

T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



1,4-DİOKSO-2,3-Dİ(TRİETİLMETANTRİKARBOKSİLAT) İÇEREN POLİMERİK  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE TERMAL  
ÖZELLİKLERİ

SEDA NUR AYGÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

1,4-DİOKSO-2,3-Dİ(TRİETİLMETANTRİKARBOKSİLAT) İÇEREN POLİMERİK  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE TERMAL  
ÖZELLİKLERİ

SEDA NUR AYGÜN

KİMYA ANABİLİM DALI

SAMSUN  
2018

Her Hakkı Saklıdır.

## TEZ ONAYI

Seda Nur Aygün tarafından hazırlanan “1,4-diokso-2,3-di(trietilmetantrikarboksilat) içeren polimerik ftalosiyanın sentezi, karakterizasyonu ve termal özellikleri” adlı tez çalışması 30/03/2018 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

### Jüri Üyeleri

**Başkan** Prof. Dr. Mustafa MACİT .....  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

**Üye** Prof. Dr. Erbil AĞAR .....  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

**Üye** Prof. Dr. Cihan KANTAR .....  
Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi

**Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2018**

**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.

Seda Nur Aygün



## ÖZET

Yüksek Lisans

### 1,4-DİOKSO-2,3-Dİ(TRİETİLMETANTRİKARBOKSİLAT) İÇEREN POLİMERİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE TERMAL ÖZELLİKLERİ

Seda Nur Aygün

Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erbil Ağar

Yapılan bu çalışmada (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il) sodyum (I), 4,4'-((2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi))diftalonitril (II), hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat (III) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen Hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat (III) bileşiğinden önce metallsiz ftalosiyanın polimeri elde etmek için n-pentanol çözücüsü ve DBU (1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) katalizörü varlığında  $N_{2(g)}$  atmosferi altında reaksiyon gerçekleştirilerek yeşil renkli metallsiz ftalosiyanın polimeri ( $H_2Pc$ ) (1) sentezlenmiştir. Metalli ftalosiyanın polimerlerini elde etmek için azot atmosferinde, aynı çözücü, DBU ve uygun susuz metal tuzları ( $CuCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$  ve  $Zn(CH_3COO)_2$ ) kullanılarak, 460 Watta reaksiyon gerçekleştirilerek; bakır içeren ftalosiyanın polimeri ( $CuPc$ ) (2), nikel içeren ftalosiyanın polimeri ( $NiPc$ ) (3), kobalt içeren ftalosiyanın polimeri ( $CoPc$ ) (4) ve çinko içeren ftalosiyanın polimeri ( $ZnPc$ ) (5) elde edilmiştir. Sentezlenen başlangıç maddeleri ve ftalosiyanın polimerlerinin yapıları elementel analiz, FT-IR, UV-Vis.,  $^1H$  NMR, TG/DTG ve DTA analiz teknikleriyle aydınlatılmıştır.

Mart 2018, 102 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Polimer, Ftalosiyanın, Metallsiz ftalosiyanın polimeri, Metalli ftalosiyanın polimeri

## ABSTRACT

Master's Thesis

### 1,4-DIOXO-2,3-DI(TRIETHYLMETHANTRICARBOXYLATE) CONTAINING POLYMERIC PHTHALOCYANINES SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMAL PROPERTIES

Seda Nur Aygün

Ondokuz Mayıs University  
Graduate School of Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Erbil Ağar

In this study, these compounds have been synthesized; (1,3-diethoxy-2-(ethoxycarbonyl)-1,3-dioxopropan-2-yl)sodium (I), 4,4'-((2,3-dibromobutane-bis(oxy))diphthalonitrile (II) and hexaethyl-2,3-bis((3,4-dicyanophenoxy)methyl) butane-1,1,1,4,4,4-hexa carboxylate (III). First, green metal-free phthalocyanine (H<sub>2</sub>Pc) (1) was synthesized from the synthesized compound hexaethyl-2,3-bis((3,4-dicyanophenoxy)methyl) butane-1,1,1,4,4,4 hexacarboxylate (III) under N<sub>2(g)</sub> atmosphere in the presence of n-pentanol and DBU (1.8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en), used as solvent and catalyst, respectively. In order to obtain metal phthalocyanines, under N<sub>2(g)</sub> atmosphere and in the presence of same solvent, DBU and proper anhydrous metal salts (CuCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> and Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) the reaction has been occurred at 460 Watt and copper phthalocyanine (CuPc) (2), nickel phthalocyanine (NiPc) (3), cobalt phthalocyanine (CoPc) (4) and zinc phthalocyanine (ZnPc) (5) were obtained. The structures of the synthesized starting materials and phthalocyanine polymers were characterized via elemental analysis, FT-IR, UV-Vis., <sup>1</sup>H NMR, TG/DTG and DTA analysis techniques.

March 2018, 102 pages

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

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Anabilim Dalı, Ftalosiyanın Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

Tez çalışmamda beni yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar sosyal ilişkilerde de engin fikirleriyle yetişmeme ve gelişmeme katkıda bulunan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam ve tez danışmanım; Prof. Dr. Erbil AĞAR'a,

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen ve değerli görüşlerini alarak fikir alışverişinde bulunduğum sayın Prof. Dr. Ayşen AĞAR, Prof. Dr. Mustafa Macit ve Doç. Dr. Yıldırım TOPÇU'ya,

Teknik talep ve ihtiyaçlarımızı gidererek bizlerin her daim yanında olan Uzman Kazım CANBULAT, Mustafa AL, Arife TÜFENK AKMAN, Mustafa SARI ve Gültekin ALTINTAŞ'a,

Her güzel olayı birlikte yaşadığımız ve her zorluğun üstesinden birlikte geldiğimiz tüm laboratuvar çalışma arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr. Ferda ERŞAHİN, Arş. Gör. Songül ŞAHİN, Onur Erman DOĞAN, Hande ESERCİ, Ceren CAN, Fatih KAVRAZ, İbrahim Hakkı SANCAK, Mahmut TAŞDOĞAN, Yasemin PİŞKİN, Ceren ÇİÇEK ve Nurihan WAESAMA-AE 'ye,

Lisans yıllarımdan beri her daim yanımda olan canım dostum Elif ALAMAN'a,

Çalışmalarım süresince güler yüzleri ve bana olan destekleriyle çok sevdiğim Arş. Gör. Seher MERAL, Ebru YILMAZ, Esra KAYHAN, Arş. Gör. Nihal ERMİŞ, Arş. Gör. Taşkın BASILI, Hülya ÇAKIR, Kübranur BAYRAK, Sema ÖMEROVA, Çiğdem DİKBAŞ, Hilal ÇİM ve Fatma YALINYİĞİT'e,

Hayatımın her anında yanımda olup bana sonsuz güvenen, koşulsuz destekleyen, uçmam için kanatlar veren ve en önemlisi kalbimi yetiştiren ailem; kahramanım babam İsa AYGÜN, kıymetlim annem Sevim AYGÜN, onlarsız hep eksik kalırdım dediklerim canım kardeşlerim Murat ve Mücahit AYGÜN'e her şey için gönülden sonsuz saygı ve teşekkürler.

Bu tez çalışması, PYO. FEN. 1904.17.013 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Mart 2018, Samsun

Seda Nur Aygün

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Ftalosiyanın Bileşiklerinin Yapısı ve Tarihi .....	3
2.2. Ftalosiyanın Adlandırılması .....	8
2.3. Ftalosiyanın Bileşiklerinde Fiziksel ve Kimyasal Özellikler .....	9
2.4. Ftalosiyanın Türleri .....	11
2.4.1. Metalli ftalosiyanınlar (MPc) .....	11
2.4.2. Metalsiz ftalosiyanınlar (H <sub>2</sub> Pc) .....	12
2.4.3. Sandviç Ftalosiyanınlar (MPc <sub>2</sub> ) .....	13
2.4.4. Subftalosiyanınlar (SubPc) .....	14
2.4.5. Naftaftalosiyanınlar (NPc) .....	14
2.4.6. Süperftalosiyanınlar (SüperPc) .....	15
2.4.7. Makro Halkalı Ftalosiyanınlar .....	16
2.4.8. Polimer ftalosiyanınlar .....	17
2.5. Ftalosiyanınlar Başlangıç Maddeleri .....	19
2.6. Süstitüe Olmamış Ftalosiyanınlar Sentez Yöntemleri .....	21
2.6.1. Metal içermeyen ftalosiyanın (H <sub>2</sub> Pc) sentezi .....	21
2.6.2. Metal içeren ftalosiyanın (MPc) sentezi .....	22
2.7. Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyanın Sentezi .....	25
2.8. Ftalosiyanın Bileşiklerinin Saflaştırılmasında Uygulanan Metotlar .....	27
2.9. Ftalosiyanınlar Karakterizasyon Özellikleri .....	28
2.9.1. Ftalosiyanınlar UV-Vis. spektroskopisi .....	28
2.9.2. Ftalosiyanınlar FT-IR spektroskopisi .....	29
2.9.3. Ftalosiyanınlar NMR spektroskopisi .....	30
2.10. Ftalosiyanınlar Spektral Özelliklerini Etkileyen Faktörler .....	30
2.10.1. Merkez metal atomu .....	30
2.10.2. Çözücü .....	31
2.10.3. Agregasyon .....	31
2.10.4. $\pi$ -Konjugasyonu .....	35



2.10.5. Simetri.....	36
2.10.6. Periferel, non-periferel ve eksenel grupların süstitüsüonu.....	30
2.11. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları .....	37
2.11.1. Ftalosiyeninlerin boya ve tekstil alanında uygulamaları .....	37
2.11.2. Ftalosiyeninlerin katalizör olarak uygulamaları .....	38
2.11.3. Ftalosiyeninlerin sıvı kristal uygulamaları.....	39
2.11.4. Ftalosiyeninlerin optik veri depolama alanında uygulamaları.....	42
2.11.5. Ftalosiyeninlerin kimyasal sensör olarak uygulamaları.....	42
2.11.6. Ftalosiyeninlerin doğrusal olmayan optik cihazlarda uygulamaları .....	43
2.11.7. Tıbbi uygulamalar .....	44
2.11.8. Ftalosiyeninlerin fotodinamik terapide (PDT) uygulamaları.....	45
2.11.9. Floresans biyo görüntüleme uygulaması.....	45
2.11.10. Bor nötron yakalama terapisi (BNCT).....	45
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI.....	55
4. MATERYAL YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	55
4.1. Kullanılan Kimyasallar .....	55
4.2. Kullanılan Cihazlar .....	55
4.3. Deneysel Çalışmalar .....	56
4.3.1. Deney şeması .....	56
4.3.2. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi .....	57
4.3.3. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi.....	57
4.3.4. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi.....	58
4.3.5. (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il) sodyum bileşiğinin (I) sentezi.....	58
4.3.6. 4,4'-(2,3-dibrombütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğinin (II) sentezi .....	60
4.3.7. Hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat bileşiğinin (III) sentezi.....	60
4.4. Metalsiz ve metalli ftalosiyenin polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu... 65	
4.4.1. Metalsiz ftalosiyenin polimerinin (H <sub>2</sub> Pc) (1) sentezi ve karakterizasyonu .....	65
4.4.2. Bakır içeren ftalosiyenin polimerinin (CuPc) (2) sentezi ve karakterizasyonu .....	68
4.4.3. Nikel içeren ftalosiyenin polimerinin (NiPc) (3) sentezi ve karakterizasyonu .....	70
4.4.4. Kobalt içeren ftalosiyenin polimerinin (CoPc) (4) sentezi ve karakterizasyonu .....	74
4.4.5. Çinko içeren ftalosiyenin polimerinin (ZnPc) (5) sentezi ve karakterizasyonu .....	76

5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	81
6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	89
7. KAYNAKLAR .....	91
ÖZGEÇMİŞ .....	103



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### SİMGELER

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

### KISALTMALAR

BNCT	Bor Nötron Yakalama Tedavisi
CD	Kompakt Disk
DBN	1,5-diazabisiklo[5.4.0]non-5-en
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
DDQ	2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon
DLC	Diskotik Sıvı Kristaller
DMEA	N,N-dimetiletanolamin
DMF	N,N-dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
HOMO	En Yüksek Dolu Molekül Orbital
<sup>1</sup> H NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
H <sub>2</sub> Pc	Metalsiz Ftalosiyanın
LUMO	En Düşük Boş Molekül Orbital
mL	Mililitre
mmol	Milimol
MPc	Metalli Ftalosiyanın
MW	Mikrodalga
NLO	Nonlineer Optik
nm	Nanometre
np	Non-periferal
NPc	Naftaftalosiyanın
OLED	Organik Kolon Etkili Transister
OPV	Organik Foto Volvoikler
P	Porfirin
p	Periferal
Pc	Ftalosiyanın
PDT	Foto Dinamik Terapi
Pz	Porfirazin
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Ftalosiyanınların gerçekleştirilen ilk tepkimesi.....	3
Şekil 2.2. Porfirin türevi makrosiklik moleküller.....	4
Şekil 2.3. Metal içermeyen ftalosiyanın ( $H_2Pc$ ) (A) ve metal içeren ftalosiyanınin (MPc) (B) şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.4. Kare düzlem (a), kare piramit (b), oktahedral (c) ve sandviç (d) türü ftalosiyanın örnekleri .....	6
Şekil 2.5. Sandviç yapılı çift katlı ( $Pc_2M$ ) ve üç katlı ( $Pc_3M_2$ ) bileşik yapısı.....	6
Şekil 2.6. Ftalosiyanın esaslı ağ polimer.....	7
Şekil 2.7. Ftalosiyanın bileşiklerinde merkez atomu olarak kullanılmış elementler....	8
Şekil 2.8. Ftalosiyanın yapısındaki atomların numaralandırılması.....	8
Şekil 2.9. Ftalosiyanınların adlandırılmasındaki değişkenler.....	9
Şekil 2.10. Ftalosiyanın bileşiklerinin geometrik yapısı.....	9
Şekil 2.11. $\alpha$ -MPc ve $\beta$ -MPc kristal yapısındaki moleküllerin istiflenmesi.....	10
Şekil 2.12. Bakır ftalosiyanın bileşiğinin pigmentleri.....	11
Şekil 2.13. Metalli ftalosiyanın molekül yapısı.....	12
Şekil 2.14. Metalsiz ftalosiyanın molekül yapısı.....	13
Şekil 2.15. Sandviç ftalosiyanın molekül yapısı.....	13
Şekil 2.16. Subftalosiyanın molekül yapısı.....	14
Şekil 2.17. Naftaftalosiyanın molekül yapıları.....	15
Şekil 2.18. Süperftalosiyanın molekül yapısı.....	16
Şekil 2.19. Makrohalkalı ftalosiyanın örneği.....	17
Şekil 2.20. Polimer ftalosiyanın örneği (Ağar vd, 1997).....	18
Şekil 2.21. Ftalosiyanın eldesinde tercih edilen başlangıç maddeleri.....	19
Şekil 2.22. Siklotetramerizasyon tepkimesi ile ftalosiyanın bileşiği oluşturmayan bazı temel maddeler.....	20
Şekil 2.23. Metal içermeyen ftalosiyanın ( $H_2Pc$ ) sentez yöntemleri.....	21
Şekil 2.24. Metal içeren ftalosiyanın eldesinde tercih edilen yöntemler.....	23

Şekil 2.25. Mikrodalga enerjili reaksiyonun deneysel düzeneği.....	25
Şekil 2.26. Mikrodalga enerjisiyle CuPc eldesi.....	26
Şekil 2.27. Mikrodalga enerjisiyle çeşitli metal içeren ftalosiyanın eldesi.....	26
Şekil.2.28. Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların genel UV-Vis. Spektrumları (a) ve MPc'lerin enerji diyagramı (b).....	29
Şekil 2.29. Agregasyon olayının temsili gösterimi.....	31
Şekil 2.30. Binükleer ftalosiyanın molekül yapısı.....	32
Şekil 2.31. Taç eter süstitüe dimerik ftalosiyanın yapısı.....	33
Şekil 2.32. Okta- $\alpha$ -süstitüe ftalosiyanın yapısı .....	33
Şekil 2.33. Dendrimerik ftalosiyanın yapısı .....	34
Şekil 2.34. Pentafenilbenzen süstitüe ftalosiyanın yapısı .....	34
Şekil 2.35. Oksietilen kapaklı ftalosiyanın yapısı .....	35
Şekil 2.36. Ticari olarak kullanılan ftalosiyanın pigmentleri.....	37
Şekil 2.37. Farklı yöntemle sentezlenen asimetric kobalt ftalosiyanın yapısı.....	38
Şekil 2.38. Asimetric sıvı kristal örneği.....	40
Şekil 2.39. DLC örneği.....	41
Şekil 2.40. Taç eter grupları bulunan DLC örneği .....	41
Şekil 2.41. Oda sıcaklığında ZnF <sub>16</sub> Pc' nin amonyaka karşı hassasiyeti.....	43
Şekil 2.42. Oda sıcaklığında ZnF <sub>16</sub> Pc' nin organik amonyak türevlerine karşı hassasiyeti .....	43
Şekil 2.43. NLO incelemelerinde tercih edilen hegzadekaftaloftalosiyanın yapıları.....	44
Şekil 2.44. Fotodinamik Terapi ile kanser tedavisinin şematik gösterimi.....	45
Şekil 2.45. Fotodinamik Terapide ilaç uygulaması.....	45
Şekil 2.46. Çok başarılı bir fotosensitizer olan Pc-4'ün yapısı (Miller vd, 2007).....	46
Şekil 2.47. Dendrimer grubu içeren bir porfirin yapısı.....	47
Şekil 2.48 Dendrimer birimler içeren ftalosiyanın yapısı.....	47
Şekil 2.49. La Jolla Blue ticari isimli silisyum (IV) Pc molekül yapısı.....	48
Şekil 2.50. Suda çözümlü bakır sülföftalosiyanın bileşiminin yapısı.....	49

Şekil 2.51. BNCT şematik gösterimi.....	50
Şekil 2.52. Bor içeren porfirin bileşikleri.....	51
Şekil 4.1. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi.....	57
Şekil 4.2. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi.....	57
Şekil 4.3. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi.....	58
Şekil 4.4. (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il)sodyum (I) bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	59
Şekil 4.5. (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il)sodyum (I) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 4.6. (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il)sodyum (I) bileşiğine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.7. 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	61
Şekil 4.8. 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 4.9. 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşiğine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.10. Hekzaetil 2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekza karboksilat (III) bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	63
Şekil 4.11. Hekzaetil 2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekza karboksilat (III) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	63
Şekil 4.12. Hekzaetil 2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekza karboksilat (III) bileşiğine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.13. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H <sub>2</sub> Pc) (1) ait FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 4.14. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H <sub>2</sub> Pc) (1) ait UV-Vis. spektrumu.....	66
Şekil 4.15. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H <sub>2</sub> Pc) (1) ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	66
Şekil 4.16. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H <sub>2</sub> Pc) (1) ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	67
Şekil 4.17. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait FT-IR spektrumu .....	68

Şekil 4.18. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait UV-Vis. spektrumu.....	69
Şekil 4.19. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	69
Şekil 4.20. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait FT-IR spektrumu .....	71
Şekil 4.21. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait UV-Vis. spektrumu.....	71
Şekil 4.22. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.23. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	73
Şekil 4.24. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait FT-IR spektrumu.....	74
Şekil 4.25. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait UV-Vis. spektrumu.....	75
Şekil 4.26. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	75
Şekil 4.27. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait FT-IR spektrumu.....	77
Şekil 4.28. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait UV-Vis. spektrumu.....	77
Şekil 4.29. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	78
Şekil 4.30. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	79
Şekil 4.31. Tez kapsamında sentezlenen ftalosiyanın polimerlerinin tahmini yapısı.....	80
Şekil 5.1. Ftalosiyanın polimerinde teorik hesaplamalar sonucu monomer yapısı.....	87

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Klasik yöntem ve Mikrodalga Enerjisiyle CuPc eldesi % Verimleri....	26
Çizelge 4.1. 1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il)sodyum bileşiğinin (I) elementel analiz verileri.....	60
Çizelge 4.2. 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğinin (II) elementel analiz verileri.....	62
Çizelge 4.3. 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğinin (II) elementel analiz verileri.....	64
Çizelge 4.4. Sentezlenen metalsiz ftalosiyanın polimerinin (H <sub>2</sub> Pc) (1) elementel analiz verileri .....	67
Çizelge 4.5. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) elementel analiz verileri .....	70
Çizelge 4.6. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) elementel analiz verileri .....	73
Çizelge 4.7. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) elementel analiz verileri .....	76
Çizelge 4.8. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) elementel analiz verileri .....	79
Çizelge 5.1. Sentezlenen ftalosiyanın polimerlerinin UV-Vis. verileri .....	76
Çizelge 5.2. Sentezlenen ftalosiyanın polimerlerinin termik analiz verileri.....	87



## 1. GİRİŞ

Makrohalkalı yapılardan porfirin (P), porfirazin (Pz) ve ftalosiyaninler (Pc) tetrapireol grubu içeren sınıfın en önemli yapılarıdır. Ftalosiyaninler, ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac adlı iki araştırmacının birlikte çalışması sonucunda o-siyano benzamid tepkimesi sırasında yan ürün olarak meydana gelmiştir. Eşsiz mavi ve yeşil renkteki tonlarıyla günümüzde de halen boyar madde ve pigment olarak tercih edilmiştir. (Braun ve Tcherniac, 1907a). Endüstriyel açıdan oldukça ilgi uyandıran ftalosiyanin bileşikleri 1987 senesinde 45.000 ton civarı üretilmiştir. Günümüzde pek çok farklı türdeki maddelerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. UV-Vis. görünür bölgede moleküler absorpsiyonlarının yüksekliği süstitüe halde olmayan ftalosiyaninleri ısıya, kimyasallara ve oksidasyona karşı oldukça dirençli hale getirmektedir (Akgül, 2011).

Ftalosiyanin bileşiklerinin sentezlenmesi, fonksiyonelleştirilmesinin kolaylığı, yüksek kararlılığı ve eşsiz fiziksel özellikleri sebebiyle çok sık kullanılmaktadır. Metalli ftalosiyaninlerin (MPc) yarı iletken özelliği (Simon ve Andre, 1985), optik-data destekçiliği (Kobayashi, 2002), fotodinamik terapide fotosentizer olarak tercih edilmeleri (Moussaron vd, 2013), fotoelektro kimyasal (Shumov ve Heyrovský, 1975) ve fotovoltaik (Jin ve Chen, 2012) hücre oluşturulmasında yer alması farklı pek çok teknolojik alanda araştırma kapıları açmaktadır.

Ftalosiyaninlerin kendine bu kadar çok kullanım alanı bulabilmesindeki en önemli özelliklerinden biri çözünürlükleridir. Ftalosiyaninlerin çözünür olması çekirdekleri etraflarında süstitüent halde olmalarını gerektirmektedir. Ftalosiyaninlerin çözünür hale gelmesi yine çözünürlüğü yüksek alifatik (Bıyıkoglu, 2013), aromatik (Lokesh ve Adriaens, 2013) ya da polimerik (Gullotti ve Pasini, 1975) bir süstitüent bağlanarak sağlanmaktadır.

Ftalosiyanin halkasında yoğun elektron verici gruba sahip fonksiyonel grupların varlığı yalnızca yapıdaki çözünürlüğünü arttırmak amacıyla değil, ayrıca ftalosiyaninin optik veya elektrokimyasal özelliklerinin çoğalması açısından da oldukça önemlidir (Ceyhan vd, 2006). Kükürt bulunduran alifatik grup içeren metalli ftalosiyanin (MPc) bileşikleri çok zengin spektroskopik ve fotokimyasal özellikler sergilemektedir. Örneğin elektron verici (donör) kükürt gruplarına ilişkin periferel

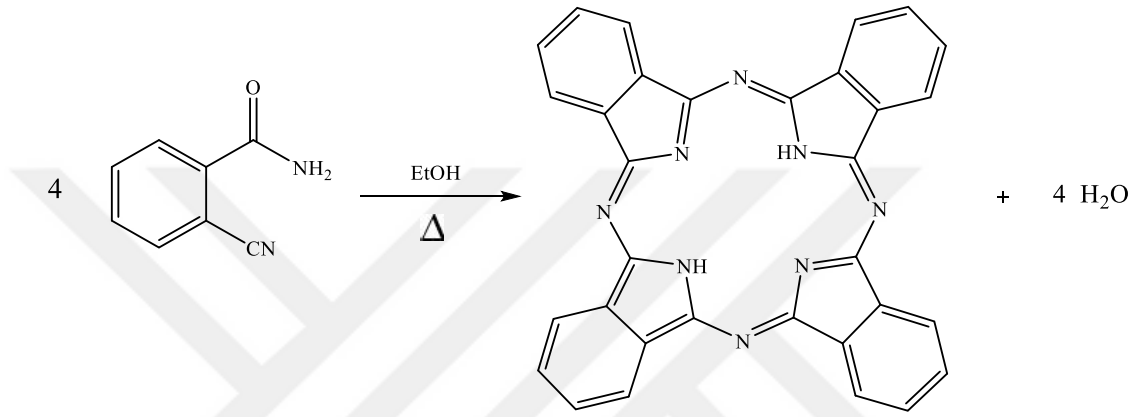
konumlarda bulunması ile Q bandında çok daha uzun dalga boylarına ( $>700$  nm ) kaymaya sebep olurlar (Zugle ve Nyokong, 2013). Böylelikle optoelektronik (OE), yakın kızılötesi araçlar ve fotodinamik terapi (PDT) gibi birçok uygulamada önemli bir fayda sağlamaktadır. Ayrıca titanyum gibi aksiyal koordinasyonlu metallerle fotokimyasal olmayan optik elektron transferi gibi özelliklere sahip olabilecek ftalosiyanın bileşiklerinin oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Zakharov ve Girichev, 2008).



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Ftalosiyanın Bileşiklerinin Yapısı ve Tarihi

Ftalosiyaninler ilk defa 1907 senesinde Braun ve Tcherniac isimli araştırmacıların o-siyanobenzamid sentezi çalışmalarında tesadüf eseri elde edilmişlerdir (Şekil 2.1) (Braun ve Tcherniac, 1907b). Fakat sentez sırasında düşük verimle elde edilen bu bileşik o zamanlar ilgi uyandırmamıştır.



Şekil 2.1. Ftalosiyaninlerin gerçekleştirilen ilk tepkimesi

1927 senesinde Fribourg Üniversitesi çalışanlarından Diesbach ve Von Der Wied, bir tepime gerçekleştirmişlerdir. o-dibromobenzen, bakır siyanür ve piridinle renksiz dinitril bileşiğini sentezleme çalışmaları esnasında %23 oranında bir verimle, mavi renkte, bakır ftalosiyanın bileşiğini sentezlemişlerdir (De Diesbach ve Von Der Weid, 1927).

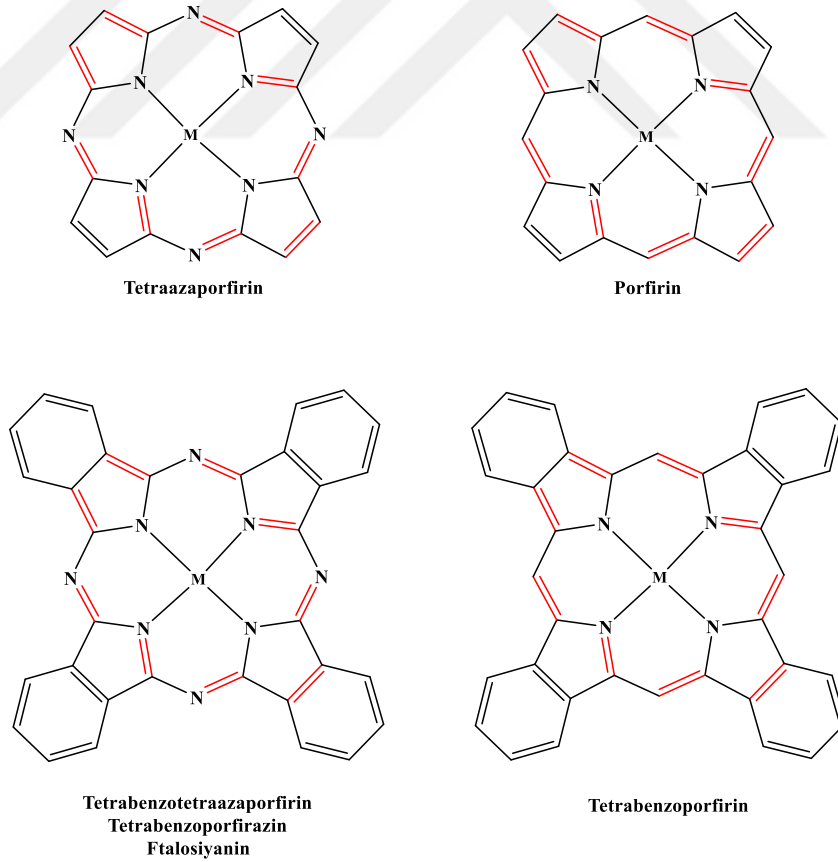
Endüstriyel keşif 1928 senesinde Scottish Dyes Ltd. Şirketi'nde bir tepkime kabında ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi esnasında elde edilmiştir. Bu şirket piyasadaki menfaatleri açısından Dunsworth ve Drescher adlı araştırmacılardan renkli safsızlığı araştırmalarını istemişlerdir. İki araştırmacının çalışmalarında bu maddenin tepkime kabından sızan demir metali ile etkileşiminden kaynaklandığını ve burada bir ftalosiyanın kompleksi olduğunu ispatlamıştır (Moser ve Thomas, 1983). Tüm bu olaylar sonucunda 1928 yılında başvuru yapılarak ftalosiyaninlere ilişkin ilk patent 1929 yılında alınmıştır (Dandridge vd, 1929).

1929-1934 yılları arasında Linstead ve grubunun gerçekleştirdiği araştırmalar sonucunda ftalosiyanın bileşiklerinde farklı yapılar gözlenmiştir. Pek çok metalli ve

metalsiz ftalosiyenin türevlerinin eldesi kaydedilmiştir (Linstead, 1934). İlk kez 1933 yılında Linstead, Yunanca anlamları (rock oil  $\approx$  kaya yağı) “naphtha” ve koyu mavi olan “cyanine” kelimelerinden oluşturulan “ftalosiyenin” (Pc) ismini kullanmışlardır (Thomas, 1990).

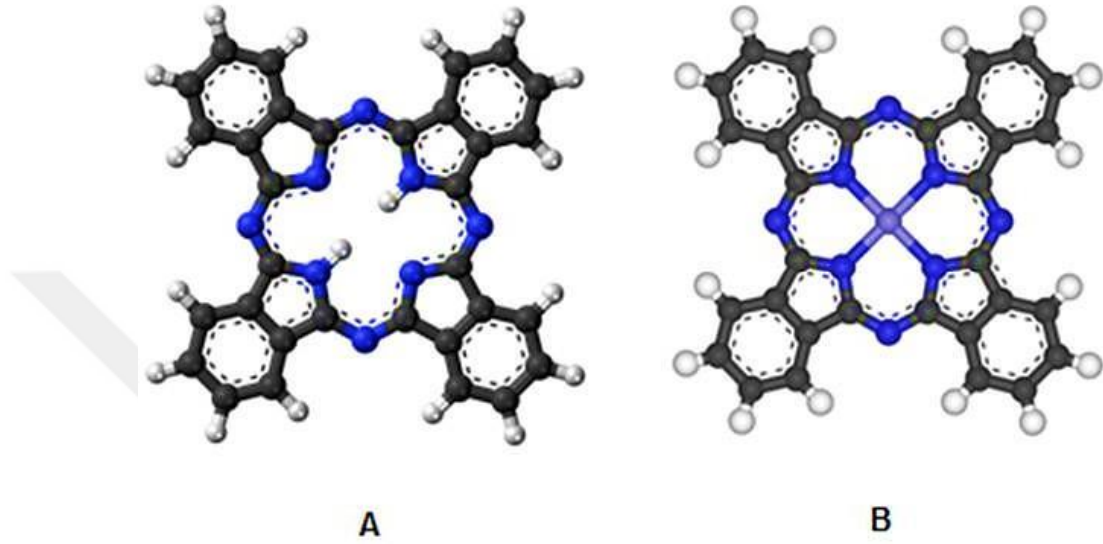
1930’lu yıllardan 1950’lere kadar ftalosiyenin bileşiklerinin, birçok özellikleri ve fotokimyası üzerinde araştırmalar yapılmıştır (Hunger, 2007).

1963-1975 yılları arasında 3500 civarı makale ve patent başvurusuna sahip olan bu bileşikler, geçen sürede pek çok yeni çalışmalarla hızla yükselmekte ve ilgi uyandırmaya devam etmektedir. Diğer adı "Tetrabenzotetraaza porfirinler" olan renkleri maviden yeşile doğru değişebilen ftalosiyeninler, dört iminoizindolin biriminin tetramerizasyonu sonucu oluşan bileşiklerdir.  $18 \pi$  elektronlu düzlemsel bir halka sistemine sahip bu bileşikler yapısı bakımından porfirinlerle benzerlik göstermelerine karşın hemoglobin, klorofil A, vitamin B<sub>12</sub> gibi doğal halde bulunmayan yapay makrosiklik yapılarıdır (Gregory, 1991) (Şekil 2.2).



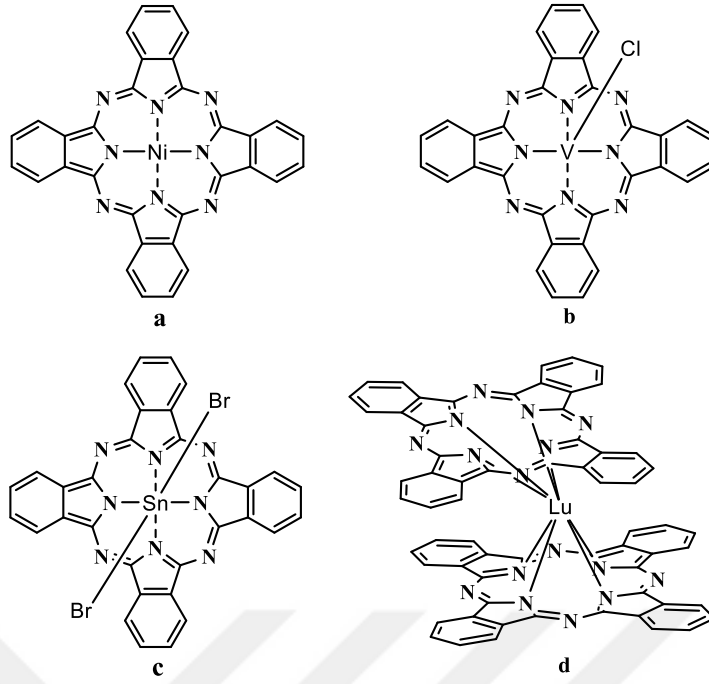
Şekil 2.2. Porfirin türevi makrosiklik moleküller

Metalsiz ftalosiyenin ( $H_2Pc$ ) bileşikleri merkezinde bulunan çift hidrojen atomu periyodik tablodaki neredeyse tüm elementlerle yer değiştirerek metal içeren ftalosiyenin elde edilebilir (Şekil 2.3). Şu ana kadar ki araştırmalarda 70 civarı element, ftalosiyenin bileşiklerinin merkezinde yer almıştır (Sener, 2003; Dincer, 2007; Sesalan, 2008).



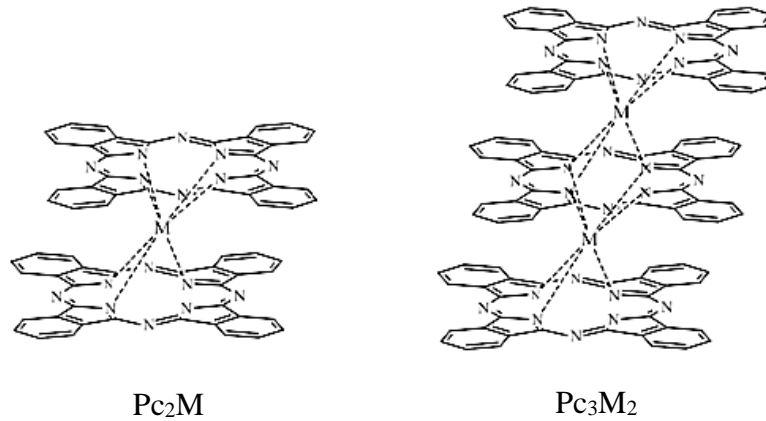
Şekil 2.3. Metal içermeyen ftalosiyenin ( $H_2Pc$ ) (A) ve metal içeren ftalosiyenin ( $MPc$ ) (B) şematik gösterimi

Ftalosiyenler genellikle düzlemsel yapıda bulunan makrosiklik bileşiklerdir. Metal içeren ftalosiyenler, örneğin; Ni, Co, Pt vs düzlemsel yapıda ve  $D_{4h}$  simetri düzleminde. Koordinasyon sayıları dördür. Al, Si, Sn, Ti, V gibi daha yüksek koordinasyon sayılı metaller iki ya da bir ekstenel ligand ile koordine sağlayabilirler. Böylelikle kare piramit veya oktahedral yapılar meydana gelir (Şekil 2.4) (Kadish vd, 2003). Ayrıca koordinasyon sayısı yedi olan farklı türde geometriye sahip ilginç yapılar ile sekiz koordinasyonlu dimerik yapıda sandviç türü ftalosiyen bileşikleri de elde edilebilmektedir (Şekil 2.5) (Engel, 2003).



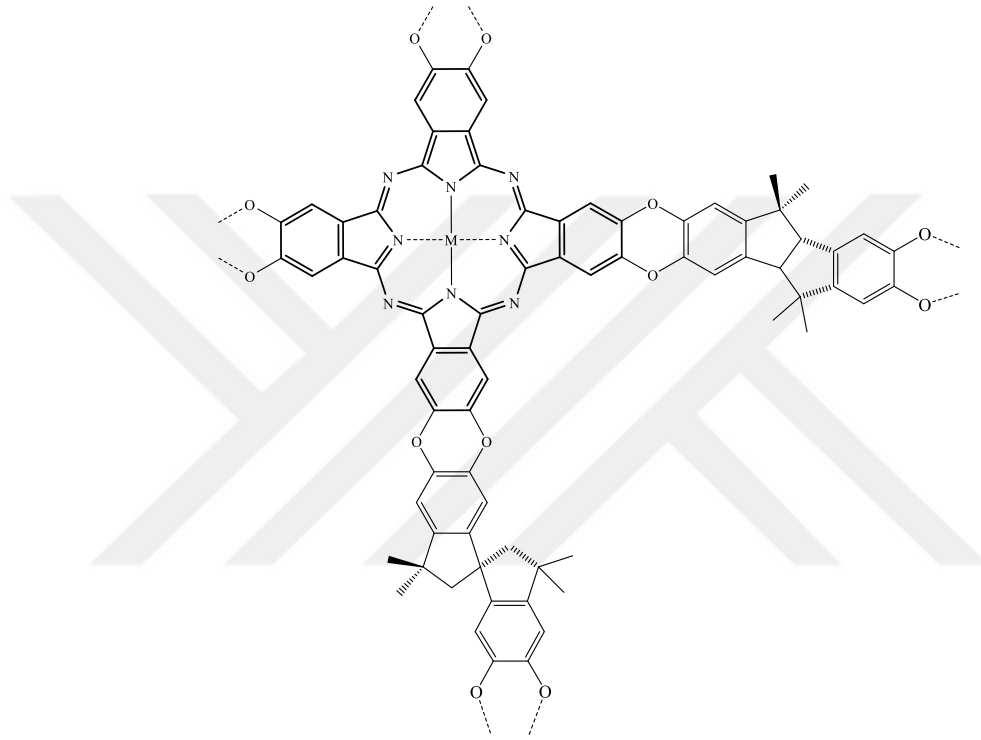
Şekil 2.4. Kare düzlem (a), kare piramit (b), oktahedral (c) ve sandviç (d) türü ftalosiyanın örnekleri

Ftalosiyanimler Lantanitlerle yüksek koordinasyonlu çift ( $Pc_2M$ ) veya üç katlı ( $Pc_3M_2$ ) (double-decker veya triple-decker) yapılara da ulaşabilmektedirler (Şekil 2.5) (Geyer vd, 1996; Koçak vd, 2003; Gao vd, 2009). Sentezlerinin zor ve radyoaktivite göstermeleri dolayısıyla sınırlı sayıda aktinit ftalosiyanim bileşiği elde edilebilmiştir. Bu tür bileşikler organik yarı-iletkenler olarak oldukça merak uyandıran özellikler sergilemektedirler (Day vd, 1974).



Şekil 2.5. Sandviç yapılı çift katlı ( $Pc_2M$ ) ve üç katlı ( $Pc_3M_2$ ) bileşik yapısı

McKeown ve çalışma arkadaşları belirli bir ftalosiyanın üzerindeki ağ polimerini incelemişlerdir. Eklenen gruplara ve ftalosiyaniinlere sahip mikro gözenekli materyalle sağlam bir şekilde hazırlanmıştır. Tüm bu malzemeler, oktasübstitüe edilmiş ftalosiyaniinlerin, reaktif çift işlevli bağlayıcı gruplarla tepkimesi sonucu sentezlenmiştir. Bu makromolekül polimer türevleri, kemoselektif adsorpsiyonlarda, ayırmalarda ve heterojen katalizörlerde yer almaktadır. Şekil 2.6 ftalosiyaniin esaslı ağ polimerlerini göstermektedir (McKeown vd, 2005).



Şekil 2.6. Ftalosiyaniin esaslı ağ polimer

Ftalosiyaniinler pek çok metal iyonunu bünyesine katabilecek kapasitededir ve dört iminozindolin biriminden meydana gelmiş simetrik makrohalkalı bileşiklerdir (Stuzhin ve Khelevina, 1996). Bu yapı sonraki aşamalarda X-ışını difraktometresiyle de aydınlatılmıştır.

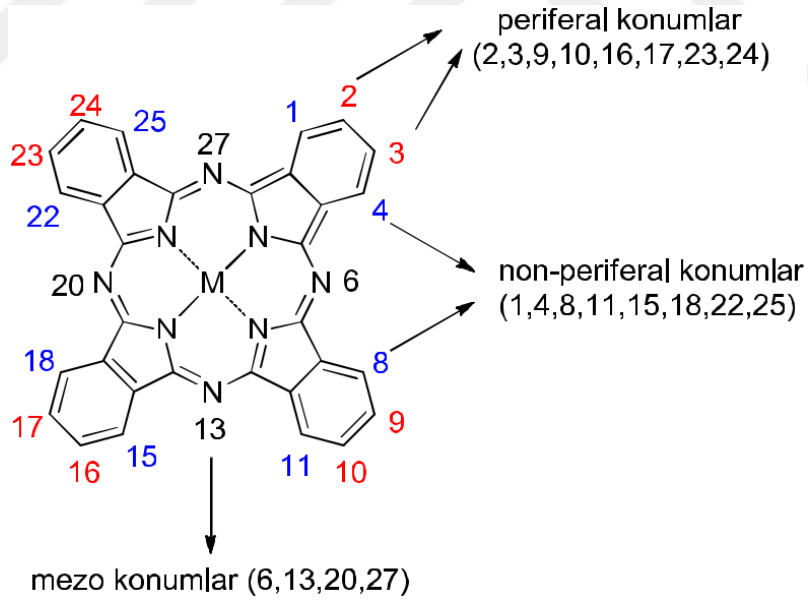
Ftalosiyaniin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyaniin türevi sentezlenebilir. Günümüzde 70'e yakın sayıda değişik element, ftalosiyaniinin merkez atomu olarak kullanılmıştır (Şekil 2.7) (Dini ve Hanack, 2003a).

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

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

Şekil 2.7. Ftalosiyanin bileşiklerinde merkez atomu olarak kullanılmış elementler

## 2.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

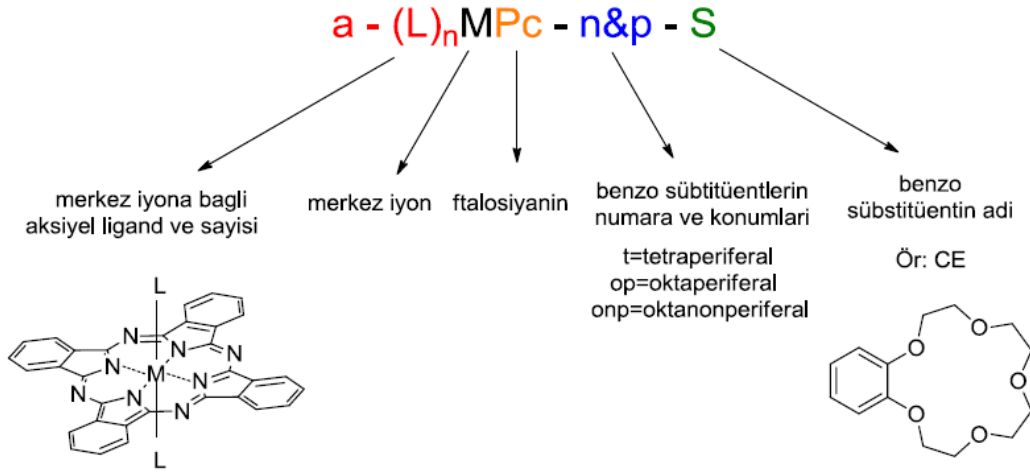


Şekil 2.8. Ftalosiyanin yapısındaki atomların numaralandırılması

Makrosiklik süstitüsyon için benzen halkalarında 16 farklı bağlanabilecek kısım bulunmaktadır. Benzo birimlerinin halkaya uzak konumları periferal konum (p), yakın konumları non-periferal konum (np) olarak isimlendirilmektedir.



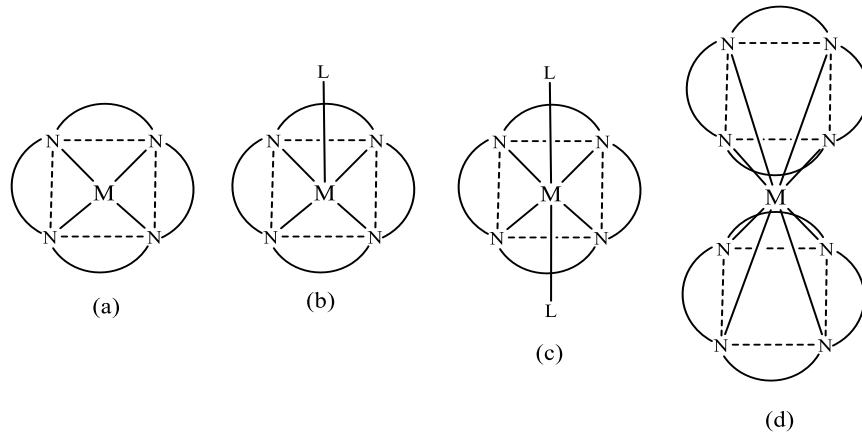
İzoiminoindolin halkalarını birbirine bağlayan azot atomlarının bulunduğu konuma ise mezo denmektedir. Şekil 2.9’ da isimlendirmedeki değişkenler gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Ftalosiyaninlerin adlandırılmasındaki değişkenler

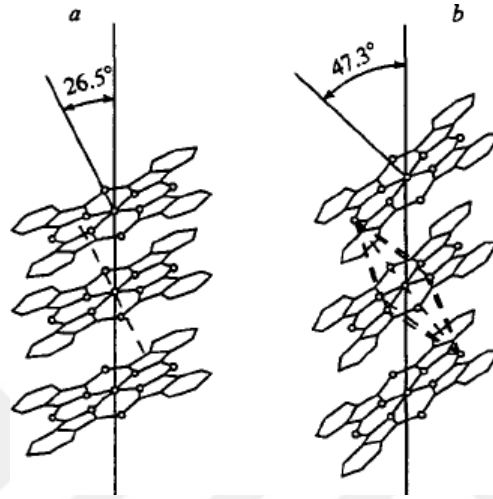
### 2.3. Ftalosiyanin Bileşiklerinde Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

Ftalosiyanin bileşikleri koordinasyon sayısına göre çeşitli yapılara dönüşür (a). Çeşitli moleküllerin aksiyel olarak metale bağlanması sonucu beş koordinasyonlu kare piramit yapı (b) veya altı koordinasyonlu oktahedral yapı (c) oluşur. Ayrıca ftalosiyanin bileşiklerinin sekiz koordinasyonlu yapısı da mevcuttur (Şekil 2.10) (Fischer vd, 1971; Mooney vd, 1975). Düzlemsellikten sapma 0,3 Å’ dur. Ftalosiyanin bileşiklerinin yaklaşık kalınlığı ise 3,4 Å’ dur.



Şekil 2.10. Ftalosiyanin bileşiklerinin geometrik yapısı

Ftalosiyanimler oluşum mekanizmasına göre farklı pek çok kristal hal sergilemektedir (Kobayashi ve Lever, 1987). En önemli kristal formu  $\alpha$  ve termodinamik açıdan çok daha kararlı olan  $\beta$ - formudur. Metal atomu  $\beta$ - formunda, azot ile birlikte oktahedral yapıdadırlar. Ayrıca  $\alpha$ - formu üst üste daha sık bir şekilde istiflenmiş ftalosiyanim bileşiklerini bulundurmaktadır.



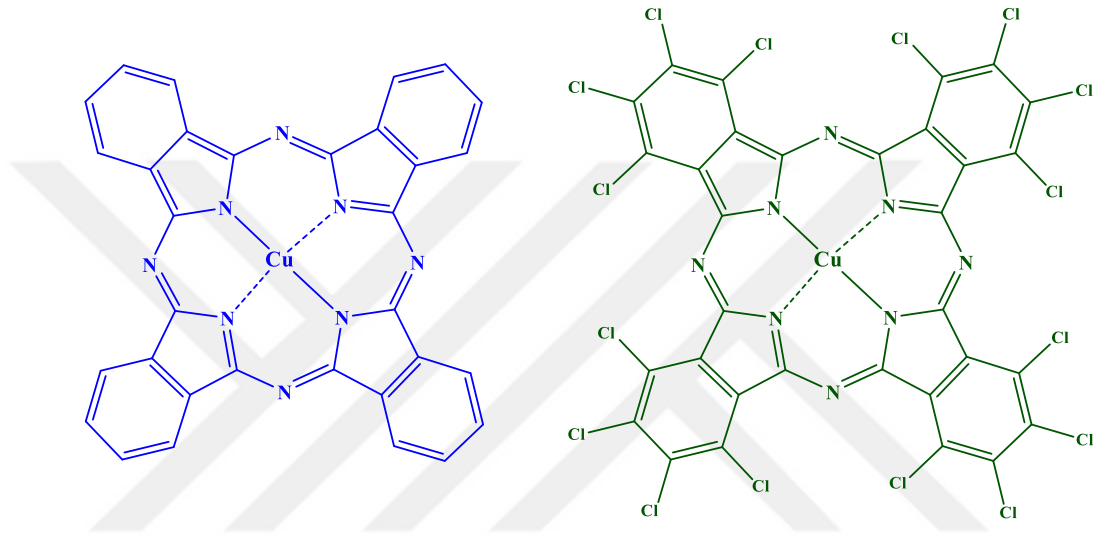
Şekil 2.11.  $\alpha$ -MPc ve  $\beta$ -MPc kristal yapısındaki moleküllerin istiflenmesi

Ftalosiyanim bileşiklerinin çözünürlükleri organik çözücülerde çok azdır. Seyreltilmiş alkol ve mineral asitler ya da su ile de muamele edilerek metali molekülden ayırarak metalsiz ftalosiyanim elde edilebilir. Fakat lityum içeren ftalosiyanim bileşikleri diğer metallere oranla oldukça farklı özellikler gösterir. Oda sıcaklığındaki bu ftalosiyanim bileşiği alkolde çözünür. Diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde ise tuz katyonu ve lityum metali yer değiştirerek metalsiz ftalosiyanim yerine yeni bir metali ftalosiyanim bileşiği meydana gelebilir. Metalin ftalosiyanim halkasından ayrılması kovalent ftalosiyanim kompleksinde rastlanan bir olay değildir. Kovalent ftalosiyanimlerin elektrovalent ftalosiyanim bileşiklerine kıyasla daha kararlı yapıda olmaları bunun sebebidir. Bütün ftalosiyanim bileşikleri nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) ve potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) ile tepkimeye girerek ftalimide dönüşürler.

Ftalosiyanim bileşikleri genellikle suda çözünmezler. Ftalosiyanimlerin periferik konumlarına (p) farklı süstitüentler eklenerek suda çözünür olmaları sağlanabilir. Fakat buradaki sorun izomer karışımı ile karşılaşmaktır. Sonrasında izomerlerin

ayrılmasında sıkıntılar yaşanabilmektedir. İzomer karışımında sorun yaşamamak periferel pozisyonda hiçbir grup buldurmeyen, aksiyel pozisyondan metale koordine durumda, suda çözünebilir birimler eklenerek ftalosiyanimler elde edilebilir.

Ftalosiyanimlerle koordine olan metaller ya da süstitüent yapılar ftalosiyanim bileşiklerinin renginde önemli etkenlerdir. CuPc mavi tonlarındayken klorlanmış CuPc ise yeşil olarak elde edilmiştir (Green ve Fabian, 1976).



Şekil 2.12. Bakır ftalosiyanim bileşiminin pigmentleri

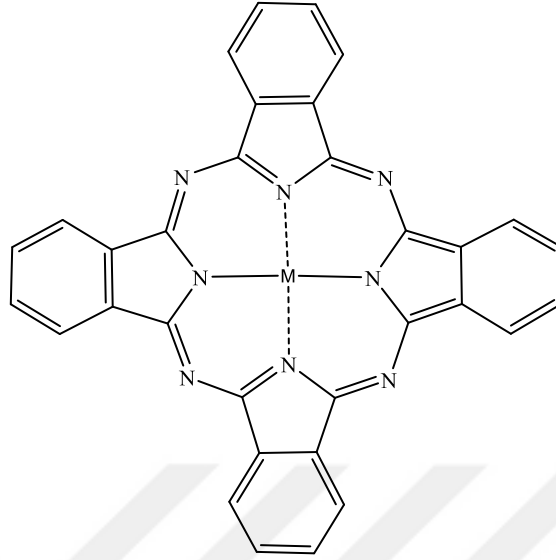
## 2.4. Ftalosiyanim Türleri

### 2.4.1. Metalli ftalosiyanimler (MPc)

En sade haliyle metalli ftalosiyanim, ftalonitrilden veya diiminoisindolinden siklotramerizasyonda yönlendirici etki gösteren metal iyonu ile birlikte sentezlenebilmektedir. Ayrıca metal içeren ftalosiyanimler, metal tuzları ve bir azot kaynağı (üre) ile birlikte ftalik anhidrit veya ftalimid muamelesiyle de elde edilebilir. Bir başka yönden metallsiz ftalosiyanim ( $H_2Pc$ ) veya  $Li_2Pc$  ve metal tuzu arasındaki reaksiyondan da metalli ftalosiyanim (MPc) oluşur. Fakat buradaki yöntem,  $H_2Pc$ 'nin çözünürlüğünü etkiler. Yüksek kaynama noktasına sahip klornaftelen ya da kinolin gibi aromatik çözücülerin kullanılmasıyla çözünmesine neden olur.

Ftalosiyanim merkezine 70 farklı metal alabilmektedir. Molekülün fiziksel özelliklerini oldukça kuvvetli hale getirebilmektedir. Merkeze yerleşen Fe(II), Cu(II),

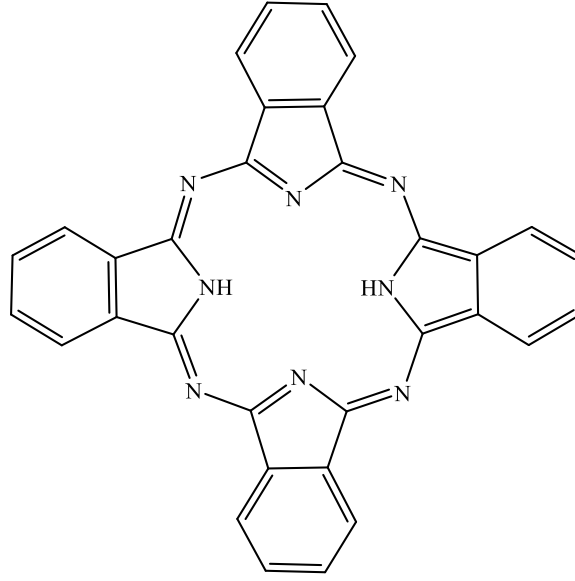
Co(II) gibi iyonlar yapıya güçlü bir şekilde bağlanmaktadır. Bu iyonlar hemen hemen makrosiklik yapıyı bozmadan ayrılmamaktadır.



Şekil 2.13. Metalli ftalosiyanın molekül yapısı

#### 2.4.2. Metalsiz ftalosiyaninler ( $H_2Pc$ )

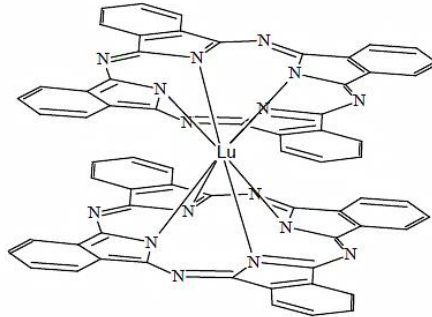
Metal içermeyen ftalosiyaninler ( $H_2Pc$ ), ftalonitrilin DBU veya DBN, n-pentanol ve DMAE gibi proton verici çözücülerde kaynatılması sonucunda fonksiyonelleşmede en klasik metotla elde edilebilmektedirler (McKeown, 2003). DBU türü bazik katalizörler reaksiyon süresini ve verimi artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Ftalosiyanın moleküllerinin sentezi ftalonitril bileşiğinin amonyakla etkileşiminden diiminoisindolin oluşumuyla başlamaktadır. Diiminoisindolin metalsiz ftalosiyanini meydana getirir (Leznoff ve Hall, 1982). Başka bir metot da pentanol çözücüsünde çözünen lityumpentanolat çözeltisine ftalonitril eklenip kaynatılmasıdır. Böylelikle  $Li_2Pc$  hazırlanabilir. Elde edilen  $Li_2Pc$ 'nin sulu asidik çözeltisi kullanılarak demetalizasyon ile birlikte metalsiz ftalosiyanın hazırlanabilmektedir (McKeown vd, 1990).



Şekil 2.14. Metalsiz ftalosiyenin molekül yapısı

### 2.4.3. Sandviç ftalosiyeninler (MPc<sub>2</sub>)

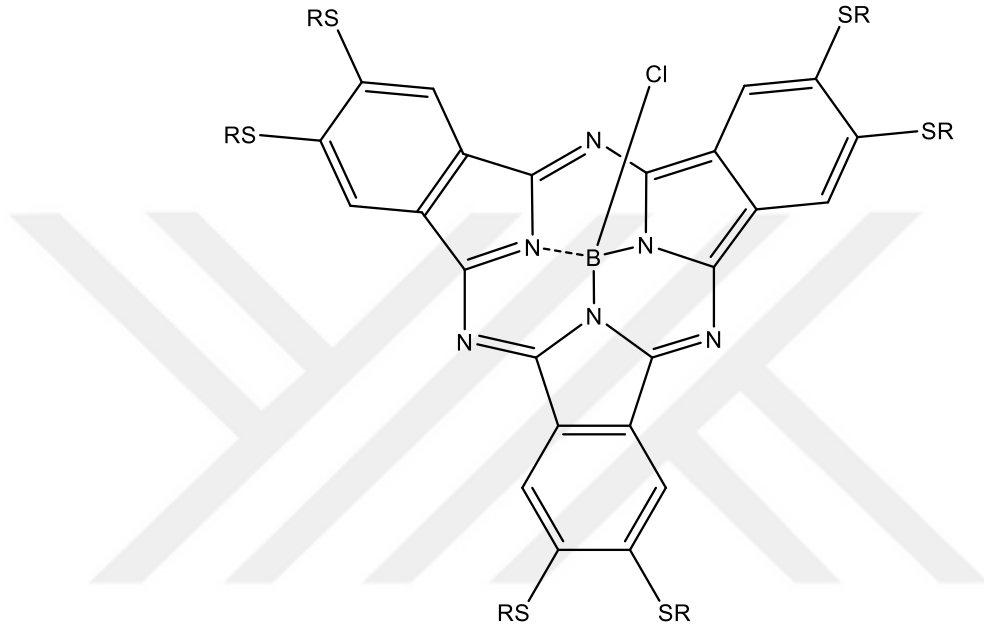
Sandviç ftalosiyeninlerde lantanit türü metal iyonları çift ftalosiyenin halkası içeren yapılar meydana getirir. Bunlar sandviç yapılar olarak isimlendirilirler. Kararlı nötral radikal halleri ve güçlü bağlanmış ftalosiyenin üniteleri arasında bulunan kuvvetli elektronik etkileşimlerinden ötürü ilgi çekici özellikler gösterirler. Sandviç tipi bileşikler lantanit asetat tuzları ve ftalonitril türevlerinden çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi sonucu oluşturulabilir (de Cian vd, 1985; Claessens vd, 2002). Oluşan yapı; sandviç ftalosiyenin (MPc<sub>2</sub>), metalsiz ftalosiyenin (H<sub>2</sub>Pc) ve üçlü ftalosiyenin bileşiği (M<sub>2</sub>Pc<sub>3</sub>) bulundurur.



Şekil 2.15. Sandviç ftalosiyenin molekül yapısı

#### 2.4.4. Subftalosiyeninler (SubPc)

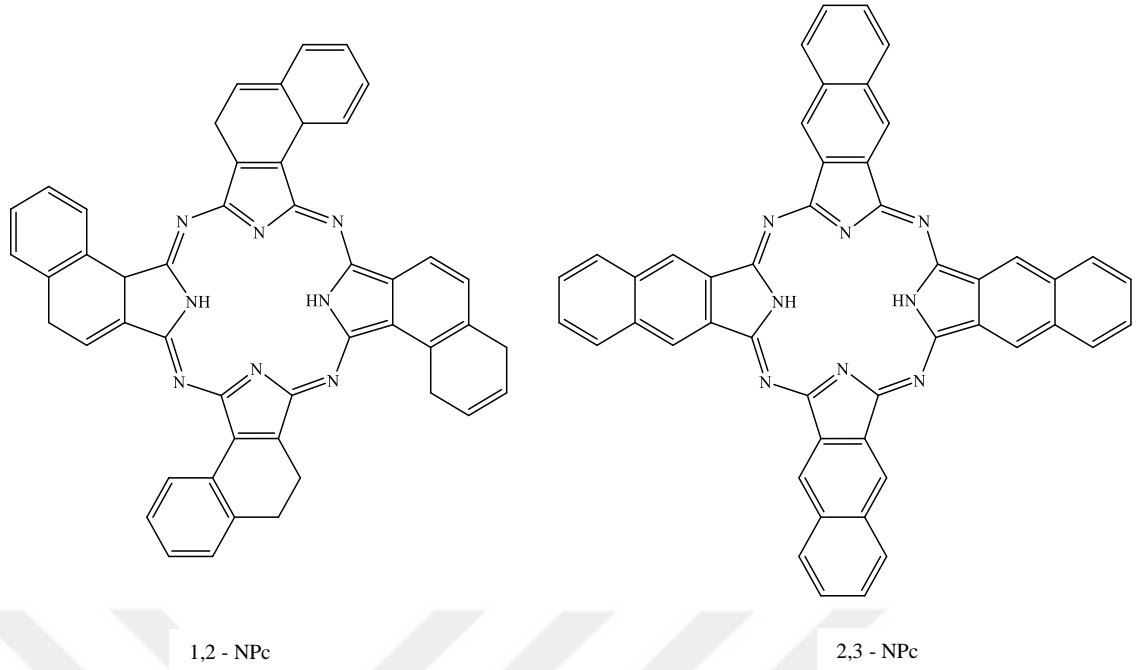
Subftalosiyeninler bor halojenürlerin ve ftalonitrilin tepkimesi sonucu oluşan makrosiklik bileşiklerdir. Düzlemsel olmayan aksiyel pozisyonundaki ligand merkezlerinde bulunan bor atomuna bağlanabilir. Delocalize olmuş 14  $\pi$  elektronu içerdiklerinden UV görünür bölgede 305 ve 565 nm' de kuvvetli pikler gözlenmektedir (Claessens vd, 2002; Rauschnabel ve Hanack, 1995).



Şekil 2.16. Subftalosiyenin molekül yapısı

#### 2.4.5. Naftaftalosiyeninler (NPc)

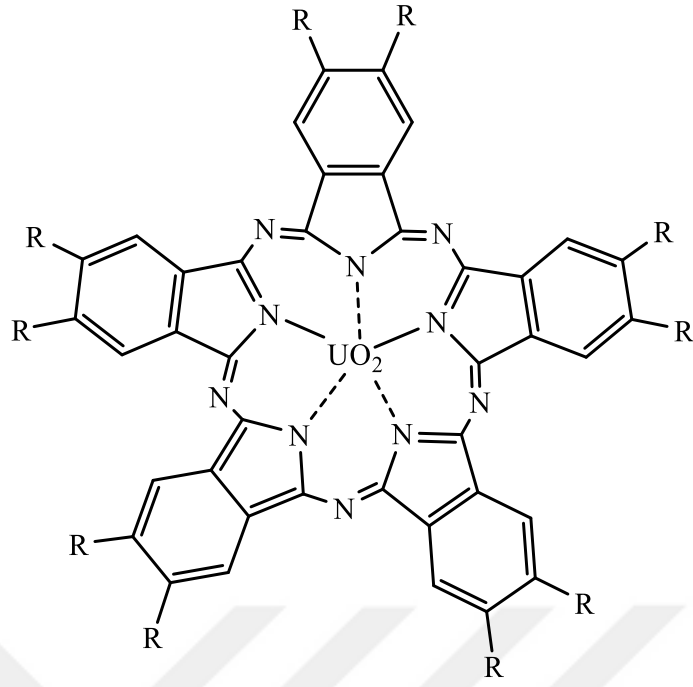
Ftalosiyeninlerin bir diğer türevi de naftaftalosiyenin bileşikleridir. Naftaftalosiyeninler (NPc) izoindol alt birimine benzo grubunun katılmasıyla meydana gelirler. UV-Vis. görünür bölge spektrumunda 740-780 nm civarında Q bölgesi bandına ilişkin kuvvetli pikler gözlenir. Naftaftalosiyeninler (NPc) çoğunlukla yeşilimsi kristal şeklinde yapılarıdır. Kolay süblimleşmezler. Yüksek kaynama noktalı çözücülerde yeniden kristallendirilerek saflaştırılabilirler. Bu yapıların 1,2-NPc ile 2,3-NPc gibi çift temel yapıları aydınlatılabilmektedir. NPc ek  $\pi$  elektron üniteleri sebebiyle gözde bileşikler olmuşlardır. Daha fazla  $\pi$  elektron üniteleri Naftaftalosiyeninlerin birçok özelliğini ve katalitik aktivitelerini oldukça etkilemektedir (Hanack vd, 1993a; 1993b).



Şekil 2.17. Naftaftalosiyenin molekül yapıları

#### 2.4.6. Süperftalosiyeninler (SüperPc)

İlk kez 1960'lı yıllarda sentezlenen süperftalosiyenin molekülü (SüperPc), X-ışını kristalografi yöntemi ile 1975 yılında yapısı aydınlatılabildiği görülmüştür. Su bulandırmayan uranyum klorür ile ftalonitril 170 °C sıcaklıkta 1–1,5 saat ısıtılması sonucu % 24 verimle SüperPc bileşikler sentezlenebilir (Bloor vd, 1964; Day vd, 1978; Marks ve Strojakovic, 1978). SüperPc bileşiklerinin UV-Vis spektrumunda 914 nm ve 420 nm de kuvvetli çift bantı mevcuttur.

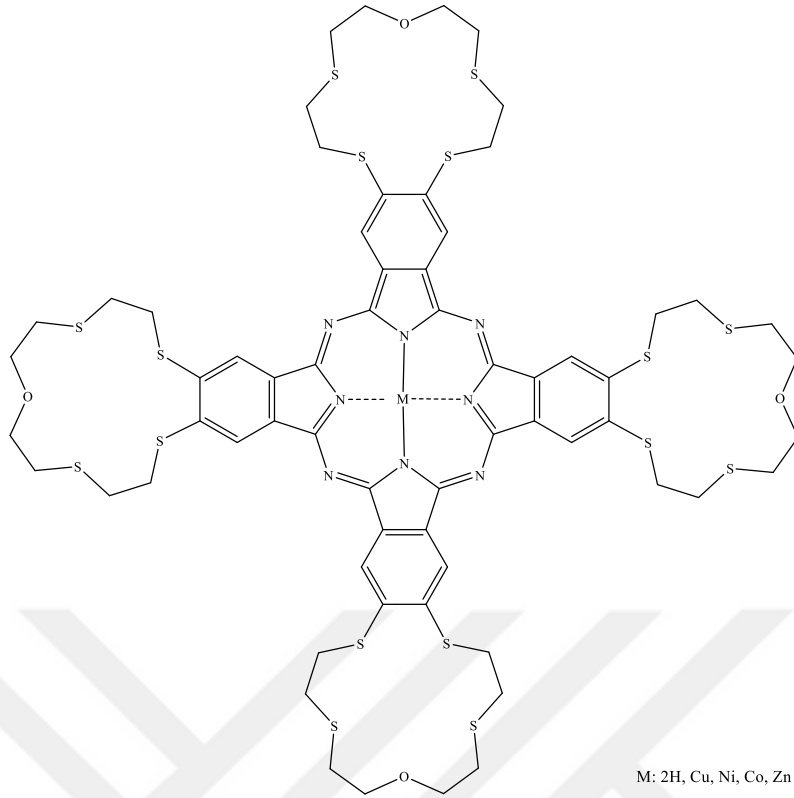


Şekil 2.18. Süperftalosiyanin molekül yapısı

#### 2.4.7. Makro halkalı ftalosiyaninler

Süstitüe grup olarak makrosiklik halka grubu içeren ilk ftalosiyaninler, tetra (15-crown-5) süstitüe ftalosiyaninlerdir. Bu bileşiklerden ilk olarak bakır ftalosiyanin türevi 1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmadır (Koray vd, 1986; Hendrix vd, 1986). Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında 4,5-dibromobenzo(15-crown-5)'in kuru DMF içerisinde CuCN ile reaksiyonundan 4,5-disiyanobenzo(15-crown-5)'i sentezlemişler ve elde edilen bu metallsiz ftalosiyanin (H<sub>2</sub>Pc) ile birlikte çeşitli metalli ftalosiyanin (MPc) türevlerini elde etmeyi başarmışlardır (Ahsen vd, 1988). Ağar ve arkadaşları da 11-12 üyeli diaza, triaza, oksaditiyoaza, oksatetratiyo makrosiklik halka grupları içeren süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin (H<sub>2</sub>Pc ve MPc'lerin) sentezini gerçekleştirmişlerdir (Ağar vd, 1995; Ağar vd, 1997; Ağar vd, 1998; Ağar vd, 1999).





Şekil 2.19. Makrohalkalı ftalosiyenin örneği

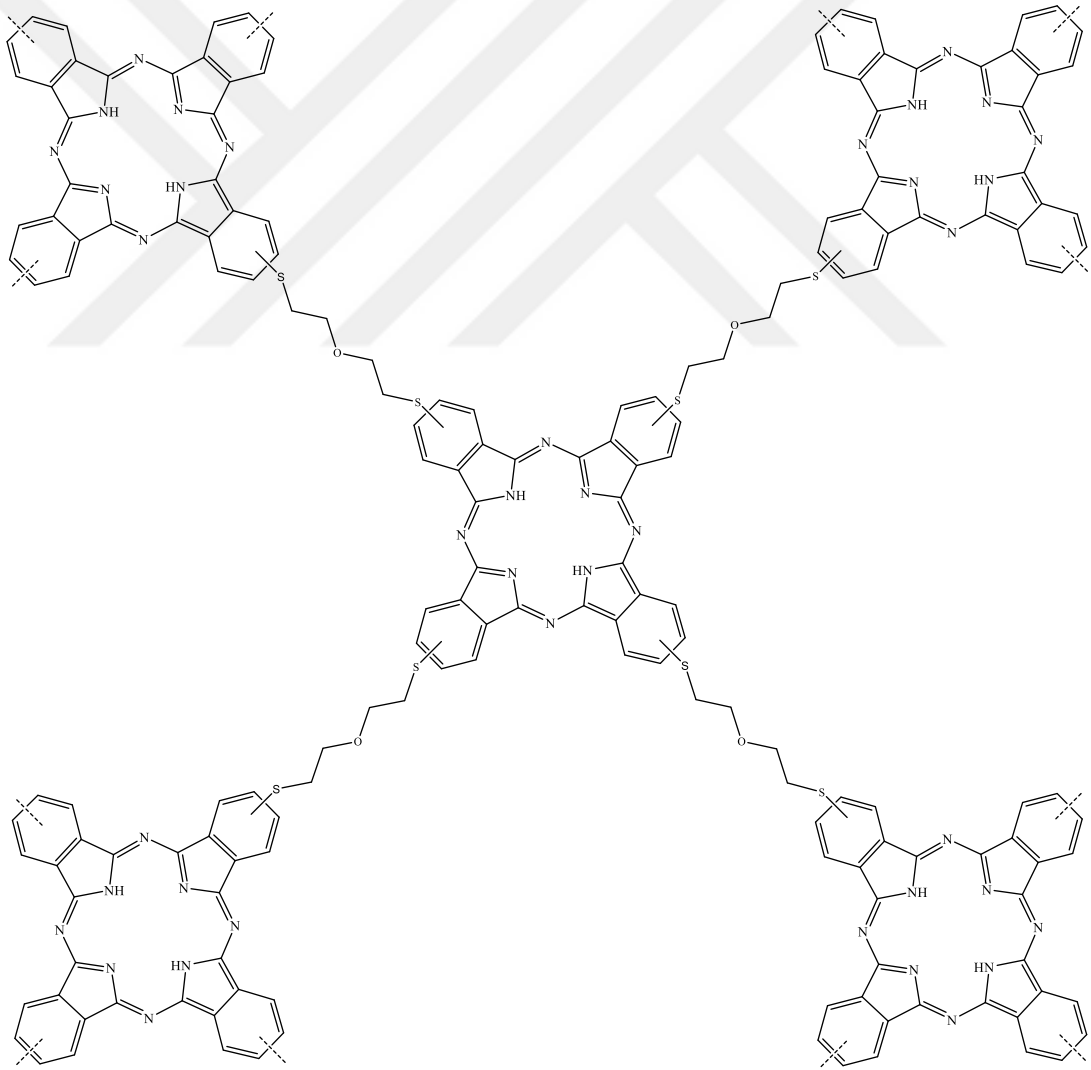
#### 2.4.8. Polimer ftalosiyaninler

Polimer yapıdaki ftalosiyaninler son yıllarda oldukça çalışılan ve fonksiyonelleştirilen, yeni sentez metotları denenilen bileşiklerdir. Ağır molekül kütleli polimerik yapılar sebebiyle diğer ftalosiyanin çeşitlerine göre makro yapıdadır. Bu ftalosiyanin bileşikleri,  $\pi$  konjuge yarı iletken polimer grubuna ilişkin durumlarından dolayı ilgi uyandıran ftalosiyanin çalışma alanları yaratmıştır. İlk keşifleri 1950 senesinde olan polimerik yapıdaki bu bileşiklerin karakteristik özellikleri o zamanlarda tam anlamıyla açıklanamamıştır (Yua Kokshorov vd, 2005; Wöhrle, 2001). Bu bileşikler; aromatik tetrakarbonitriller, oksi, arilendioksi, alkilendioksi köprülü diftalonitriller ve öteki nitril veya tetrakarboksilik asit türevleri gibi bifonksiyonel monomerlerin metal veya bunların tuzları eşliğinde polisiklotetramerizasyon işlemiyle elde edilebilmektedir (Wöhrle vd, 1985; Bilgin vd, 2006).

Polimerik ftalosiyanin bileşikleri yüksek kararlılıkları sebebiyle rağbet görmektedir. Bu nedenle polimerik ftalosiyaninler, elektriksel iletken malzemeler için tercih edilen yapılardır (Wöhrle vd, 1985; Bilgin vd, 2006). Ayrıca yandan

klorofil molekülüne yapısal olarak benzerlik gösterdiklerinden yapay güneş hücrelerinde kullanılmaktadırlar (Simon vd, 1985). Polimerizasyon reaksiyonu sonrasında yapıdaki fazla elektron verici atom ve bununla birlikte metal bağlama yeteneği de göstermektedir.

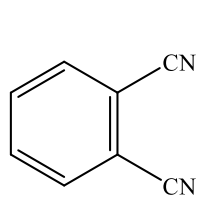
Polimer yapıları ftalosiyanın bileşikler organik çözücülerde çözünmezler. Fakat kimi zaman derişik sülfirik asitte biraz çözünürler. Şöyle ki tepkime vermeyen monomer fonksiyonlarından, metalik tuzlardan ve oluşan yan ürünlerden organik çözücülerle veya seyreltik asit çözeltileriyle işlem görerek saflaştırılabilirler (Wöhrle vd, 2000).



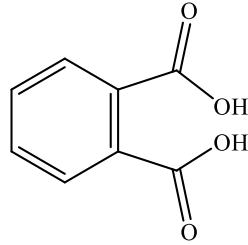
Şekil 2.20. Polimer ftalosiyanın örneği (Ağar vd, 1997)

## 2.5. Ftalosiyenin Başlangıç Maddeleri

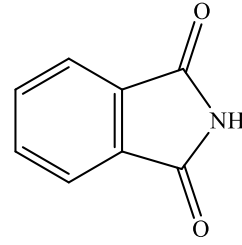
Ftalosiyenin bileşiklerinin eldesinde ftalonitril (1), ftalik asit (2), ftalimid (3), ftalik anhidrit (4), diimino izoindolin (5), o-siyano benzamid (6) gibi temel yapıları yer almaktadır (Şekil 2.21).



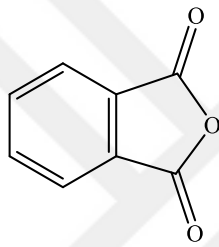
Ftalonitril (1)



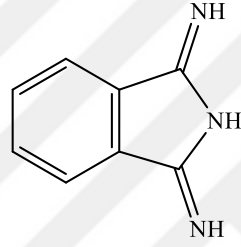
Ftalik asit (2)



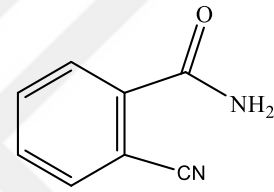
Ftalimid (3)



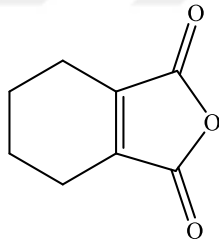
Ftalik anhidrit (4)



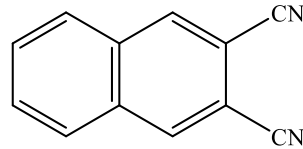
Diimino izoindolin (5)



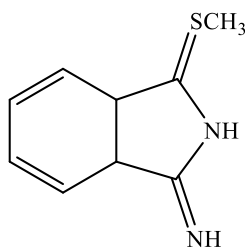
o-Siyano benzamid (6)



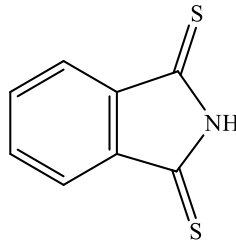
Siklo 1-en 1,2-dikarboksilik anhidrit (7)



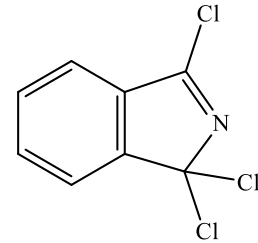
2,3-naftalendikarbonitril (8)



iminotiyoamid (9)



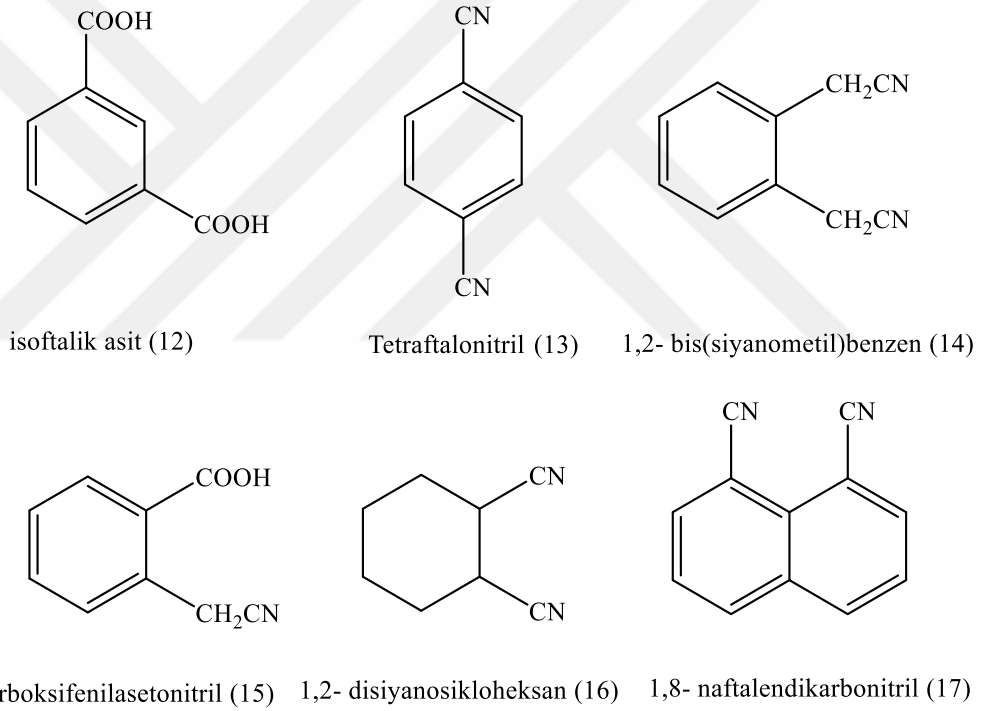
Ditiyoimid (10)



1,1,3-trikloroizoindolin (11)

Şekil 2.21. Ftalosiyenin eldesinde tercih edilen başlangıç maddeleri

Karboksilik asit ya da bağı olan fonksiyonel yapı, doymuş bir atom ya da doymamış bir grup ile ayrılamaz. Bu şartları gerçekleştirmediğinden dolayı isoftalik asit (12), tetraftalonitril (13), 1,2-bis(siyanometil)benzen (14), 2-karboksifenilasetonitril (15) ve 1,2-disiyanosikloheksan (16) gibi yapılar ftalosiyanın sentezi açısından elverişli sayılmazlar (Şekil 2.22). Ayrıca sikloheksan-1,2-dikarboksilik anhidrit (7) türü yapılar 300-320 °C sıcaklıkta süblimasyon ile dehidrasyona uğrayabilen tetrasikloheksantetraazaporfirinler meydana getirebilirler. Bu porfirinler de sülfür ile ısıtılarak, kloronaftalen içerisinde paladyum ile kaynatılarak ya da 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) ile reaksiyona girerek ftalosiyanın bileşiği elde edilebilir (Ficken ve Linstead, 1952; Ficken vd, 1958).



Şekil 2.22. Siklotetramerizasyon tepkimesi ile ftalosiyanın bileşiği oluşturmayan bazı temel maddeler

Ftalik asit türevlerine ek olarak, o-halobenzonitril ve o-dihalobenzenler de bakır siyanür varlığında ısıtıldıkları zaman ftalosiyanın bileşiği meydana getirirler. Ftalosiyanın yapısına benzer bileşikler çok halkalı aromatik dinitriller aracılığıyla da oluşturulabilir. Bu tür makro üniteler için ilk temel örnek maddesi 2,3-naftalendikarbonitrildir (8). Ancak 1,8-naftalendikarbonitriller (17) için benzer

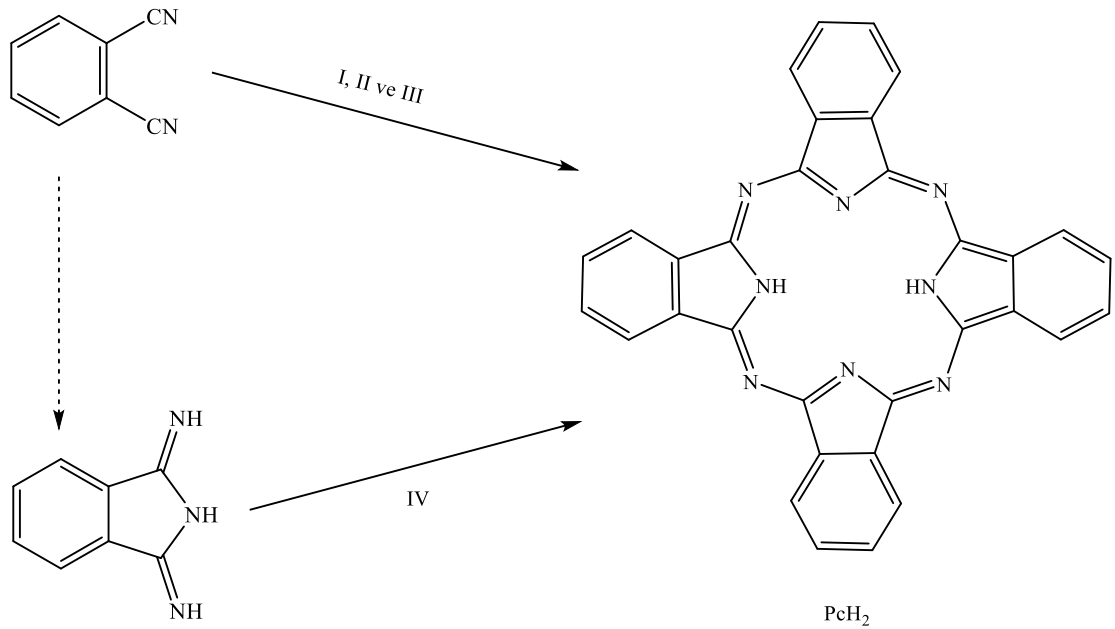
koşullar geçerli olduğunda kondenzasyon tepkimesi şartlarında, ftalosiyanın bileşiği meydana gelmez (Young ve Onyebuagu, 1990).

Son olarak, ftalimid esaslı temel bileşikler tasarlanmıştır. İminotiyoamidler (9), ditiyoimidler (10) ve 1,2,3-trikloroizoindolinler (11) ile fonksiyonelleşme tepkimesinin geometrisinin farklılaştırılmasıyla tepkimenin kontrol edilmesi için çaba sarfedilmiştir (Leznoff vd, 1987; Greenberg vd, 1988; Young ve Onyebuagu, 1990; Stihler vd, 1997; Hanack ve Stihler, 2000).

## 2.6. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

### 2.6.1. Metal içermeyen ftalosiyanın (H<sub>2</sub>Pc) sentezi

Metal içermeyen ftalosiyanın alkali ve toprak alkali metallere elde edilir. Bu bileşikler asitlere karşı oldukça duyarlıdır. Asit protonuyla rahatlıkla yer değiştirebilirler. Asitle muamele edildiğinde metal iyonu ayrılır ve yerine protonlar bu boşluğu doldurur. Li veya Na alkoksiler tercih edildiği zaman asit ya da suyla tepkimesinde rahatlıkla serbest baz halini alırlar. Çözeltisiz hazırlama 200 °C sıcaklıkta eriyik fazda hidrokinon gibi indirgeme ajanı ve ftalonitril ile oluşur.



Şekil 2.23. Metal içermeyen ftalosiyanın (H<sub>2</sub>Pc) sentez yöntemleri

**Metot I** DMEA türü bazik çözücü varlığında ya da n-pentanol içerisinde  $\text{NH}_3$ , DBU ya da DBN kullanılarak ftalonitrilin ısıtılması sonucu siklotetramerizasyon reaksiyonuyla birlikte metalsiz ftalosiyanın bileşiği meydana gelebilir.

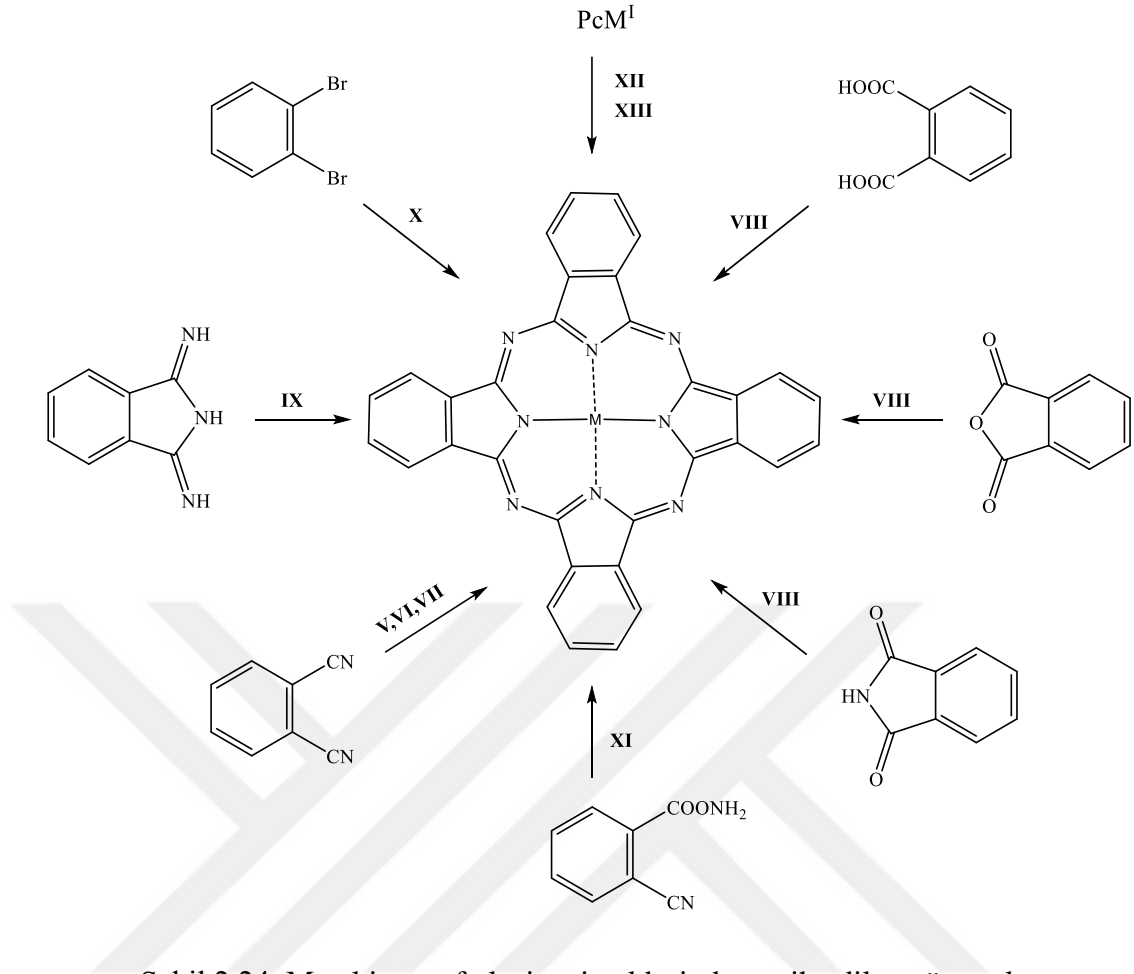
**Metot II**  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Sb}^{2+}$  gibi merkez atomlu ftalosiyanın bileşiklerinin asit ile reaksiyonu neticesinde merkez iyonun halkadan kopmasıyla metal içermeyen ftalosiyanın elde edilir. Primer alkolde (n-pentanol) Li, Na ya da Mg alkoksit çözeltisinde ftalonitrilin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile meydana gelir. Asit ile muamelesiyle ise metalsiz ftalosiyanın türevine geçilir. Bu uygulama Linstead metodu olarak adlandırılmaktadır.

**Metot III** Ftalonitrilden siklotetramerizasyon tepkimesiyle metalsiz ftalosiyanın sentezi için çift elektron ve çift protona ihtiyaç vardır. Uygun organik indirgeyicilerle, ftalonitrilin eridiği sıcaklıkta ( $>180\text{ }^\circ\text{C}$ ) gerçekleşebilir.

**Metot IV** Ftalonitrile amonyak eklenmesiyle oluşan 1,3-diiminoizindolinin tetramerizasyon reaksiyonu N,N-dimetilaminoetanol çözeltisi içerisinde kaynatılarak elde edilir.

### **2.6.2. Metal içeren ftalosiyanın (MPc) sentezi**

Pek çok metal içeren ftalosiyanın, fonksiyonelleşme için yönlendirici (template) metal iyonu tercih edilerek ftalonitrilden ya da diiminoizindolinden doğrudan elde edilir. Geçiş metali varlığında metal, asit ile muamele edilse dahi uzaklaştırılmaz. Tepkime şartları makrosiklik ünitenin periferik konumundaki süstitüentler kadar metale göre de değişir. Bir metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalicanhidrit ya da ftalimid de sentezler için başlangıç maddesi olabilir. Metal içermeyen ya da lityum ftalosiyanın ( $\text{Li}_2\text{Pc}$ ) ile uygun bir metal tuzu arasındaki tepkimelerle de pek çok metalli ftalosiyanın meydana gelebilmektedir.



Şekil 2.24. Metal içeren ftalosiyanın eldesinde tercih edilen yöntemler

**Yöntem V** Çözücü bulunmayan ortamda meydana gelen bu tepkimede bir metal ya da metal iyonu ile ftalonitrilin ısıtılması metal içeren ftalosiyanın eldesi için elverişli bir metottur. Pek çok tepkime 200 °C ve üzeri yüksek sıcaklıklarda başlamaktadır. Metal içeren ftalosiyanınlar ve türevleri de bu tür metotla sentezlenebilir (Tamilova vd, 1983). Ancak termal kararlılığı düşük süstitüentler için bu metot pek önerilmez. Bu ftalosiyanın bileşiklerinin monohalojenlenmesine sebebiyet verdiklerinden dolayı bazı metal halojenürlerin (FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> gibi) kullanılmasından kaçınılması gerekir (Barrett vd, 1936) .

**Yöntem VI** Çözücü ortamında bir metal tuzu ile ftalonitrilden metal içeren ftalosiyanın eldesi esasına dayanmaktadır. Yüksek kaynama noktalı çözücüler bu yöntem için oldukça başarılıdır (Thompson vd, 1993; Gürol vd, 1994). Öte yandan çözücü tercihi metal halojenürlerden monohalojenli ftalosiyanın bileşiklerinin meydana gelmesini de önlemektedir.

**Yöntem VII** Yöntem I' le benzerlik gösterir. Fakat küçük bir farklılıkla (uygun bir metal tuzu varlığında) metal içeren ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilebilir. Pentanol gibi çözücü ortamında DBU ya da DBN gibi bazik katalizörün yanında uygun bir metal tuzunun varlığında reaksiyon başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilir (Tomoda vd, 1983; Poon vd, 1999).

**Yöntem VIII** Yine metal tuzuna ek olarak azot kaynağı olarak üre ve katalizör olarak amonyum molibdat kullanılmaktadır. Ftalimid (Kempa ve Dobrowolski, 1988), ftalik anhidrit (Shaabani, 1998) veya ftalik asit (Mikhaleiko ve Luk'yanets, 1969) bileşiklerinin tümü metal içeren ftalosiyanın eldesinde tercih edilen temel bileşiklerdir (Wyler yöntemi). Esasen, birçok ticari üretimde pahalı ftalonitriller yerine bu bileşikler kullanılmaktadır (Weber ve Busch, 1965; Metz vd, 1984).

**Yöntem IX** Yöntem IV'le benzerlik gösterir. Fakat Yöntem IV'de ufak bir farklılık vardır. Şöyle ki diiminoizindolinin siklotetramerizasyonu uygun bir metal tuzu varlığında metal içeren ftalosiyanın bileşiği meydana gelir (Kobayashi vd, 1997).

**Yöntem X** ile CuPc bileşikler sentezlenmektedir. İlk defa bakır(II) ftalosiyanın 1927 yılında, bakır(I) siyanür ile 1,2-dibromobenzenin reaksiyonunda yan ürün olarak elde edilmiştir (de Diesbach ve Von Der Weid, 1927). Yine ftalonitrillerin Rosenmund Von Braun yöntemi ile eldesi esnasında bazı bakır içeren ftalosiyanın eldesi sık rastlanan bir olaydır. Bu değişken tepkime çoğunlukla DMF veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücüde, CuCN'ün dibromür ile ısıtılmasıyla elde edilir.

**Yöntem XI**'de 2-siyanobenzamid bileşiği ile elde edilmektedir. Çözeltide ya da bir kondenzasyon tepkimesinde, metal ya da metal tuzunun eklenmesiyle 2-siyanobenzamidin siklotetramerizasyonu ile süstitüe olmamış, metal içeren ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlenmesi açısından tercih edilmektedir. 1907'de 2-siyanobenzamidin özellikleri ile ilgili yapılan bir çalışmada çözünmeyen mavi bir madde elde edilmiştir. Sonrasında bu maddenin ftalosiyanın bileşiğini işaret ettiği anlaşılmıştır (Braun ve Tscherniac, 1907b). Ancak süstitüe metalli ftalosiyanınların sentezinde genellikle bu yöntem tercih edilmemektedir (Hanack ve Vermehren, 1991).

**Yöntem XII** Metal içermeyen ftalosiyanınlardan metal içeren ftalosiyanın elde edilmesi esasına dayanır. Uygulanan metot ile metal içermeyen ftalosiyanınların birçok metal iyonu ile kompleksleşmesi yüksek verimle gerçekleşir. Bu yöntem

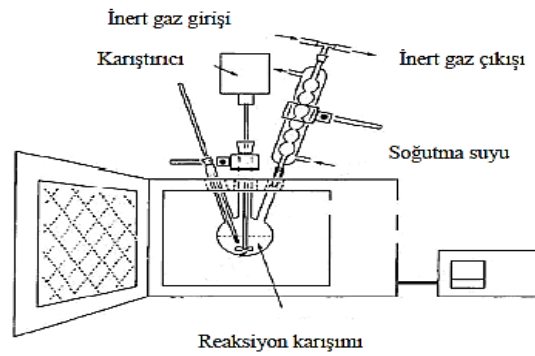


yüksek kaynama noktalı organik çözücülerde çözünebilen ftalosiyanın türleri için elverişlidir (McKeown vd, 1990). Sübstitüe olmamış metal içeren ftalosiyanın bileşiklerinin hazırlanması için 1-kloronaftalen veya kinolin gibi aromatik çözücüler gerekmektedir (Dent ve Linstead, 1934).

**Yöntem XIII**'te metal içeren ftalosiyanın bileşikleri metallerin yer değiştirmesi ile oluşur. Yapıya yeterince sıkı bir şekilde bağlanmayan özellikle  $\text{Li}^+$  ve  $\text{Na}^+$  gibi kararsız metal iyonlarının değiştirilmesi çözünmeyen sübstitüe olmamış metal içeren ftalosiyanın eldesi için müthiş bir metottur. Aseton ve susuz alkol türü polar çözücülerde  $\text{Li}_2\text{Pc}$  ve  $\text{Na}_2\text{Pc}$ 'nin çözünürlüklerinin yüksek olmasını sağlamıştır. Çoğunlukla, tepkime karışımının hızlıca çöktürülmesi ile zaman kaybedilmeden meydana gelen saf üründen istenilen bileşik elde edilir (Barret vd, 1938).

## 2.7. Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyanın Sentezi

Günümüzde, ftalosiyanın yapılarının klasik sentez metotlarının yanında farklı şekilde eldelerini gerçekleştirmek amacıyla çok fazla çalışma yapılmaktadır. Yeni sentez metotlarıyla birlikte daha ekonomik, kısa süreli, kolay ve verim oranı yüksek reaksiyon eldesi hedeflenmiştir. Bunların başında Mikrodalga enerjisi yardımıyla ftalosiyanın eldesi gerçekleşmektedir (Şekil 2.25).



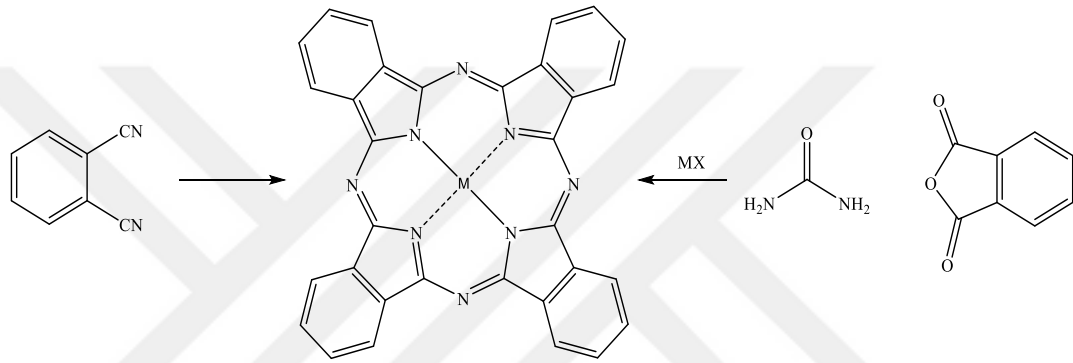
Şekil 2.25. Mikrodalga enerjili reaksiyonun deneysel düzeneği

Aleksandra Burczyk ve arkadaşları yaptığı çalışmalarda çözücü bulunmayan ortamda çeşitli metal içeren ftalosiyanınlar elde etmişlerdir (Şekil 2.26 ve Şekil 2.27). Yapılan çalışmada 1,2-ftalonitril ya da ftalik anhidrit ile üre beraberliğinde kobalt ve bakır içeren ftalosiyanınleri sentezlemişlerdir. Reaksiyonun gerçekleşmesi daha kısa

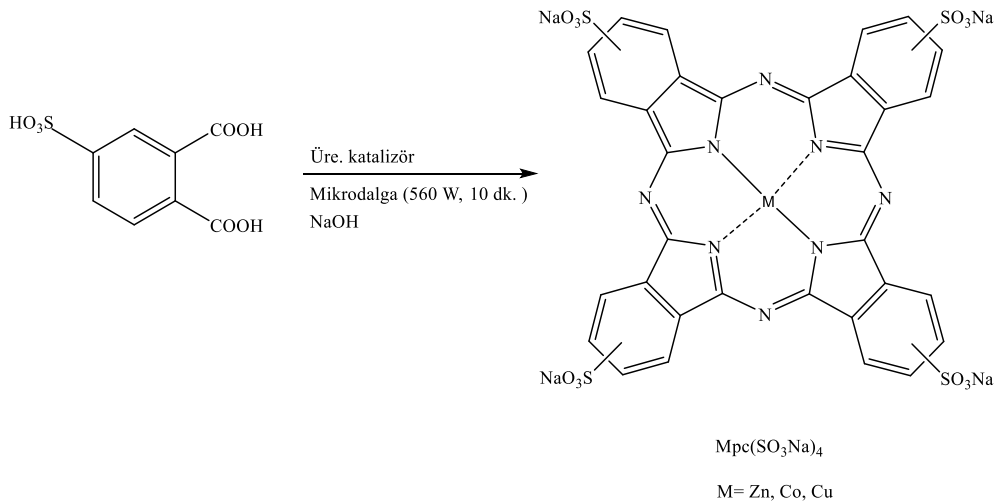
sürede, yüksek verimde ve gerçekleşmesi açısından kolay bir uygulama olduğundan bu yöntem tercih edilmiştir (Burczyk vd, 2005).

Çizelge 2.1. Klasik yöntem ve Mikrodalga Enerjisiyle CuPc Eldesi % Verimleri

Substrat	Zaman	Koşullar	Verim (%)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	15	Klasik	20
$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	15	MW	88



Şekil 2.26. Mikrodalga enerjisiyle CuPc eldesi



Şekil 2.27. Mikrodalga enerjisiyle çeşitli metal içeren ftalosiyanın eldesi

Mikrodalga yöntemi kimyada gerçekleştirilemeyen pek çok reaksiyonun gerçekleşmesine imkân sağlamıştır. Mikrodalga enerjisi yönteminin kullanılmasının avantajları:

- ✓ Çok daha kısa zamanda yüksek sıcaklıklara çıkabilmesi,
- ✓ Tepkime verimlerinin ve seçiciliklerin artması, tepkimelerin kısa sürede gerçekleşmesi,
- ✓ Reaksiyonların çözücü bulunmayan veya az çözücülü bir ortamda eldesine imkân vermesi,
- ✓ Tüm alanlarında homojen bir şekilde sıcaklık artışı gözlenerek, yan ürün ve bozunma durumunun en aza indirilebilmesi,
- ✓ Isıtma işleminin çok daha hızlı ve pratik kontrolüne fırsat sağlamasıdır.

## **2.8. Ftalosiyanın Bileşiklerinin Saflaştırılmasında Uygulanan Metotlar**

Ftalosiyanın için saflaştırma işlemi gerçekleştirilirken süblimasyonla veya derişik sülfirik asitte çözümlü süzöldükten sonra, buzda çöktürme işlemi uygulanmaktadır. Geleneksel saflaştırma yöntemlerinin uygulanabilirliğı ftalosiyanın bileşiklerinin kuvvetli asitlere karşı olan dayanıklılığına ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında sergiledikleri karalılıklara bağılıdır.

Ftalosiyanın için uygulanan saflaştırma yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

- a) Kuvvetli asitlere karşı çok fazla dayanıklı olduklarından derişik sülfirik asit ( $H_2SO_4$ ) içinde çözümlü ve sonrasında soğuk su veya buzda çöktürme,
- b) Amino süstitü ftalosiyanınleri derişik hidroklorik asit içerisinde çözümlü, sonrasında seyreltik baz ile çöktürme,
- c) Genellikle asimetric ftalosiyanınlerin saflaştırılmasında alümina veya silikajelle doldurulan kolon üzerinden; normal, flaş ya da vakum metotlarıyla çözücünün uzaklaştırılması,
- d) Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyanınleri elde etmek üzere çözümlü süstitü ftalosiyanınleri çeşitli çözümlülerle yıkama,
- e) İnce tabaka kromatografisi (TLC),

f) Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC),

g) Süblimasyon yöntemi,

h) Jel-geçirgenlik yöntemi.

Çok iyi çözünmeyen ftalosiyanin bileşiklerinde en uygun saflaştırma metodu ekstraksiyon olarak kabul görmektedir.

## 2.9. Ftalosiyaninlerin Karakterizasyon Özellikleri

Organik bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında UV-Vis., IR, NMR ve elementel analiz gibi geleneksel metotlar ftalosiyanin bileşiklerinin karakterizasyonunda da tercih edilmektedir. Özellikle UV-Vis. spektrumunda görünür bölgede gözlenen Q bandının absorpsiyonu süstitüentler ve merkez metal atomunu büyük oranda etkilediği için bu teknik ayrı bir öneme sahiptir.

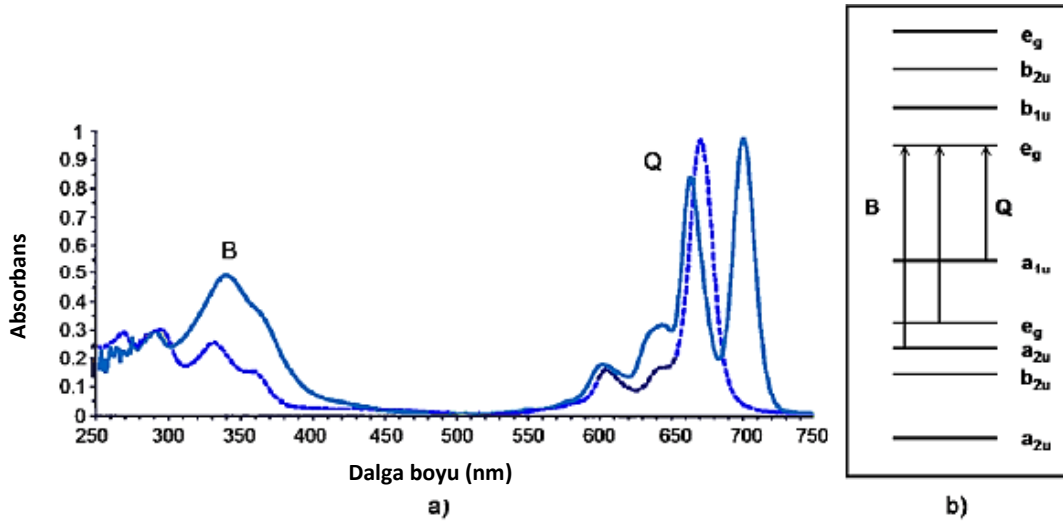
NMR spektroskopisi daha çok çözünürlüğü yüksek ftalosiyanin türevleri için elverişli bir yöntemdir. Fakat ftalosiyanin yapılarının çözelti ortamında şiddetli agregasyona uğrama etkileri dolayısıyla NMR spektrumunda genişleme gözlenmekle beraber düzgün bir spektrum oluşumuna fırsat vermemektedir.

### 2.9.1. Ftalosiyaninlerin UV-Vis. spektroskopisi

Ftalosiyaninler,  $\pi$  elektronunca zengin olmalarından dolayı UV-Vis. görünür bölgede karakteristik soğurma pikleri verirler. Pikler bu bölgede çoğunlukla 600-720 nm civarında kuvvetli bir Q bandı verirken, görünür bölgenin mavi alanda, 300-400 nm civarı kuvvetli ve keskinliği az B (SORET) bandı vermektedir.

Kuvvetli Q bandı,  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinden dolayıdır. Geçişler temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasında gözlenir. B bandı ise  $a_{2u}$  veya  $b_{2u}$  orbitali ile eg orbitali arasındaki geçişten kaynaklanmaktadır (Leznoff ve Lever, 1993).

Q bandındaki pikin nasıl gözleendiği yapının simetrisiyle doğrudan ilişkilidir.  $D_{4h}$  simetrisindeki metal içeren ftalosiyanin bileşiklerinde kuvvetli tek bir soğurma piki verirken, indirgenmiş  $D_{2h}$  moleküler simetrikli metalsiz ftalosiyaninlerde Q bandı x ve y yönünde polarize olmasından ötürü ikiye yarılarak şiddetleri birbirlerine yakın çift pik meydana getirmektedir (Orti vd, 1990) (Şekil 2.28).



Şekil.2.28. Metalsız ve metalli ftalosiyeninlerin genel UV-Vis. spektrumları (a) ve MPc'lerin enerji diyagramı (b)

Q bandının konumu ve şiddeti; derişim, tercih edilen çözücü, merkez metal atomuna ve süstitüentlerin makrohalkaya eklendiği yer açısından değişiklik gösterebilir. Çoğunlukca polar (kutuplu) çözücüler tercih edildiğinde ve derişim yüksek tutulduğunda agregasyon olayı artar. Meydana gelen artışla Q bandının sol tarafında bir omuz meydana gelir. Dolayısıyla şiddetinde gözle görülür bir azalma gözlenir. Yine yapının geometrisi de bandın kuvvetini etkileyebilir. Dört koordinasyonlu sistemlerde agregasyon (omuz) pek sık gözlenirken altı koordinasyonlu yapılarda sterik etkiden kaynaklı agregasyona rastlanmaz. Süstitüentlerin temel etkisi ise bandın oluştuğu yerle ilgilidir. Şiddetinde pek bir farklılık oluşturduğu söylenemez. Periferel pozisyondaki süstitüentler eğer Naftaftalosiyeninlerdeki gibi  $\pi$  konjugasyonunu etkilemiyorsa Q bandının da yerini değiştirmez. Fakat  $\pi$  konjugasyonunu arttırıyorsa Q bandında batokromik kaymaya sebep olur. Periferel olmayan pozisyonlarda süstitüentlerin elektron verici grupları ise Q bandında batokromik kaymaya sebep olur.

### 2.9.2. Ftalosiyeninlerin FT-IR spektroskopisi

Metal içermeyen ftalosiyeninler ile metal içeren ftalosiyeninler arasındaki ayırt edici özellik 3280  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlenen N-H gerilme titreşim bandıdır. Ftalosiyeninlerin metal içeren ve metalsız bileşiklerinin her birinde aromatiklikten dolayı karakteristik

bantlardan C-H gerilme bandı  $3030\text{ cm}^{-1}$  civarında, C-C gerilme titreşim bandı  $1600\text{ cm}^{-1}$  ve düzlem dışı C-H eğilme bantları da  $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  arasında görülmektedir.

### 2.9.3. Ftalosiyanın NMR spektroskopisi

Süstitüe olmamış ftalosiyanın bileşiklerinde periferel ve non-periferel konumlardaki protonlar eş şiddette sinyal vermektedir. Okta-süstitüe ftalosiyanınlar tek bir izomerden oluşup düzgün spektrumlar veririrken, tetra-süstitüe ftalosiyanınlar izomer karışımı haliyle konumlanmaktadırlar. Bu sebeple tetra-süstitüe ftalosiyanın bileşiklerinin sinyalleri okta-süstitüe ftalosiyanınlarin spektrumlarına oranla daha yayvan gözlenmektedir.

Halkaya bağlanan süstitüentler ve eksenel pozisyondaki ligantlarla metal içeren ftalosiyanınlarin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu çok daha karmaşık haldedir. Süstitüentlerin yapı ve konum durumlarına göre manyetik alan sinyalleri aşağı alana ya da yukarı alana kayabilir. Çoğunlukla elektron verici gruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici gruplar kuvvetli alana doğru kaydırır (Tau ve Nyokong, 2006).

Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında, halkanın aromatik yapısına delil olarak, manyetik anizotropi nedeniyle -NH protonlarının kimyasal kaymaların kuvvetli alan bölgesinde hem geniş hem de yayvan pik olarak gözlenmektedir (Zorlu, 2013).

## 2.10. Ftalosiyanınlarin Spektral Özelliklerini Etkileyen Faktörler

### 2.10.1. Merkez metal atomu

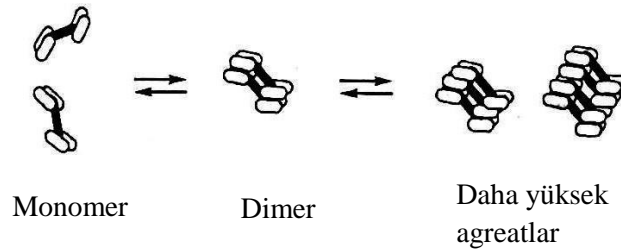
Ftalosiyanın bileşiği periyodik tablodaki pekçok metalle kompleks gerçekleştirdiğinden çok sayıda spektral veri oluşturmaktadır. Yapının oksidasyon basamağı ya da değişimi pekçok ftalosiyanın bileşiğinde Q bandının konumunu belirleyememiştir. Ancak metal atomu birden çok makrosiklik üniteyi bağladığında Q bandının konumunu etkileyebilir. Grup 15 elementlerinin komplekslerinde büyük ölçüde bir kırmızıya kayma gözlenmiştir (Benihya vd, 2000). Üstelik ftalosiyanın bileşiklerinin düzlemselliğinden sapmasına sebebiyet verecek şekilde merkez metal atomuna bağlı olarak Q bandında kayma gözlenebilir.

### 2.10.2. Çözücü

Ftalosiyenin bileşiklerinin monomer-dimer ölçüsü çözücü türüne bağlıdır. Polaritesi yüksek olan çözücülerin tercih edilmesi halinde agregasyon durumunda artış gözlemlendiği için Q bandının sol tarafında bir omuz oluşur. Bu durumda Q bandının şiddetinde gözle görülür bir azalma saptanır. Kloroformla karşılaştırıldığında heksanda agregasyon olayı daha fazladır. Bunun sebebi heksanda düşük polarite ve ftalosiyeninler arasındaki zayıf perdeleme etkisidir. Q bandı diklormetan gibi çok daha polar çözücülerde maviye kayarken, benzen gibi apolar çözücülerde kırmızıya kaymaktadır.

### 2.10.3. Agregasyon

Ftalosiyeninlerde agregasyon moleküllerin üst üste istiflenmesi sonucu monomer yapıların dimer ve büyük kompleks yapılara dönüşmesiyle meydana gelir. Ftalosiyenin halkalarındaki bu etkileşimde kimyasal bağlar oluşmaz. Bu olay Şekil 2.29'da gösterilmektedir. Agregasyon durumunda Q bandında maviye kayma, bandın yayvanlığı ve şiddetinde azalmayla birlikte bir omuz gözlenir. Altı koordinasyonlu metal içeren ftalosiyenin komplekslerinde aksiyel süstitüsyon agregasyonu engellerken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyon oluşumu gözlenir.



Şekil 2.29. Agregasyon olayının temsili gösterimi

Agregasyon çoğunlukla çözelti içerisindeki moleküllerin kümeleşmesi (birleşmesi) sonucunda görülmektedir. Ftalosiyenin çalışmalarının ilk aşamalarında ya kristal yapıda çözünür olmayan veya kristal yapıda olmayıp az da olsa çözünebilir ftalosiyenin bileşiklerinin karakterizasyonu üzerine olmuştur. Tüm bu işlemler çözücü bulunmayan ortamda gerçekleştikleri sebebiyle, ftalosiyenin bileşiklerinin omuz özellikleri ilk çalışmalarda gözden kaçmıştır. Bu olay

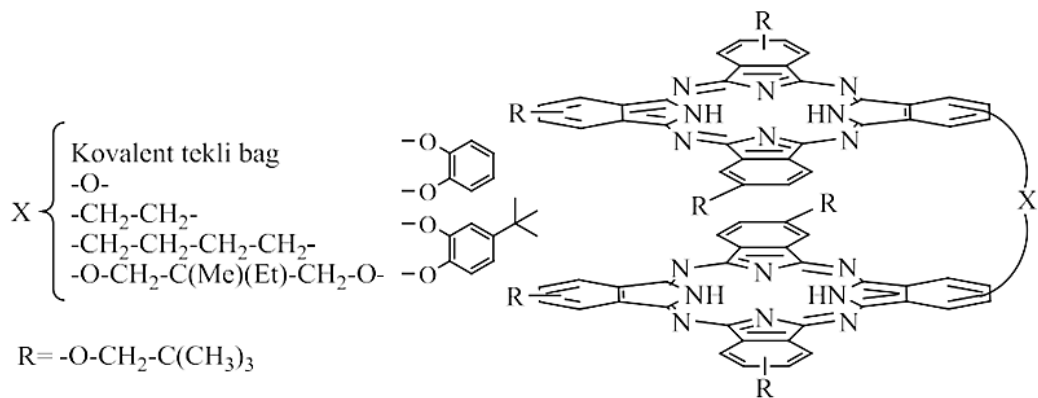
çözünebilen ftalosiyanin bileşiklerinin sentezlenip, spektroskopik yönden incelenmesine gelinceye kadar araştırılmıştır.

Agregasyon varlığı absorpsiyon pikinin hipsokromizm olayı ile öngörülür. Ftalosiyanin dimerlerinin absorpsiyonu kümeleşme sergileyen monomerlerden çok daha yüksek enerjide gözlenir. Ancak yasaklı kırmızıya kayma görülür ve kompleks ortamında görülen söndürme ile açıklanabilir. Altı koordinasyonlu metal içeren ftalosiyanin komplekslerinde aksiyel ligantlardan kaynaklanan agregasyon görülmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla çok sık karşılaşılır. Ftalosiyanin bileşiklerine periferel ve aksenel ünitelerin eklenmesiyle moleküller arasındaki uzunluğu arttırdığından ve yine çözünme olayını kolaylaştırdığından agregasyonda azalma gözlenir.

Agregasyon durumunun aydınlatılmasında kullanılan UV-Vis spektroskopisine ek olarak NMR, ESR ve floresans spektroskopisi gibi teknikler de tercih edilmeye başlanmıştır.

Aşağıda agregasyon durumunun kontrolüne ilişkin çok etkili yaklaşımlar ve bazı yenilikçi ftalosiyanin bileşikleri yer almaktadır:

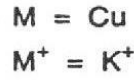
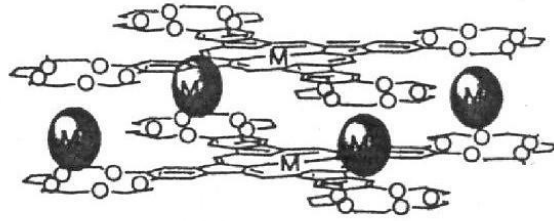
a) Binükleer ve multinükleer ftalosiyanin bileşikleri ilk kez 1985 (Dodsworth vd, 1985) ve 1987 (Nevin vd, 1987) yıllarında sentezlenmiştir. Bu bileşikler yapısal karakterlerinden dolayı molekül içi ve moleküllerarası etkileşimler sergilemektedirler.



Şekil 2.30. Binükleer ftalosiyanin molekül yapısı

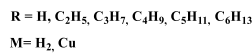
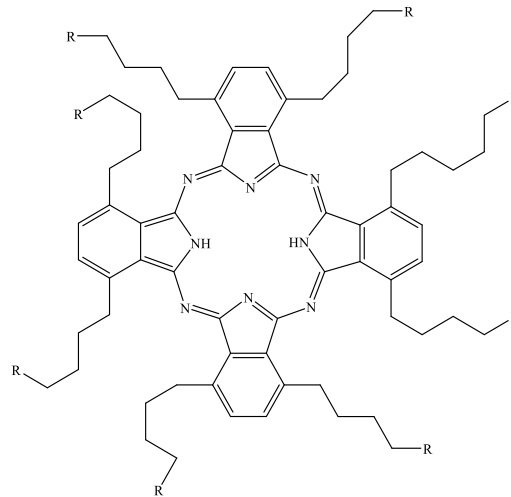


b) Periferal olarak ta eter grupları içeren ftalosiyenin bileşikleri 1986 yılında sentezlenmiştir. Böylelikle agregasyonu polidispersiyon olayı ile kontrol altında tutabilen ftalosiyenin yapılarına ulaşılmıştır. Bu ftalosiyenlerde agregat oluşumu ve yapısı alkali metal iyonlarının yapıya eklenmesiyle belirlenmiştir (Koray vd, 1986; Kobayashi, 1986; Hedrix vd, 1986).



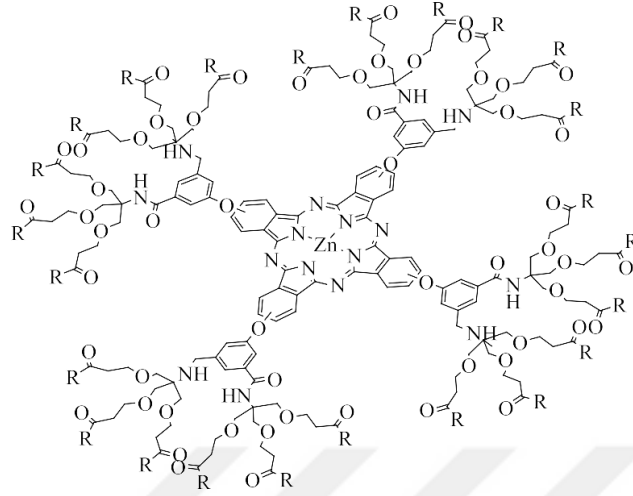
Şekil 2.31. Ta eter süstitüe dimerik ftalosiyenin yapısı

c)  $\alpha$  pozisyonunda periferal halka süstitüsü ftalosiyenin yapısının düzlemsellikten sapmasına ve agregasyonda gözle görülür bir azalmaya neden olabilir. Okta- $\alpha$ -süstitüe grupların varlığı 1987 yılından itibaren bilinmektedir (Cook vd, 1987). Bu yapılar süstitüentin zincir uzunluğuna bağlı olarak da değişen, agregasyonu yok eden veya azaltan özellikler sergilemektedirler (Cook vd, 1995).



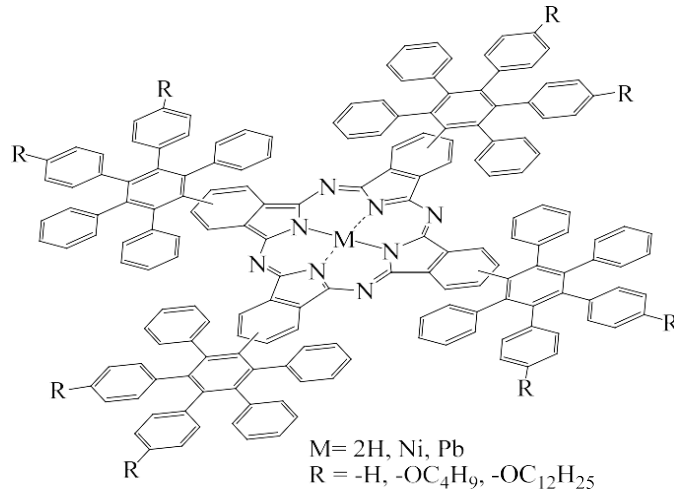
Şekil 2.32. Okta- $\alpha$ -süstitüe ftalosiyenin yapısı

d) Ftalosiyanın yapısında periferel halde genişleyen dendrimerik yapılar 1997 senesinde sentezlenmiştir. Bu yaklaşım agregasyonu oldukça azaltmıştır (Kimura vd, 1997).



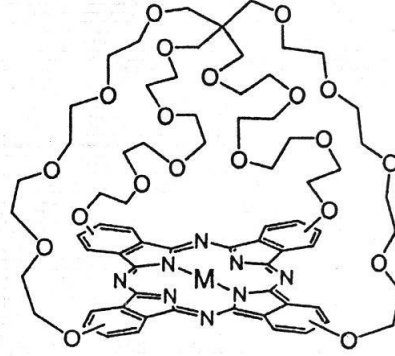
Şekil 2.33. Dendrimerik ftalosiyanın yapısı

e) Dört  $\beta$ -periferel pozisyonlarda sterik olarak son derece engelli pentafenil benzen türü süstituentlerin varlığı da agregasyon oluşumunu engellemek amacıyla kullanılan yöntemlerden biri olmuştur (Walsh ve Mandal, 2000).



Şekil 2.34. Pentafenilbenzen süstitüe ftalosiyanın yapısı

f) Ftalosiyenin bileşiklerinin yapısal bakımdan kapayıcı ünitelerle bloklama yaklaşımı da dimer oluşumunu, yeni agregasyonu bastırma metotlarından (Dominguez vd, 2001).



M = 2H, Pb

Şekil 2.35. Oksietilen kapaklı ftalosiyenin yapısı

Ftalosiyenin ünitesinin merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması sadece agregasyonu azaltmakla yetinmez, ilaveten periferik konumda süstitüe olmamış ftalosiyenin bileşiklerine daha çözünür bir hal kazandırır.

Ftalosiyenlerde agregasyon, özellikle TLC ve kolon kromatografisinde gözlenen bantların birbirine geçmesine sebep olur. Ayrıca elde edilen bileşiklerin devam etmesine engel teşkil ederek bu metotları oldukça güç kılmaktadır.

#### 2.10.4. II-Konjugasyonu

Ftalosiyenin bileşiklerinin  $\pi$  konjugasyonun artmasıyla Q bandında batokromik kayma gözlenir. Naftalosiyenler ftalosiyenlerle karşılaştırıldığında kırmızıya kayma göze çarpar. Fenoksi süstitüe metal içeren ftalosiyenlerde ise çözücü varlığında fenil ünitesinin ftalosiyenin yapısıyla aynı düzlemde bulunmasında genişlemeye sebep olan kırmızıya kaymadır.

Ftalosiyenin ünitesinde benzen gruplarının yerine tiyodiazol eklendiğinde Q bandında eksiklikten sebep maviye kayma gerçekleşir. HOMO-LUMO arasındaki boşluk büyür. Benzen gruplarından birinin yerine imidazol ya da piridin halkası geçtiğinde ise imidazol eklenmiş bileşikte görülen maviye kayma fazladır. Ftalosiyenin ünitesindeki benzen gruplarının yerini tiyofen aldığıda kırmızıya kayma gözlenmektedir.

Kobayashi, ftalosiyanın bileşimindeki benzen gruplarındaki C atomları yerine N atomları geçmesiyle Q ve B bantlarında daha düşük dalga boylarına kaymanın oluşacağını göstermiştir. Azot atomlarının sayısı ne kadar artarsa konjugasyon da o kadar azalmaktadır. Ancak benzen üzerinde bir tane N atomu varken ikinci azot atomu ile süstitüsyon ilki gibi etki göstermemektedir. Ftalosiyanın bileşiklerinde  $\pi$  sistemindeki simetrik artış Q bandında yarılmaya sebebiyet vermeden batokromik kaymayı gerçekleştirirken, simetri göstermeyen genişlemelerde Q bandında yarıma gözlenmektedir (Leznoff ve Lever, 1993).

### 2.10.5. Simetri

Metal içeren ftalosiyaninlerden metal içermeyen ftalosiyaninlere geçerken simetrik azalma ( $D_{4h}$ ' dan  $D_{2h}$ ' e geçiş) ve LUMO' da dejenerasyona uğraması sebebiyle metal içermeyen Pc'lerde ( $H_2Pc$ ) görülen Q bandı bölgesinde yarıma meydana gelmektedir. Bu sebeple  $H_2Pc$ 'lerde eşit ikili bant gözlenirken,  $MPc$ 'ler tek ve oldukça keskin bir bant gözlenir.

Protonlanmamış ftalosiyanın bileşikleri  $D_{4h}$  simetrisinde yer alırlar. Mezo durumundaki azotlardan birinin protonlanması halinde simetri  $D_{4h}$ ' dan  $C_{2h}$ ' a düşeceğinden Q bölgesinde yarıma ve bununla birlikte kırmızıya kayma görülür. Azot atomlarının ikisinin veya üçünün protonlanması halinde molekülün simetrisi sırasıyla  $C_{2v}$  ve  $D_{2h}$ ' a dönüşür. Dördüncü N atomunun da protonlanması ile yine simetrisinin  $D_{4h}$ ' a dönüşmesi gözlenir (Leznoff ve Lever, 1989).

### 2.10.6. Periferel, non-periferel ve aksenal grupların süstitüsyonu

Çoğunlukla non-periferel süstitüsyonun Q bandında gerçekleştirdiği etki periferel süstitüsyona göre oldukça fazladır.  $\pi$  elektron sistemine katılabilen amino, feniltiyo veya fenil gibi gruplar non-periferel konumlara eklendiğinde Q bandında batokromik kayma gözlenir. Non-periferel konuma nitro grubu katıldığında ise Q bandındaki kayma oldukça azdır. Bu olay nitro grubu ile ftalosiyanın ünitesinin benzen gruplarının aynı eksende yer almamasından dolayıdır. Non-periferel konumda o-alkil grupları bulduran  $GePc$  ve  $SiPc$ 'nin absorpsiyon bantlarında batokromik kayma gerçekleşir. Üstelik non-periferel konumlara hacimli grupların eklenmesiyle de ftalosiyanın ünitesinde bozunmaya sebep olmaktadır. Bu durumda Q bandında daha da yüksek dalga boyuna kayma gözlenmiştir (Leznoff ve Lever, 1993). Periferel

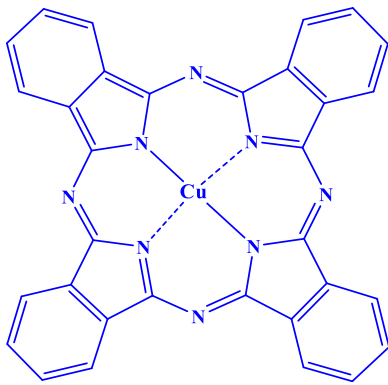
sübstitüent içeren ftalosiyeninler ise çok daha fazla agregasyon varlığı gösterirler. Bu yüzden de çok daha geniş bir Q bandı elde edilir.

## 2.11. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

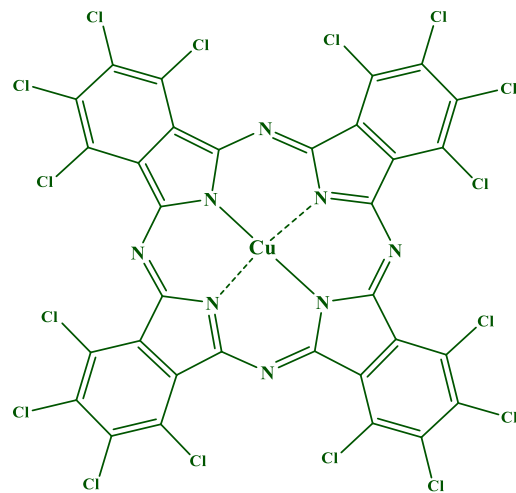
Sübstitüe organik materyaller grubundaki metal içeren ve metal içermeyen ftalosiyeninler günümüzde oldukça önemlidir (Elmalı vd, 2011). Ftalosiyeninlerin ticari anlamda kaliteli bir ürün olması birçok farklı özelliğinden dolayıdır. Renkleri, eşsiz kimyasal kararlılıkları ve çok yüksek sıcaklıklarda dahi yapısının değişmeden süblimleşip konsantre sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) içerisinde bozunmadan çözünmesi bu özelliklerinin birkaçıdır.

### 2.11.1. Ftalosiyeninlerin boya ve tekstil alanında uygulamaları

Keşiflerinin ilk yıllarından beri ftalosiyeninler, mükemmel renkleri, kuvvetli pigment özellik göstermeleri, ışığa karşı dayanıklılığı ve kimyasal kararlılığı sebebiyle boyar madde ve pigment olarak çok fazla rağbet görmektedir (Löbber, 1992). Toplamda 80.000 tonluk ftalosiyenin eldesinin %95'i renklendirmede, bu kısmında %40'lık alanı yazıcı mürekkeplerinde, %30'u boya ve cilalarda, %20'si plastiklerde ve geri kalan %10 kısmı ise diğer materyallerin (tekstil, kâğıt, vb.) boyanmasında katkı sağlamaktadır (Wöhrle vd, 2012). Bakır ftalosiyenin molekülü halen en sık üretilen sentetik boyarmaddelerdendir (Şekil 2.36).



CuPc - Pigment PB-15



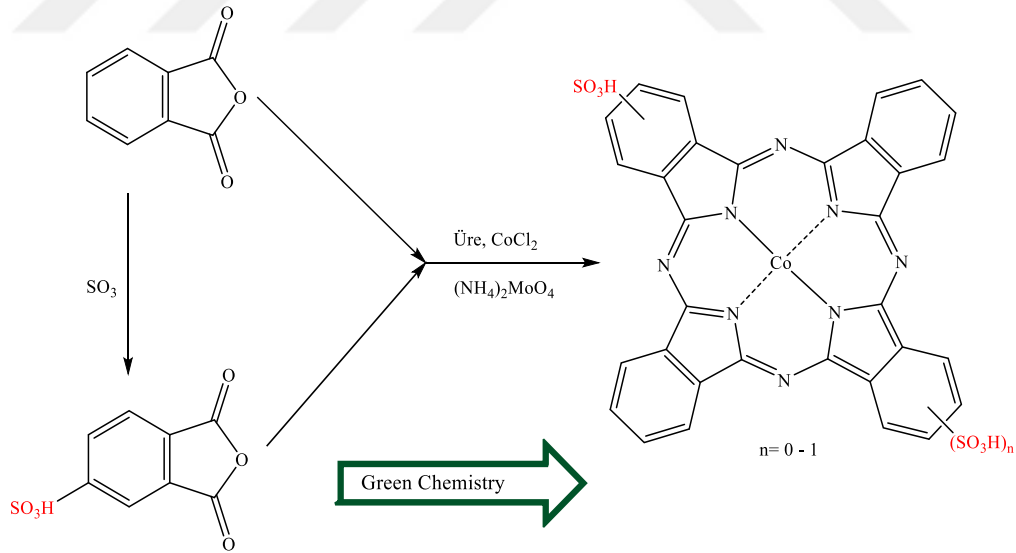
Ftalosiyenin yesili - PG-7

Şekil 2.36. Ticari olarak kullanılan ftalosiyenin pigmentleri

### 2.11.2. Ftalosiyanın katalizör olarak uygulamaları

Ftalosiyanın bileşikleri pek çok metali bünyesine katabilir. Bağlanan metalin özelliklerine göre kataliz etkisi gösterebilir. Oksijenin reaktifliği, uygun bir metal içeren ftalosiyanın siklotetramerizasyonu neticesinde artar. Özellikle redoks aktif metal iyonlarını bulunduran bu yapılar pekçok önemli kimyasal tepkimeyi katalizlemektedir.

Bu duruma gösterilebilecek en iyi örnek “Meroks Yöntemi”dir. Burada oldukça önemi olan düşük kaynama noktasına sahip LPG, kerosen, jet yakıtı gibi türevlerinde bulunan kokulu kükürt bileşikleri bir heterojen oksidatif katalizör yardımıyla uzaklaştırılır. Daha çok FePc veya CoPc bileşiği katalizör olarak rol almakta ve metantiyol ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), etantiyol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ) gibi merkaptanların oksijenle disülfürlere dönüşmeleri temelinin alır. Oksijen kaynağı olarak yöntemde hava kullanılmaktadır. Bu uygulamanın çok etken olabilmesi için çözünür olmayan bir polimer bileşiğine metal içeren ftalosiyanın bağlanır. Silikajelden meydana gelen kolloid tanecikler tercih edilir. Zeolit içerisinde yer alan bu ftalosiyanın özellikle yükseltgenme reaksiyonlarında oldukça önemlidir (Thomas, 1990).



Şekil 2.37. Farklı yöntemle sentezlenen asimetric kobalt ftalosiyanın yapısı

2014 yılında yapılan çalışmada, ftalit anhidrit ve sülfolanmış ftalik anhidrit tepkimesi gerçekleştirilerek sülfonik asit ucu bulunduran ve suda çözünebilen asimetric kobalt içeren ftalosiyanın (Şekil 2.37) elde edilmiştir (Zhu vd, 2014). Daha sonraki aşamada aktif kömür yatağına adsorplanan kobalt içeren ftalosiyanın

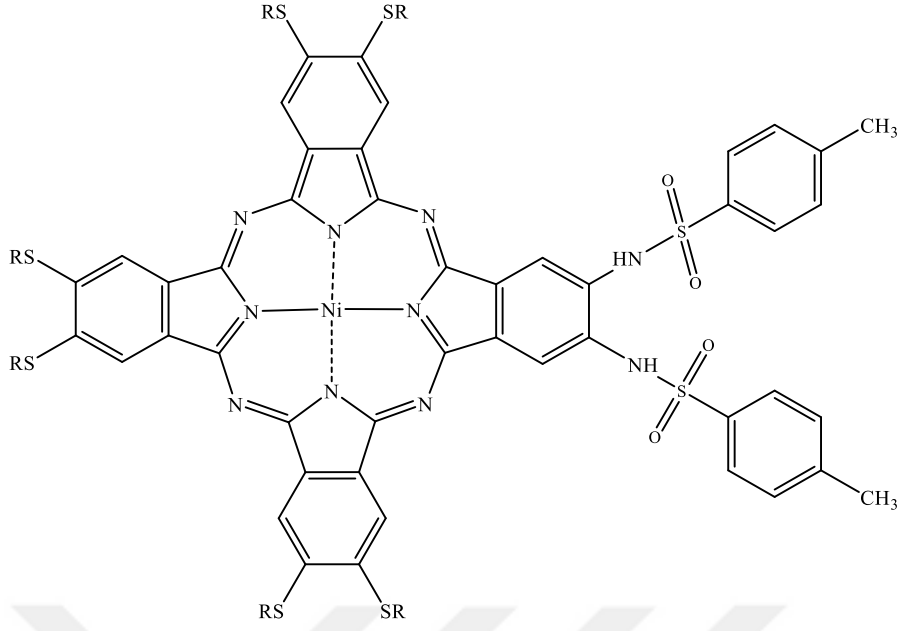
kompleksi ile farklı endüstriyel katalizörler karşılaştırılmış. Verimin %93'lere kadar arttığı gözlenmiştir.

### 2.11.3. Ftalosiyanın sıvı kristal uygulamaları

Sıvı kristaller 120 yıl öncesinde keşfedilmesine rağmen önemi çok daha sonra anlaşılmıştır. Sıvı faz ile kristalimsi katı faz arasındaki yapı olarak adlandırılan sıvı kristallerin, moleküler düzenlenme türü katı maddelere benzetilse bile sıvı gibi akıcı özelliğe sahiptirler. Katı kristalleri çağrıştıran bir yönelim şekline sahip olmaları nedeniyle ışığın kırılmasına ve yansımaya neden olurlar. Çubuk cinsi moleküler yapıda olmaları, genellikle organik yapıları, eksenlerinin kararlılıkları, şiddetli dipollerinden kaynaklı olmaları ya da rahatça polarize edilebilmeleri en bilinen özellikleri arasında sayılabilir (Nesrullazade, 2000).

Sıvı kristallerin elektro-optik, manyeto-optik özellikleriyle ilgili yapılan çalışmalarda genellikle elektriksel alan ve manyetik alana duyarlı oldukları bilinen nematik sıvı kristaller kullanılmış ve yüksek çözünürlüklü renkli görüntü cihazlarının üretimi için yapılan bu tür çalışmaların önemi artarak devam etmiştir. Çok daha net bir görüntü elde edilmesi ve daha az enerji yeterliliği bakımından elektronik gösterge sistemlerinde, sıvı kristaller rağbet görmektedir (Khoo, 2007). İki farklı nematik sıvı kristal gösterge kullanılmaktadır. Bunlardan ilki konuk-ev sahibi (G-H) sistemleri oluşturmaktadır. Bu sistemlerde ev sahibi nematik sıvı kristal içinde konuk olarak dikroik veya pleokroik boyalar yer almaktadır. Bu sistemlerin esası: ev sahibi olan nematik sıvı kristalin, konuk (boya) ve katkılardan dolayı lineer ve nonlineer optik özelliklerinin değiştirilebilmesidir. Bir diğeri ise polimer dispers sıvı kristal göstergelerdir. Bunlar bir polimer içerisinde gömülü haldeki nematik sıvı kristal damlacıklarından oluşmaktadır.

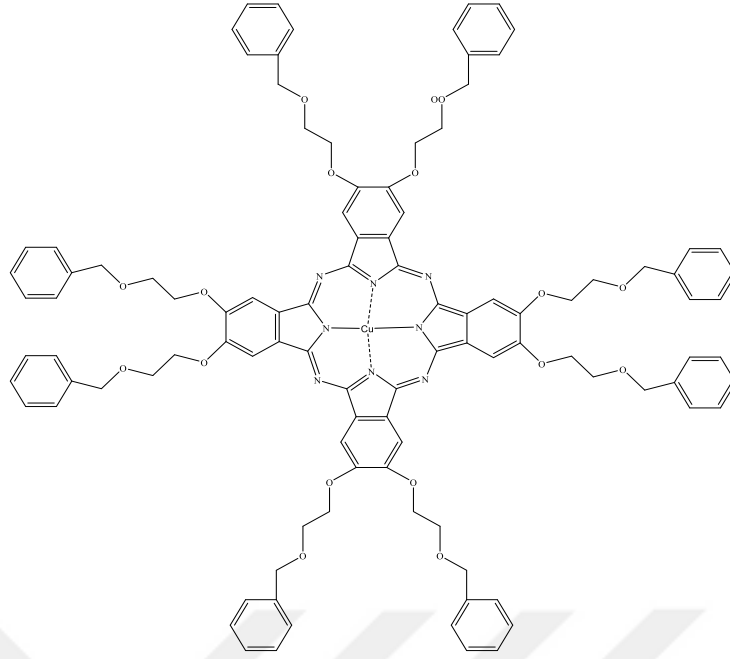
Ftalosiyanın bileşiklerinin en çok rastlanan yapısı sütun şeklinde sıvı kristaldir. Bu yapıların sıvı kristal özelliklerinden kaynaklı fonksiyonun karakterine, konumuna, sayısına ve merkez atomun türüne göre değişir. Okta ya da tetra süstitüye alkil-, alkoksi-, alkoksimetil-, oligo(etilenoksi)-, alkiltiyo-, oligo (etilenoksi)tiyo- ya da 36 taç eter- ünitelerinin eklenmesiyle termotropik ya da liyotropik özellik gösteren önemli pekçok sıvı kristal çeşitleri meydana gelmiştir. Benzer özellikleri asimetric ftalosiyanın bileşiklerinin de sergilediği saptanmıştır (Yuksel vd, 2007) (Şekil 2.38).



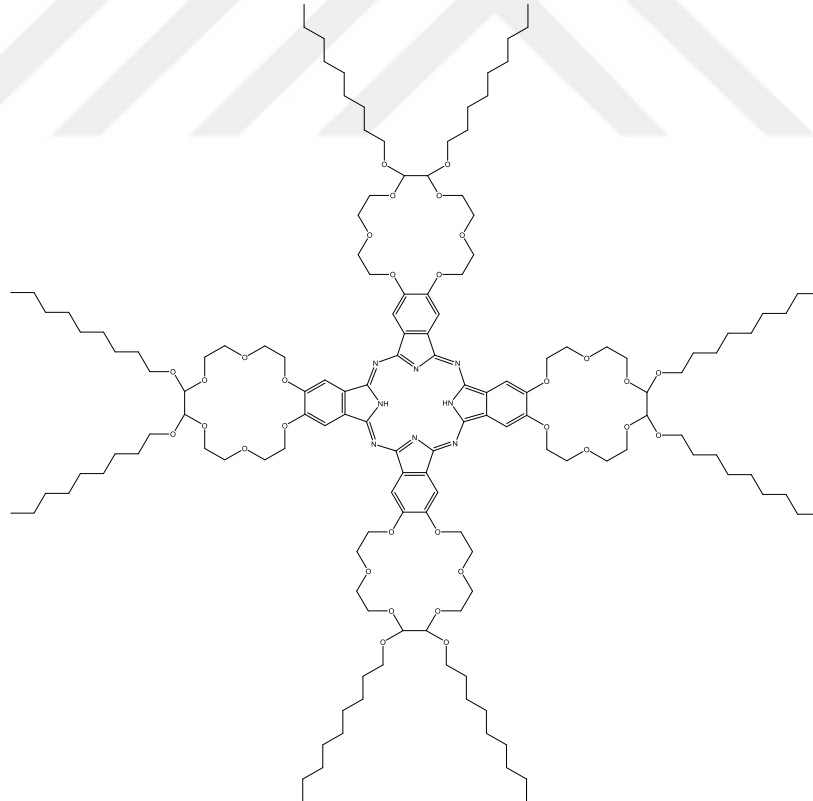
Şekil 2.38. Asimetrik sıvı kristal örneği

Önemli diskotik sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanın çeşitlerinin varlığı belirlenmiştir. DLC mükemmel özellikleri ile birleşmiş konjuge polimerlerden farklı olan, çoğunlukla yeni jenerasyon organik yarı iletkenler olarak bilinen kristal yapılardır. DLC, OLED ve OPV gibi gelişmiş elektronik araçlar tercih edilir. Uygun yan grupların bağlanmasıyla süstitüe gruplar eklenmemiş kristal yapılarından farklı zincirli DLC çeşidi oluşturulur (Minch vd, 2005) (Şekil 2.39). Yine diskotik likit kristal özelliği olan yapıda taç (crown) eter grupları bulunduran verilerin hızlı, küçük ve yüksek yoğunluklu saklanması sağlayan ftalosiyanın bileşikler geliştirilmiştir (Nostrum vd, 2005) (Şekil 2.40).





Şekil 2.39. DLC örneği



Şekil 2.40. Taç eter grupları bulunan DLC örneği

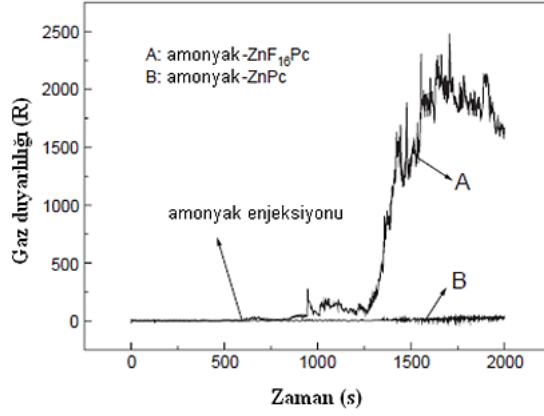
#### **2.11.4. Ftalosiyeninlerin optik veri depolama alanında uygulamaları**

Son yirmi beş yılda, kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri saklanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir akım oluşturmuştur. Bu alandaki çalışmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılarak uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeyi hedeflemiştir (Emmelius vd, 1989). Müthiş kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları sebebiyle ftalosiyeninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler üzerine uzun vadeli optik veri depolanmasında ilgi uyandıran malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyenin bileşikleri malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal halde süblimleştirir. Böylece oluşan delikte optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi meydana getirilir (Diaz, 2008).

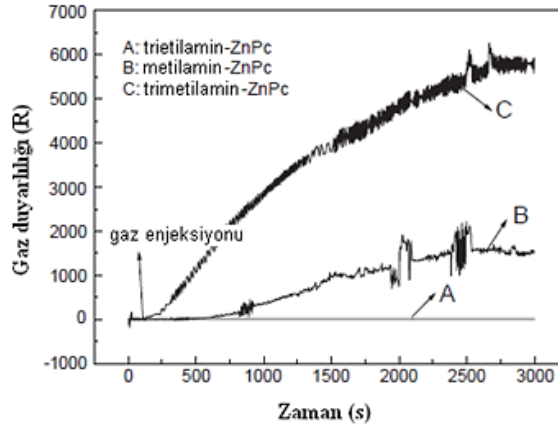
#### **2.11.5. Ftalosiyeninlerin kimyasal sensör olarak uygulamaları**

Ftalosiyeninlerin geliştirmekte olan kullanım alanlarından biri de gaz sensör olarak uygulanmalarıdır. Bu alandaki çalışmalar genellikle ftalosiyenin filmleriyle kuvvetli bir elektron etkileşimi olan NO<sub>2</sub> üzerinde yoğunlaşmıştır. Ayrıca O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> ve Cl<sub>2</sub> gibi oksitleyici gazlar üzerine de çalışmalar olmuştur. Ancak oksitleyici olmayan gazlar üzerinde gerçekleşen araştırmalar kısıtlıdır. Sebeplerinden biri gaz molekülleriyle metal içeren ftalosiyenin film yüzeyleri arasındaki etkileşim kuvvetinin zayıf olmasıdır. Diğer sebepte hassasiyeti ölçmeyi engelleyen pek çok faktörün varlığıdır. Pek çok araştırmacı çalışmalarında duyarlılığın düşük, cevap verme süresinin yüksek ve cihazların genel olarak yüksek sıcaklıklarda (150-200 °C) aktif olabileceği gözlenmiştir.

Schöllohorn ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada ZnF<sub>16</sub>Pc ve ZnPc filmlerinin amonyak ve H<sub>2</sub> gazına karşı hassasiyetleri ölçülmüş ve olumlu geri dönüşler alınmıştır (Schöllohorn vd, 1998). Xingfa ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer araştırmada ise ZnPc ve flor süstitüe ZnPc (ZnF<sub>16</sub>Pc) filmlerinin amonyak, trimetilamin, trietilamin ve metilamine karşı gaz sensör özellikleri incelenmiş ve aşağıdaki grafiklerde de görüldüğü gibi (Şekil 2.41-2.42) florlanmanın hassasiyetini ve geri dönüş süresini olumlu yönde etkilediği gözlemlenmiştir (Xingfa Ma vd, 2005).



Şekil 2.41. Oda sıcaklığında  $ZnF_{16}Pc$ ' nin amonyaka karşı ( $5.14 \times 10^{-7}$  mol/ml) hassasiyeti



Şekil 2.42. Oda sıcaklığında  $ZnF_{16}Pc$ ' nin organik amonyak türevlerine karşı hassasiyeti

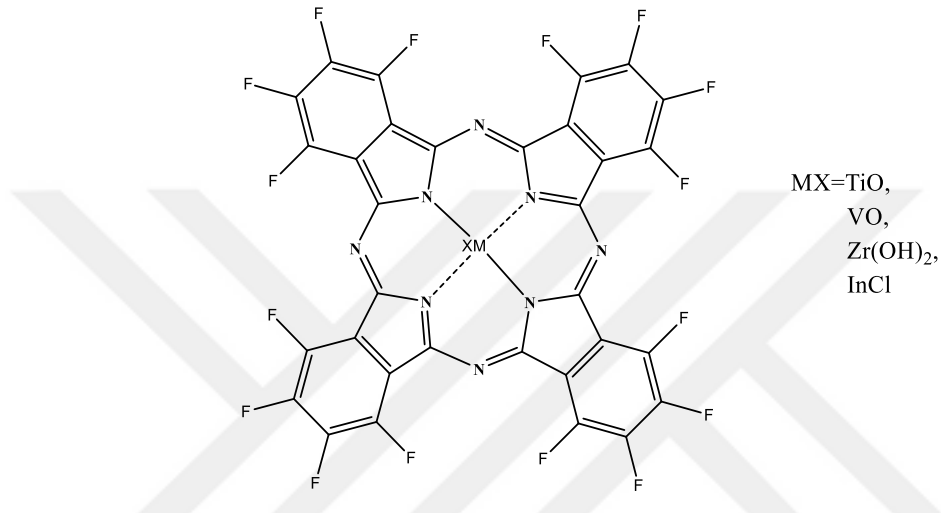
Elektron çekici flor atomlarıyla amonyakta bulunan azot atomlarındaki ortaklaşmamış elektronlar ftalosiyenin yapısında yer alan konjuge  $\pi$  elektronlarının delokalizasyonunu kolaylaştırır. Elektron veren ve alan bu gruplar arasındaki kuvvetli etkileşim hassasiyet ile sinyal verme süresindeki iyileşmeyi gerçekleştirebilir.

### 2.11.6. Ftalosiyaninlerin doğrusal olmayan optik cihazlarda uygulamaları

Lineer optik sistemdeki geçişlerin yüksek sayısına karşın, ftalosiyenin bileşikleri rahatlıkla polarize olabilen, zengin konjuge  $\pi$  elektronları varlığı sebebiyle non-lineer optik özellikler de gösterirler. NLO sistemde, ftalosiyanin bileşiklerinin optik özellikleri materyalle etkileşen ışımının yoğunluğuyla farklılaşır. Bu durum, fotonik

cihazların algılanmasında aynı fonksiyonların çok daha hızlı kavranması açısından elektron yerine yararlı bir şekilde uygulanabilir (Dini ve Hanack, 2003a).

Hekzadekafloroftalosiyenin bileşiklerinin ( $F_{16}PcTiO$ ,  $F_{16}PcZr(OH)_2$ ,  $F_{16}PcVO$  ve  $F_{16}PcInCl$ ) optik sınırlayıcı etkisinden hareketle Danilo Dini ve Michael Hanack isimli araştırmacıların yaptıkları çalışmada farklı fonksiyonlar bulunduran benzer ftalosiyenin yapılarıyla birlikte flor içeren ftalosiyenin yapılarının optik özellikleri kıyaslanmıştır (Şekil 2.43) (Dini vd, 2001).



Şekil 2.43. NLO incelemelerinde tercih edilen hekzadekafloroftalosiyenin yapıları

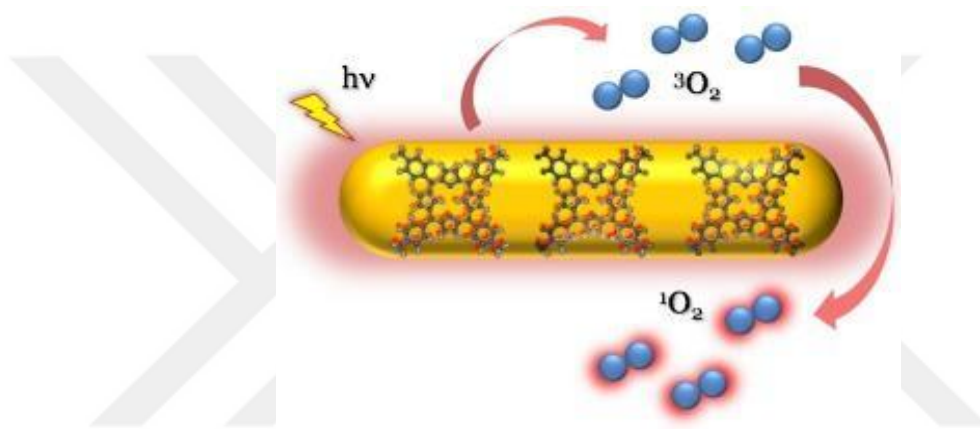
Tüm bu çalışmalar neticesinde flor gibi elektron çekici atomlarla, ftalosiyenin moleküllerinin de optik sınırlayıcı etkilerinden dolayı belirgin bir şekilde gelişme kaydettikleri gözlenmiştir. Bu gelişme, elektronik geçişler içerisindeki uyarılmış haller ile ilişkili olan dipol momentinin artması ile açıklanmıştır. Ftalosiyenin ünitesine flor gibi elektron çekici atomların katılmasıyla 532 nm'deki optik sınırlandırılma sürecinde, çeşitli büyüklüklerde dipol moment yönelimlerinde çoğalma gözlenmiştir (De La Torre vd, 1998).

### 2.11.7. Tıbbi uygulamalar

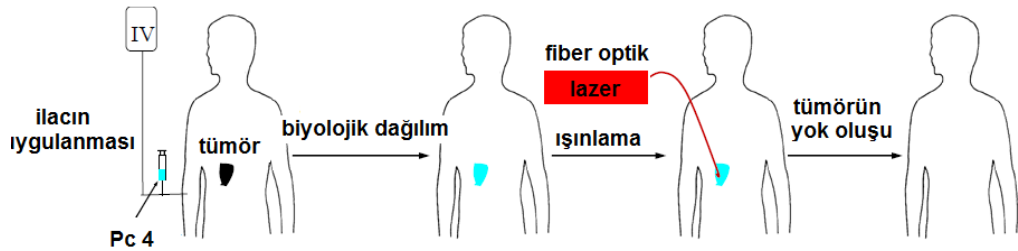
Optik, katalitik ve elektronik özellikleriyle kendilerine pek çok kullanım alanı oluşturan ftalosiyenin bileşikleri, yüksek biyolojik aktiviteleri nedeniyle de tıp alanında oldukça ilgi uyandırmaktadırlar.

### 2.11.8. Ftalosiyaninlerin fotodinamik terapide (PDT) uygulamaları

Fotodinamik Terapi (PDT) tümör teşhis ve tedavisinde umut vaadeden yeni bir yöntemdir. Bu yöntemde fotoalgılayıcı, ışık ve oksijen olmak üzere üç temel bileşen bulunmaktadır (Dougherty vd, 1998). Yöntem genel olarak üç basamaktan meydana gelmektedir. Başlangıçta fotoalgılayıcının vücuda girişi, sonrasında ilacın doku üstünde dağılımı için gerekli sürenin beklenmesi ve en sonunda kırmızı ya da yakın infrared bölge ışınıyla uyarılması II. Tip fotosensitizerlerle  $^1O_2$  tedavinin gerçekleşeceği yerde üretilir. Aktifleştirilmiş türlerle hastalıklı dokunun yok edilmesi sağlanır.



Şekil 2.44. Fotodinamik Terapi ile kanser tedavisinin şematik gösterimi



Şekil 2.45. Fotodinamik Terapide ilaç uygulaması

Fotosensitizer bileşik, belirlenen bir ışık kaynağından etkilenen ve genellikle organik yapıdaki bileşiklerdir. Bu yapılar, ışıkla etkileştiğinde uyarılır ve uyarıldıktan sonra eski haline dönüşte açığa çıkan enerji, singlet oksijen dediğimiz bir oksijen türünü aktive eder. Tedavi yöntemi için gerekli olan işte bu singlet oksijendir. Çağımızda fotosensitizer olarak tercih edilen belli başlı yapılar; porfirinler, ftalosiyaninler, klorofiller ve organik boyar maddelerdir. Bir bileşiğin

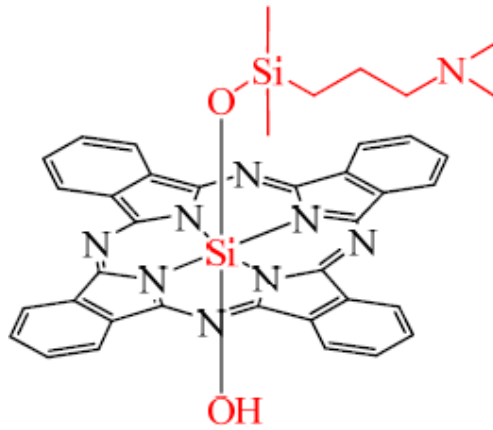
fotodinamik terapide aktif hale gelerek fotosensitizer bileşik olabilmesi için bazı temel şartları sağlaması gerekmektedir. Bunlar;

- Yüksek absorpsiyon,
- Yüksek singlet oksijen kuantum verimi,
- Doğal floresans,
- Düşük toksisite,
- Suda çözünürlük,

Günümüzde ftalosiyanın bileşikleri, gösterdikleri pekçok eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden ötürü oldukça dikkat çekmektedir.

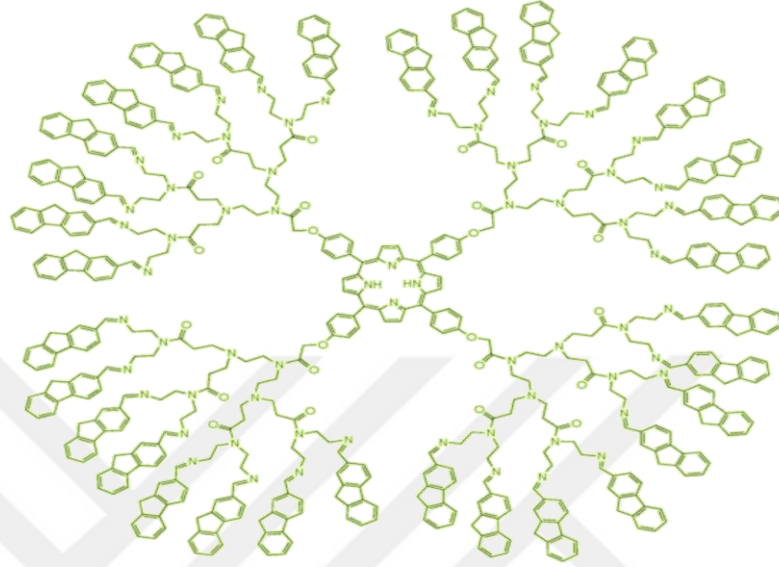
- Yüksek dalga boyunda (yaklaşık 700 nm civarında) absorpsiyon yapımları,
- Triplet hal kuantum verimlerinin yüksek olması,

Triplet halde kalma sürelerinin uzun olması ve kolaylıkla singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri sebebiyle, ftalosiyanın yapıları PDT ile kanser tedavisinde uygulanabilecek bileşiklerdir. Ancak bu yapıların en büyük sorunu çözünürlükleridir. Dolayısıyla ftalosiyanın bileşiklerinin PDT' ye uygun bir fotosensitizer olabilmesi için suda çözünür olması en önemli koşullardan biridir. Buna ilaveten toksisitesi de düşük olmalıdır (Nishiyama vd, 2007).

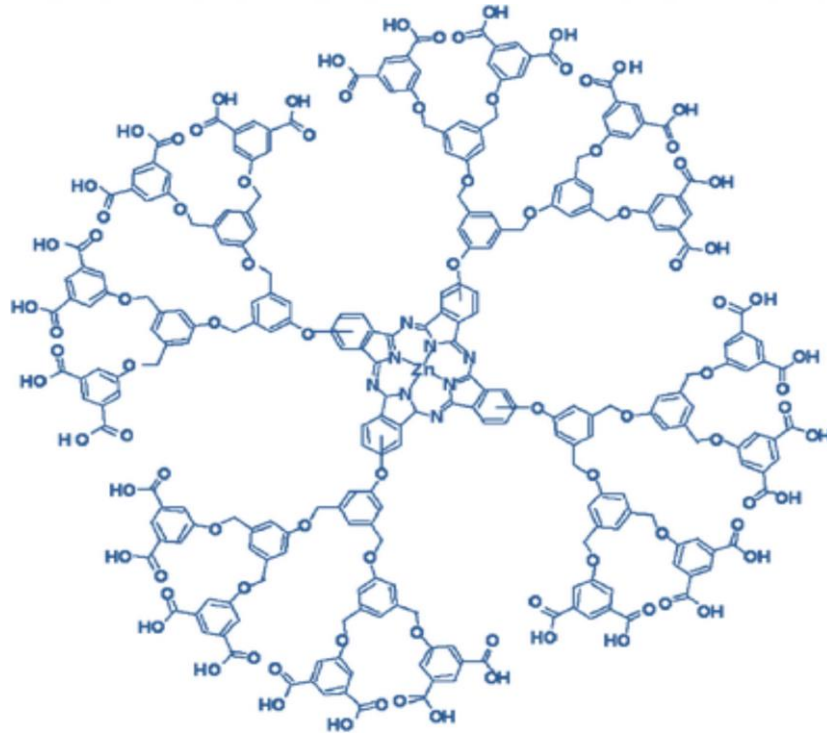


Şekil 2.46. Çok başarılı bir fotosensitizer olan Pc 4'ün yapısı (Miller vd, 2007)

2007 yılında yapılan bir araştırmada, dendrimer grupları bulunduran porfirinlerin PDT’de fotosensitizer olarak kullanımı incelenmiştir. Bunlar içerisinde iyonik porfirinler, dendrimerli poliyon kompleks miselleri, dendrimer içeren ftalosiyanin bileşikleri incelenmiştir.



şekil 2.47. Dendrimer grubu içeren bir porfirin yapısı



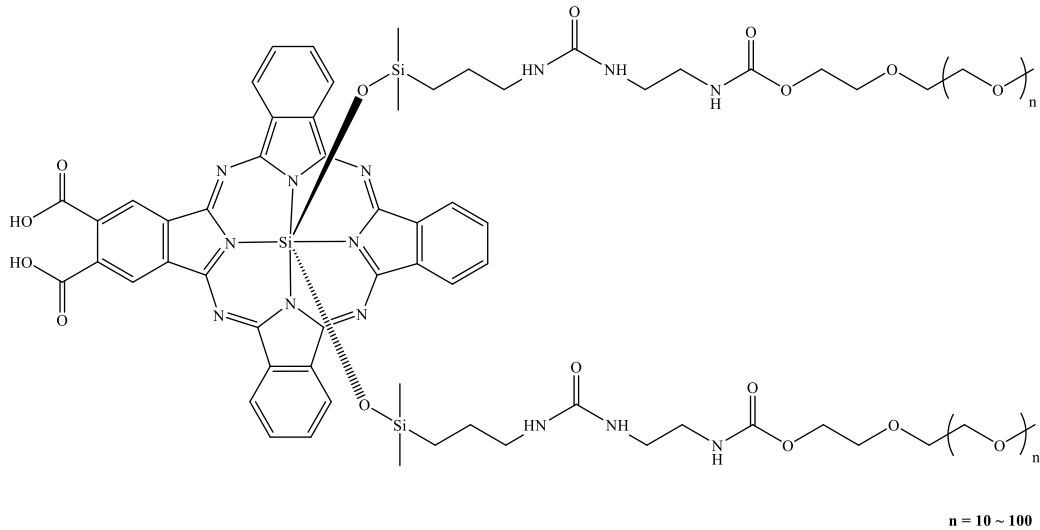
şekil 2.48. Dendrimer birimler içeren ftalosiyanin yapısı

Sonuç olarak fotodinamik terapi gelişimini halen tamamlamış bir tedavi türü değildir. Çoğunlukla deri ve yüzeysel kanser tedavilerinde tercih edilmektedir. Ancak gelecekte kanser tedavisinde en sık kullanılan tedavi yöntemlerinden biri de PDT olacaktır.

### 2.11. 9. Floresans biyo görüntüleme uygulaması

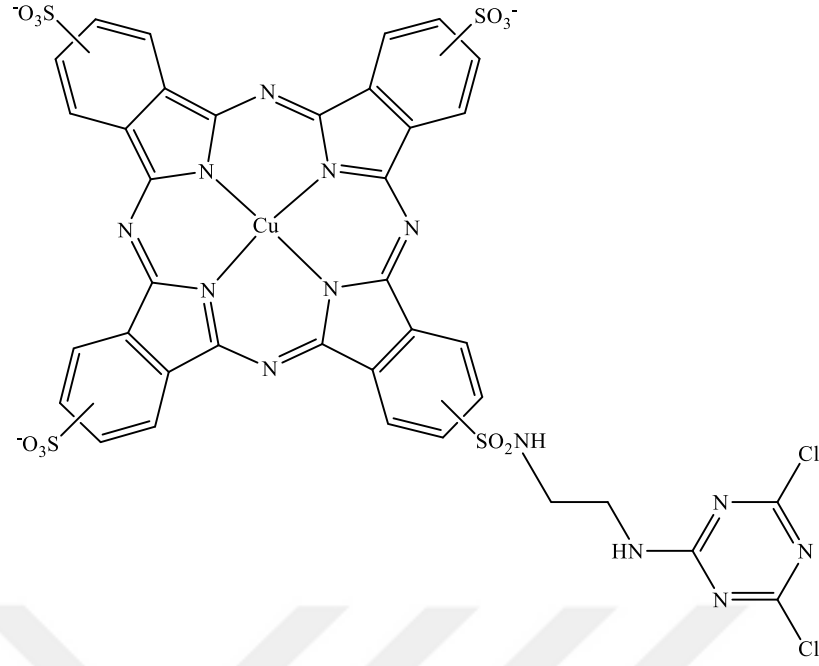
Boyar madde ve pigment olarak uygulanmasına karşın ftalosiyanın bileşikleri biyo-görüntüleme renklendirici olarak kullanılmasıyla ilgili yapılan araştırmalar oldukça kısıtlıdır. Ftalosiyaninler genel olarak hidrofobiktir ve su varlığında agregasyona meyillidirler veya biyo-bağlanma için fonksiyonel grup bulundurmazlar (Kurt, 2015). La Jolla Blue bu hedefle uygulanan ilk ftalosiyanın boyarmaddesidir (Şekil 2.49). Biyo-bağlanma için aksel pozisyonlarda iki adet polietilen glikol zinciri ve benzen ünitesinde iki adet serbest halde karboksilik asit grubu bulundurur. Bu gruplar sudaki çözünürlüğü sağlar. Peptid ve protein gibi çeşitli moleküller ftalosiyanın ünitesine katılabildiğinden biyo-görüntüleme ve biyoanalitik uygulamalarda tercih edilebilmektedir (Devlin vd, 2000; Walker vd, 1996).

Renzoni ve grubunda 1990'lü yıllarda elde edilen, aksel konumlar yerine direkt olarak benzen halkasına bağlı, sülfö grupları bulduran bakır ftalosiyanın bileşiği üzerine çalışmışlardır (Şekil 2.50) (Renzoni vd, 1996).



Şekil 2.49. La Jolla Blue ticari isimli silisyum (IV) Pc molekül yapısı

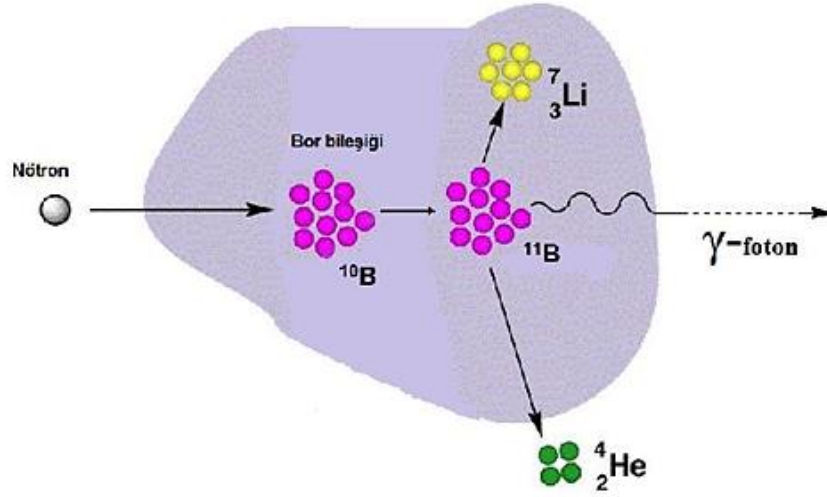




Şekil 2.50. Suda çözünür bakır sülfotalosiyenin bileşiğinin yapısı

#### 2.11.10. Bor nötron yakalama terapisi (BNCT)

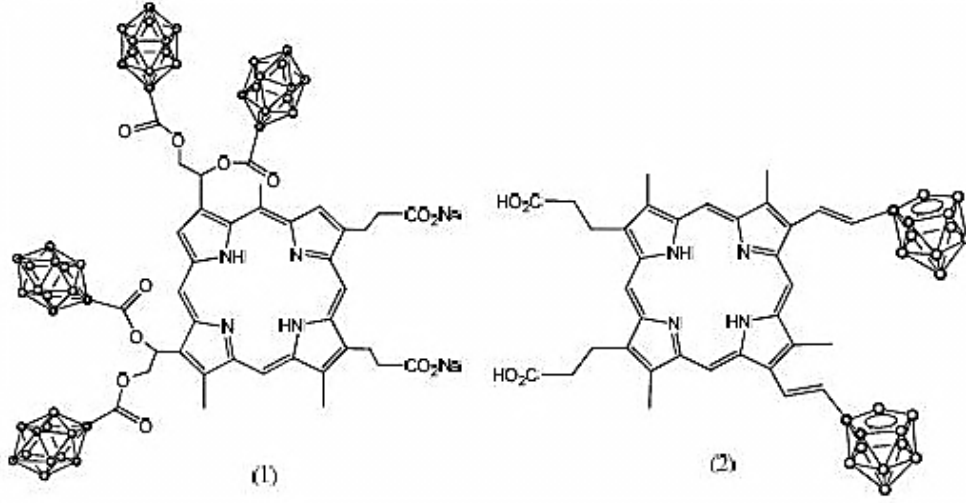
Bor nötron yakalama terapisi, daha çok beyin tümörlerinin tedavisinde uygulanan çift bileşenli bir radyasyon tedavi şeklidir. İlk bileşeni tümör hücrelerinde bir araya gelen kararlı bor izotopudur ( $^{10}\text{B}$ ). Sonraki bileşen ise düşük enerjili nötron kaynağıdır. Tümör hücrelerinin içindeki ya da yakınlarındaki  $^{10}\text{B}$ , nötron merkezinden gelen nötronları hapsedikten sonra parçalanmakta ve ortaya çıkan yüksek enerji yüklü parçacıklar ( $^7\text{Li}$  ve  $^4\text{He}$ ) (Şekil 2.51) yalnız tümör hücrelerine zarar vermektedir (Hawthorne, 1993). Genellikle yakınlardaki sağlıklı hücreler zarara uğramamaktadır. Yapılan bir araştırmada yüksek bor bulunduran spesifik bileşiklerin tümör hücrelerinde seçici olarak birikebilmesini amaçlayan yeni ajanların eldesi ve tümör hücreleri üzerine yüksek yoğunlukta termal nötronların katılımı için nötron demetinin ve yoğunluğunun uygun olarak seçilmesi üzerinde araştırmalar yapılmaktadır.



Şekil 2.51. BNCT şematik gösterimi

BNCT'nin fiziksel esası oldukça kolaydır. Nükleer tepkime esasında ikili bileşenli bir sistemdir. Kararlı bor izotopuna ( $^{10}\text{B}$ ), düşük enerjili veya termal nötronlar ışındığında Helyum-4 ( $^4\text{He}$ ) ve Lityum-7 ( $^7\text{Li}$ ) çekirdekleri oluşmaktadır. Bu oldukça yüksek enerji yüklü parçacıklar çok uzağa ilerleyemezler ve tümör hücresine tüm enerjilerini bırakırlar. Böylelikle doğrudan DNA'ya zarar vererek hücrelerin yeniden oluşmasına engel olurlar.  $^{10}\text{B}$ 'un ışınlanmasıyla oluşan bu tip ürünler yüksek doğrusal enerji özellikleri sergilerler. Bu ürünlerin yol uzunluğu 4.5-10  $\mu\text{m}$  arasındadır ve bu uzunluk da neredeyse bir hücrenin çapı kadardır (Soloway vd, 1998).

Tüm bu yapıların haricinde bor nötron yakalama terapisine ilişkin B ve karboran içerikli porfirin ve ftalosiyenin yapıları üzerinde de çalışmalar yapılmıştır (Gottumukkala vd, 2005; Ozawa vd, 2004). Aynı şekilde porfirinler, tümör hücrelerinde seçici alım ve bozunmadan kalma özelliklerinden dolayı bor içeren türevlerinin eldesi üzerinde durulmuştur. BOPP (Şekil 2.52 (1)) ve VCDP (Şekil 2.52 (2)) bileşiklerinin hayvanlar üzerinde çalışmaları yapılmış ve in vivo etkilerinde hücreler üzerinde beklenen tümör derişim seviyesi oluştuğunda toksik etki gösterdiği saptanmıştır (Kurt, 2015).



Şekil 2.52. Bor içeren porfirin bileşikleri

Yapısal bakımdan porfirinlere olan benzerlikleriyle ftalosiyanın bileşikleri de bor taşıyıcıları olarak tercih edilen yapılardır. Şimdilerde BNCT’de etkili olamayan ftalosiyanın bileşiklerinin, biyoaktivite özelliklerinden dolayı bor bileşiklerince zengin türevleri bu amaçlar için elde edilmeye devam edilecektir.

### 3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Yapılan bu çalışma kapsamında öncelikle; 4-Nitroftalimid, 4-Nitroftalamid, 4-Nitroftalonitril, (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il)sodyum (I) ve 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşiklerinin sentezi literatüre uygun olarak elde edilmiştir. Sonrasında (I) ve (II) nolu bileşiklerinden yola çıkılarak ilk defa bizler tarafından hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat (III) bileşiği sentezlenmiştir. Başlangıç maddesi hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat (III)' den hareketle metalli ve metallsiz ftalosiyanın polimerleri sentezlenmiştir. Bu bileşik (III)' den metallsiz ftalosiyanın polimerinin eldesinde n-pentanol ve DBU, N<sub>2</sub> atmosferi altında geleneksel yöntemle gerçekleştirilerek H<sub>2</sub>Pc (1) elde edilirken yine metalli ftalosiyanın polimerleri de n-pentanol ve DBU varlığında, susuz metal tuzları (CuCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, Zn(ac)<sub>2</sub> kullanılarak N<sub>2</sub> atmosferi altında Mikrodalga yöntemiyle gerçekleştirilerek yeşil renkli CuPc (2), NiPc (3) CoPc (4) ve ZnPc (5) ftalosiyanın polimerleri elde edilmiştir. Sentezlenen başlangıç maddeleri ve ftalosiyanın polimerlerinin yapısı çeşitli spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, UV-Vis., NMR, elementel analiz, TG/DTG ve DTA) karakterize edilerek literatüre kazandırılması amaçlanmıştır.

## 4. MATERYAL YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Kullanılan Kimyasallar

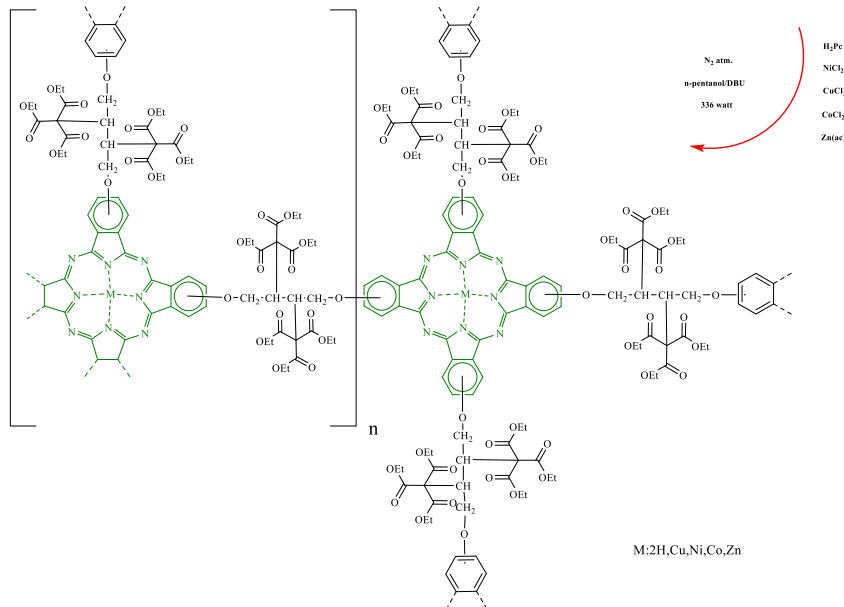
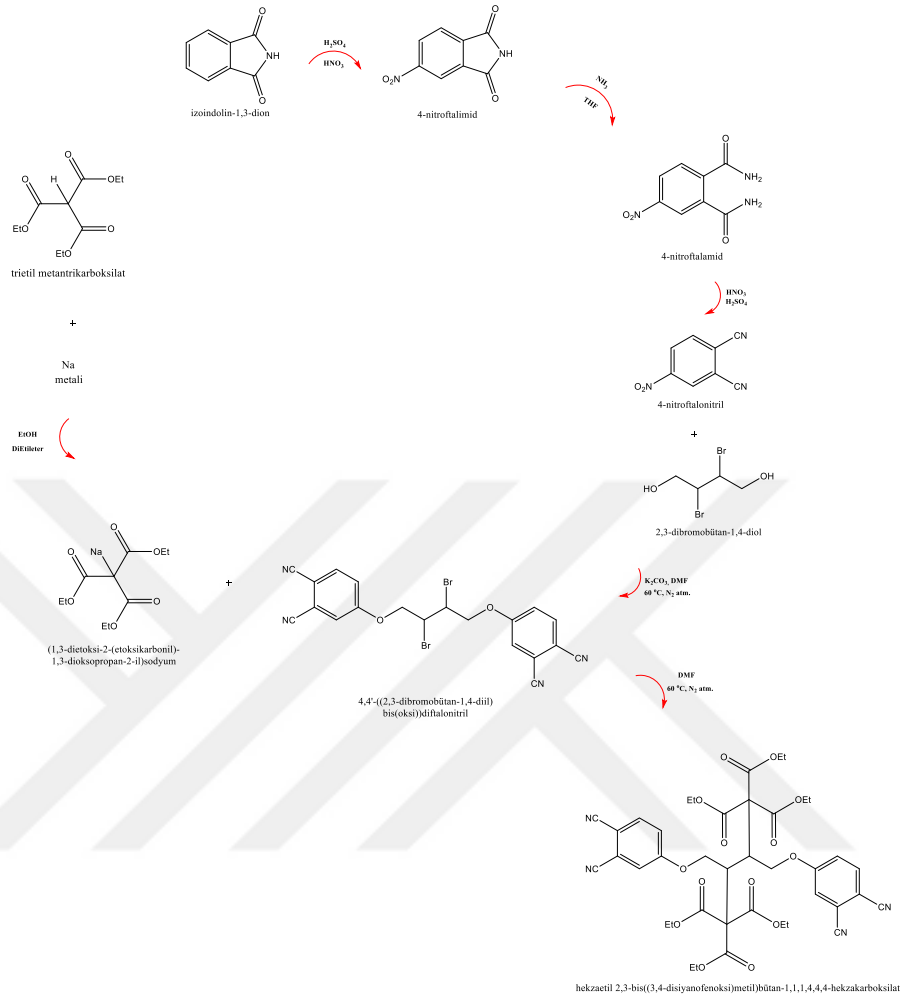
1,4-dibromobütan-2,3-diol (Aldrich, %95), Na metali, trietilmetantrikarboksilat (Aldrich, %98), N,N-dimetilformamid (DMF) (Merck, %99,9), tetrahidrofuran (THF) (Merck, %99,9), susuz potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) (Carlo Erba, %99,5), etil alkol (Aldrich, %99,8), metil alkol (Aldrich, %99,9), dietil eter (Merck, %99,5), potasyum bromür (KBr) (Aldrich, %99,9), n-pentanol (Aldrich, %99), DBU (Aldrich, %98), dimetil sülfoksit (DMSO) (Carlo Erba, %99,9), N,N-dimetilamino etanol (DMAE) (Sigma, %99,5), bakır (II) klorür ( $CuCl_2$ ) (Merck, %99), nikel (II) klorür ( $NiCl_2$ ) (Merck, %99), kobalt (II) klorür ( $CoCl_2$ ) (Merck, %99), çinko (II) asetat ( $Zn(CH_3COO)_2$ ) (Merck, %99) kimyasal maddeler tez çalışmalarında kullanılmıştır.

### 4.2. Kullanılan Cihazlar

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

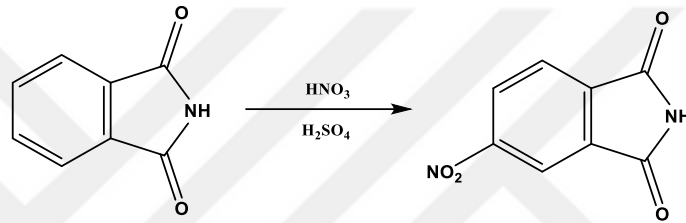
### 4.3. Deneysel Çalışmalar

#### 4.3.1. Deneysel Şeması



#### 4.3.2. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi

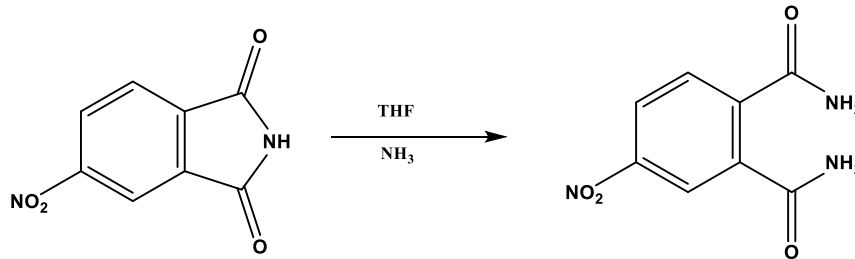
500 mL' lik bir balon içerisine 200 mL sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit konuldu. Buz banyosunda soğutularak üzerine 40,0 g (0,27 mol) ftalimid sıcaklık 15 °C'yi aşmayacak şekilde 1-1,5 saat içerisinde kısımlar halinde ilave edilerek karıştırıldı. Yarım saat daha buz banyosunda karıştırıldıktan sonra sıcaklık 35 °C'ye yükseltildi. Bu sırada sarı çözelti oluştu. Çözelti 1 saat süresince bu sıcaklıkta karıştırıldı. Karışım 0 °C'ye soğutuldu ve buzlu suya döküldü. Oluşan çökelekler süzüldü ve nötral oluncaya kadar saf suyla yıkandı, kurutuldu. Ürün etil alkolde kristallendirildi. Verim: %63. Erime noktası: 193-195 °C (Young ve Onyebuagu, 1990).



Şekil 4.1. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi

#### 4.3.3. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi

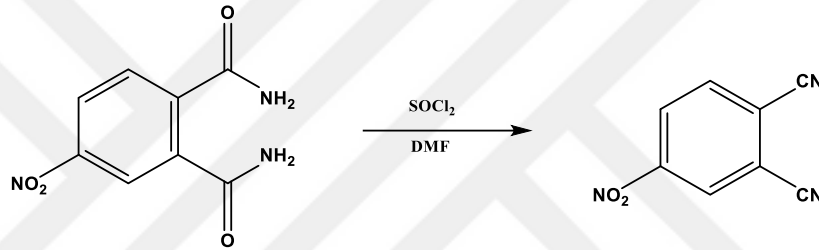
500 mL' lik bir balon içerisine 30,0 g (0,15 mol) 4-nitroftalimid ve 168 mL %32'lik amonyak konularak oda sıcaklığında 1 gün boyunca karıştırıldı. Daha sonra 3 saat boyunca amonyak (NH<sub>3</sub>) gazı geçirildi. Tepkime süresince 4-nitroftalimidin rengi sarı iken 4-nitroftalamid oluştuğunda renk beyazlaştı. Karıştırma işleminin ardından amonyaklı çözelti süzüldü ve oluşan çökelekler süzüntü nötral oluncaya dek soğuk saf su ile yıkandı. Sonrasında etüvde kurutuldu. Ürün THF ile yıkandı. Verim: %69. Erime noktası: 195-197 °C (Young ve Onyebuagu, 1990).



Şekil 4.2. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi

#### 4.3.4. 4-Nitroftalonitril bileşiminin sentezi

70 mL susuz dimetilformamid üç boyunlu 500 mL'lik bir balonda  $N_{2(g)}$  atmosferinde tuz-buz banyosunda  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu ve üzerine 7,3 mL tiyonil klorür ( $\text{SOCl}_2$ ) sıcaklık  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde kısım kısım eklendi. Bu sırada renk sarardı. Daha sonra 10,0 g (0,04 mol) 4-nitroftalamid kısımlar halinde  $0\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}$  arasında bu karışıma ilave edildi. Buz banyosunda karıştırmaya 1 saat daha devam edildi. Sonrasında karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırılıp buzlu suya döküldü. Çöken beyaz ürün süzöldükten sonra, ilk olarak saf su ile sonrasında 250 mL %5'lik sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) çözeltisiyle, son olarak tekrar suyla yıkandı. Etüvde kurutuldu. Ürün metil alkolde kristallendirildi. Verim: %85. Erime noktası:  $141\text{--}143\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Young ve Onyebuagu, 1990).

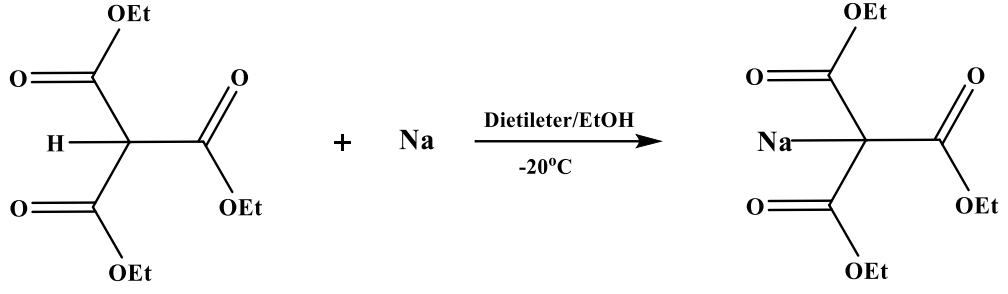


Şekil 4.3. 4-Nitroftalonitril bileşiminin sentezi

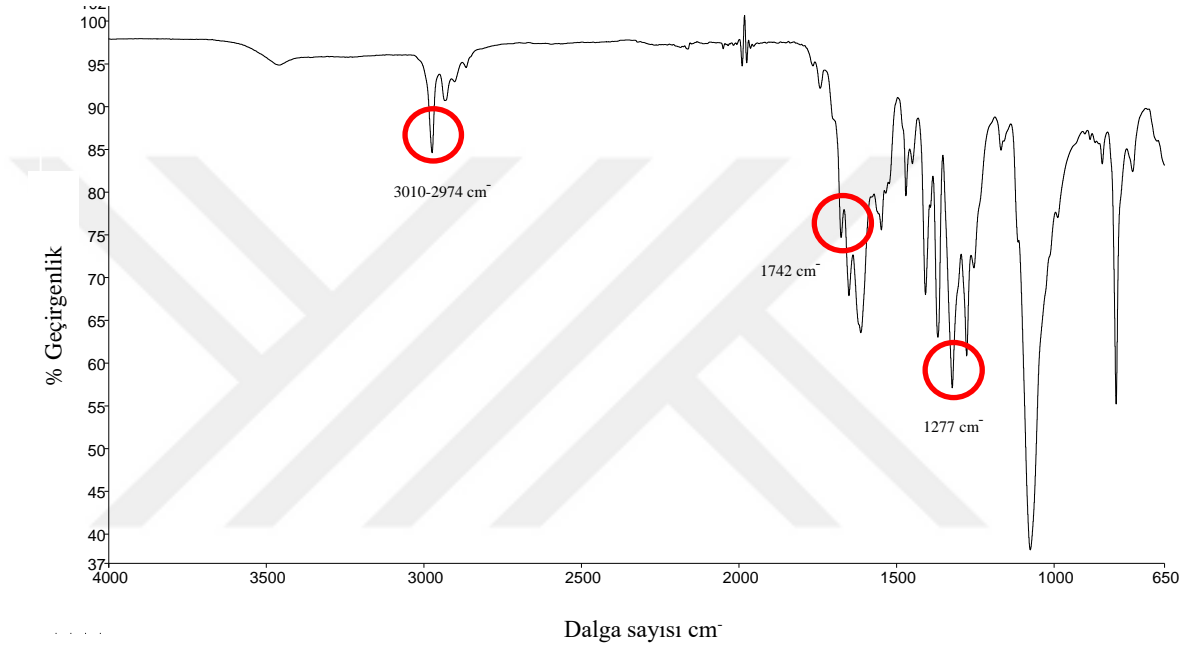
#### 4.3.5. (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il)sodyum bileşiminin (I) sentezi

Bu reaksiyonun sentezi için iki farklı çözelti hazırlanmış olup bu çözeltiler  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar soğutulmuş daha sonra bu çözeltiler birleştirilerek ürün elde edilmiştir. İlk olarak 100 mL'lik bir balon içerisinde 19 ml etanol ve üzerine kısımlar halinde 1,7 g (73,91 mmol) sodyum metali ilave edilerek oluşan çözelti  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu. İkinci olarak 14,75 ml (69,54 mmol) trietilmethantrikarboksilat 50 ml dietiler içerisinde çözülerek  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu. Daha sonra  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de I. ve II. çözelti karıştırılarak  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta 18 saat tutuldu. Oluşan beyaz katı süzöldü. Soğuk etanol ve dietiler ile yıkandı. Etüvde  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutuldu. Verim: %84. Erime noktası:  $196\text{--}198\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak bulundu (Padgett vd, 1979).



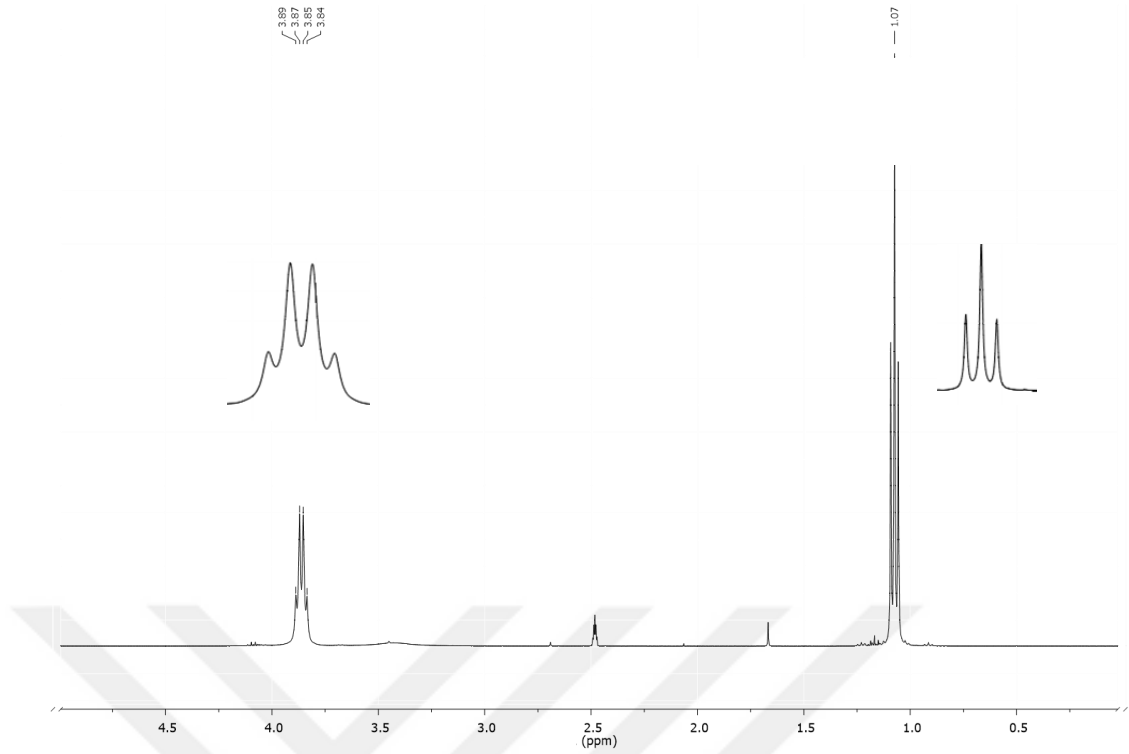


Şekil 4.4. (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il)sodyum (I) bileşiminin sentez reaksiyonu



Şekil 4.5. (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il)sodyum (I) bileşimine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm<sup>-1</sup>): 3010-2974 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilme, 1742 cm<sup>-1</sup>'de -C=O gerilme, 1277 cm<sup>-1</sup>'de C-O-C gerilme titreşimlerine ilişkin karakteristik pikler görölmektedir.



Şekil 4.6. (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il)sodyum (I) bileşiğine ait bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

$^1\text{H}$  NMR Spektrumu (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 1,092 ppm: triplet (- $\text{CH}_3$  protonları) ; 3,87-4,09 ppm: kuartet (alifatik O- $\text{CH}_2$  protonları) görülmüştür.

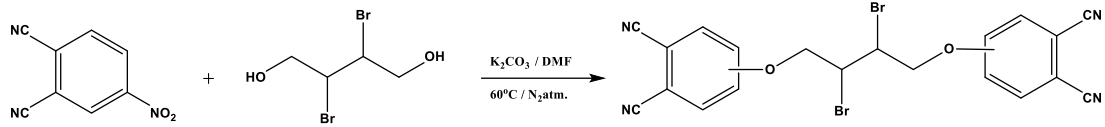
Çizelge 4.1. 1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il)sodyum bileşiğinin (I) elementel analiz verileri

	%C	%H
Teorik	47.25	5.95
Bulunan	46.40	5.83

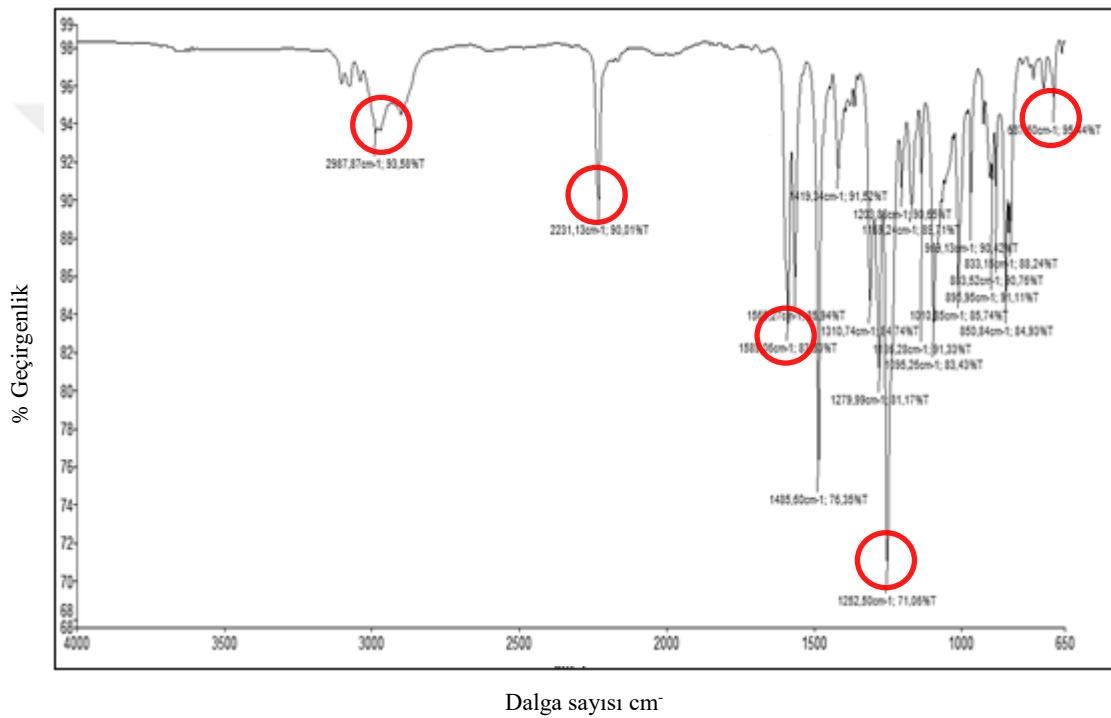
#### 4.3.6. 4,4'-(2,3-dibrombütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğinin (II) sentezi

100 mL'lik bir balon içerisine 2,48 g (10 mmol) 2,3-dibromobütan-1,4-diol 20 mL DMF içerisinde çözüldü. Üzerine 4,20 g (30 mmol) susuz  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ilave edildi.  $\text{N}_2$  atmosferinde 60 °C'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra 3,46 g (30 mmol) 4-nitroftalonitril'in 10 mL DMF'de ki çözeltisi ilk çözeltiye damla damla 2 saatte ilave edildi. 72 saat boyunca  $\text{N}_2$  atmosferinde 60 °C'de reaksiyona karıştırılarak devam edildi. Çözelti 500 g buza döküldü. Oluşan çökelekler süzüldü, bol su ile yıkandı ve kurutuldu. Oluşan ürün etil alkol içerisinde kaynatıldı. Etil alkol içerisinde

çözünmeyen madde süzüldü. Sıcak alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Oluşan madde THF, DMF, DMSO, kloroform ve diklormetan içersinde çözünmektedir. Verim: %60. Erime noktası: 185-187 °C (Özkan, R. 2015).

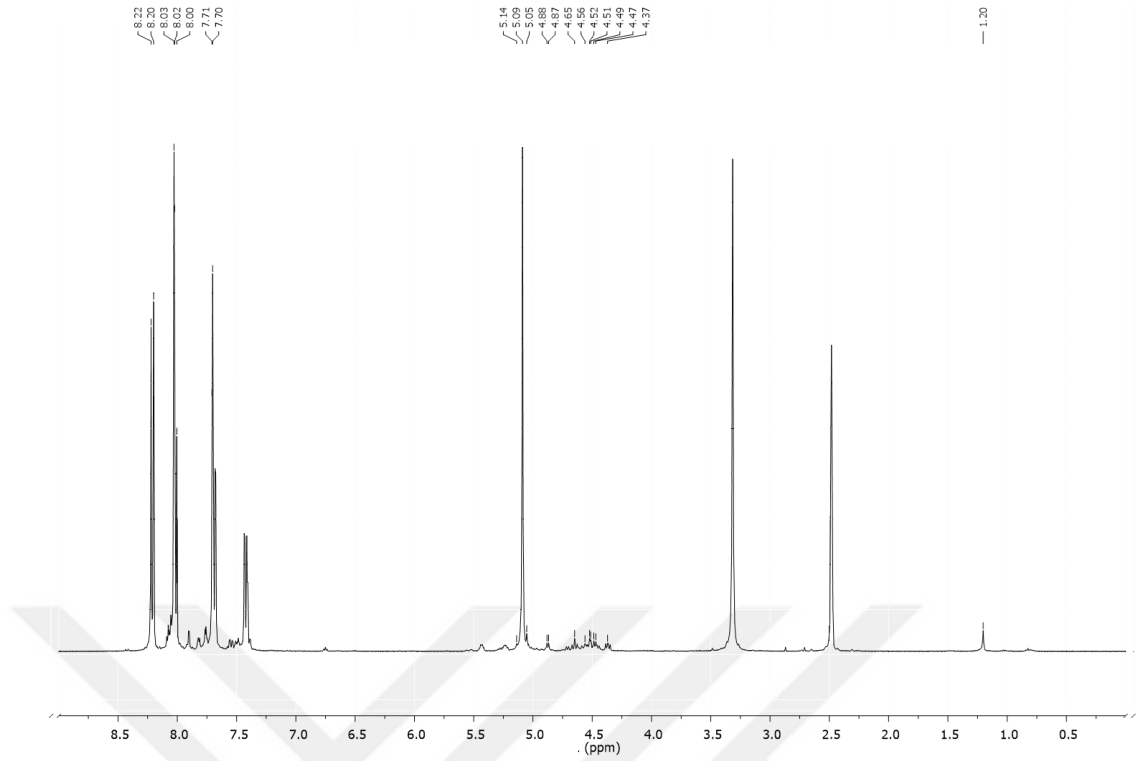


Şekil 4.7. 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşiğinin sentez reaksiyonu



Şekil 4.8. 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk,  $cm^{-1}$ ): 3092  $cm^{-1}$ 'de aromatik C-H, 2987  $cm^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme, 2231  $cm^{-1}$ 'de  $-C\equiv N$  gerilme, 1589  $cm^{-1}$ 'de aromatik  $-C=C-$  gerilme, 1252  $cm^{-1}$ 'de C-O-C gerilme, 687  $cm^{-1}$ 'de C-Br gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görülmüştür.



Şekil 4.9. 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

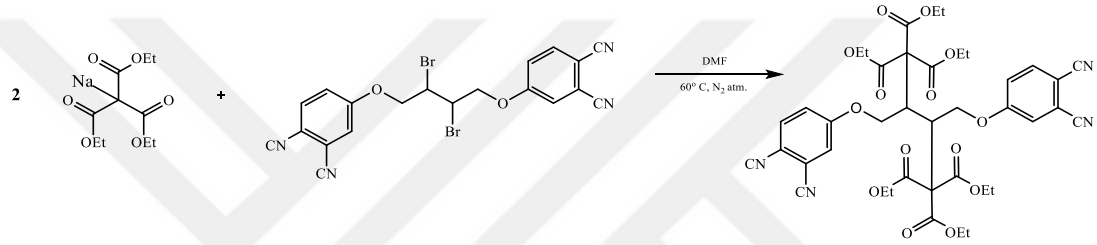
$^1\text{H}$ -NMR Spektrumu (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 4,30-4,50 ppm: dublet (alifatik O- $\text{CH}_2$  protonları) ; 4,61-5,00 ppm: kuartet (Br-CH protonları) ; 7,40-8,20 ppm: kuartet (aromatik -CH protonları) gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğinin (II) elementel analiz verileri

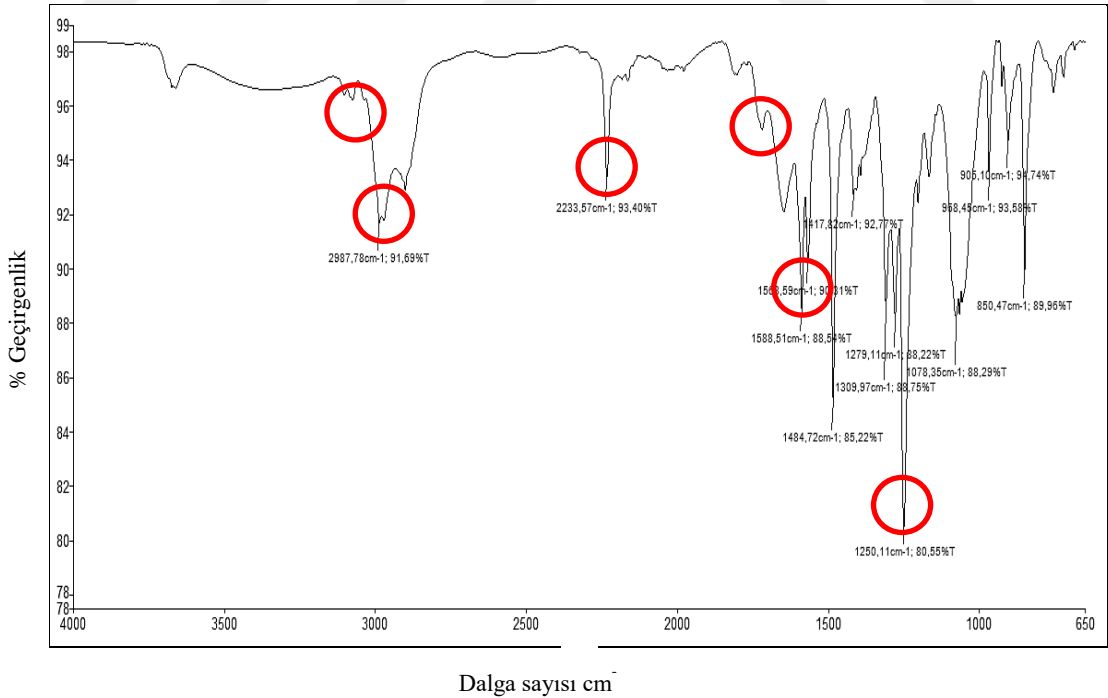
	%C	%H	%N
Teorik	48.04	2.50	11.28
Bulunan	48.00	2.42	11.20

#### 4.3.7. Hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)butan-1,1,1,4,4,4-hekza karboksilat bileşiğinin (III) sentezi

100 mL'lik bir balon içerisine 3,0 g (6,0 mmol) 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşiği alınarak 15 mL DMF içerisinde çözüldü ve üzerine 3,81 g (15 mmol) (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il) sodyum bileşiğinin (I)'in 10 mL DMF'de ki çözeltisi ilk çözeltiye damla damla 2 saatte ilave edildi. 72 saat boyunca N<sub>2</sub> atmosferinde 60 °C'de reaksiyona karıştırılarak devam edildi. Daha sonra çözelti 500 g buza döküldü. Oluşan çökelekler süzüldü, önce su ile daha sonra etanol ve dietileter ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: %35,75. Erime noktası: 228-230 °C.

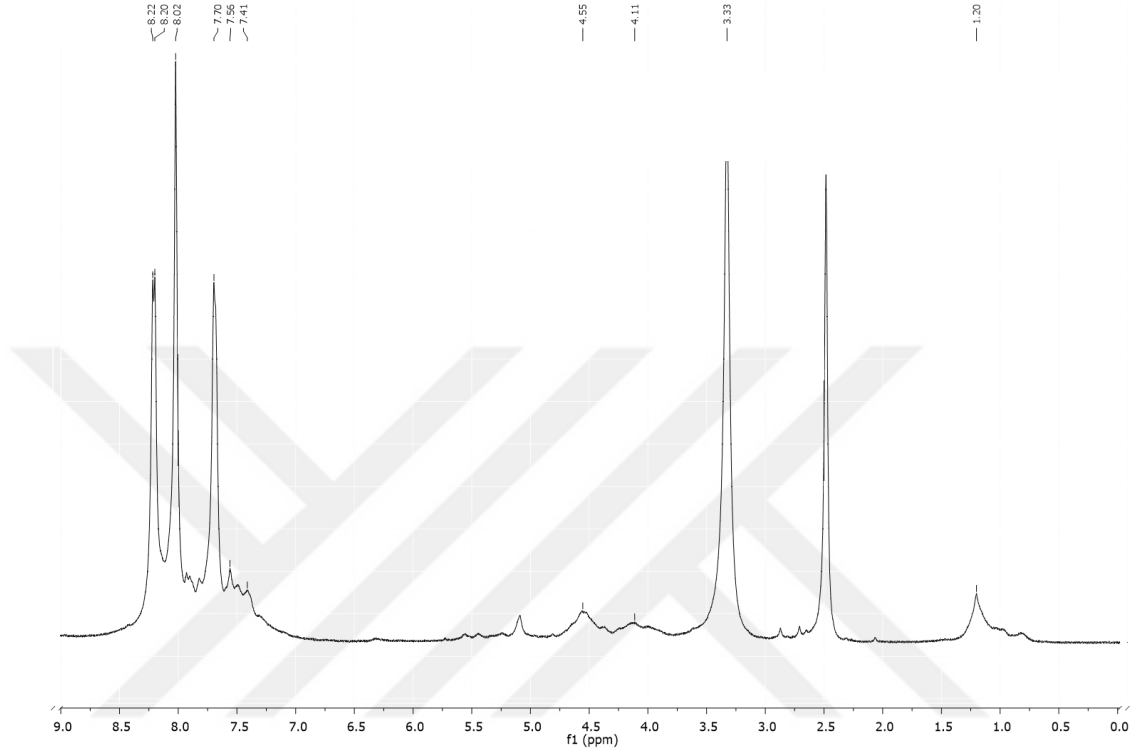


Şekil 4.10. Hekzaetil 2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)butan-1,1,1,4,4,4-hekza karboksilat (III) bileşiğinin sentez reaksiyonu



Şekil 4.11. Hekzaetil 2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)butan-1,1,1,4,4,4 hekza karboksilat (III) bileşiğine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3072 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H,  $2987 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme,  $2233 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme,  $1742 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $1568 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik  $-\text{C}=\text{C}-$  gerilme,  $1250 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görülmüştür.



Şekil 4.12. Hekzaetil 2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekza karboksilat (III) bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

$^1\text{H}$  NMR Spektrumu (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 1,21 ppm: triplet (alifatik  $-\text{CH}_3$  protonları) ; 3,69-4,16 ppm: (alifatik  $-\text{CH}_2-\text{O}$  protonları) ; 4,16 ppm: quartet (alifatik  $-\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2$  protonu) ; 7,40-8,20 ppm: multipler (aromatik  $-\text{CH}=\text{}$  protonları) görülmüştür.

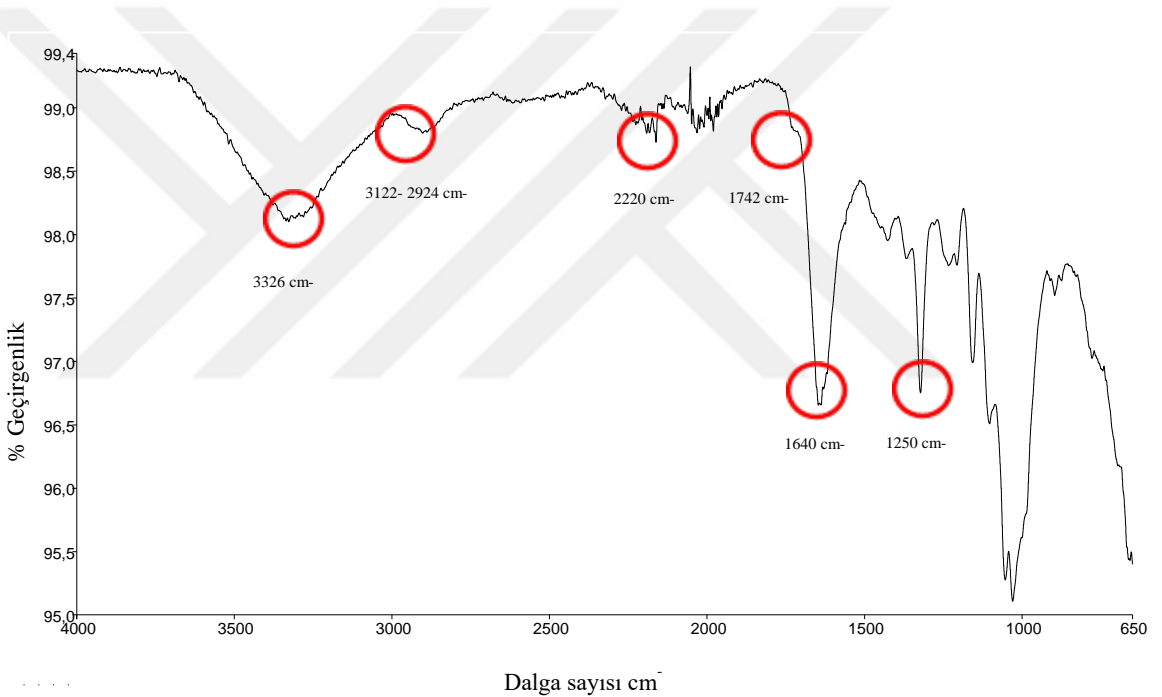
Çizelge 4.3. 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğinin (II) elemental analiz verileri

	%C	%H	%N
Teorik	59.85	5.27	6.98
Bulunan	59.68	5.14	6.74

#### 4.4. Metallsiz ve metalli ftalosiyenin polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu

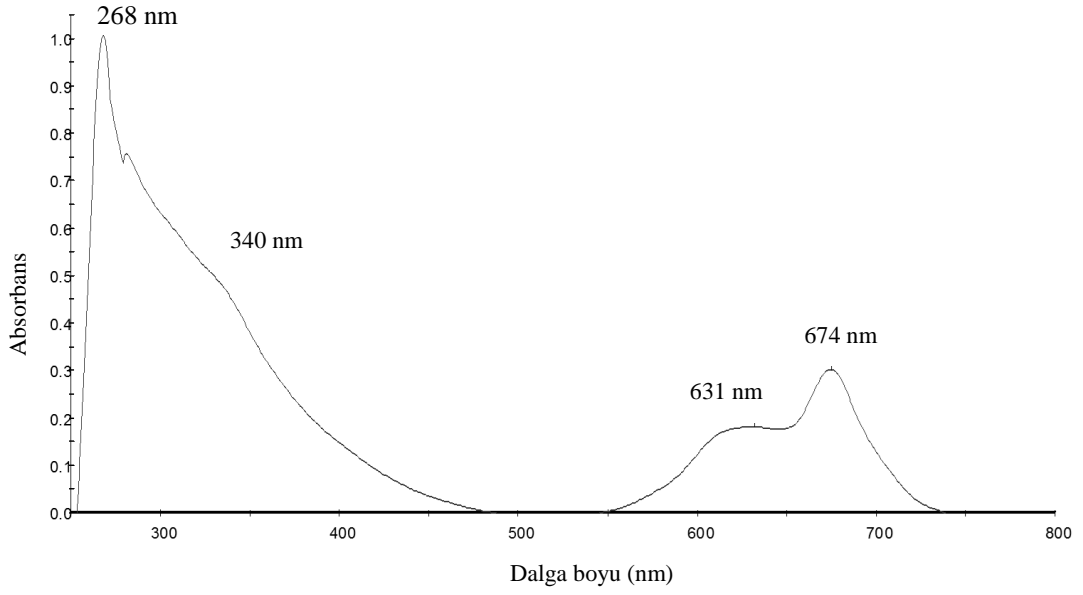
##### 4.4.1. Metallsiz ftalosiyenin polimerinin (H<sub>2</sub>Pc) (1) sentezi ve karakterizasyonu

50 mL'lik bir balon içerisine 0,072 g (0,12 mmol) Hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat bileşii (III) 10 mL n-pentanol içerisinde özündü. Üzerine 2-3 damla DBU ilave edildi. N<sub>2</sub> atmosferi altında 1 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzöldü. Ürün sırası ile sıcak etanol, metanol, benzen, THF ve dietil eter ile yıkanıp, süzölerek başlangıç maddeleri uzaklaştırdıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen metallsiz ftalosiyenin polimeri DMF ve DMSO özöcülerinde az çözünmektedir. Verim:%59,22. Erime noktası > 200 °C



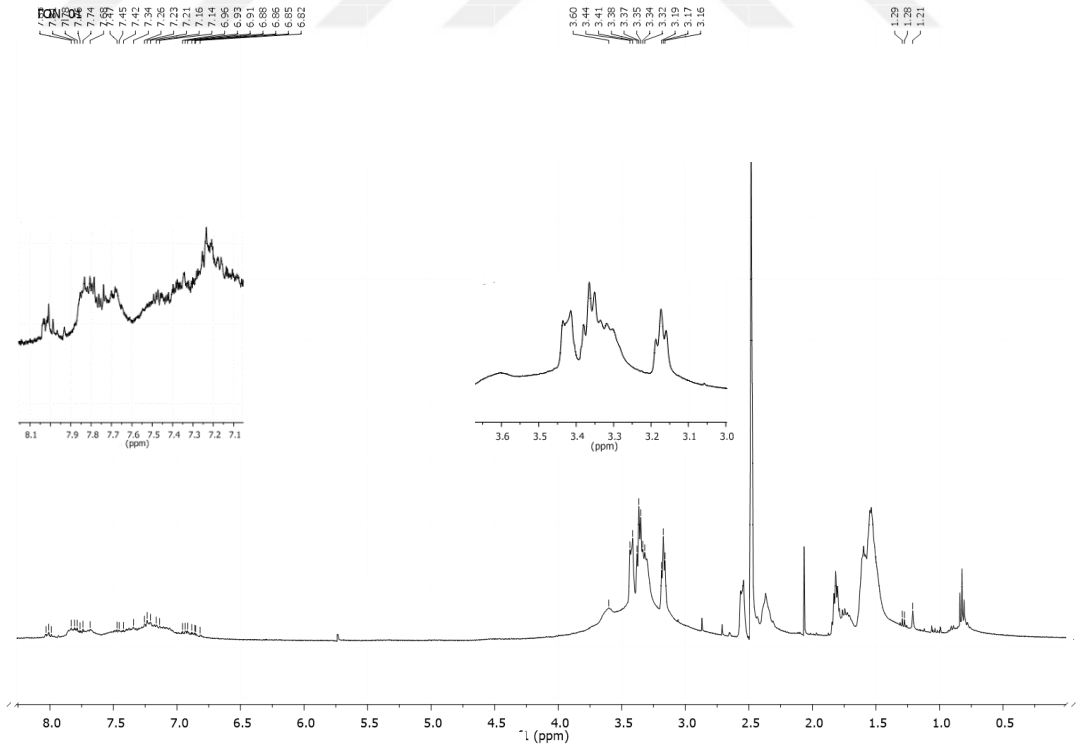
Şekil 4.13. Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin polimerine (H<sub>2</sub>Pc) (1) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm<sup>-1</sup>): 3326 cm<sup>-1</sup>'de N-H gerilme, 3122 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H, 2924 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilme, 2220 cm<sup>-1</sup>'de -C≡N gerilme, 1742 cm<sup>-1</sup>'de -C=O gerilme, 1640 cm<sup>-1</sup>'de -C=C gerilme, 1250 cm<sup>-1</sup>'de -C-O-C- titreşimlerine ait karakteristik pikler görölmektedir.



Şekil 4.14. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanin polimerine (H<sub>2</sub>Pc) (1) ait UV-Vis. spektrumu

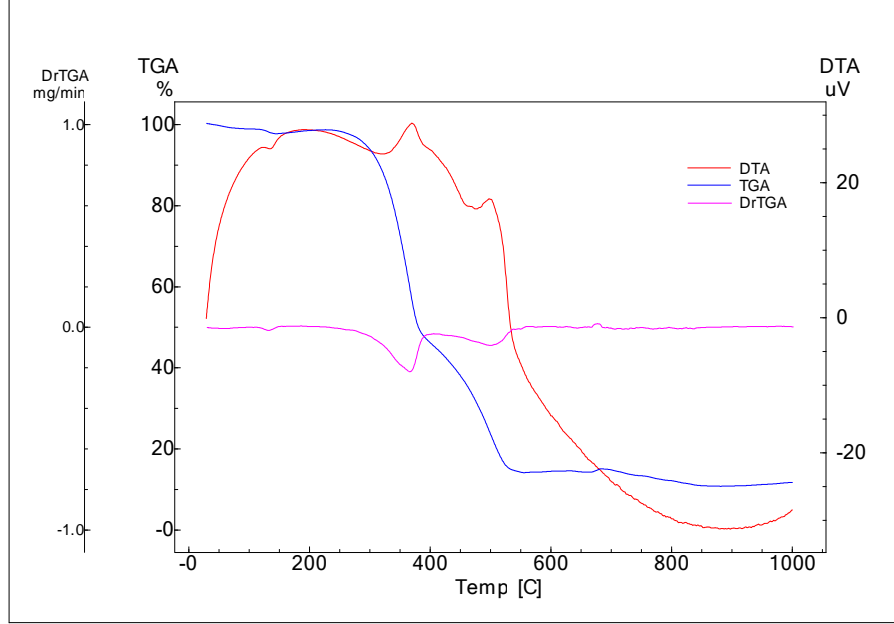
UV-Vis. spektrumu ( $\lambda_{\max}/\text{nm}$ , DMSO): 268 ve 340 nm’ de karakteristik B bandı, 631 ve 674 nm’de metallsiz ftalosiyanin polimerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir.



Şekil 4.15. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanin polimerine (H<sub>2</sub>Pc) (1) ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



$^1\text{H}$  NMR Spektrumu (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 1,21 ppm: triplet (alifatik  $\text{CH}_3$  protonları) ; 3,32-3,58 ppm: quartet (alifatik  $\text{CH}_2$  protonları) ; 3,19-3,69 ppm: quartet (alifatik CH protonları) ; 4,16 ppm: quartet ( $-\text{COO}-\text{CH}_2-$  protonları) ; 7,29-8,20: multipler (aromatik CH protonları) görülmektedir.



Şekil 4.16. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) (1) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

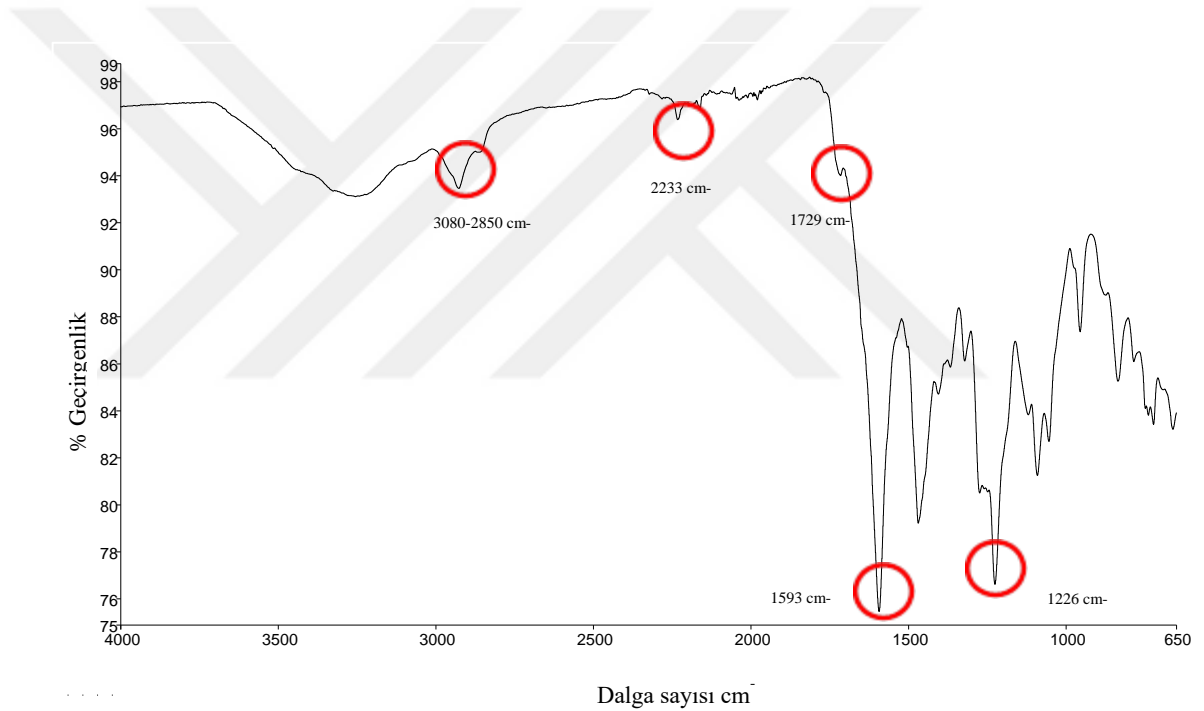
TG/DTG ve DTA verileri:  $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde,  $40\text{ mL/dk}$  gaz akış hızında,  $20-1000\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında yapılan analiz neticesinde;  $30-224\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında % 1,4'lük,  $224-407\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında % 53,376'lük,  $407-622\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında % 30,739'lük ve  $622-914\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında % 3,654'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.4. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerinin ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) (1) elementel analiz verileri

	%C	%H	%N
Teorik	60.72	5.43	9.24
Bulunan	60.10	5.14	8.39

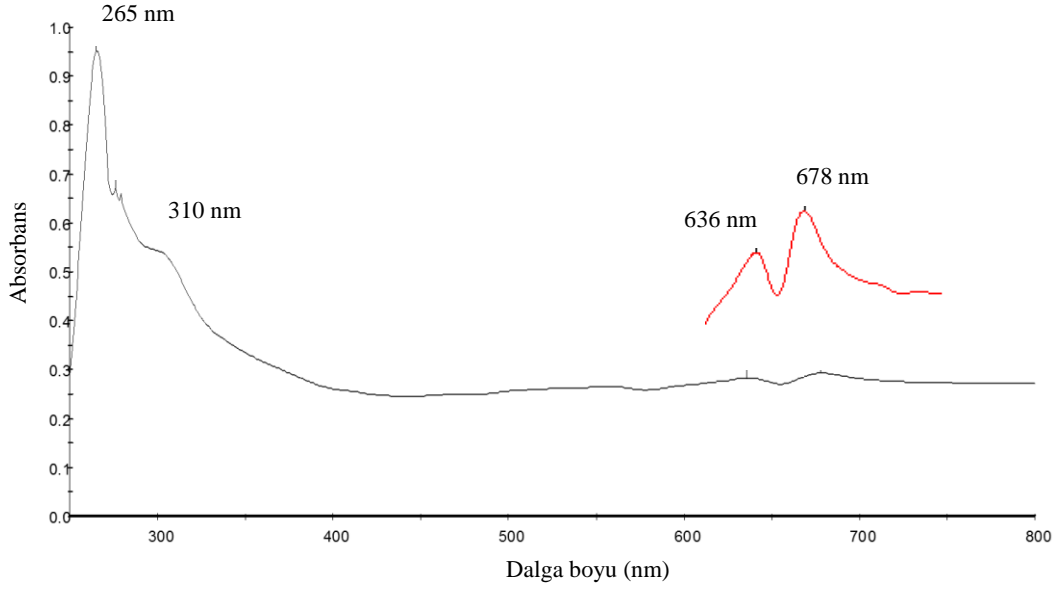
#### 4.4.2. Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) sentezi ve karakterizasyonu

50 mL'lik bir balon içerisine 0,053 g (0,087 mmol) Hekzaetil-2,3-bis((3,4-di siyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboxilat (III) bileşiği ve susuz  $\text{CuCl}_2$ 'den 0,050 g (0,37 mmol) konularak 10 mL n-pentanol içerisinde çözüldü. Üzerine 2-3 damla DBU ilave edildi.  $\text{N}_2$  atmosferi altında 460 Watta 30 dk. Mikrodalga ışınına maruz bırakıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü ve kurutuldu. Ürün sırası ile sıcak etanol, metanol, benzen, THF ve dietil eter ile yıkayıp, süzülerek başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen bakır içeren ftalosiyanın polimeri DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir. Verim:% 32. Erime noktası  $> 200\text{ }^\circ\text{C}$



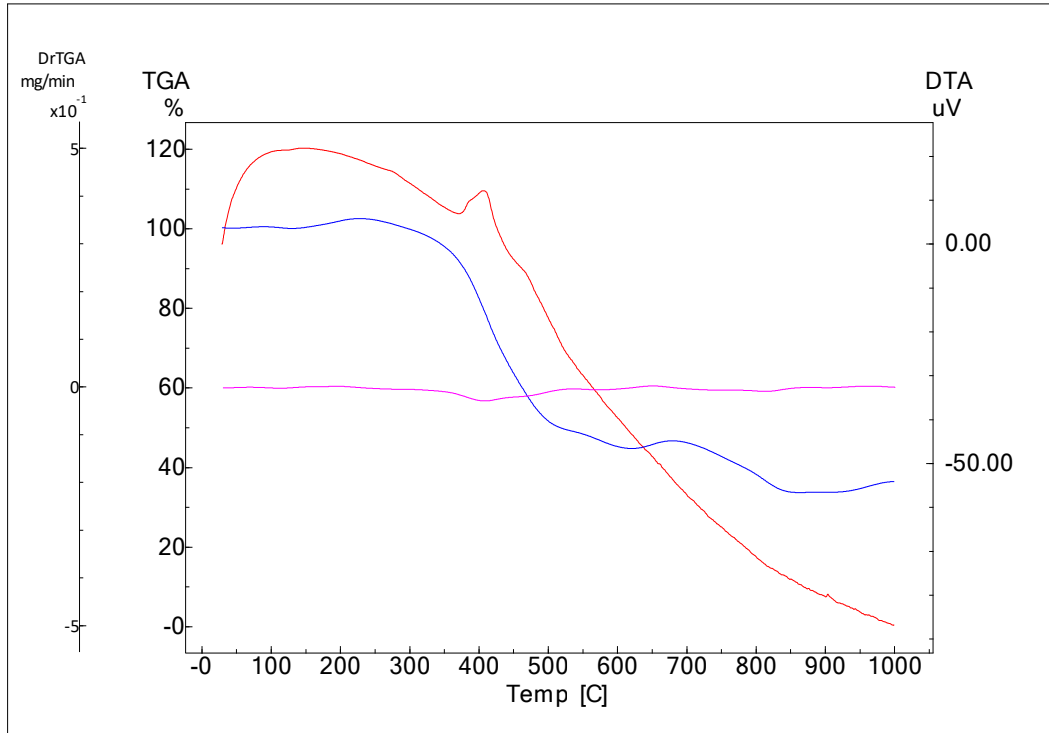
Şekil 4.17. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3080 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme, 2233  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme, 1729  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O, 1593  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $-\text{C}=\text{C}-$  gerilme, 1226  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir.



Şekil 4.18. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrumu ( $\lambda_{\max}/\text{nm}$ , DMSO): 265 ve 310 nm'de karakteristik B bandı, 636 nm'de omuz ve 678 nm'de bakır içeren ftalosiyanın bileşiklerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir.



Şekil 4.19. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

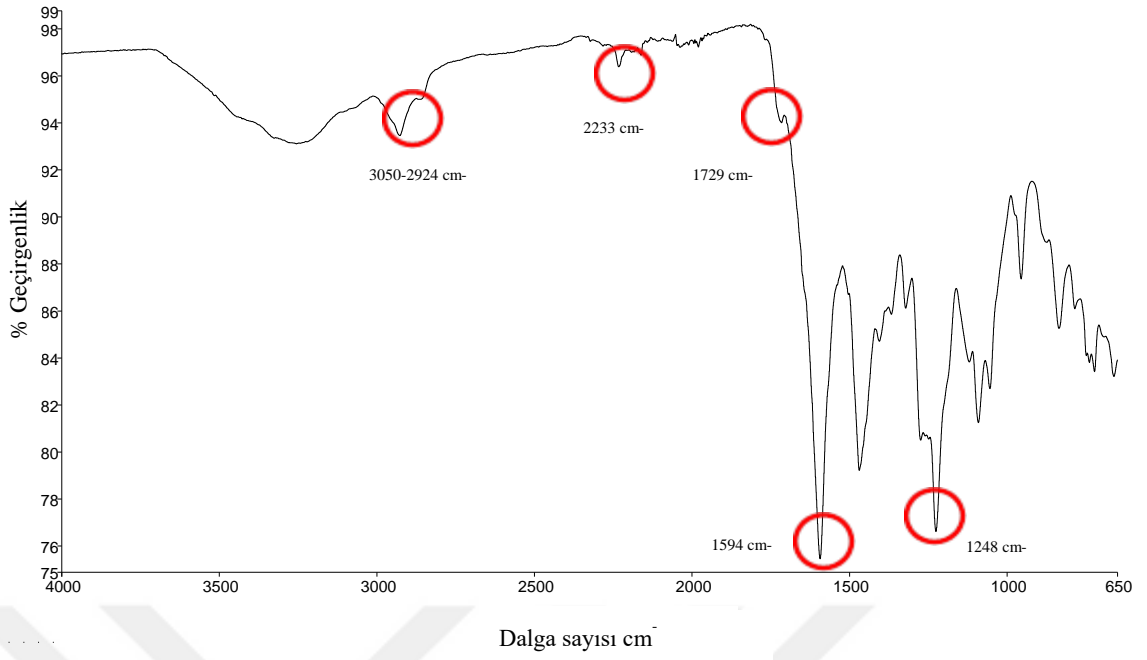
TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C/dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz sonucunda; 0-226 °C aralığında madde kararlıdır. Bunun ardından 2 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. İlk basamakta 226-526 °C aralığında % 52,74'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. İkinci basamakta 526-889 °C aralığında % 15,55'lik ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Kalan % 31'lik kalıntının metalin oksit bileşikleri olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.5. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) elementel analiz verileri

	%C	%H	%N
Teorik	58.73	5.14	8.93
Bulunan	58.15	4.84	8.12

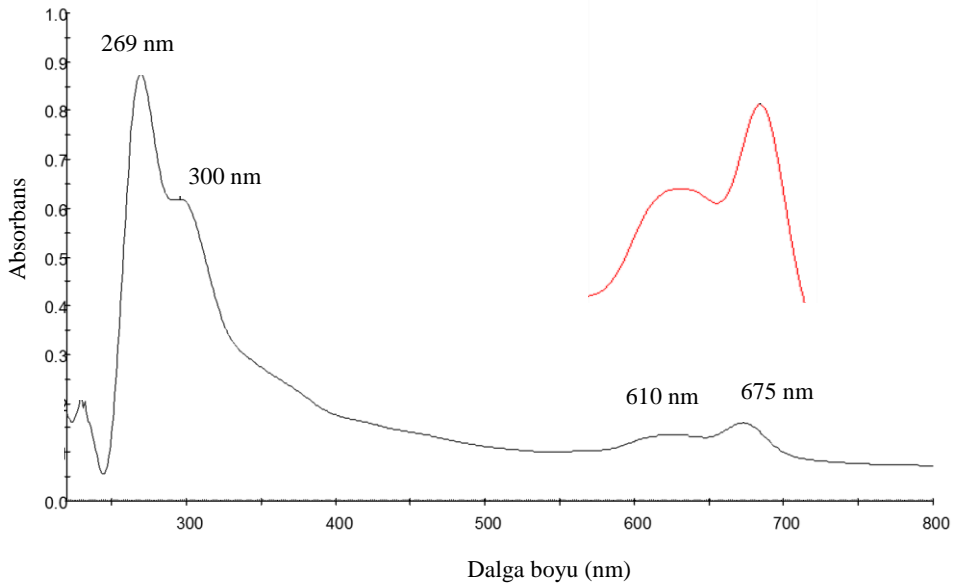
#### 4.4.3. Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) sentezi ve karakterizasyonu

50 mL'lik bir balon içerisine 0,052 g (0,085 mmol) Hekzaetil-2,3-bis((3,4-di siyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboxilat bileşiği (III) ve 0,028 g (0,218 mmol) susuz NiCl<sub>2</sub> konularak 10 mL n-pentanol içerisinde çözüldü. Üzerine 2-3 damla DBU ilave edildi. N<sub>2</sub> atmosferi altında 460 Watta Mikrodalga ışınına 25 dk. maruz bırakıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü ve kurutuldu. Ürün sırası ile etanol, metanol, benzen, THF ve dietil eter ile kaynatılıp, süzülerek başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen nikel içeren ftalosiyanın polimeri DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir. Verim: %70. Erime noktası > 200 °C



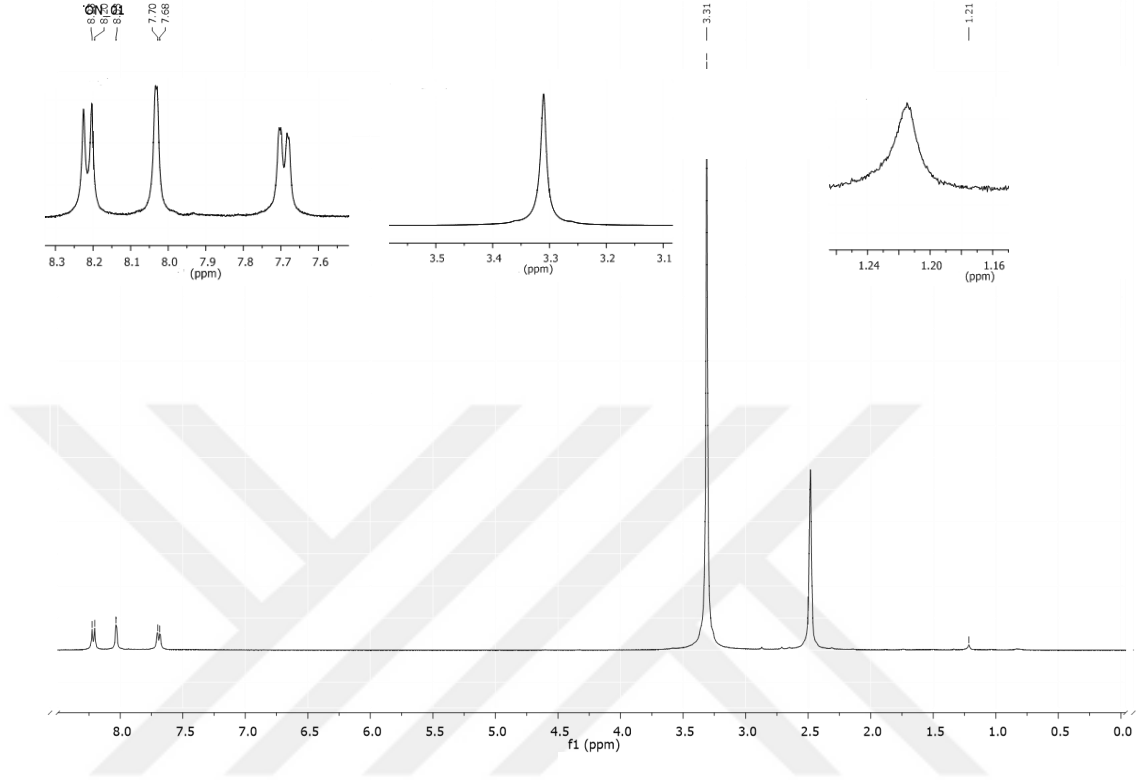
Şekil 4.20. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanin polimerine (NiPc) (3) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3050-2924  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme, 2233  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme, 1729  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}=\text{O}$  gerilme, 1594  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $-\text{C}=\text{C}-$  gerilme, 1248  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görülmektedir.



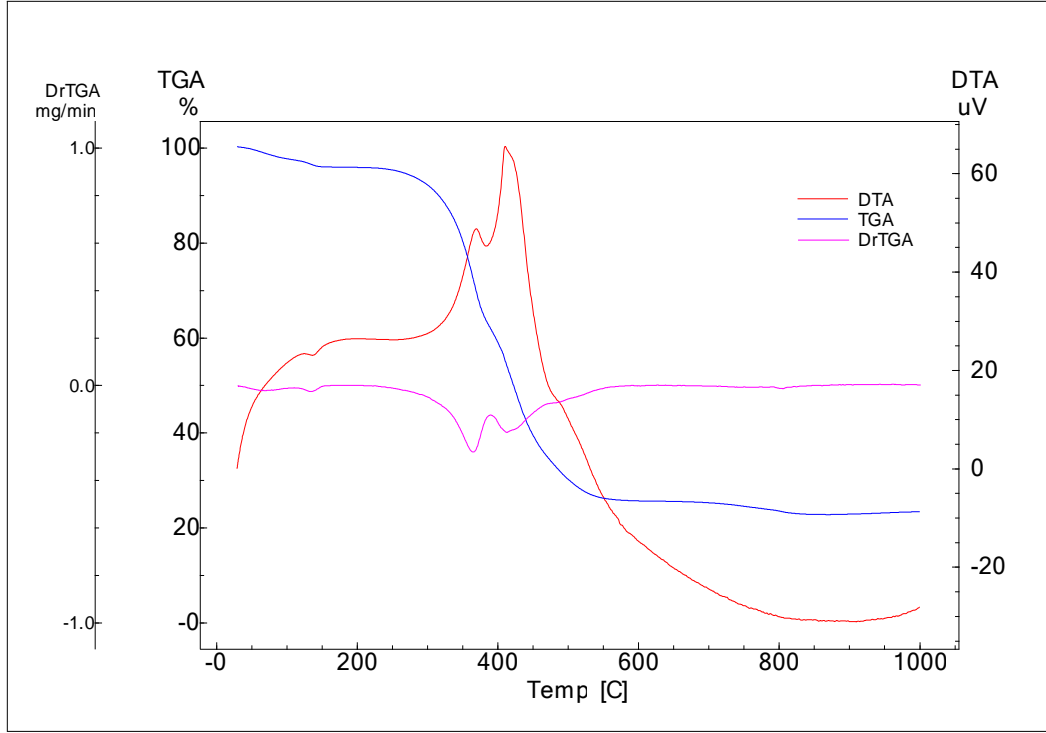
Şekil 4.21. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanin polimerine (NiPc) (3) ait UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrumu ( $\lambda_{\max}/\text{nm}$ , DMSO): 269 ve 300 nm'de karakteristik B bandı, 610 nm'de omuz ve 675 nm'de nikel içeren ftalosiyanın bileşiklerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir.



Şekil 4.22. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

$^1\text{H}$  NMR Spektrumu (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 1,21 ppm: triplet (alifatik  $\text{CH}_3$  protonları) ; 3,32-3,58 ppm: quartet (alifatik  $\text{CH}_2$  protonları) ; 3,19-3,69 ppm: quartet (alifatik O- $\text{CH}_2$  protonları) ; 7,29-8,20: multiplet (aromatik CH protonları) görülmektedir.



Şekil 4.23. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

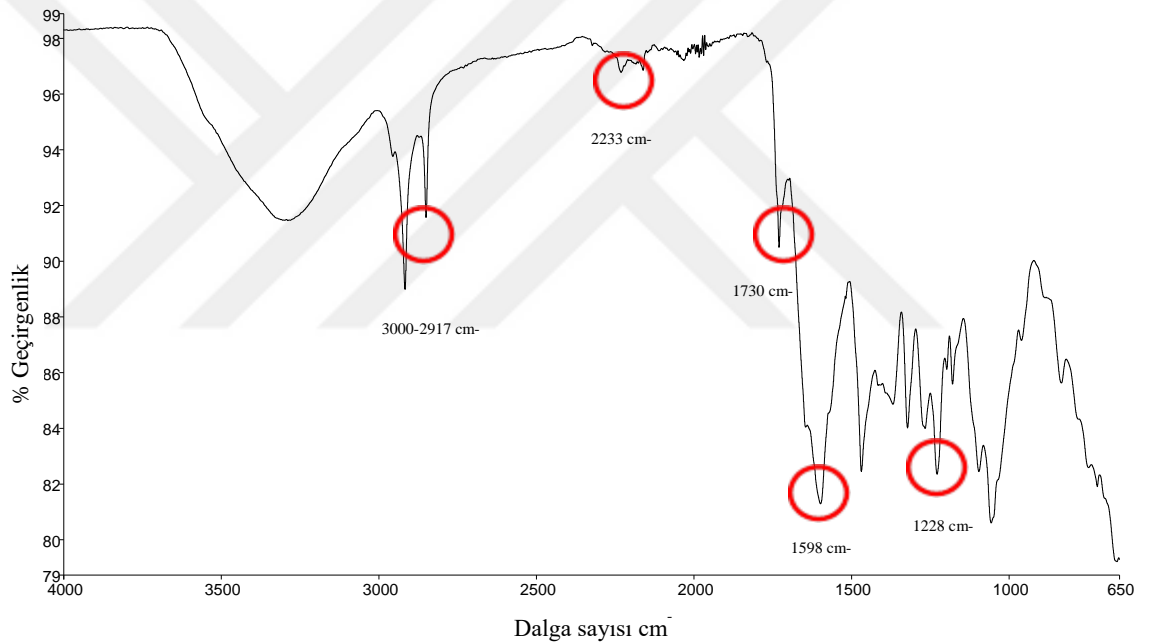
TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C/dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz sonucunda; 30-209 °C aralığında % 4,418'lik, 209-389 °C aralığında % 33,378'lik, 389 -629 °C aralığında % 36,859'luk ve 630-951 °C aralığında % 2,454'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Kalan % 22,87'lik kalıntının metalin oksit bileşikleri olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.6. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) elementel analiz verileri

	%C	%H	%N
Teorik	58.89	5.16	8.96
Bulunan	58.30	4.81	8.14

#### 4.4.4. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) sentezi ve karakterizasyonu

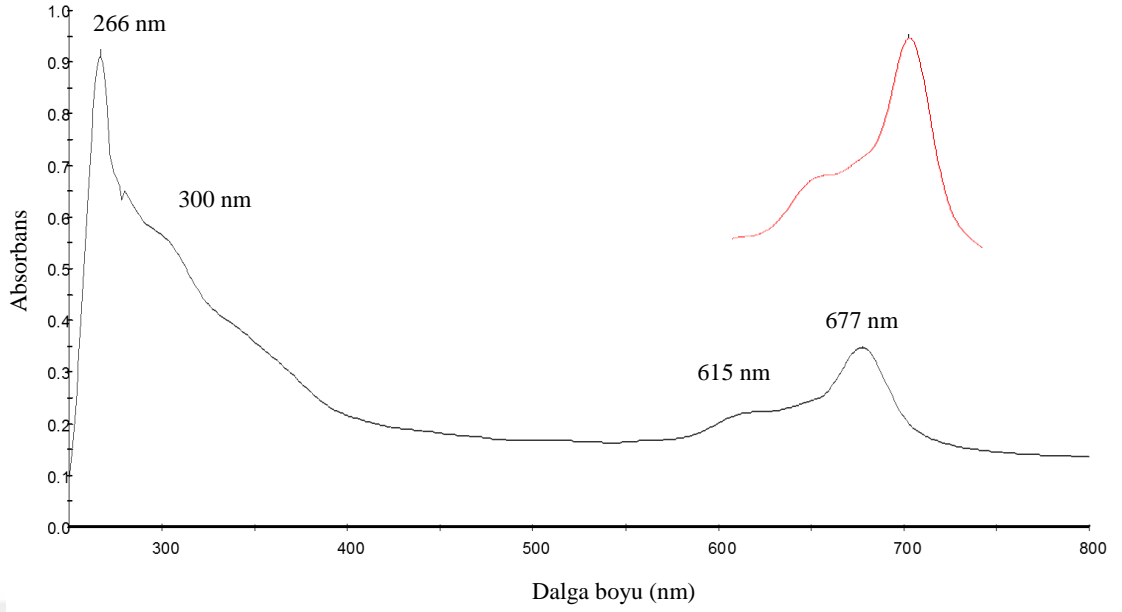
50 mL'lik bir balon içerisine 0,052 g (0,086 mmol) Hekzaetil-2,3-bis((3,4-di siyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboxilat bileşiği (III) ve 0,026 g (0,20 mmol) susuz  $\text{CoCl}_2$  konularak 10 mL n-pentanol içerisinde çözüldü. Üzerine 2-3 damla DBU ilave edildi.  $\text{N}_2$  atmosferi altında 460 Watta Mikrodalga ışınına 30 dk. maruz bırakıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü ve kurutuldu. Ürün sırasıyla etanol, metanol, benzen, THF ve dietil eter ile kaynatılıp, süzülerek başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen kobalt içeren ftalosiyanın polimeri DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir. Verim: % 62,5 Erime noktası  $> 200\text{ }^\circ\text{C}$



Şekil 4.24. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait FT-IR spektrumu

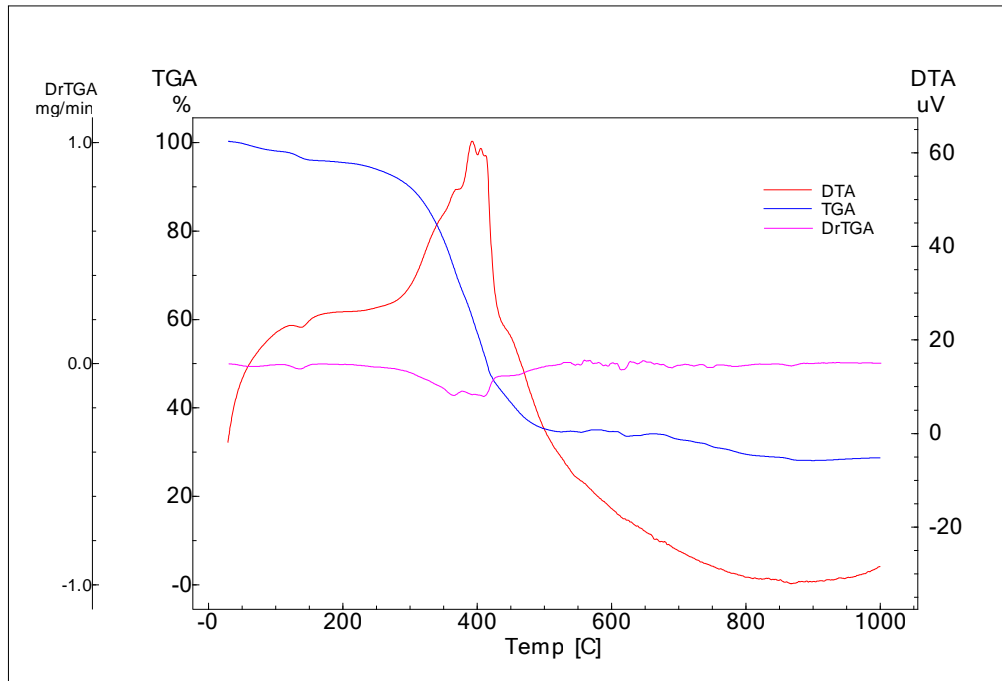
FT-IR spektrumu (KBr disk,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3000-2917  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme, 2233  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{-C}\equiv\text{N}$  gerilme, 1730  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{-C=O}$  gerilme, 1598  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{-C=C-}$  gerilme, 1228  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görülmektedir.





Şekil 4.25. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrumu ( $\lambda_{\max}/\text{nm}$ , DMSO): 266 ve 300 nm’de karakteristik B bandı, 615 nm’de omuz ve 677 nm’de kobalt içeren ftalosiyanın bileşiklerine ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir.



Şekil 4.26. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

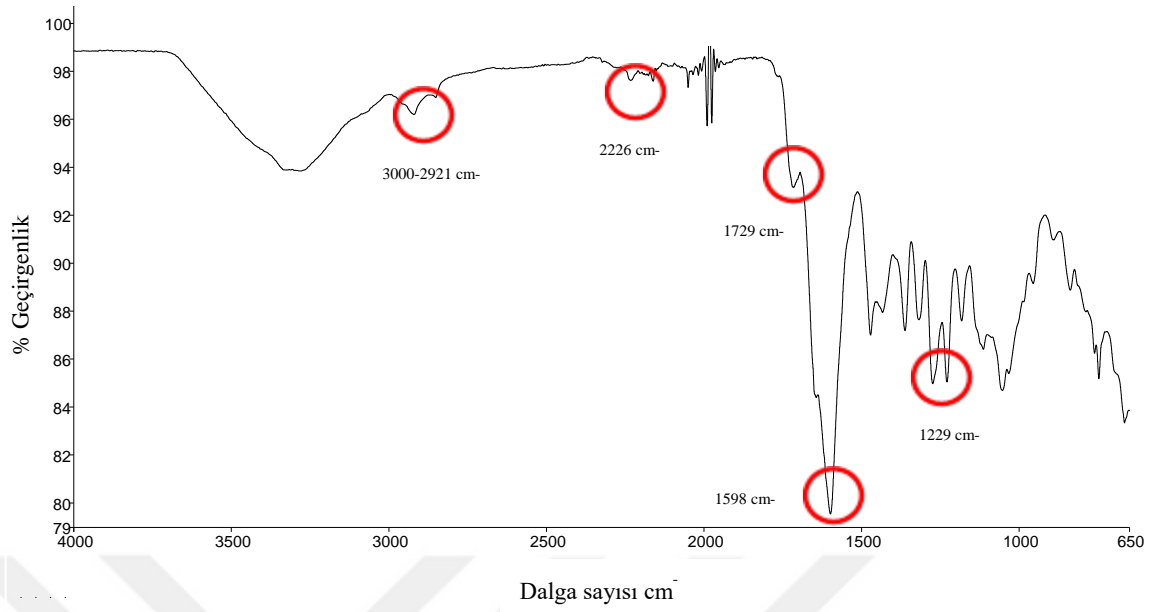
TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C/dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz neticesinde; 20-184 °C aralığında % 4,507'lik, 184-574 °C aralığında % 60,657'lik ve 574-919 °C aralığında % 6,825'lik ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Kalan % 28'lik kalıntının metalin oksit bileşikleri olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.7. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) elementel analiz verileri

	%C	%H	%N
Teorik	58.88	5.16	8.96
Bulunan	58.30	4.83	8.14

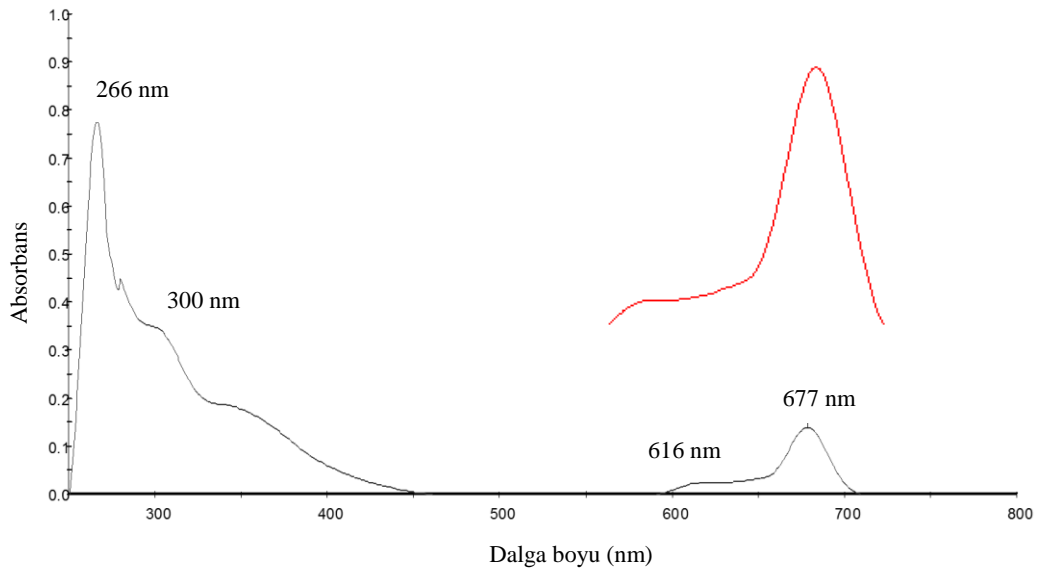
#### 4.4.5. Çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) sentezi ve karakterizasyonu

50 mL'lik bir balon içerisine 0,054 g (0,089 mmol) Hekzaetil-2,3-bis((3,4-di siyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboxilat bileşiği (III) ve 0,0253 g (0,13 mmol) susuz Zn(ac)<sub>2</sub> 10 mL n-pentanol içerisinde çözüldü. İçerisine 2-3 damla DBU ilave edildi. N<sub>2</sub> atmosferi altında 460 Watta Mikrodalga ışınına 30 dk. maruz bırakıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü ve kurutuldu. Ürün sırası ile etanol, metanol, benzen, THF ve dietil eter ile kaynatılıp, süzülerek başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen çinko içeren ftalosiyanın polimeri DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir. Verim: % 68. Erime noktası > 200 °C



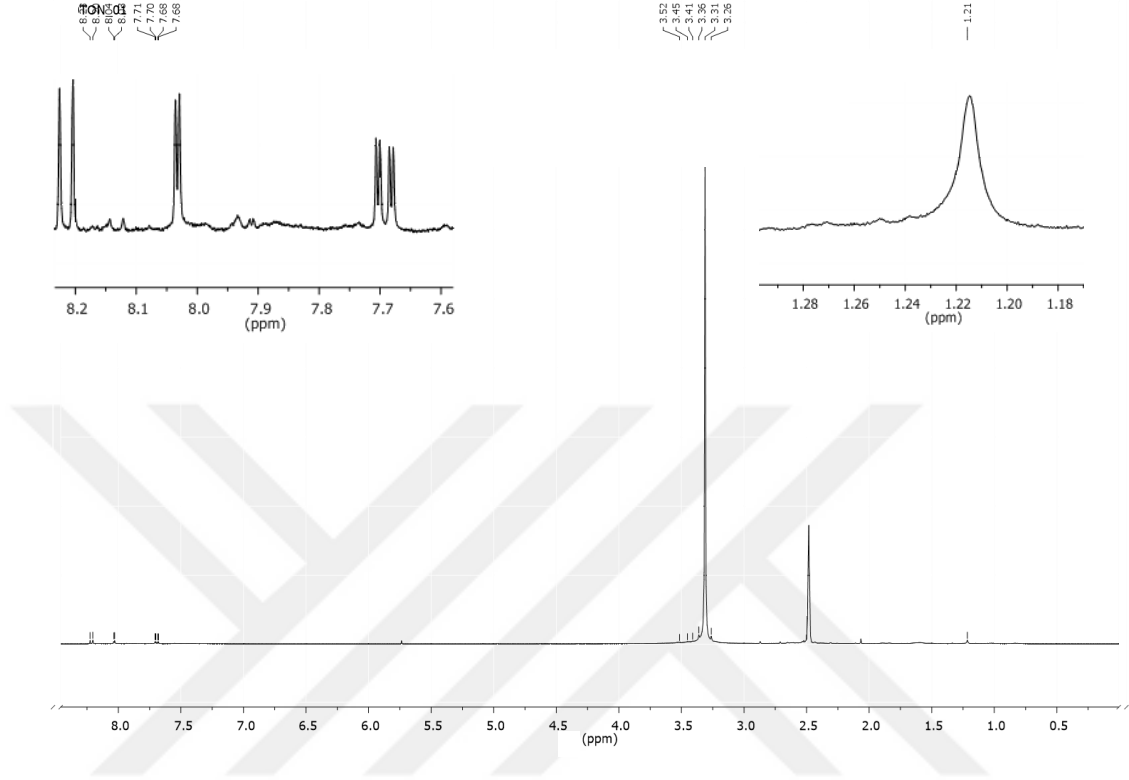
Şekil 4.27. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3000-2921  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme, 2226  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{-C}\equiv\text{N}$  gerilme, 1729  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{-C=O}$  gerilme, 1598  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{-C=C-}$  gerilme 1229  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir.



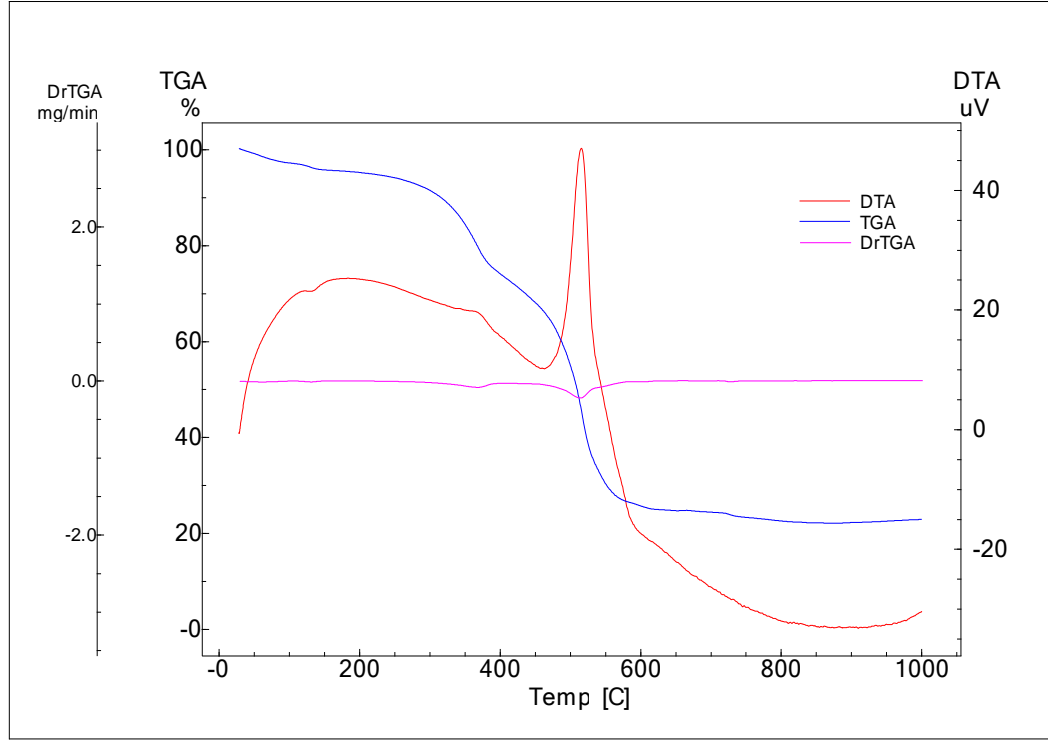
Şekil 4.28. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrumu ( $\lambda_{\max}/\text{nm}$ , DMSO): 266 ve 300 nm'de karakteristik B bandı, 616 nm'de omuz ve 677 nm'de çinko içeren ftalosiyanın bileşiklerine ait karakteristik Q bandı gözlenmiştir.



Şekil 4.29. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu

<sup>1</sup>H NMR Spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 1,21 ppm: triplet (alifatik CH<sub>3</sub> protonları) ; 3,32-3,58 ppm: quartet (alifatik CH<sub>2</sub> protonları) ; 3,19-3,69 ppm: quartet (alifatik O-CH<sub>2</sub> protonları) ; 7,29-8,20: multiplet (aromatik CH protonları) görülmektedir.

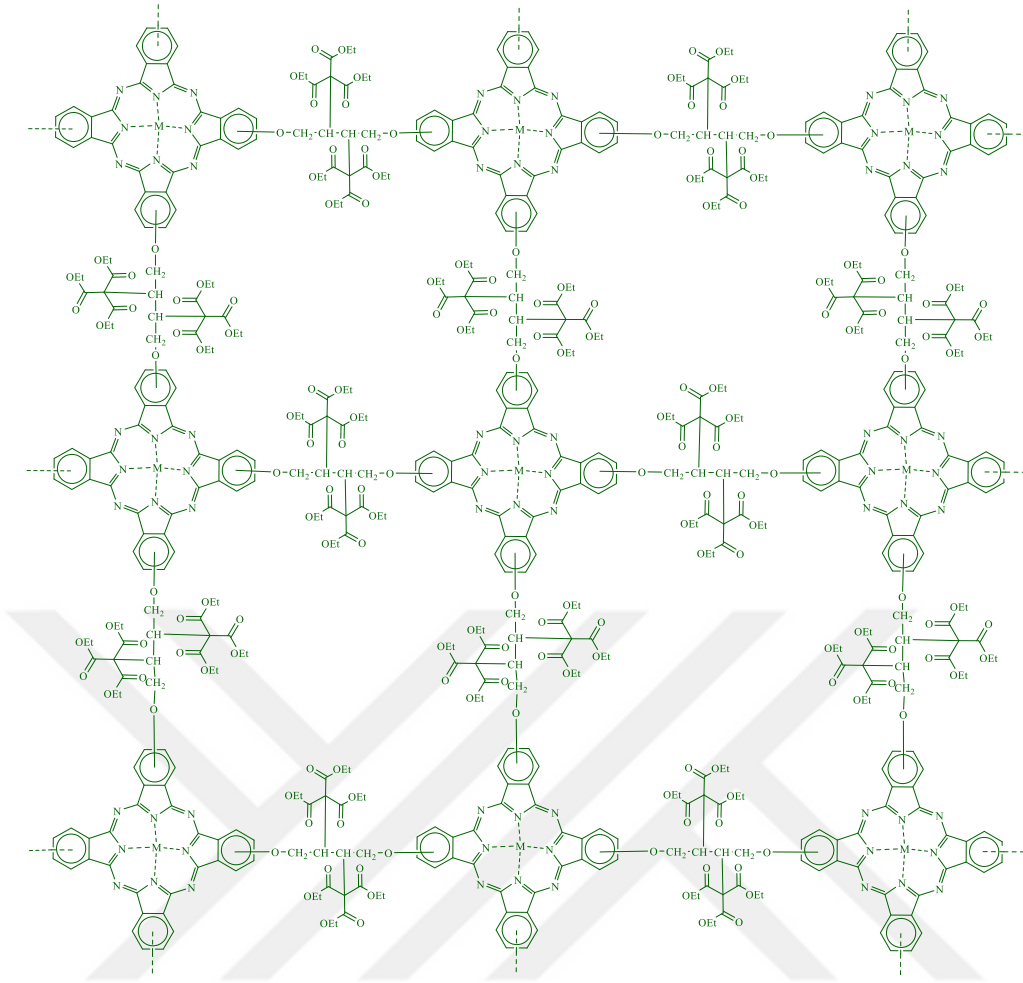


Şekil 4.30. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

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 neticesinde; 29-171 °C aralığında % 4,731'lik, 171-403 °C aralığında % 21,675'lik, 403-663 °C aralığında % 49,041'lik ve 663-927 °C aralığında % 2,43'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Kalan % 22'lik kalıntının metalin oksit bileşikleri olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.8. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) elementel analiz verileri

	%C	%H	%N
Teorik	58.68	5.14	8.93
Bulunan	58.10	4.77	8.11



M	2H	Cu	Ni	Co	Zn
<b>Bileşik Kodu</b>	1	2	3	4	5

Şekil 4.31. Tez kapsamında sentezlenen ftalosiyanın polimerlerinin tahmini yapısı

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan tez çalışması kapsamında bir seri ftalosiyanın başta olmak üzere toplam on bir bileşik sentezlenmiştir. Beş bileşik literatüre göre, altı bileşik ise ilk kez sentezlenmiştir. 4-Nitroftalimid, 4-Nitroftalamid, 4-Nitroftalonitril ve (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il) sodyum (I) ve 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. (I) ve (II) nolu bileşiklerden yola çıkılarak Hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat (III) bileşiği sentezlenmiştir. Başlangıç maddesi (III) sırasıyla geleneksel yöntem kullanılarak metalsiz ftalosiyanın polimeri (H<sub>2</sub>Pc) (1) ve susuz metal tuzları (CuCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> ve Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) ile Mikrodalga yardımcı reaksiyon sonucunda bakır içeren ftalosiyanın polimeri (CuPc) (2), nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc) (3), kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) (4) ve çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) (5) ilk kez sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin saflaştırılması çoğunlukla bileşiklerin farklı çözücüler içindeki çözünürlük farklılığına bağlı kalınarak yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında ilk olarak trietilmethantrikarboksilat bileşiği ile Na metali dietileter ve etanol çözücülerinde -20 °C'deki gerçekleşen tepkime sonucunda (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il)sodyum (I) bileşiği elde edilmiştir. Yapının karakterizasyonunda; elementel analiz sonuçlarının uyuşması (Teorik; %C: 47,25 ; %H: 5,95. Bulunan; %C: 46,40 ; %H: 5,83), FT-IR spektrumunda 3010-2974 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilme, 1742 cm<sup>-1</sup>'de -C=O gerilme, 1277 cm<sup>-1</sup>'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görülmüştür.

<sup>1</sup>H NMR spektrumunda 1,092 ppm triplet -CH<sub>3</sub> protonları, 3,87-4,09 ppm kuartet alifatik O-CH<sub>2</sub> protonları varlığı ile yapı aydınlatılmış sonuçlar (I) numaralı bileşiğin açık yapısını desteklemektedir.

4-nitroftalonitril ve 2,3-dibromobütan-1,4-diol bileşiği, susuz potasyum karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ve DMF çözücüsü varlığında 60 °C'de N<sub>2</sub> atmosferinde tepkime gerçekleştirildi ve 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşiği elde edildi. Oluşan yapının karakterizasyonunda elementel analiz sonuçlarının önerilen yapıyla uyum içinde olduğu görülmüştür. (Teorik; %C: 48,04 %H: 2,50 %N: 11,28 Bulunan; %C: 48,00 %H: 2,42 %N: 11,20). FT-IR spektrumu incelendiğinde 3400 cm<sup>-1</sup>'de -OH bandının kaybolduğu, 3092 cm<sup>-1</sup>'de aromatik

C-H, 2987  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme, 2231  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{-C}\equiv\text{N}$  gerilme, 1589  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{-C=C-}$  gerilme, 1252  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilme, 687  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-Br gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görülmüştür.

$^1\text{H}$  NMR spekturumunda 4,30-4,50 ppm dublet alifatik O-CH<sub>2</sub> protonlarının varlığı ile 4,61-5,00 ppm kuartet Br-CH protonları, 7,40-8,20 ppm kuartet aromatik –CH protonlarının varlığı ile yapı aydınlatılmış ve sonuçlar (II) numaralı bileşiğin önerilen açık yapısını desteklemektedir.

Sentezlenen (1,3-dietoksi-2-(etoksikarbonil)-1,3-dioksopropan-2-il)sodyum (I) ve yine sentezlenen 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşikleri DMF çözücüsü varlığında 60 °C'de N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilen tepkime sonucunda hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat (III) bileşiği elde edildi. Oluşan yapının karakterizasyonunda kullanılan elementel analiz sonuçlarının önerilen yapıyla uyum içinde olduğu görülmüştür. (Teorik; %C: 59,85 %H: 5,27 %N: 6,98 Bulunan; %C: 59,68 %H: 5,14 %N: 6,74). FT-IR spektrumu incelendiğinde 3072  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H, 2987  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme, 2233  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{-C}\equiv\text{N}$  gerilme, 1742  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{-C=O}$ , 1568  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{-C=C-}$  gerilme, 1250  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler ve 570  $\text{cm}^{-1}$ ' de C-Br bandının kaybolduğu görülmüştür.

$^1\text{H}$  NMR spekturumunda 1,21 ppm triplet alifatik –CH<sub>3</sub> protonları, 3,69-4,16 ppm alifatik –CH<sub>2</sub>-O protonları, 4,16 ppm quartet alifatik –C=O-O-CH<sub>2</sub> protonu, 7,40-8,20 ppm multipllet aromatik –CH= protonlarının varlığı ile yapı aydınlatılmış ve sonuçlar (III) numaralı bileşiğin önerilen açık yapısını desteklemektedir.

Hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat (III) bileşiğinden hareketle metallsiz ftalosiyanın polimeri (H<sub>2</sub>Pc) (1), bakır içeren ftalosiyanın polimeri (CuPc) (2), nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc) (3), kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) (4) ve çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) (5) sentezleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan bileşikler UV-Vis., FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR, elementel analiz, TG, DTG ve DTA analiz yöntemleriyle karakterize edilerek sonuçların önerilen yapıları desteklediği gözlemlenmiştir.

Metallsiz ftalosiyanın polimeri (H<sub>2</sub>Pc) (1) hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat (III) bileşiğinden çıkılarak; n-pentanol ve DBU varlığında reflüks yapılarak sentezlenmiştir. Elde edilen ftalosiyanın polimerinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Teorik; %C:



60,72 %H: 5,43 %N: 9,24 Bulunan; %C: 60,10 %H: 5,14 %N: 8,39) sonuçlar desteklemektedir. FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3326  $\text{cm}^{-1}$ 'de ftalosiyanın çekirdeğinde bulunan N-H gruplarına ait gerilme piklerinin varlığı belirlenmiştir. -C $\equiv$ N guruplarına ait 2220  $\text{cm}^{-1}$ 'deki karakteristik titreşim pikinin varlığı siklotetramerizasyonda uç grupların C $\equiv$ N şeklinde olduğunu göstermektedir. 3122  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilme, 2924  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme, 1740  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C=O gerilme, 1640  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C=C gerilme, 1250  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilme karakteristik pikleri gözlenmiştir.

Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerinin (H<sub>2</sub>Pc) (1) DMSO içindeki alınan UV-Vis. spektrumu sonucunda 268 ve 340 nm'de B bandı, 631 nm omuz ve 674 nm'de Q bandı görülmüştür. Özellikle ftalosiyanın oksokrom (N-H) gruplarının etkisiyle uzun dalga boyunda absorpsiyon görülür. Bu karakteristik B ve Q bantları ftalosiyanın tayini açısından spesifik özelliklerdir. Sentezlenen bileşikte de bu bant çok açık şekilde görülmüştür.

Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerinin (H<sub>2</sub>Pc) (1) <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde 7,29-8,20 ppm aromatik CH protonları; 4,16 ppm alifatik O-CH<sub>2</sub> metin protonları; 3,32-3,58 ppm alifatik CH<sub>2</sub> metin protonları; 3,19-3,69 ppm alifatik CH protonları ve 1,21 ppm alifatik CH<sub>3</sub> protonlarının varlığı yapıyı desteklemektedir.

Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerinin (H<sub>2</sub>Pc) (1) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 30-914 °C olarak ölçülmüştür. 30-224 °C arasında %1,40'lık, 224-407 °C arasında %53,37'lik, 407-622 °C arasında %30,73'lük ve 622-914 °C arasında %3,65'lik ağırlık kaybı gözlenmektedir. Yapılan FT-IR, UV-Vis., <sup>1</sup>H NMR, elementel analiz, TG/DTG ve DTA yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Bakır içeren ftalosiyanın polimeri (CuPc) (2) hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyano fenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboxilat (III) bileşiğinden çıkılarak Mikrodalga yöntemiyle; susuz CoCl<sub>2</sub>, n-pentanol ve DBU varlığında sentezlenmiştir. Elde edilen ftalosiyanın polimerinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Teorik; %C: 58,73 %H: 5,14 %N: 8,93 Bulunan; %C: 58,15 %H: 4,84 %N: 8,12) sonuçlar yapıyı desteklemektedir. FT-IR spektrumu incelendiğinde; -C $\equiv$ N guruplarına ait 2233  $\text{cm}^{-1}$ 'deki karakteristik titreşim pikinin varlığı siklotetramerizasyonda uç grupların -C $\equiv$ N şeklinde olduğunu göstermektedir. 3000-2928  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H

gerilme, 1729  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}=\text{O}$  gerilme, 1593  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $-\text{C}=\text{C}-$  gerilme, 1226  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  gerilme karakteristik pikleri gözlenmiştir.

Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) DMSO içindeki alınan UV-Vis. spektrumu sonucunda 265 nm ve 310 nm'de B bandı ve 636 nm omuz, 678 nm'de Q bandı görülmüştür.

Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) paramanyetik özelliğinden dolayı  $^1\text{H}$  NMR spektrumu alınamamıştır.

Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) termogravimetrik analizinde 0-226  $^{\circ}\text{C}$  arasında polimer madde kararlıdır ve bozunma aralığı 226-889  $^{\circ}\text{C}$  olarak ölçülmüştür. 226-526  $^{\circ}\text{C}$  arasında %52,74'lük ve 526-889  $^{\circ}\text{C}$  arasında %15,55'lik ağırlık kaybı gözlenmektedir. Yapılan FT-IR, UV-Vis.,  $^1\text{H}$  NMR, elementel analiz, TG/DTG ve DTA yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc) (3) hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyano fenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat (III) bileşiğinden çıkılarak Mikrodalga yöntemiyle; susuz  $\text{NiCl}_2$ , n-pentanol ve DBU varlığında sentezlenmiştir. Elde edilen ftalosiyanın polimerinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Teorik; %C: 58,89 %H: 5,16 %N: 8,96 Bulunan; %C: 58,30 %H: 4,81 %N: 8,14) sonuçlar desteklemektedir. FT-IR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{C}\equiv\text{N}$  gruplarına ait 2233  $\text{cm}^{-1}$ 'deki karakteristik titreşim pikinin varlığı siklotetramerizasyonda uç grupların  $\text{C}\equiv\text{N}$  şeklinde olduğunu göstermektedir. 3050-2924  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilme, 1729  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}=\text{O}-$  gerilme, 1594  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $-\text{C}=\text{C}-$  gerilme, 1248  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  gerilme pikleri de gözlenmiştir.

Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) DMSO içindeki alınan UV-Vis. spektrumu sonucunda 269 ve 300 nm'de B bandı, 610 nm'de omuz ve 675 nm'de Q bandı görülmüştür.

Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde 1,21 ppm: triplet (alifatik  $\text{CH}_3$  protonları) ; 3,32-3,58 ppm: quartet (alifatik  $\text{CH}_2$  protonları) ; 3,19-3,69 ppm: quartet (alifatik  $\text{O}-\text{CH}_2$  protonları) ; 7,29-8,20: multipler (aromatik  $\text{CH}$  protonları) yapıyı desteklemektedir.

Sentezlenen nikel içeren ftalosiyenin polimerinin (NiPc) (3) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 30-951 °C olarak ölçülmüştür. 30-209 °C arasında %4,41'lik, 209-389 °C arasında %33,37'lik, 389-629 °C arasında %36,85'lik ve 630-951 °C arasında %2,45'lik ağırlık kaybı gözlenmektedir. Yapılan FT-IR, UV-Vis., <sup>1</sup>H NMR, elementel analiz, TG/DTG ve DTA ve yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Kobalt içeren ftalosiyenin polimeri (CoPc) (4) hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyano fenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat (III) bileşiğinden yola çıkılarak Mikrodalga yöntemiyle; susuz CoCl<sub>2</sub>, n-pentanol ve DBU varlığında sentezlenmiştir. Elde edilen ftalosiyenin polimerinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Teorik; %C: 58,88 %H: 5,16 %N: 8,96 Bulunan; %C: 58,30 %H: 4,83 %N: 8,14) sonuçlar yapıyı desteklemektedir. FT-IR spektrumu incelendiğinde; -C≡N guruplarına ait 2233 cm<sup>-1</sup>'deki karakteristik titreşim pikinin varlığı siklotetramerizasyonda uç grupların -C≡N şeklinde olduğunu göstermektedir. 2917 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilme, 1730 cm<sup>-1</sup>'de -C=O gerilme, 1598 cm<sup>-1</sup>'de aromatik -C=C- gerilme, 1228 cm<sup>-1</sup>'de C-O-C gerilme pikleri de gözlenmiştir.

Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyenin polimerinin (CoPc) (4) DMSO içindeki alınan UV-Vis. spektrumu sonucunda 266 ve 300 nm'de B bandı, 615 nm'de omuz ve 677 nm'de Q bandı görülmüştür.

Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyenin polimerinin (CoPc) (4) paramanyetik özelliğinden dolayı <sup>1</sup>H NMR spektrumu alınamamıştır.

Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyenin polimerinin (4) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 20-919 °C olarak ölçülmüştür. 20-184 °C arasında %4,50'lik, 184-574 °C arasında %60,65'lik ve 574-919 °C arasında %6,82'lik ağırlık kaybı gözlenmektedir. Yapılan FT-IR, UV-Vis. <sup>1</sup>H NMR, elementel analiz, TG/DTG ve DTA yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Çinko içeren ftalosiyenin polimeri (ZnPc) (5) hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyano fenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat (III) bileşiğinden çıkılarak Mikrodalga yöntemiyle; susuz Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, n-pentanol ve DBU varlığında sentezlenmiştir. Elde edilen ftalosiyenin polimerinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Teorik; %C: 58,68 %H: 5,14 %N: 8,93 Bulunan; %C: 58,10 %H: 4,77 %N: 8,11) sonuçlar uyusmaktadır. FT-IR spektrumu incelendiğinde; -C≡N guruplarına ait 2226 cm<sup>-1</sup>'deki karakteristik titreşim pikinin varlığı

siklotetramerizasyonda uç grupların  $C\equiv N$  şeklinde olduğunu göstermektedir. 3000-2921  $cm^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme, 1729  $cm^{-1}$ 'de-C=O- gerilme, 1598  $cm^{-1}$ 'de aromatik -C=C- gerilme, 1229  $cm^{-1}$ 'de C-O-C gerilme pikleri de gözlenmiştir.

Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) DMSO içindeki alınan UV-Vis. spektrumu sonucunda 266 ve 300 nm'de B bandı, 616 nm'de omuz ve 677 nm'de Q bandı görülmüştür.

Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5)  $^1H$  NMR spektrumu incelendiğinde 1,21 ppm: triplet (alifatik  $CH_3$  protonları) ; 3,32-3,58 ppm: quartet (alifatik  $CH_2$  protonları) ; 3,19-3,69 ppm: quartet (alifatik O- $CH_2$  protonları) ; 7,29-8,20: multiplet (aromatik CH protonları) yapıyı desteklemektedir.

Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (5) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 29-927 °C olarak ölçülmüştür. 29-171 °C arasında %4,73'lük, 171-403 °C arasında %21,67'lik, 403-663 °C arasında %49,04'lük ve 663-927 °C arasında %2,43'lük ağırlık kaybı gözlenmektedir. Yapılan FT-IR, UV-Vis.  $^1H$  NMR, elementel analiz, TG/DTG ve DTA yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Çizelge 5.1. Sentezlenen ftalosiyanın polimerlerinin UV-Vis. verileri

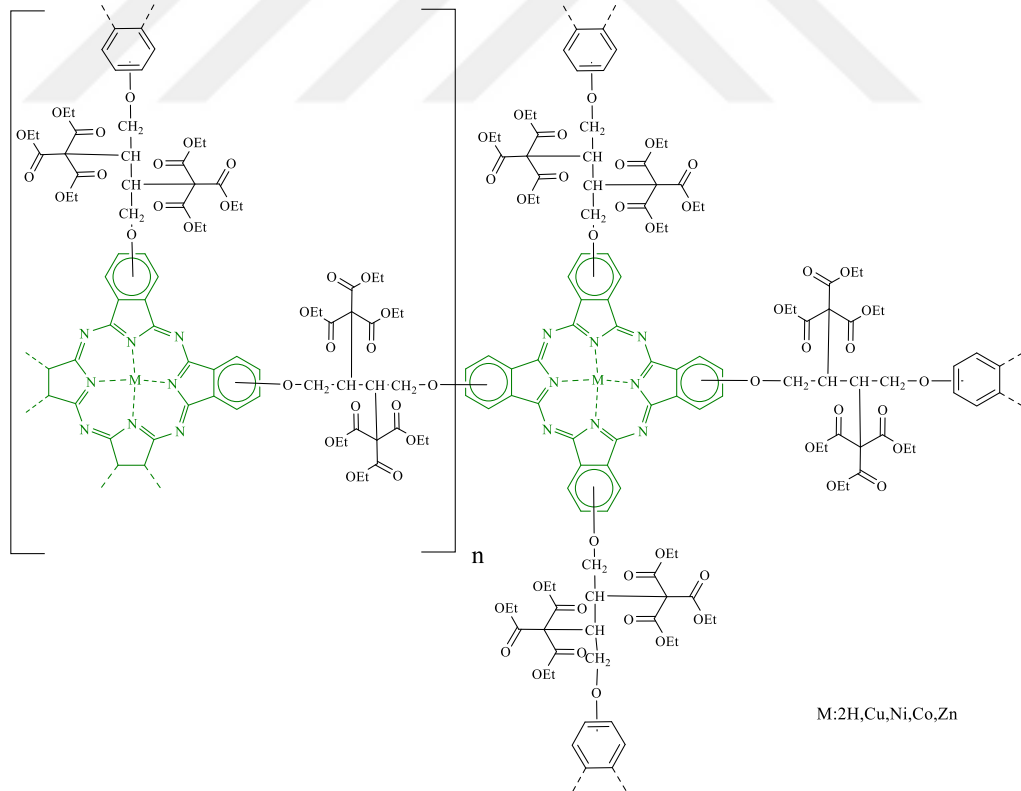
Sentezlenen Bileşikler	B (Soret) Bandı (nm)	Q Bandı (nm)
H <sub>2</sub> Pc (1 nolu bileşik)	268, 340	631, 674
CuPc (2 nolu bileşik)	265, 310	636, 678
NiPc (3 nolu bileşik)	269, 300	610, 675
CoPc (4 nolu bileşik)	266, 300	615, 677
ZnPc (5 nolu bileşik)	266, 300	616, 677

Çizelge 5.2. Sentezlenen ftalosiyanın polimerlerinin termik analiz verileri

Sentezlenen Bileşikler	İlk Bozunma Sıcaklığı (°C)	Son Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kalan (% Miktarları)
H <sub>2</sub> Pc (1 nolu bileşik)	30-224	622-914	3,6
CuPc (2 nolu bileşik)	0-226	526-889	31
NiPc (3 nolu bileşik)	30-209	630-951	23
CoPc (4 nolu bileşik)	20-184	574-919	28
ZnPc (5 nolu bileşik)	29-171	663-927	22

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

Yapılan teorik hesaplama Şekil 5.1’deki monomer yapısına göre yapılmıştır.



Şekil 5.1. Ftalosiyanın polimerinde teorik hesaplamalar sonucu monomer yapısı



## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma sonucunda bir seri ftalosiyanın polimeri sentezi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle 4-Nitroftalimid, 4-Nitroftalamid, 4-Nitroftalonitril, (1,3-dietoksi-2-(etoksi karbonil)-1,3-dioksopropan-2-il)sodyum (I) ve 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis (oksi)diftalonitril (II) bileşiklerinin sentezi literatüre uygun olarak elde edilmiştir. Sonrasında (I) ve (II) nolu bileşiklerden yola çıkılarak hekzaetil-2,3-bis((3,4-disiyanofenoksi)metil)bütan-1,1,1,4,4,4-hekzakarboksilat (III) bileşiği sentezlenmiştir. Başlangıç maddesi (III)' den hareketle metallsiz ftalosiyanın polimeri (H<sub>2</sub>Pc), bakır içeren ftalosiyanın polimeri (CuPc), nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc), kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) ve çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır. Sentezlenen yapıların karakterizasyonu FT-IR, UV-Vis., <sup>1</sup>H NMR, elementel analiz, TG/DTG ve DTA yöntemleriyle başarılı şekilde aydınlatılmıştır. Sentezlenen metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin DMF, DMSO gibi yüksek polariteye sahip organik çözücülerde az çözüldüğü görülmüştür. Sübstitüe grupların uzun karbon zincirli gruplarla değişimiyle çözünlüklerinin artırılarak, bilgisayar ekranları üretimine, havacılık sanayisinde, otomotiv sektörü gibi pek çok farklı alanda kullanılabilen sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanın polimerlerinin eldesi düşünülmektedir. Ayrıca sudaki çözünlüğünü artırıcı sübstitüe gruplar modifiye edilerek foto dinamik terapi (PDT) alanında kullanımı sağlanabilir. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyot lazerleri için kanıtlanmış olduğundan dolayı ftalosiyanın polimerleri optik veri depolanması alanında da kullanılabilirler. Flor gibi yüksek elektronegatiflik gösteren sübstitüe gruplar eklenerek doğrusal olmayan optik cihazlar alanında da kullanımı önerilebilir.





## 7. KAYNAKLAR

- Ağar, E., Batı, B., Erdem, E. ve Özdemir, M. 1995. Synthesis and characterization of a novel phthalocyaninate substituted with eight tetraazamacrocycles and its nonanuclear complexes, *Journal of Chemical Research (S)*, 16-17.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Keskin, İ. ve Karabulut, B. 1997. Synthesis and properties of 1,5-dithio 3-oxa-pentenediyl bridged polymeric phthalocyanines, *Dyes and Pigment*. 35, 269-278.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Akdemir, N. ve Keskin, İ. 1999. Synthesis and characterization of new phthalocyanines containing four 15-membered tetrathiaoxa macrocycles, *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 oxadithiadiazia mixed-donor macrocycles, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*. 2087-2090.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Keskin, İ. ve Akdemir, N. 1998. Synthesis and characterization of new tetraaza-bridged polymeric phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 36,3, 249-258.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Gümrükçüoğlu, İ. E. ve Özdemir, M. 1998. Synthesis and spectroscopic investigations of IV-A group phthalocyanines containing macrocycle moieties, *Dyes and Pigments*, 36,4, 407-417.
- Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö. 1988. Synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of novel soluble crown ether containing phthalocyanine, *Journal of Chemical Society, Dalton Trans*, 5, 401-406.
- Akgül, D. 2011. Bromokinolin süstitüe yeni metalofalosiyeninlerin sentezi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, İstanbul.
- Barrett, P. A., Dent, C. E. and Linstead, R. P. 1936. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, 1719-1736.
- Barrett, P. A., Frye, D. A. and Linstead, R. P. 1938. Phthalocyanines and associated compounds. Part XIV. Further investigations of metallic derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, 1157-1163.
- Benihya, K., Mossoyan-Deneux, M., Hahn, F., Boucharat, N. and Terzian G. 2000. Synthesis, crystal structure and spectral characterization, of a new phase of tris(phthalocyaninato)dibismuth(III),  $\text{Bi}_2(\text{Pc})_3$ , *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1771-1779.

- Bıyıkoğlu, Z. 2013. Water-soluble axially disubstituted non-aggregated silicon phthalocyanines and their electrochemical properties, *Dyes and Pigments*, 99, 59–66.
- Bilgin, A., Mendi, A. ve Yıldız, U. 2006. Novel phthalocyanine polymers with very flexible pentathiatetraethylene units, *Polymer*, 47, 8462.
- 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, *Canadian Journal of Chemistry*, 42, 2201.
- Braun, A. and Tscherniac, 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.
- Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D. and Petit, A. 2005. Improvement in the synthesis of metallocyanines using microwave irradiation, *Tetrahedron*, 61, 179-188.
- Ceyhan, T., Altındal, A., Erbil, M. K. ve Bekaroğlu, Ö. 2006. Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents, *Polyhedron*, 25,737-746.
- Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D. and Torres, T. 2002. Subphthalocyanines: Singular nonlinear aromatic compounds sythesis, reactivity and physical properties, *Chemical Reviews*, 102, 835-853.
- Cook, M. J., Daniel, M. F., Harrison, K. J., McKeown, N. B. and Thompson, A. J. 1987. 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-Alkyl Phthalocyanines: New discotic liquid crystal materials, *Journal of the American Chemical Society, Chemical Communications*, 1086-1088.
- Cook, M. J., Chambrier, I., Cracknell, S. J., Mayes, D. A. and Russell, D. A. 1995. Octa-alkyl zinc phthalocyanines: potential photosensitizers for use in the photodynamic therapy of cancer, *Photochemistry Photobiology*, 62, 542-545.
- Dandridge, A. G., Drescher, H.A.E. and Thomas, J. 1929. G.B. Patent. GB 1928-14415. GB 322169.
- Day, V. W., Marks, T. J., Wachter and W. A. 1974. Large metal ion-centered template reactions - crystal and molecular-structure of a uranyl complex of cyclopentakis (2-iminoisindoline)- super phthalocyanine, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 68-68.

- Day, V. W. Marks, T. J. and Wachter, W. A. 1978. Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisoindoline), *Journal of the American Chemical Society*, 1975, 97, 4519.
- de Cian, A., Moussavi, M., Fischer, J. and Weiss, R. 1985. Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of lutetium (III) phthalocyanine derivatives, *Inorganic Chemistry*, 24:3162.
- de Diesbach, H. and Von Der Weid, E. 1927. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, 10(1):886-888.
- de La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F. and Torres, T. 1998. Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications, *Journal of Materials Chemistry*, 8:8,1671-1683.
- Dent, C. E. and Linstead, R. P. 1934. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, 1027-1031.
- Devlin, R. F., Dandliker, W. B. and Arrhenius, P. O. G. 2000. U.S. Patent. US6060598-A.
- Diaz, D. D., Cid, J. J., Vazquez, P. and Torres, T. 2008. Strength enhancement of nanostructured organogels through inclusion of phthalocyanine-containing complementary organogelator structures and in situ cross-linking by click chemistry, *Chemical European Journal*, 14, 9261-9273.
- Dincer, H. A., Gul, A. ve Kocak, M. B. 2007. Tuning of phthalocyanine absorption ranges by additional substituents, *Dyes and Pigments*, 74:3,545-550.
- Dini, D., Barthel, M. and Hanack, M. 2001. Phthalocyanines as active materials for optical limiting, *European Journal of Organic Chemistry*, 20,3759-3769.
- Dini, D. and Hanack, M. 2003a. Physical properties of phthalocyanine-based materials. In: Kadish, K., Guillard, R. and Smith, K.M. (eds.), *The Porphyrin Handbook*. Academic Press.
- Dini, D. and Hanack, M. 2003b. The Porphyrin Handbook; *Phthalocyanines: Properties and Materials; Physical Properties of Phthalocyanine-based Materials*, 17:107, 1-36.
- Dodsworth, E. S., Lever, A. B. P., Seymour, P. and Leznoff, C. C. 1985. Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines, *The Journal of Physical Chemistry*, 89, 5698-5705.

- Dominguez, D. D., Snow, A. W., Shirk, J. S. and Pong, R. G. S. 2001. Polyethyleneoxide-Capped phthalocyanines: Limiting phthalocyanine aggregation to dimer formation, *Journal Porphyrins and Phthalocyanines*, 5, 582-592.
- Dougherty, T. J., Gomer, C. J., Henderson, B. W., Jori, G., Kessel, D., Korbek, M., Moan, J. and Peng, Q. 1998. *Photodynamic therapy*, *Journal of the National Cancer Institute Photodynamic Therapy*, 90:12, 889-905.
- Elmali, D., Altindal, A., Ozkaya, A. R., Salih, B. ve Bekaroglu, O. 2011. Synthesis and characterization, novel across adjacent ring formed phthalocyanine, *Dalton Transactions*, 40:3,651-660.
- Emmelius, M., Pavlowski, G. and Vollmann, H. W. 1989. Materials for optical-data storage, *Angewandte Chemie International Edition*, 28, 1445-1471.
- Engel, M. K. 2003. Phthalocyanines: Structural characterization, *Elsevier Science*.
- Ficken, G. E. and Linstead, R. P. 1952. Conjugated macrocycles, XXIII. Tetracyclohexenotetrazaporphin, *Journal of the American Chemical Society*, 4846-4854.
- Ficken, G. E., Linstead, R. P., Stephen, E. and Whalley, M. 1958. Conjugated macrocycles. Part XXXI. Catalytic hydrogenation of tetrazaporphins, with a note on its stereochemical course, *Journal of the American Chemical Society*, 3879-3886.
- Fischer, M. S., Templeto.Dh, Zalkin, A. and Calvin, M. 1971. Structure and chemistry of porphyrins - crystal and molecular structure of monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanin complex, *Journal of the American Chemical Society*, 93, 11, 2622.
- Gao, Y., Ma, P., Chen, Y., Zhang, Y., Bian, Y., Li, X., Jiang, J. and Ma, C. 2009. Design, synthesis, characterization, and OFET properties of amphiphilic heteroleptic tris(phthalocyaninato) Europium(III) complexes. The Effect of crown ether hydrophilic substituents, *Inorganic Chemistry*, 48:1, 45-54.
- Ger. Patent 2 504 150, 1975. Green, H. and Fabian, W. (BASF AG), 1976. *Chemical Abstracts*, 85, 178982.
- Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., delRey, B., Sastre, A. and Torres, T. 1996. Subphthalocyanines: Preparation, reactivity and physical properties, *Synthesis-Stuttgart*, 9, 1139.
- Gottumukkala, V., Luguya, R., Fronczek, F.R. and Vicente, M. G. H. 2005. Synthesis and cellular studies of an octa-anionic 5,10,15,20-tetra 3,5- (nido-carboranyl methyl)phenyl porphyrin (H<sub>2</sub>OCP) for application in BNCT, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 13:5,1633-1640.

- Greenberg, S., Lever, A. B. P. and Leznoff, C. C. 1988. Approaches towards the synthesis of a 2,9,16,23-tetrasubstituted phthalocyanine as a pure isomer, *Canadian Journal of Chemistry*, 66:5, 1059-1064.
- Gregory, P. 1991. *High-technology applications of organic colorants*. Plenum Press.
- Gullotti, M. and Pasini, A. 1975. Schiff base complexes of oxocations. Part III. oxotitanium(IV) complexes with tetradentate optically active schiff bases, *Inorganica Chimica Acta*, 15, 129-136.
- Gürol, I., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö. 1994. Synthesis of tetraalkylthio-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag(I) and Pd(II), *Journal of the Chemical Society-Dalton Trans*, 4, 497-500.
- Hanack, M. and Vermehren, P. 1991. Soluble bisaxially substituted (phthalocyaninato)ruthenium complexes, *Chemische. Berichte*, 124:8, 1733-1738.
- 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.
- Hanack, M. and Stihler, P. 2000. Synthesis of ladder-type oligomers incorporating phthalocyanine units, *Europen Journal of Organic Chemistry*, 2, 303-311.
- Hawthorne, M. F. 1993. The role of chemistry in the development of boron neutron-capture therapy of cancer, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 32:7,950-984.
- Hendrix, R., Sielcken, O. E., Drenth, W. and Nolte, R. J. M. 1986. Polytopic ligand systems: Synthesis and complexation properties of a crowned, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1464-1465.
- Hunger, K. 2007. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley.
- Jin, L. and Chen, D. 2012. Enhancement in photovoltaic performance of phthalocyanine-sensitized solar cells by attapulgite nanoparticles, *Electrochimica Acta*, 72, 40-45.
- Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard, R. 2003. *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines : Spectroscopic and electrochemical characterization*, Academic Press.

- Kempa, A. and Dobrowolski, J. 1988. Palladium phthalocyanine and its polymorphic forms, *Canadian Journal of Chemistry*, 66:10, 2553-2555.
- Khoo, I. C. 2007. Liquid crystals 2nd ed., John Wiley and Sons, 1-62, New Jersey.
- Kimura, M., Nakada, K., Yamaguchi, Y., Hanabusa, K., Shirai, H. and Kobayashi, N. 1997. Dendrimeric metallophthalocyanines: Synthesis and characterization of a Zinc(II) phthalocyanine[8]<sup>3</sup>-arborol, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1215-1216.
- Kobayashi, Y. 1986. A Copper Phthalocyanine with four crown ether voids, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1462-1463.
- Kobayashi, N. and Lever, A. B. P. 1987. Cation-induced or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation - crown-ether substituted phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, 109:24, 7433-7441.
- Kobayashi, N., Higashi, R. and Tomura, T. 1997. Phthalocyanines containing silicons in their peripheral substituent groups, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 70, 2693-2698.
- Kobayashi, S. 2002. Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds, *Coordination Chemistry Reviews*, 227, 129-152.
- Koçak, M. B., Cihan, A., Gürsoy, S., Okur, A. İ., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö. 2003. A new double-decker Lu(III) diphthalocyanine with eight peripheral benzo(15-crown-5) units, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33:9, 1527-1533.
- Koray, A. R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö. 1986. Preparation of a novel, soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties, *Journal of the Chemical Society and Chemical Communications*, 932-933.
- Kurt, Ö. (2015). Naftoksi veya kinolinoksi gruplari içeren yeni hegzadeka süstitüe ftalosiyandinler. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Leznoff, C. C., Greenberg, S., Khouw, B. and Lever, A. B. P. 1987. The synthesis of monosubstituted and disubstituted phthalocyanines using a dithioimide, *Canadian Journal of Chemistry*, 65:8, 1705-1713.
- Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., 1989. *Phthalocyanines Properties and Applications*. Vol. 1, VCH, Weinheim.
- Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P. 1993. *Phthalocyanines Properties and Applications*. Vol. 2, VCH, Weinheim.

- Leznoff C. C. and Lever A. B. P. 1993. *Phthalocyanines Properties and Applications*. Vol. 3, VCH Publishers, New York.
- Linstead, R. P. 1934. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters, *Journal of the Chemical Society*, 28:1016-1017.
- Lokesh, K. S. and Adriaens, A. 2013. Synthesis and characterization of tetra-substituted palladium phthalocyanine complexes, *Dyes and Pigments*, 96:1, 269-277.
- Löbber, G. 1992. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim: VCH.
- Marks, T. J. and Strojakovic, 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, 1695.
- McKeown, N. B., Chambrier, I. and Cook, M. J. 1990. Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18,22,25- octa- alkyl- 22,25- bis (carboxypropyl)phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18- hexa- alkyl- 22,25- bis (carboxypropyl)phthalocyanines, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions*, 1:4,1169-1177.
- McKeown, N. B., Budd, P. M., Msayib, K. J., Ghanem, B. S., Kingston, H. J., Tattershall, C.E., Makhseed, S., Reynolds, K.J. and Fritsch, D. 2005. *Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Bridging the Void between Microporous and Polymeric Materials Chemistry – A European Journal*, 11:9, 2610- 2620.
- Metz, J., Schneider, O. and Hanack, M. 1984. Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato)iron and (phthalocyaninato)cobalt compounds and their pyridine adducts, *Inorganic Chemistry*, 23:8, 1065-1071.
- Mikhaleiko, S. A. and Luk'yanets, E. A. 1969. Phthalocyanines and related compounds. I. Synthesis and some properties of tetraphenyl phthalocyanines, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 39:9, 2129-2136.
- Miller, J. Baron, E. Scull, H. Hsia, A. Berlin, J. and McCormick T. 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.
- Minch, B. A., Xia, W., Donley, C. L., Hernandez, R. M., Carter, C., Carducci, M. D., Dawson, A., O'Brien, D. F. and Armstrong, N. R. 2005. Octakis(2-benzyloxyethylsulfanyl) Copper (II) Phthalocyanine: A new liquid crystalline discotic material with benzyl-terminated, thioether-linked side chains, *Chemistry of Materials*, 17, 1618-1627.

- Mooney, J. R., Choy, C. K., Knox, K. and Kenney, M. E. 1975. Determination of sp<sup>2</sup>-o-sp<sup>2</sup> bond angle common to shift-reagent compounds (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO-3(PCSiO)CHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (CH=1-5) by an induced shift technique and determination of structure of PCSi OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 2 by x-ray crystallography, *Journal of the American Chemical Society*, 97:11, 3033-3038.
- Moser, F. H. and Thomas, A. L. 1983. *The Phthalocyanines: Properties*. CRC Press.
- Moussaron, A., Arnoux, P., Vanderesse, R. and Sibille, E. 2013. Lipophilic phthalocyanines for their potential interest in photodynamic therapy: Synthesis and photo-physical properties, *Tetrahedron*, 69:47, 10116–10122.
- Nevin, W.A., Liu, W., Greenberg, S., Hempstead, M.R., Marcuccio, S.M., Melnik, Leznoff, C.C. and Lever, A.P.B. 1987. Synthesis, aggregation, electrocatalytic activity, and redox properties of a tetranuclear cobalt, *Inorganic Chemistry*, 26, 882-891.
- Nesrullazade A. 2000. *Sıvı Kristaller: Yapıları, özellikleri, uygulamaları*. Ege Üniversitesi Basım Evi, 1-25 İzmir.
- 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.
- Nostrum, C. F. V., Picken, S. J., Schouten, A. J. and Nolte, R. J. M. 2005. Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether - substituted phthalocyanines : Toward molecular wires and molecular ionoelectronics, *Journal of the American Chemical Society*, 117:40, 9957-9965.
- 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.
- Ozawa, T., Santos, R.A., Lamborn, K.R., Bauer, W.F., Koo, M.S., Kahl, S.B. and Deen, D.F. 2004. In vivo evaluation of the boronated porphyrin TABP-1 in U-87 MG intracerebral human glioblastoma xenografts, *Molecular Pharmaceutics*, 1:5, 368-374.
- Özkan, R., 2015 . Tiyo ve Okso Grubu İçeren Metalli ve Metalsiz Ftalosyanin Polimeri Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2015



- Padgett, H. C., Csendes, I. G. and Rapoport, H. 1979. The alkoxy carbonyl moiety as blocking group. A generally useful variation of the malonic ester synthesis, *The Journal of Organic Chemistry*, 44:20,3492-3496
- Poon, K. W., Yan, Y., Li, X. Y. and Ng, D. K. P. 1999. Synthesis and electrochemistry of ferrocenylphthalocyanines, *Organometallics*, 18:17, 3528-3533.
- Rauschnabel, J. and Hanack, M. 1995. New derivatives and homologues of subphthalocyanine, *Tetrahedron Letters*, 36,1629.
- Renzoni, G. E., Theodore, L. J., Schindele, D. C., Leznoff, C. C., Stanton, T. H. and Andersen, N.H. 1996. U.S. Patent. US5346670-A1; EP434727-A4; CA1337754-C; US5494793-A.
- Schöllhorn, B., Germain, J. P., Pauly, A., Maleysson, C. and Blanc, J. P. 1998. Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 1: Reducing gases, *Thin Solid Films*, 326, 245-250.
- Sener, M. K., Gul, A. and Kocak, M. B. 2003. Synthesis of tetra(tricarbethoxy)- and tetra(dicarboxy)-substituted soluble phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7(9-10), 617-622.
- Sesalan, B.S., Koca, A. and Gul, A. 2008. Water soluble novel phthalocyanines containing dodeca-amino groups, *Dyes and Pigments*, 79:3, 259-264.
- Shaabani, A. 1998. Synthesis of metallophthalocyanines under solvent-free conditions using microwave irradiation, *Journal of Chemical Researchs*, 10, 672-673.
- Shumov, Y. S. and Heyrovský, M. 1975. The Relation between catalytic and photoelectro-chemical properties of phthalocyanine films, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 65:1,469-471.
- Simon, J. and Andre, J. J. 1985. Molecular semiconductors; Chapter 3, Springer; Berlin, 73-149,.
- Simon, J. Andre, J. J. Lehn J. M. and Rees C.W. (Eds.), 1985. *Molecular Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 136.
- Soloway, A. H., Tjarks, W., Barnum, B. A., Rong, F. G., Barth, R. F., Codogni, I. M. and Wilson, J.G. 1998. The chemistry of neutron capture therapy, *Chemical Reviews*, 98:4,1515-1562.

- Stihler, P., Hauschel, B. and Hanack, M. 1997. Synthesis of a bisdienophilic phthalocyanine and of precursors for repetitive Diels-Alder reactions based on hemiporphyrazines and phthalocyanines, *Chemisch Berichte*, 130:6, 801-806.
- Stuzhin, P. A. and Khelevina, O. G. 1996. Azaporphirins: Structure of the reaction centre and reactions of complex formation, *Coordination Chemistry Reviews*, 147,41-86.
- Sürgün, S. 2013. *Non-periferal ve periferal süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı, İstanbul.
- Tamilova, L. G., Chernykh, E. V., Ioffe, T. T. and Luk'yanets, E. A. 1983. Phthalocyanines and related-compounds 22. synthesis and spectral-electrochemical study of rare-earth elements diphtalocyanines, *Zhurnal Obshchei Khim.* 53:11, 2594-2601.
- 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 groups, *Dalton Transactions*, 37, 4482-4490.
- Thomas, A. L. 1990. *Phthalocyanine Research and Applications*. Taylor and Francis.
- Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman, B. M. and Ibers, J. A. 1993. Synthesis of high-purity phthalocyanines(Pc) - high intrinsic conductivities in the molecular conductors H<sub>2</sub>(Pc)I and Ni(PC)I, *Inorganic Chemistry*, 32:16, 3546-3553.
- Tomoda, A., Saito, S., Ogawa, S. and Shiraishi, S. 1983. Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organik strong bases, *Chemistry Letters*, 3, 313-316.
- Walker, G. T., Nadeau, J. G., Linn, C. P., Devlin, R.F. and Dandliker, W.B. 1996. Strand displacement amplification (SDA) and transient state fluorescence polarization detection of mycobacterium tuberculosis DNA, *Clinical Chemistry*, 42:1,9-13.
- Walsh, C. J. and Mandal, B. 2000. A Novel method for the peripheral modification of phthalocyanines. Synthesis and third-order nonlinear optical absorption of β-tetrakis(2,3,4,5,6-pentaphenylbenzene) phthalocyanine, *Chemistry of Materials*, 12, 287-289.
- 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., U. Marose and Knoop R. 1985. Polymeric Phthalocyanines and their precursors. Synthesis and analytical characterization of polymers from 1,2,4,5-benzenetetracarbonitrile, *Makromolekulare Chemie*, 186, 2209.
- Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. and Rai, T.B. 2000. Synthesis of structually uniform polymeric phthalocyanines, *Journal Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 491-497.
- Wöhrle, D. 2001. Phthalocyanines in macromolecular phases-methods of synthesis and properties of the materials, *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 68.
- Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S.G., Kazarin, A. and Suvorova, O.N. 2012. Practical applications of phthalocyanines - from dyes and pigments to materials for optical, electronic and photo-electronic devices, *Macroheterocycles*, 5:3,191-202.
- Xingfa, M. Hongzheng, Chen, Minmin, Shi, Gang W. Mang Wang, Ji Huang. 2005. High gas-sensitivity and selectivity of fluorinated Zinc phthalocyanine film to some non-oxidizing gases at room temperature, *Thin Solid Films*, 489, 257-261.
- Young, J. G. and Onyebuagu, W. 1990. Synthesis and characterization of di-substituted phthalocyanines, *Journal of Organic Chemistry*, 55:7, 2155-2159.
- Yua Kokshorov, Sherle, A. I. and Tikhonov A.N. 2005. Thermo-induced changes in EPR spectra of metal-free oligo- and polyphthalocyanines, *Synthetic Metals*, 149, 19.
- Yuksel, F., Atilla, D. ve Ahsen, V. 2007. Synthesis and characterization of liquid crystalline unsymmetrically substituted phthalocyanines, *Polyhedron*, 26, 4551-4556.
- Zakharov, A.V. and Girichev, G. V. 2008. Theoretical study of the structure, vibrational spectra, and electronic spectra of oxotitanium porphyrin, octamethylporphyrin, porphyrazine, and phthalocyanine complexes, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 851:1-3,183-196.
- Zhu, L., Jing, X., Song, L., Liu, B., Zhou, Y., Xiang, Y. and Xia, D. 2014. Solid-phase synthesis and catalytic sweetening performance of sulfonated cobalt phthalocyanine from sulfonated phthalic anhydride mixture, *New Journal of Chemistry*, 38:2, 663-668.
- Zorlu, M. B. (2013). *Farklı Sübstitüe Ftalonitril ve Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Zugle, R. and Nyokong, T. 2013. Zinc(II) 2,9,16,23-tetrakis[4-(N-methylpyridyloxy)]-phthalocyanine anchored on an electrospun polysulfone polymer fiber: Application for photosensitized conversion of methyl orange, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366, 247-253.



## ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Seda Nur Aygün  
Doğum Yeri : Bakırköy / İSTANBUL  
Doğum Tarihi : 05.04.1992  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Fatih Kız Lisesi (2010)  
Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya  
(2014)  
Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
(Şubat 2015 - Mart 2018)

### Bilimsel çalışmaları ve yayınları

#### Uluslar arası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler:

1. Atalay Ş., **Aygün S.N.**, Meral S., Ağar E. 2017 (E)-4-bromo-5-methoxy-2-(((2-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol monohydrate, IUCrData 3, x171730.

#### Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (*Proceeding*) basılan bildiriler:

1. Tarı Özdemir G., **Aygün S.N.**, Dege N., Ağar E. 2017 Crystal Structure Analysis, Spectroscopic Characterization and Theoretical Calculations of: (E)-4-bromo-5-methoxy-2-((p-tolylimino)methyl)phenol. 3rd International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS 2017, Muğla / TURKEY)
2. Meral S., **Aygün S.N.**, Alaman Ağar A., Ağar E. 2018 Effect of Benzophenone Derivative Schiff Base to Containing Metal Salts Lyotropic Liquid Crystal. 4th International Conference on New Trends in Chemistry (ICNT Conference 2018, St. Petersburg / RUSYA)

**Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:**

1. **Aygün S.N.**, Kavraz F., Ağar E., 2017 Schiff Bazı İçeren Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu. (29.Ulusal Genel Kimya Kongresi, ODTÜ/ANKARA)
2. **Aygün S.N.**, Kavraz F., Ağar E., 2017 Trietil methantrikarboksilat İçeren Ftalosiyanın Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. (29.Ulusal Genel Kimya Kongresi ODTÜ/ANKARA)
3. Kavraz F., **Aygün S.N.**, Ağar E., 2017 2-Amino-2-(hidroksimetil)propan-1,3-diol (Tris) İçeren Ftalosiyanın Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. (29.Ulusal Genel Kimya Kongresi, ODTÜ/ANKARA)

**Projelerde yaptığı görevler:**

1. Metalli (Zn) ve Metalsiz 2,2,2-Tris(Pentadecyloxy)Ethan-1-01 İçeren Azaftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi, TÜBİTAK tarafından destekli 114Z707 nolu bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı (01.12.2014 – 01.12.2016)
2. 5,6-bis((1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)amino)pyrazine-2,3-dicarbonitrile içeren metalli ve metalsiz azaftalosiyanın bileşiklerinin sentezlenmesi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, BAP, Araştırmacı (20.11.2017 – 20.11.2018)