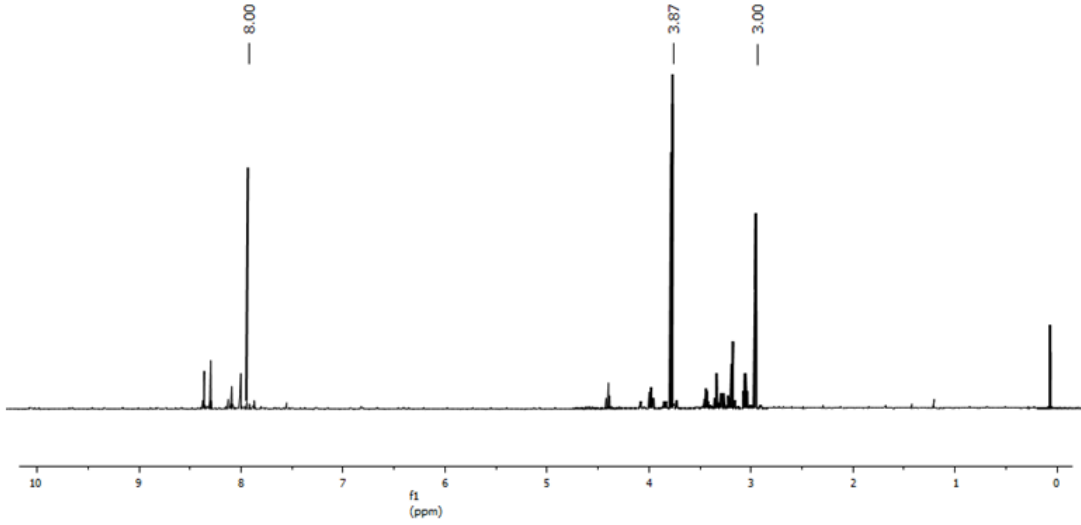
Şekil 3.9. Metalsiz ftalosiyanine (H₂Pc) (1) ait UV-vis spektrumu

UV-vis. spektrumu (λ_{max} /nm, DMSO): B bandı bölgesi: 256 nm'de, Q bandı bölgesi: 633 ve 686 nm'de maksimum şeklinde bantlar Şekil 3.9. 'de görülmektedir.



Şekil 3.10. Metalsiz ftalosiyanine (H_2Pc) (1) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

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 termogravimetrik analiz sonucunda (Şekil 3.10.); 245-410 °C aralığında %25,521'lük ağırlık kaybı, 410-745 °C aralığında %65,082'lik ağırlık kaybı, 745-995 °C aralığında %8,399'lik ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir.



Şekil 3.11. Metalsiz ftalosiyanine (H_2Pc) (1) ait 1H -NMR spektrumu

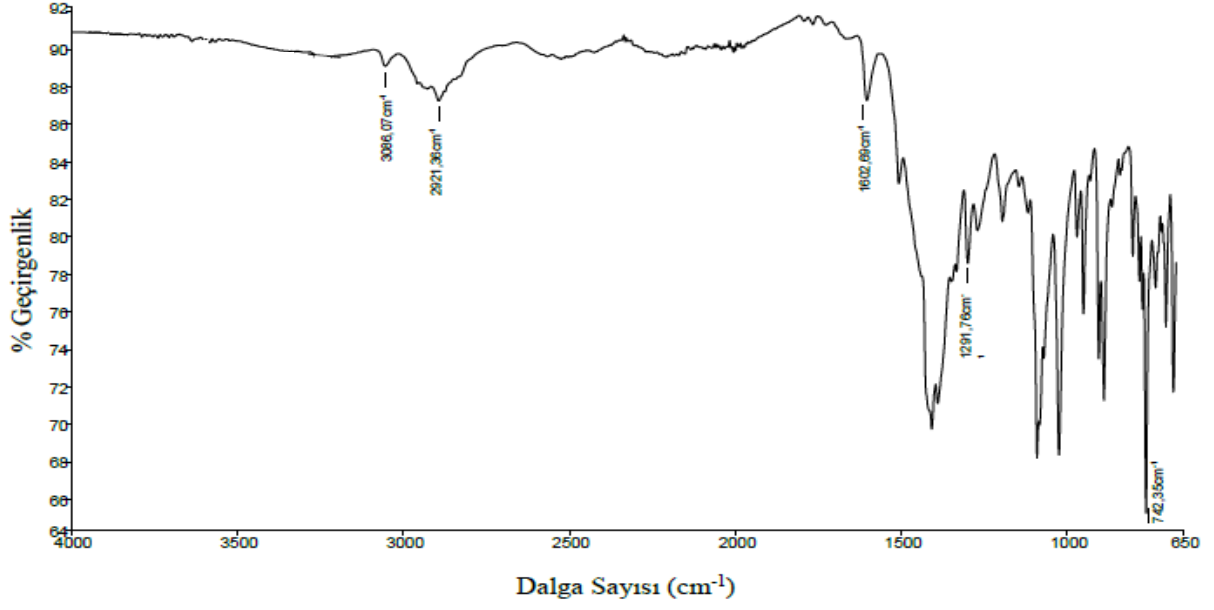
1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 8,00 ppm (aromatik CH protonları); 3,87 ppm (O- CH_2); 3,00 ppm (S- CH_2) protonlarına ait karakteristik pikler Şekil 3.11. 'de görülmüştür.

3.3.7.2. Bakır içeren ftalosiyanın (CuPc) (2) sentezi ve yapısal karakterizasyonu

50 mL'lik bir balon içerisine 0,5 g (2 mmol) 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo [b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiği 20 mL *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA) içerisinde çözüldü. Üzerine 0,125 g (0,93 mmol) susuz $CuCl_2$ ve 2-3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. $N_2(g)$ atmosferinde geri soğutucu altında 8 saat boyunca kaynatılarak reaksiyona devam edildi. Oluşan yeşil renkli ürün süzüldü. Sırası ile etanol, aseton ve metanol ile kaynatılıp yıkanarak başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen bakır içeren ftalosiyanın DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir. Verim: %62.

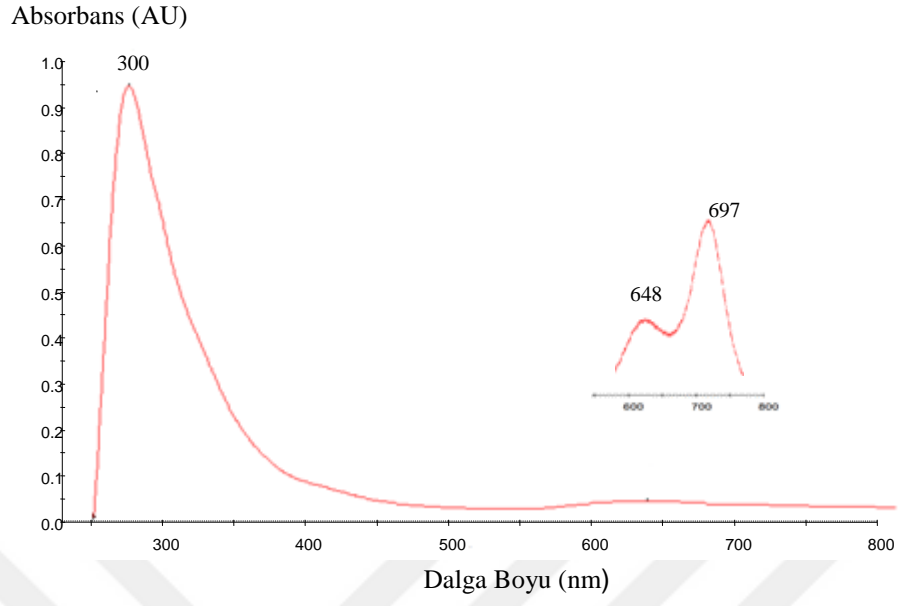
Çizelge 3.3. Bakır ftalosiyanine (CuPc) (2) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	52,18	4,38	8,69	19,90
Bulunan	52,12	4,32	8,65	19,88



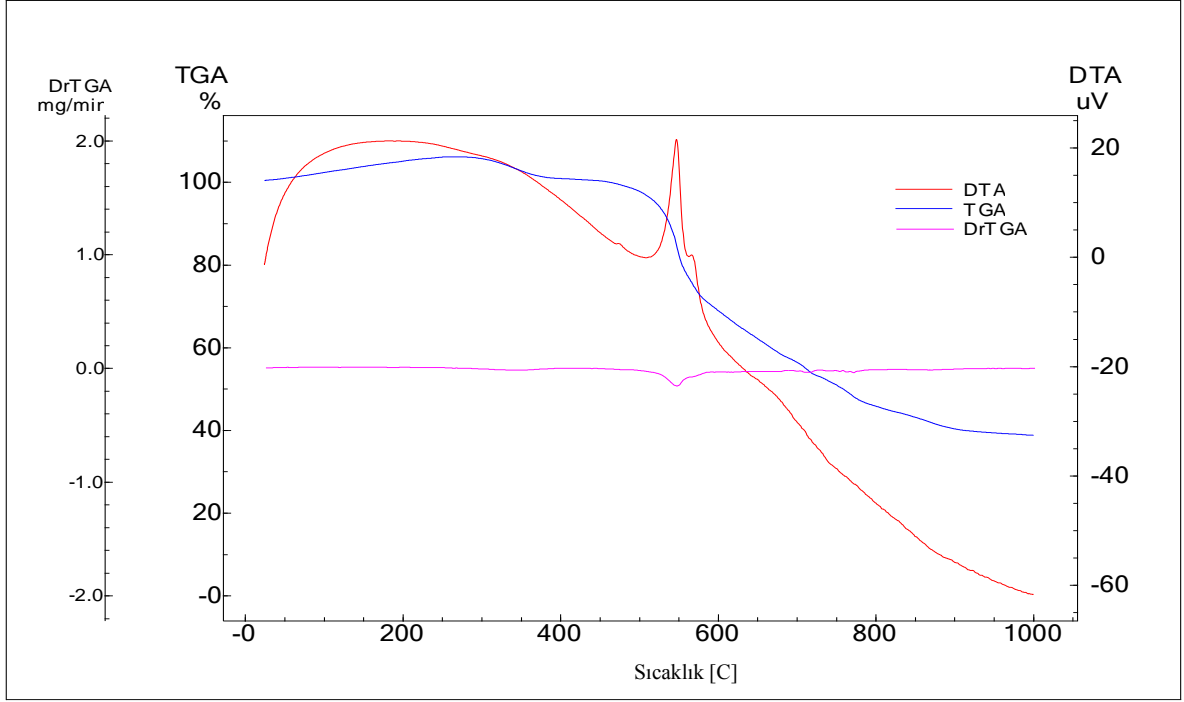
Şekil 3.12. Bakır ftalosiyanine (CuPc) (2) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹): 3086 cm⁻¹ 'de aromatik C-H, 2921 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme, 1602 cm⁻¹ 'de -C=C- gerilme, 1298 cm⁻¹ 'de C-O-C, 742 cm⁻¹ 'de C-S titreşimlerine ait karakteristik pikler Şekil 3.12. 'de görülmektedir.



Şekil 3.13. Bakır ftalosiyanine (CuPc) (2) ait UV-vis spektrumu

UV-vis. spektrumu (λ_{\max} /nm, DMSO): B bandı bölgesi: 300 nm'de, Q bandı bölgesi: 648 nm'de omuz ve 697 nm'de maksimum şeklinde karakteristik bantlar Şekil 3.13. 'de görülmektedir.



Şekil 3.14. Bakır ftalosiyanine (CuPc) (3) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

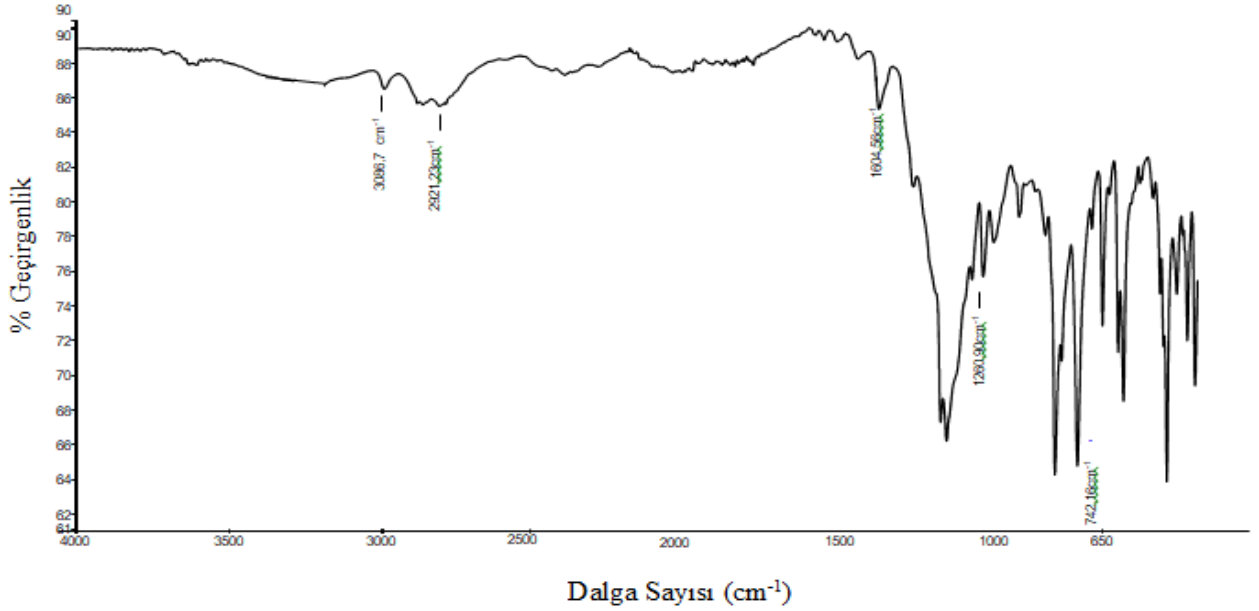
TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C/dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz sonucunda (Şekil 3.14.); 270-430 °C aralığında %10,514'lük ağırlık kaybı, 430-625 °C aralığında %40,473'lik ağırlık kaybı, 625-995 °C aralığında %40,255'lik ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Elde edilen %8,758'lik kalıntının bakır oksit bileşiği olabileceği düşünülmektedir.

3.3.7.3. Nikel içeren ftalosiyanın (NiPc) (3) sentezi ve yapısal karakterizasyonu

50 mL'lik bir balon içerisine 0,5 g (2 mmol) 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo [b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiği 20 mL *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA) içerisinde çözüldü. Üzerine 0,125 g (0,96 mmol) susuz NiCl₂ ve 2-3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. N_{2(g)} atmosferinde geri soğutucu altında 8 saat kaynatılarak reaksiyona devam edildi. Oluşan yeşil renkli ürün süzüldü. Sırası ile etanol, aseton ve metanol ile kaynatılıp yıkanarak başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen nikel içeren ftalosiyanın DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir. Verim: %65.

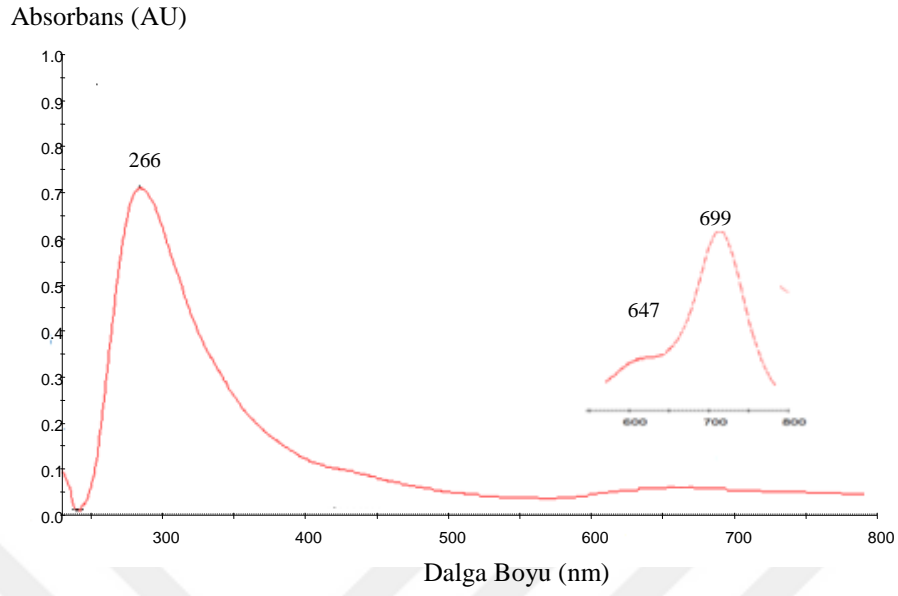
Çizelge 3.4. Sentezlenen nikel ftalosiyanine (NiPc) (3) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	52,37	4,40	8,73	19,97
Bulunan	52,32	4,37	8,70	19,95



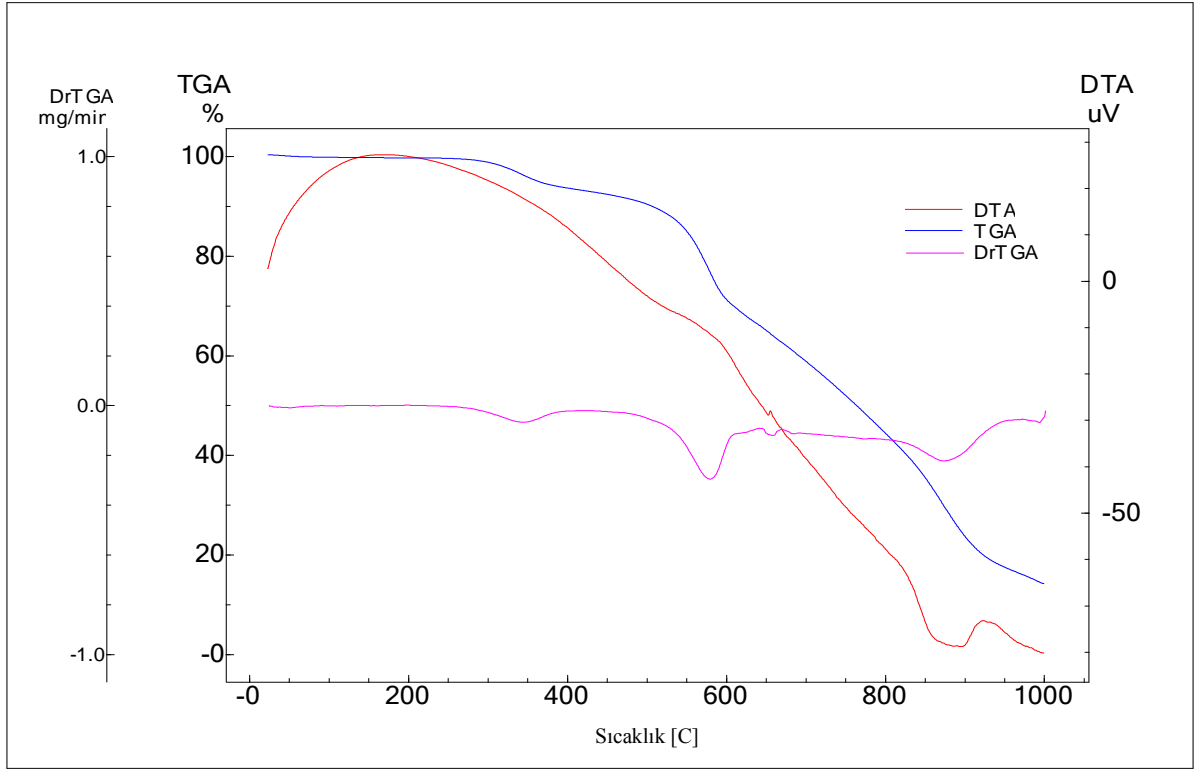
Şekil 3.15. Nikel ftalosiyanine (NiPc) (3) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): 3086 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2921 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1604 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1260 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme, 742 cm^{-1} 'de C-S titreşimlerine ait karakteristik pikler Şekil 3.15. 'de görülmektedir.



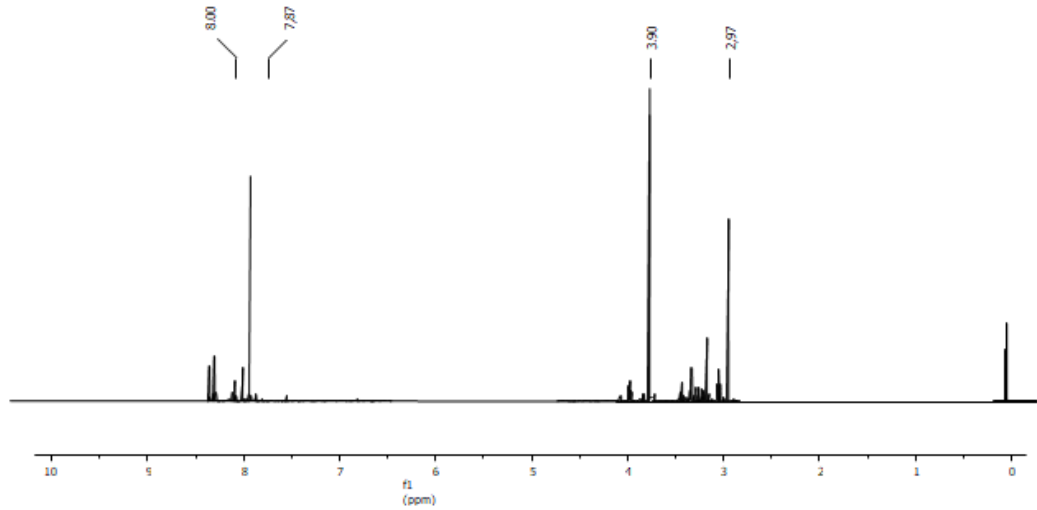
Şekil 3.16. Nikel ftalosiyanine (NiPc) (3) ait UV-vis spektrumu

UV-vis. spektrumu (λ_{max} /nm, DMSO): B bandı bölgesi: 266 nm'de, Q bandı bölgesi: 647 nm'de omuz ve 699 nm'de maksimum şeklinde karakteristik bantlar Şekil 3.16. 'de görülmektedir.



Şekil 3.17. Nikel ftalosiyanine (NiPc) (3) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

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 (Şekil 3.17.); 250-420 °C aralığında %6,354'lük ağırlık kaybı, 420-705 °C aralığında %40,503'lik ağırlık kaybı, 705-995 °C aralığında %44,346'lik ağırlık kaybı olmak üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Elde edilen %8,797'lik kalıntının nikelin oksit bileşikleri olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.18. Nikel ftalosiyanine (NiPc) (3) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

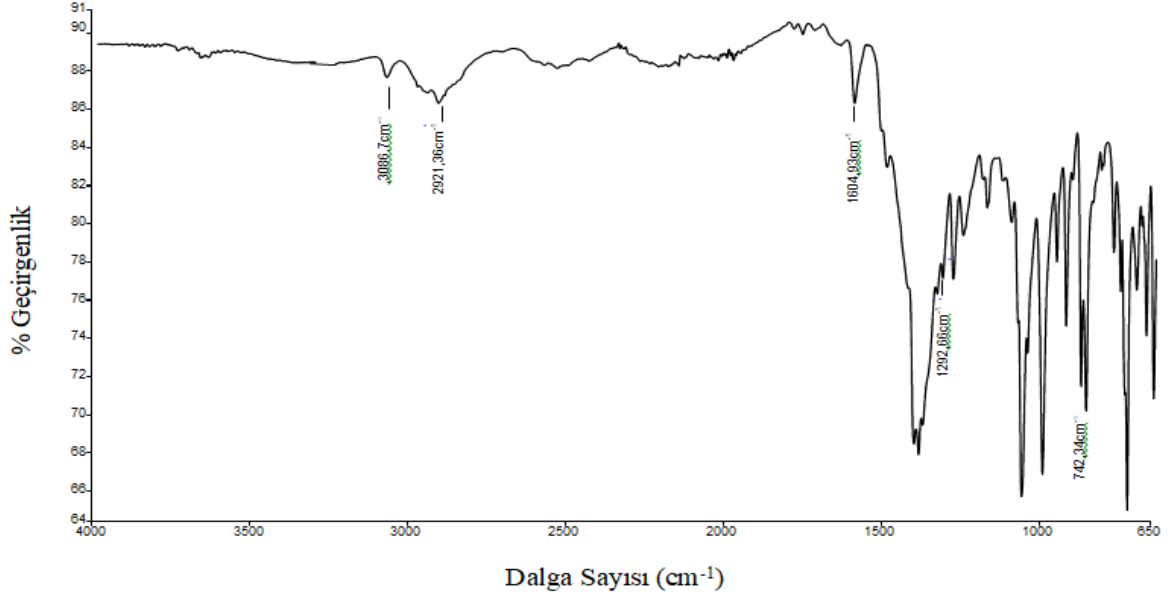
$^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 7,87-8,00 ppm (aromatik CH protonları); 3,90 ppm (O-CH₂); 2,97 ppm (S-CH₂) protonlarına ait karakteristik pikler olduğu Şekil 3.18.'de görülmüştür.

3.3.7.4. Kobalt içeren ftalosiyanın (CoPc) (4) sentezi ve yapısal karakterizasyonu

50 mL'lik bir balon içerisine 0,5 g (2 mmol) 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiği 20 mL *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA) içerisinde çözüldü. Üzerine 0,125 g susuz CoCl₂ (0,96 mmol) 2-3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. N_{2(g)} atmosferinde geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli ürün süzüldü. Sırası ile etanol, aseton ve metanol ile kaynatılıp yıkanarak başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen kobalt içeren ftalosiyanın DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir. Verim: %68.

Çizelge 3.5. Kobalt ftalosiyanine (CoPc) (4) ait elementel analiz sonuçları

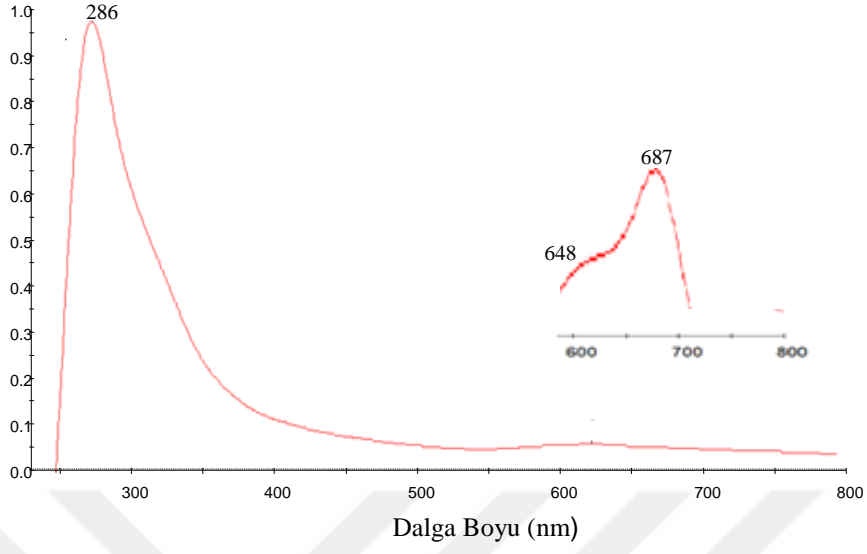
	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	52,36	4,39	8,72	19,97
Bulunan	52,33	4,35	8,69	19,94



Şekil 3.19. Kobalt ftalosiyanine (CoPc) (4) ait FT-IR spektrumu

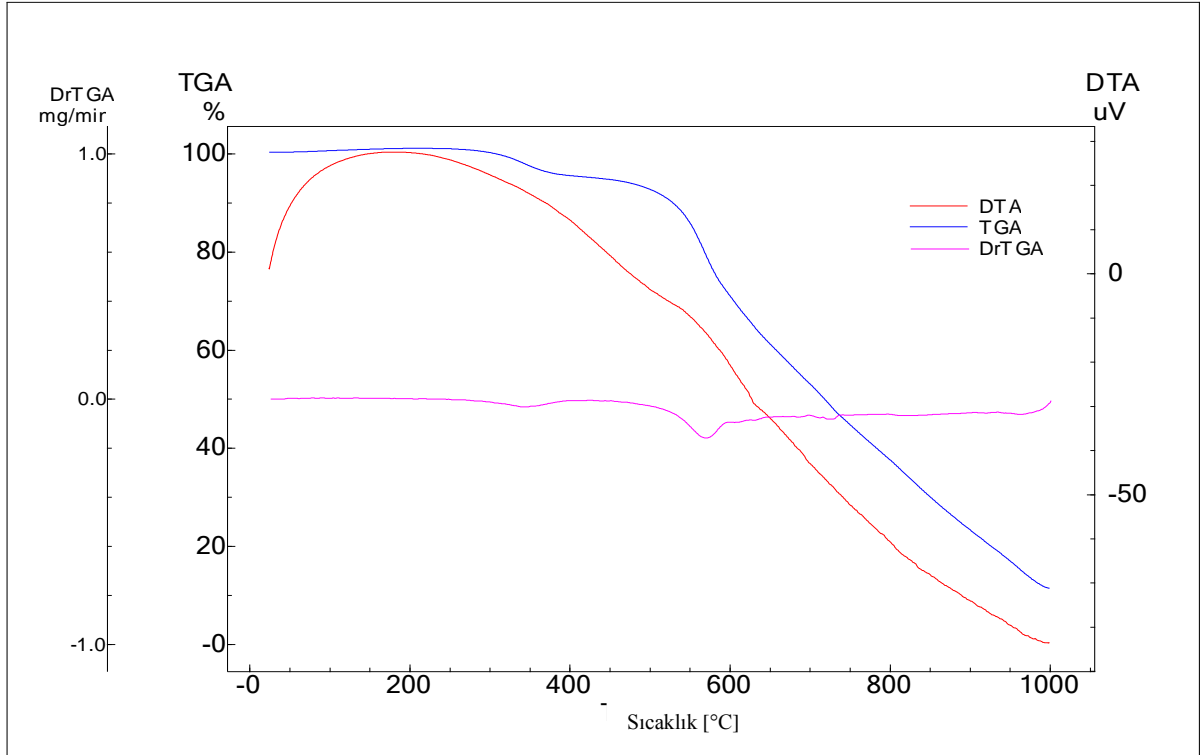
FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): 3086 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2921 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1604 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1226 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme, 742 cm^{-1} 'de C-S titreşimlerine ait karakteristik pikler Şekil 3.19. 'da görülmektedir.

Absorbans (AU)



Şekil 3.20. Kobalt ftalosiyanine (CoPc) (4) ait UV-vis spektrumu

UV-vis. spektrumu (λ_{max}/nm , DMSO): B bandı bölgesi: 286 nm'de, Q bandı bölgesi: 648 nm'de omuz ve 687 nm'de maksimum şeklinde karakteristik bantlar Şekil 3.20. 'de görülmektedir.



Şekil 3.21. Kobalt ftalosiyanine (CoPc) (4) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

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 (Şekil 3.21.); 250-430 °C aralığında %7,932'lük ağırlık kaybı, 430-665 °C aralığında %35,458'lik ağırlık kaybı, 665-995 °C aralığında %47,986'lik ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Elde edilen %8,624'lik kalıntının kobaltın oksit bileşikleri olabileceği düşünülmektedir.

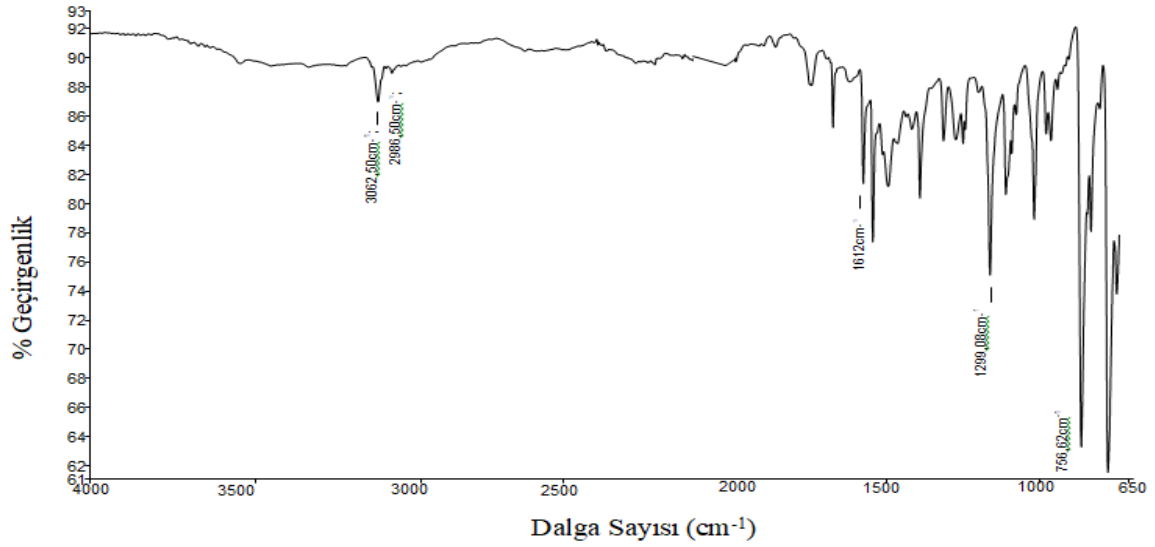
3.3.7.5. Çinko içeren ftalosiyanın (ZnPc) (5) sentezi ve yapısal karakterizasyonu

50 mL'lik bir balon içerisine 0,5 g (2 mmol) 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiği 20 mL *N,N*-dimetiletanolamin de (DMEA) içerisinde çözüldü. Üzerine 0,125 g (0,68 mmol) susuz $Zn(CH_3COO)_2$ ve 2-3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. N_2 atmosferinde geri soğutucu altında 8 saat kaynatılarak reaksiyona devam edildi. Oluşan yeşil renkli ürün süzüldü. Sırası ile etanol, aseton ve metanol ile kaynatılıp yıkanarak başlangıç maddeleri

uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen çinko içeren ftalosiyanın DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir. Verim: %70.

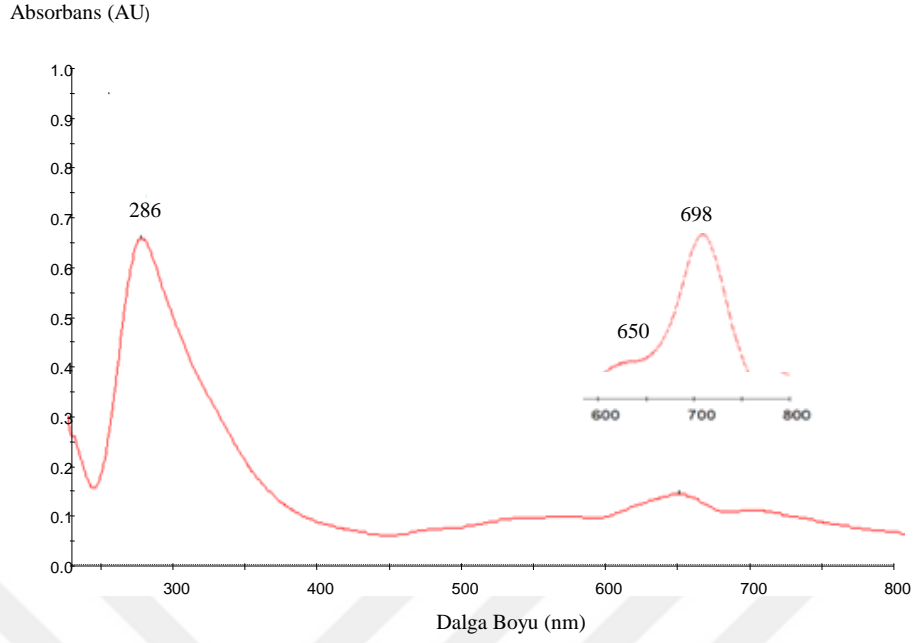
Çizelge 3.6. Çinko ftalosiyanine (ZnPc) (5) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	52,10	4,37	8,68	19,90
Bulunan	52,06	4,32	8,65	19,88



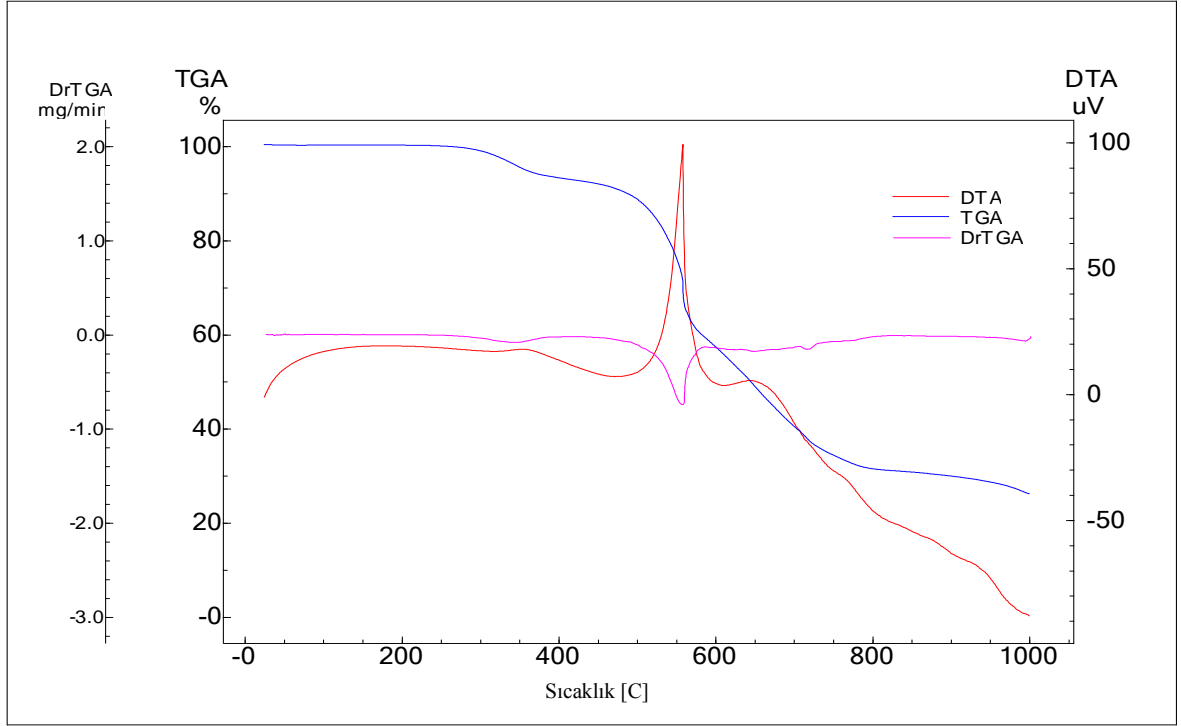
Şekil 3.22. Çinko ftalosiyanine (ZnPc) (5) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): 3062cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2986 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1612 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1299 cm^{-1} 'de C-O-C, 756 cm^{-1} 'de C-S gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler Şekil 3.22. 'de görünmektedir.



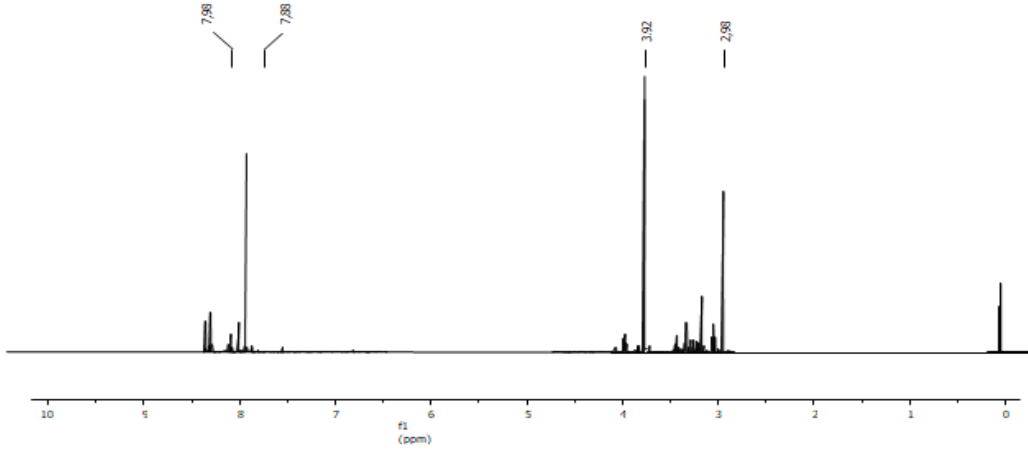
Şekil 3.23. Çinko ftalosiyanine (ZnPc) (5) ait UV-vis spektrumu

UV-vis. spektrumu ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, DMSO): B bandı bölgesi: 286 nm'de, Q bandı bölgesi: 650 nm' de omuz ve 698 nm'de maksimu şeklinde karakteristik bantlar Şekil 3.23. 'de görülmektedir.



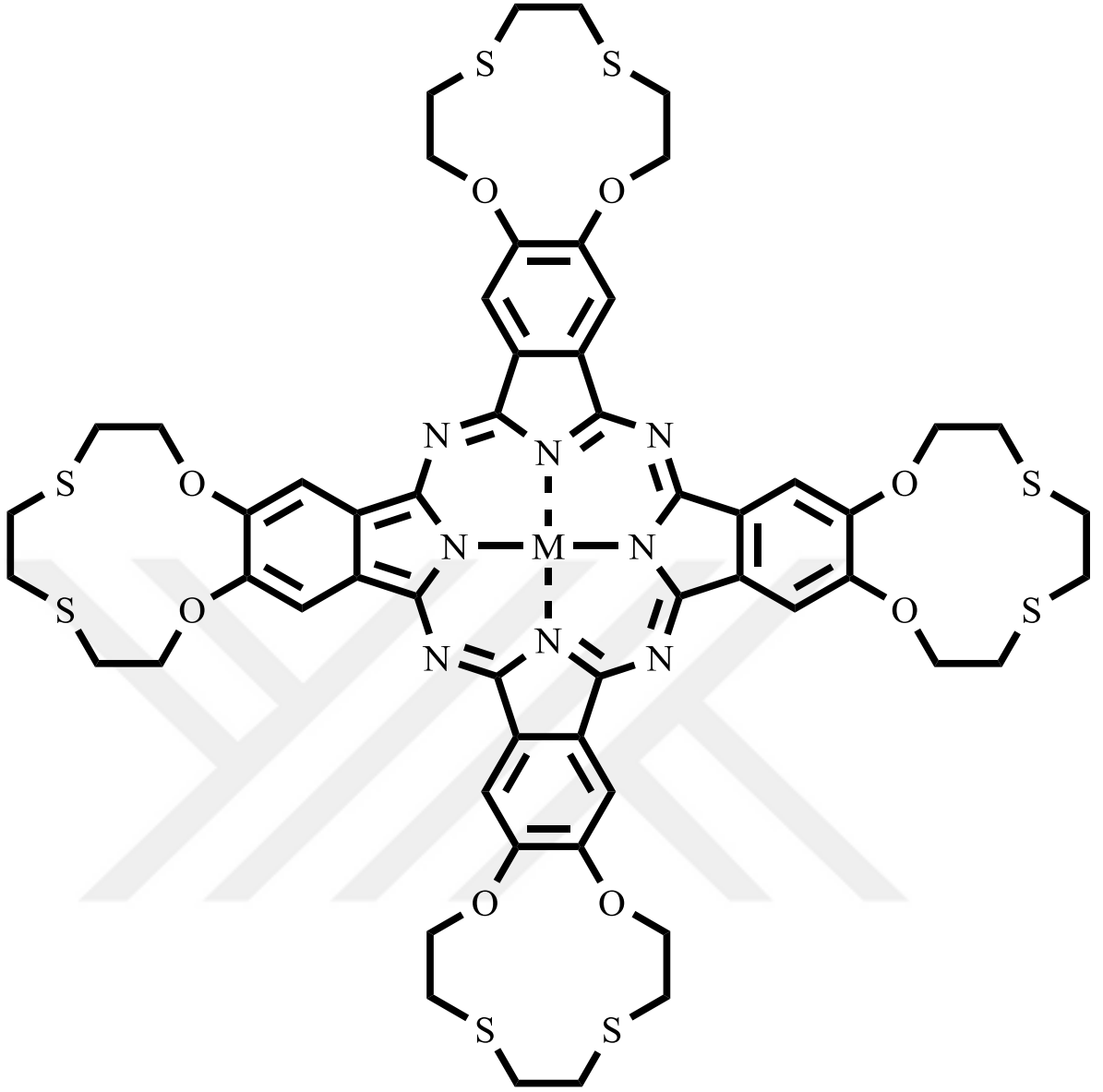
Şekil 3.24. Çinko ftalosiyanine (ZnPc) (5) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

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 (Şekil 3.24.); 230-420 °C aralığında %7,394'lik ağırlık kaybı, 420-605 °C aralığında %40,301'lik ağırlık kaybı, 605-995 °C aralığında %29,786'lik ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Elde edilen %8,519'lik kalıntının çinkonun oksit bileşikleri olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.25. Çinko ftalosiyanine (ZnPc) (5) ait ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 7,88-7,98 ppm (aromatik CH protonları); 3,92 ppm (O-CH₂ protonları); 2,98 ppm (S-CH₂) protonlarına ait karakteristik pikler olduğu Şekil 3.25. 'da görülmektedir.



M	2H	Cu	Ni	Co	Zn
Bileşik kodu	1	2	3	4	5

Şekil 3.26. Metalsiz ve metalli ftalosiyenin tahmini molekül yapısı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında toplam on bileşik sentezlenmiştir. Dört bileşik literatüre uygun şekilde, altı bileşik ise ilk kez sentezlenmiştir. 5,6-diklorobenzofuran-1,3-dion (I), 5,6-dikloroizindolin-1,3-dion (II), 4,5-dikloroftalamid (III), 4,5-dikloroftalonitril (IV) bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlendi. Bu bileşiklerden yola çıkılarak 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiği ve sırasıyla mikrodalga yardımıyla metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) (1) ve susuz metal tuzları ($CuCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ ve $Zn(CH_3COO)_2$) ile geleneksel yöntemle bakır ftalosiyanın ($CuPc$) (2), nikel ftalosiyanın ($NiPc$) (3), kobalt ftalosiyanın ($CoPc$) (4) ve çinko ftalosiyanın ($ZnPc$) (5) ilk kez sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır.

Bu tez çalışmasında ilk olarak 4,5-dikloroftalonitril (III) ve 1,8-dihidroksi-3,6-ditiyooktan K_2CO_3 (susuz) varlığında DMF çözücüsünde 60 °C'deki reaksiyonu sonucunda 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi. Yapının aydınlatılmasında; elementel analiz sonuçlarının uyuşması (Hesaplanan; %C:54,88, %H:4,61, %N:9,14, %S:20,93 Bulunan; %C:54,82, %H:4,58, %N:9,10, %S:20,89), FT-IR spektrumunda 3086 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2921 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 2289 cm^{-1} 'de $-C\equiv N$ gerilme, 1667 cm^{-1} 'de $-C=C-$ gerilme, 1265 cm^{-1} 'de C-O-C, 742 cm^{-1} 'de C-S titreşimlerinin varlığı yapıyı desteklemektedir. Ayrıca 1H -NMR spekturumunda 7,90-8,00 ppm (aromatik CH protonları); 3,87 ppm: (alifatik O-CH₂ protonları); 3,00 ppm (S-CH₂) protonlarının varlığı ile yapı aydınlatılmış ve sonuçlar bileşiğin açık yapısını desteklemektedir. 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) bileşiğinden yola çıkılarak metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) (1), bakır ftalosiyanın ($CuPc$) (2), nikel ftalosiyanın ($NiPc$) (3), kobalt ftalosiyanın ($CoPc$) (4) ve çinko ftalosiyanın ($ZnPc$) (5) sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin elementel analiz, FT-IR, UV-vis., 1H -NMR, TG/DTG/DTA analiz yöntemleriyle yapıları aydınlatılmış ve sonuçlar komplekslere ilişkin önerilen yapıları desteklemektedir.

Metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) (1) bileşiğinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Hesaplanan; %C:54,79, %H:4,76, %N:9,13, %S:20,89 Bulunan; %C:54,76, %H:4,74, %N:9,10, %S:20,85) sonuçlar uyuşmaktadır. FT-IR spektrumu

incelendiğinde; 3289 cm^{-1} 'de N-H gerilme, 3086 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2921 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1606 cm^{-1} 'de -C=C- gerilme, 1293 cm^{-1} 'de C-O-C, 742 cm^{-1} 'de C-S, titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın DMSO içindeki UV-vis. spektrumunda B bandı bölgesi: 256 nm'de, Q bandı bölgesi: 633 ve 686 nm'de maksimum bantlar şeklinde görülmektedir. Özellikle ftalosiyanın oksokrom (N-H) gruplarının etkisiyle uzun dalga boyunda absorpsiyon görülür. Bu karakteristik B ve Q bantları ftalosiyanın tayini için oldukça önemlidir. Sentezlenen bileşikte de bu bant çok açık şekilde görülmüştür. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 8,00 ppm (aromatik CH protonları); 3,87 ppm (O-CH₂); 3,00 ppm (S-CH₂) protonlarının varlığı yapıyı desteklemektedir. Sentezlenen metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin (1) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 245-995 °C olarak ölçülmüştür. 3 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. Birinci basamakta 245-410 °C aralığında %25,521'lük ağırlık kaybı, ikinci basamakta 410-745 °C aralığında %65,082'lik ağırlık kaybı ve son basamakta ise 745-995 °C aralığında %8,399'lik ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir.

Yapılan FT-IR, UV-vis., $^1\text{H-NMR}$, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Bakır içeren ftalosiyanın (CuPc) (2) bileşiğinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Hesaplanan; %C:52,18, %H:4,38, %N:8,69, %S:19,90 Bulunan; %C:52,12, %H:4,32, %N:8,65, %S:19,88) sonuçlar uyumaktadır. FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3086 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2921 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1602 cm^{-1} 'de -C=C- gerilme, 1298 cm^{-1} 'de C-O-C, 742 cm^{-1} 'de C-S titreşimlerine ait pikleri gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın DMSO içindeki UV-vis. spektrumunda B bandı bölgesi: 300 nm'de, Q bandı bölgesi: 648 nm'de omuz ve 697 nm'de maksimum şeklinde bant görülmektedir. Bakır içeren ftalosiyanın (CuPc) (2) paramanyetik özelliğinden dolayı $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınamamıştır. Sentezlenen bakır ftalosiyanın (CuPc) (2) termogravimetrik analizinde bozunma 270-995 °C olarak ölçülmüştür. 3 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. İlk basamakta 270-430 °C aralığında %10,514'lük ağırlık kaybı, ikinci basamakta 430-625 °C aralığında %40,473'lik ağırlık kaybı ve son basamakta ise 625-995 °C aralığında %40,255'lik ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Elde edilen %8,758'lik kalıntının bakırın oksit bileşiklerinin olabileceği düşünülmektedir.

Yapılan FT-IR, UV-vis., ¹H-NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Nikel içeren ftalosiyanın (NiPc) (3) bileşiğinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Hesaplanan; %C:52,37, %H:4,40, %N:8,73, %S:19,97 Bulunan; %C:52,32, %H:4,37, %N:8,70, %S:19,95) sonuçlar uyumaktadır. FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3086 cm⁻¹ 'de aromatik C-H, 2921cm⁻¹ 'de alifatik C-H gerilme, 1604 cm⁻¹ 'de aromatik -C=C- gerilme, 1260 cm⁻¹ 'de C-O-C gerilme, 742 cm⁻¹ 'de C-S titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir. Sentezlenen nikel ftalosiyanın DMSO içindeki UV-vis. spektrumunda B bandı bölgesi: 266 nm'de, Q bandı bölgesi: 647 nm'de omuz ve 699 nm'de maksimum şeklinde bntlar görülmektedir. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 7,87-8,00 ppm (aromatik CH protonları); 3,90 ppm (O-CH₂); 2,97 ppm (S-CH₂) protonlarının varlığı yapıyı desteklemektedir. Sentezlenen nikel ftalosiyanın (NiPc) (3) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 250-995°C olarak ölçülmüştür. 3 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. İlk basamakta 250-420 °C aralığında %6,354'lük ağırlık kaybı, ikinci basamakta 420-705 °C aralığında %40,503'lik ağırlık kaybı ve son basmakta ise 705-995 °C aralığında %44,346'lik ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Elde edilen %8,797'lik kalıntının nikelin oksit bileşiklerinin olabileceği düşünülmektedir.

Yapılan FT-IR, UV-vis., ¹H-NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Kobalt içeren ftalosiyanın (CoPc) (4) bileşiğinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Hesaplanan; %C:52,36, %H:4,39, %N:8,72, %S:19,97 Bulunan; %C:52,33 %H:4,35, %N:8,69, %S:19,94) sonuçlar uyumaktadır. FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3086 cm⁻¹ 'de aromatik C-H, 2921 cm⁻¹ 'de alifatik C-H gerilme, 1604 cm⁻¹ 'de aromatik -C=C- gerilme, 1226 cm⁻¹ 'de C-O-C gerilme, 742 cm⁻¹ 'de C-S gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir. Sentezlenen kobalt ftalosiyanın DMSO içindeki UV-vis. spektrumunda B bandı bölgesi: 286 nm'de, Q bandı bölgesi: 648 nm'de omuz ve 687 nm'de maksimum şeklinde bantlar görülmektedir. Kobalt içeren ftalosiyanın (CoPc) (4) paramanyatik özelliğinden dolayı ¹H-NMR spektrumu alınamamıştır. Sentezlenen kobalt ftalosiyanın (CoPc) (4) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 250-995 °C olarak ölçülmüştür. 3 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. İlk basamakta 250-430 °C aralığında %7,932'lik ağırlık kaybı, ikinci basamakta 430-665 °C aralığında %35,458'lik

ağırlık kaybı ve son basamakta ise 665-995 °C aralığında %47,986'lık ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Elde edilen %8,624'lik kalıntının kobaltın oksit bileşiklerinin olabileceği düşünülmektedir.

Yapılan FT-IR, UV-vis., ¹H-NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Çinko içeren ftalosiyanın (ZnPc) (5) bileşiğinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Hesaplanan; %C:52,10, %H:4,37, %N:8,68, %S:19,90 Bulunan; %C:52,06, %H:4,32, %N:8,65, %S:19,88) sonuçlar uyuşmaktadır. FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3062cm⁻¹'de aromatik C-H, 2986 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme, 1612 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilme, 1299 cm⁻¹'de C-O-C, 756 cm⁻¹'de C-S gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın DMSO içindeki UV-vis. spektrumunda B bandı bölgesi: 286 nm'de, Q bandı bölgesi: 650 nm'de omuz ve 698 nm'de maksimum şeklinde bantlar görülmektedir. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 7,88-7,98 ppm (aromatik CH protonları); 3,92 ppm (O-CH₂ protonları); 2,98 ppm (S-CH₂) protonlarının varlığı yapıyı desteklemektedir. Sentezlenen çinko ftalosiyanın (ZnPc) (4) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 230-995 °C olarak ölçülmüştür. 3 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. İlk basamakta 230-420 °C aralığında %7,394'lik ağırlık kaybı, ikinci basamakta 420-605 °C aralığında %40,301'lik ağırlık kaybı ve son basamakta ise 605-995 °C aralığında %29,786'lik ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Elde edilen %8,519'lik kalıntının çinkonun oksit bileşiklerinin olabileceği düşünülmektedir.

Yapılan FT-IR, UV-vis., ¹H-NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışma sonucunda 5,6-diklorobenzofuran-1,3-dion (I), 5,6-dikloroizoindolin-1,3-dion (II), 4,5-dikloroftalamid (III), 4,5-dikloroftalonitril (IV) bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. Daha sonra 2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4]diokso[7,10]ditiyosiklododesen-12,13-dikarbonitril (V) başlangıç maddesi, metallsiz ftalosiyenin (H₂Pc) (1), bakır içeren ftalosiyenin (CuPc) (2), nikel içeren ftalosiyenin (NiPc) (3), kobalt içeren ftalosiyenin (CoPc) (4) ve çinko içeren ftalosiyenin (ZnPc) (5) bileşikleri sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-vis., ¹H-NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemleriyle başarılı şekilde aydınlatılmıştır. Ftalosiyeninlerin oldukça geniş endüstriyel kullanım alanı olduğu literatürlerde belirtilmiştir. Sentezlenen metallsiz ve metalli ftalosiyenin bileşiklerinin DMF, DMSO gibi yüksek polariteye sahip organik çözücülerde az çözüldüğü görülmüştür. Çözünürlüğü arttırmak için çeşitli süstitüe gruplar bağlanarak, elde edilen ftalosiyeninlerin çözünürlüklerinin arttırılabileceği düşünülmektedir. Sudaki çözünürlüğünü arttırıcı süstitüe gruplar da bağlanarak fotodinamik terapi (PDT) alanında kullanımı sağlanabilir. Uzun karbon zincirli süstitüe gruplar bağlanarak havacılık sanayisinde, bilgisayar ekranları üretimine, otomotiv sektöründe kullanılabilecek sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyeninler elde edilebilir. Ayrıca karbon nano tüplerde fonksiyon iletici yüzey materyalleri olarak araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Ağar, E., Batı, B., Erdem, E. ve Özdemir, M. 1995. Synthesis and characterization of a novel phthalocyaninate substituted with eight tetraazamacrocyles and its nonanuclear complexes. *Journal of Chemical Research (S)*, 16-17.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Akdemir, N. ve Keskin, İ. 1999. Synthesis and characterization of new phthalocyanines containing four 15-membered tetrathiaoxa macrocyles. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29:3, 473-485.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Akdemir, N. ve Keskin, İ. 1997. Synthesis and characterization of novel phthalocyanines containing four 15-membered oxadithiadiaza mixed-donor macrocyles. *Journal of Chemical Society, Dalton Trans*, 2087-2090.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Keskin, İ. ve Akdemir, N. 1998. Synthesis and characterization of new tetraaza-bridged polymeric phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, Vol. 36, No. 3, pp. 249-258.
- Ahsen, V., Yılmazer, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö. 1988. Synthesis and characterization of metal-free and metal derivates of novel soluble crown ether containing phthalocyanine. *Journal of Chemical Society, Dalton Trans*, 5, 401-406.
- Andre J.-J, Holczer K., Petit P., Riou M.T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M. and Simon J. 1985. Electrical and magnetic properties of thin film and single crystals of bis (phthalocyaninato) lutetium. *Chemical Physics Letters*, 115:4-5, 463-466.
- Bai, M., Zhang, Y., Song, S., Han, S., Wan, P. and Zhang, C. 2013. Synthesis and separation of the constitutional isomers of 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[(pentyloxycarbonyl)phenoxy]phthalocyaninatozinc(II) complexes. *Dyes and Pigments*, 97, 469-474.
- Barrett, P.A., Linstead, R.P and Dent, C. E..1936. Phthalocyanine as a Coordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives. *Journal of Chemical Society*, 1719.
- Barrett, P.A., Frye, P. A. and Linstead, R.P.1938. Phthalocyanines and associated compounds. Further investigations of metallic derivatives. *Journal of Chemical Societ.* Part XIV. 1157.
- Bekaroğlu, Ö. 1996. Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles. *Applied Organometallic Chemistr*, 10:605-622.
- Bıykoğlu Z., 2015. Electrochemical and aggregaqtion properties of newly synthesized dendritic axially morpholine-disubstituted silicon phthalocyanine, mono substituted subphthalocyanine and their quaternized derivatives. *Synthetic Metals*, 55, 60-64.
- Bloor, J. E. Schlabitz, J. Walden, C. C. and Demerdache, A. 1964. Organic complexes of uranium Part I. The synthesis and spectrum of uranyl phthalocyanine. *Canadien Journal of Chemistry*, 42, 2201.
- Brach, P. J., Grammaticsa, S. J., Ossanna, O. A. and Weinberge, L. 1970. Improved synthesis of metal-free phthalocyanines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 7:1403.

- Braun, A. and Tcherniac, J. 1907a. Products of the action of acetic anhydride on phthalamide. *Chemisch Berichte*, 40, 2709-2714.
- Braun, A. and Tcherniac, J. 1907b. Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40:2, 2709-2714.
- Brown, S. 2008. Photodynamic therapy: two photons are better than one. *Nature Photonics*, 2, 394–395. 2008.
- Byrne, G. T., Linstead, R. P. and Lowe, A. R. 1934. Phthalocyanines part II. the preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide. *Journal Chemical Society*, 1017-1022.
- Chandrasekhar, Y.S.. 1992. Liquid Crystals. *Cambridge University Press*.
- Clark, R. and Hester, R. 1993. Advances in Spectroscopy, Volume 22. *Spectroscopy of New Materials*.
- Cook, M. J. 2007. Langmuir-Blodgett films of phthalocyanines. *International Journal of electronics*, 6(21), 3958-3967.
- Cronshaw, C.J.T. 1942. Les Phthalocyanines. *Endeavour*, 1:79-89
- Day, V. W. Marks, T. J. and Wachter, W. A. 1978. Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis-(2-iminoisindoline), *Journal of the American Chemical Society*, 1975, 97, 4519.
- 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 Gennes, P. G. and Prost. J. 1995. The Physics of Liquid Crystals. *Oxford University Press*.
- Derkacheva, V. M. and Luk'yanets, E. A. 1980. Zhurnal Russkogo Khimicheskogo Obshchestva. *Russian Journal of General Chemistry*, 50, 1974, 2313.
- Dhanya I. and C.S.Menon. 2011. Annealing effects on electrical, optical and structural properties of semiconducting transparent tetra-tert-butyl 2,3-naphthalocyanine thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 3631-3636.
- Dini, D., Yang, G. Y. and Hanack, M. 2003. Perfluorinated phthalocyanines for optical limiting: evidence for the direct correlation between substituent electron withdrawing character and the nonlinear optical effect. *The Journal of Chemical Physics*, 119(9), 4857-4864.
- Durmuş, M. and Nyokong, T. 2007. Synthesis, photophysical and photochemical studies of new water-soluble indium(III) phthalocyanines. *Photochemical Photobiological Sciences*, 6, 659-668.
- Emmelius, M., Pawlowski, G. and Vollmann, H. W. 1989. Materials for Optical data Storage. *Angewandte Chemistry*, 28, 1445–1471.
- Erdoğan T., Bulut M. ve Çamur M. 2015. Novel phthalocyanines bearing 7-oxy-3-(3,5-diflorophenyl)coumarin moieties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 300, 6-14.

- Gürek A., Ahsen V., Gül A. ve Bekaroğlu Ö. 1994, Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 14-membered Tetraza Macrocycles, *Chemistry Berichte*. 127, 355–358.
- Hanack, M., Schmid, G. and Sommerauer M. Angew. 1993a. *Chemie International Edition English*, 32:1422.
- Hanack, M., Meng D., Beck A., Sommerauer M. and Subramanian, L. R. 1993b. Separation of structural isomers of tetra-tertbutylphthalocyanina tonickel(II), *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 58.
- Hendrix, R., Sielcken, E. O., Direnth, W. and Nolte, R. J. M. 1986. Polytopic ligand system; synthesis and complexation properties of a crowned phthalocyanine. *Journal of Chemical Society Communications*, 1464.
- Herrman, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S.R. and Williams, A. L. 1998. *Methods of Organic Chemistry*, New York, E9 d, 717-833.
- Huang, T. H., Rieckhoff, K. E. and Voigt, E. M. 1982. Shpol'skii effect and vibronic spectra of the phthalocyanines, *Journal of Chemical Physics*, 77, 7, 3424-3441.
- Kempa, A. and Dobrowolski, J. 1988. Palladium phthalocyanine and its polymorphic forms. *Canadian Journal of Chemistry*, 66:10, 2553-2555.
- Kılıçaslan Meltem B., Kantekin H. ve Koca A. 2014. Synthesis, electrochemical, in-situ electrocolorimetric characterization of new phthalocyanines containing macrocyclic moieties. *Dyes and Pigments*, 103, 95-105.
- Kingston H.M., Skip and Haswell, S. J. 1997. American Chemical Society. *Microwave-Enhanced Chemistry*, Washinton, DC.
- Kobayashi, N., Kondo, R. and Osa, T. 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by The Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines. *Journal of American Chemical Society*, 112:9640.
- Koca, A., Şener, M. K., Koçak; M. B. Ve Gül, A. 2006. Investigation of the electrocatalytic activity of metalophthalocyanine complexes for hydrogen production from Water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31:15;2211-2216.
- Kokshorov Y., Sherle, A. I. and Tikhonov A.N. 2005. Thermo-induced changes in EPR spectra of metal-free oligo- and polyphthalocyanines. *Synthetic Metals*, 149, 19.
- Kopecky K., Novakova V., Miletin M., Kucera R. and Zimcik P. 2011 Synthesis of new azaphthalocyanine dark quencher and evaluation of its quenching efficiency with different fluorophores. *Tetrahedron*, 67, 5956-5963.
- Koray, A. R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö. 1986. Preparation of a novel soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties. *Journal of Chemical Society Communications*, 932-933.
- Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P. 1989. Phthalocyanines Properties and Applications. *Advanced Materials*, Cilt 1, VCH publishers.
- Leznoff, C. C. and Hall, T. W. 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. *Tetrahedron Letters*, 23, 3023- 3026.

- Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P. 1989. in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), Phthalocyanines. Properties and Applications. *Advanced Materials*, 4, VCH, Weinheim, p.27-44.
- Leznoff, C.C. 1989. Syntheses of Metal-Free Substituted Phthalocyanines. *Properties and Application*, 5-50.
- Leznoff, C. C., Marcuccio, S. M., Greenberg, S., Lever, A. B. P. and Tomer, K. B. 1985. *Cancer Journal of Chemistry*, 63:623.
- Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P. 1993. *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 2, VCH, Weinheim.
- Linstead, R. P. 1934. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. *Journal of the Chemical Society*, 28:1016-1017.
- Lokesh S. K., and Andries A. 2013. Synthesis and characterization of tetra-substituted palladium phthalocyanine complexes. *Dyes and Pigments*. Vol. 96, 269-277.
- Matsuzawa Y., Seki T. and Ichimura K. 1997. Spontaneous Aggregation of Octaalkoxyphthalocyanine Metal Complexes At An Air–Water Interface. *Thin Solid Films*, 301, 162-168.
- Marks, T. J. and Stojakovic, D. R. 1978. Large metal ion-centered template reactions. Chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxocyclopentakis (1-iminoisindolinato) 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 Pres.*
- Meller A. and Ossko A. 1972. Phthalocyaninartige bor-komplexe. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 103:1, 150-155.
- Mikhaleiko, S. A., Luk'yanets, E. A. and Korobkova, E. V. 1970. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 40, 400.
- Miller J, Baron E, Scull H, Hsia A, Berlin J, McCormick T, Collussi, V., Kenney, ME., Cooper, KD. and Oleinick NL. 2007 Photodynamic therapy with the phthalocyanine photosensitizer Pc 4: The case experience with preclinical mechanistic and early clinical–translational studies. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 224(3):290–9.
- Mortimer, R. J. and Dyer, A. L. 1972. Phthalocyaninartige bor-complexe. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 103:1, 150-155.
- Moser, F. H. and Thomas, A. L. 1983. Synthesis of novel unsymmetrical monoaminated phthalocyanines. *Manufacture and Applications. The Phthalocyanines*, 2, 5677-5678.
- Moussaron A., Arnoux P., Vanderesse R., Sibille E., Caimbault P. and Frochet C. 2013. Lipophilic phtahalocyanine for their potential interest in photodynamic therapy. *Tetrahedron*. 69, 116-122.
- Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. and Weiss, R. 1988. Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and recered protonated forms of lutetium diphthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 27:7, 1287,1291.

- Nishiyama N, Jang W-D and Kataoka K. 2007. Supramolecular nanocarriers integrated with dendrimers encapsulating photosensitizers for effective photodynamic therapy and photochemical gene delivery. *New Journal of Chemistry*, 31(7):1074.
- Nyokong, T. 2010. Electronic Spectral and Electrochemical Behavior of Near Infrared Absorbing Metallophthalocyanines, Department of Chemistry. *Structure and Bonding*, 135, 45-88.
- Orti, E. Bredas, J. L. and Clarisse, C. 1990. Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 92, 1228.
- Pawlovski, G. and Hanack, M. 1980. A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanine. *Synthesis*, 287-289.
- Selçukoğlu M. ve Hamuryudan E. 2006. Novel Phthalocyanines with Pentafluorobenzyloxy-Substituents. *Dyes and Pigments*, 74, 17-20.
- Shaabani, A. 1998. Synthesis of metallophthalocyanines under solvent-free conditions using microwave irradiation, *Journal of Chemical Research*, 10, 672-673.
- Silver, J., Frampton, C. S., Fern, G. R., Davies, D. A., John R. Miller, J. R., and Sosa-Sanchez, J. L. 2001. Novel Seven Coordination Geometry of Sn(IV): Crystal Structures of Phthalocyaninato Bis(undecylcarboxylato) Sn(IV), Its Si(IV) Analogue, and Phthalocyaninato Bis(chloro) silicon(IV). The Electrochemistry of the Si(IV) Analogue and Related Compounds. *Inorganic Chemistry*, 40, 5434-5439.
- 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.
- Snow, A. W. and Griffith, J. R. 1984. Syntheses and characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds. *Macromolecules*, 17, 1614.
- Snow A.W., Shirk J.S. and Pong R.G.S. 2000. Oligooxyethylene liquid phthalocyanine. *Journal Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 518-524.
- Şaşmaz,S., Açar, E., Akdemir, N. ve Keskin, İ. 1998. Synthesis and characterization of new phthalocyanines containing thio oxa ether moieties. *Dyes and Pigments*, 37, No. 3, 223-230.
- Tau, P. and Nyokong, T. 2006. Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium(IV) complexes tetra-substituted at the alpha and beta positions with arylthio group. *Dalton Transactions*, 37, 4482-4490.
- Terekhov, D. S., Nolan, K. J., McArthur, C. R. and Leznoff, C. C. 1996. Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkynylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their ¹H NMR spectra. *The Journal of Organic Chemistry*, 61:9, 3034:3040.
- Thomas, A. L. 1990. *Phthalocyanine Research and Applications*. CRC Press, Florida.

- Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderic, W. E., Hoffman, B. M. and Ibers, J. 1993. *Advanced Inorganic Chemistry*, 32: 3546, 24: 3162.
- Tomoda, H., Hibiya, E., Nakamura, Ito, H. and Saito, S. 1976. *Chemistry Letters*, 1003.
- Tomoda, H., Saito, S. and Ogawa, S. 1980. synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases. *Chemistry Letters*, 1277-1280.
- Tomoda, A., Saito, S., Ogawa, S. and Shiraishi, S. 1983. Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organik strong bases. *Chemistry Letter*, 3, 313-316.
- van der Pol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M. and Drenth, W. 1990. A Polymer with the Mesomorphic Order of Liquid Crystalline Phthalocyanine. *Macromolecules*, 23(1), 155-162.
- Weber, J. H. and Busch, D. H. 1965. Complexes derived from strong field ligands. XIX. Magnetic properties of transition metal derivatives of 4,4',4'',4'''-tetrasulfophthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 4:4, 469-471.
- Wöhrle, D. 2001. Phthalocyanines in macromolecular phases-methods of synthesis and properties of the materials. *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 68.
- 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-octa-substituted phthalocyanines. *Synthesis*, (02): 194-196.
- Zykowski, C. D. and Kennedy, V. O. 2000. Compound in the Series from BoronSubphthalocyanine to Boron Subnaphthalocyanines. *Journal of Prophyrins Phthalocyanine*, 61, 707-712.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Yasemin Pişkin

Doğum Yeri : Samsun

Doğum Tarihi : 21.03.1992

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Karşıyaka Lisesi

Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Ana Bilim Dalı : Kimya/Organik Kimya

İletişim Bilgileri

Adres : Karşıyaka Mah. Ok Sok. No:2 B Blok Canik/SAMSUN

e-posta : yaseminpskn55@gmail.com

Tel No : 0543 475 55 28

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

Pişkin Y. ve Açar E. 2018 1,8-dihidroksi-3,6-ditiyooktan İçeren Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu. 6. Uluslararası İlaç Kimyası: İlaç Etkin Maddesi Tasarımı, Sentezi, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, Belek/Antalya (Özet bildiri/Poster)