

T.C.  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**2- İZOPROPİL - 6 - METİLPİRİMİDİN - 4 - İLOKSİ SUBSTİTUENTLİ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN : Emrah DEDE  
DANIŞMAN : Doç. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ

VAN-2014

T.C.  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**2- İZOPROPİL - 6 - METİLPİRİMİDİN - 4 - İLOKSİ SUBSTİTUENTLİ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Emrah DEDE

VAN-2014

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ danışmanlığında, Emrah DEDE tarafından sunulan “2-izopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi substituentli ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu ” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 15./7./2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

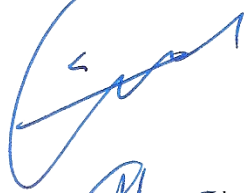
Başkan: Doç. Dr. M.Salih AĞIRTAŞ

İmza:



Üye: Doç. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

İmza:



Üye: Yrd. Doç. Dr. Murat RAKAP

İmza:



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../.../..... tarih ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....  
Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İmza

Emrah DEDE

## ÖZET

### 2-İZOPROPİL -6- METİLPİRİMİDİN -4- İLOKSİ SUBSTİTUENTLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DEDE, Emrah  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ  
Temmuz 2014, 73 Sayfa

Bu çalışmada, yeni başlangıç maddesi **3** 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-ol **2** ile 4-nitroftalonitril **1**'in bir nükleofilik yer değiştirime reaksiyonu ile hazırlandı. Yeni 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi substituentli metalloftalosiyanınlar [M: Zn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II)] **4-7** ftalonitril türevi **3**' ün siklo-tetramerizasyonu ile sentezlendi. Periferal konumlarda 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi substituentli grupları taşıyan bu yeni ftalosiyanın bileşikleri tetrahidrofuran, dimetilformamid ve dimetilsulfoksit gibi çözücülerde gayet iyi çözünmektedirler. Yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve UV/vis teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Bu yeni bileşiklerin agregasyon davranışları, antioksidan ve antibakteriyel özellikleri de incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Ftalosiyanınlar, Kompleks, Sentez, Karakterizasyon, Agregasyon, Antioksidan.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF -2- ISOPROPYL - 6 - METHYLPYRIMIDIN - 4 - YLOXY SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

DEDE, Emrah

Msc Thesis, Chemistry Science

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. M.Salih AĞIRTAŞ

July 2014, 73 Pages

In this work, a new starting material **3** was prepared by a nucleophilic displacement reaction of 2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-ol **2** with 4-nitrophthalonitrile **1**. Novel metallophthalocyanines [M: Zn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II)] **4-7** with 2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yloxy substituents were synthesized by cyclotetramerization of phthalonitrile derivative **3**. New phthalocyanines bearing substituted 2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yloxy on periphery moiety are perfectly soluble in tetrahydrofuran, dimethylformamide and dimethylsulfoxide. The structures of the newly synthesized compounds were characterized by elemental analysis, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and UV/vis techniques.

The aggregation, antioxidant and antibacterial properties of these new compounds were also investigated

**Key words:** Phthalocyanines; Complex, Synthesis, Characterization, Aggregation, Antioxidant.

## ÖN SÖZ

Bu çalışma, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

Yüksek Lisans tez konusu olan bu çalışma, yeni ligand ve ftalosiyanın bileşiklerinin sentezini ve yapılarının aydınlatılmasını içerir. Ayrıca, bu bileşiklerin agregasyon, antioksidan ve antibakteriyel özellikleri de incelenmiştir.

Çalışmalarım süresince benden bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen değerli danışmanım ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı hocam Sayın Doç. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan deneyim ve hoşgörülerini esirgemeyen Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim dalı Arş.Gör. Metin Çelebi'ye, bileşiklerin Gaussian programı ile optimize edilmesinde emeği geçen sayın Doç. Dr. Selçuk Gümüş'e, antioksidan özelliklerinin araştırılmasında emeği geçen Siirt Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü öğretim üyeleri Sayın Yrd. Doç. Dr. Sadin Özdemir'e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Veysi Okumuş'a, Mardin Artuklu Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Abdurrahman DüNDAR'a, emeğini benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

2014

Emrah DEDE

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Ftalosiyanimler.....	2
1.1.1. Ftalosiyanimlerin sentezi.....	4
1.1.1.1. Metallsz ftalosiyanimler .....	4
1.1.1.2. Metalli ftalosiyanimler .....	5
1.2. Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri.....	7
1.3. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları.....	8
1.3.1. Boya ve pigment .....	8
1.3.2. Kimyasal sensörler.....	8
1.3.3. Nonlineer optik cihazlar .....	8
1.3.4. Sıvı kristal.....	8
1.3.5. Optik veri depolama.....	9
1.3.6. Fotodinamik terapi.....	9
1.3.7. İnfrared absorplayıcı .....	10
1.3.8. Katalizör .....	10
1.3.9. Elektrokromik görüntüleme .....	10
1.4. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri.....	11
1.4.1. NMR spektroskopisi .....	11
1.4.2. IR spektroskopisi .....	12
1.4.3. Kütle spektroskopisi.....	12
1.4.4. UV spektroskopisi.....	13
1.5. Ftalosiyanimlerde Agregasyon Özellikleri .....	14
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	17



2.1. Polimer Ftalosiyeninler.....	19
2.2. Dendrimerik Ftalosiyeninler .....	20
2.3. Subftalosiyeninler.....	20
2.4. Multinükleer Metalloftalosiyeninler.....	22
2.5. Mono ve Dinükleer Ftalosiyeninler.....	25
2.6. Çözünür Ftalosiyeninler .....	28
2.7. Süper Ftalosiyeninler.....	29
2.8. Asimetrik Ftalosiyeninler .....	31
2.9. Simetrik Ftalosiyeninler .....	33
2.10. Kiral Ftalosiyeninler.....	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	36
3.1. Materyal.....	36
3.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler	36
3.1.2. Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar	36
3.2. Yöntem .....	36
3.3. Sentez Çalışmaları.....	37
3.3.1. 4- (2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi)ftalonitril (3) .....	37
3.3.2. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi ftalosiyeninato çinko (II) 4 .....	38
3.3.3. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi ftalosiyeninato bakır (II) 5.....	39
3.3.4. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi ftalosiyeninato kobalt (II) 6.....	40
3.3.5. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi ftalosiyeninato nikel (II) 7.....	41
3.4. Serbest Radikal (DPPH) Giderme Aktivitesi.....	42
3.5. Demir Şelatlama Aktivitesi.....	42
3.6. İndirgeyici Güç Aktivitesi .....	43
3.7. Bileşiklerin Antibakteriyel Aktivitesi .....	44
3.8. Bilgisayar Hesaplamaları.....	44
4. BULGULAR.....	45
4.1. Serbest Radikal (DPPH) Giderme Aktivitesi.....	48

4.2. Demir Şelatlama Aktivitesi.....	48
4.3. İndirgeyici Güç Aktivitesi .....	49
4.4. Bileşiklerin Antibakteriyel Aktivitesi .....	49
4.5. Bileşiklerin Bilgisayar Hesaplamaları.....	50
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	52
KAYNAKLAR.....	66
ÖZ GEÇMİŞ.....	73

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Porfirin, tetrabenzoporfirin, porfirazin ve ftalosiyanın yapısal benzerliği.....	2
Şekil 1.2. Ftalosiyanın molekülünün numaralandırılması.....	3
Şekil 1.3. Ftalosiyanın bileşiğinin periferel ve non periferel konumları .....	4
Şekil 1.4. Substitüe H <sub>2</sub> Pc ‘nin sentez şeması .....	5
Şekil 1.5. Simetrik metalli ftalosiyanın genel sentez yöntemleri.....	6
Şekil 1.6. Bir ftalosiyanın sıvı kristal görüntüsü .....	9
Şekil 1.7. Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme.....	11
Şekil 1.8. Karboksilftalosiyanın çinko (II)’nin proton NMR spektrumu .....	12
Şekil 1.9. Mağnezyum ftalosiyanın bileşiğinin kütle spektrumu .....	13
Şekil 1.10. Metalloftalosiyanın basitleştirilmiş enerji diyagramı.....	14
Şekil 1.11.DMSO içinde farklı konsantrasyonlardaki ftalosiyanın bileşiğinin elektronik absorpsiyonu .....	15
Şekil 1.12. Agregasyona uğramamış (a) ve uğramış (b) ftalosiyanın şekli .....	16
Şekil 2.1. Polimerik ftalosiyanın örneği.....	19
Şekil 2.2. Hezamerik ve oktamerik ftalosiyanın örnekleri.....	20
Şekil 2.3. Subftalosiyanın örneği.....	21
Şekil 2.4. Subftalosiyanın örneği.....	22
Şekil 2.5. Multinükleer ftalosiyanın örneği.....	23
Şekil 2.6. İki çekirdekli bir ftalosiyanın kompleksi.....	23
Şekil 2.7. Karışık ftalosiyanın ve porfirin üçlü deker kompleks örneği .....	24
Şekil 2.8. (a), (b), (c)’de verilen multinükleer ftalosiyanın örnekleri.....	25
Şekil 2.9. (a), (b), (c), (d), (e) ball tipi veya dinükleer ftalosiyanın örnekleri.....	28
Şekil 2.10. Çözünür ftalosiyanın örneği.....	29
Şekil 2.11. Süper ftalosiyanın örneği.....	31
Şekil 2.12. (a) Asimetrik ftalosiyanın sentezi, (b) sınıflandırılması.....	32
Şekil 2.13. a) Simetrik ftalosiyanın örneği.....	33
Şekil 2.13. b) Simetrik Çinko ftalosiyanın optimize edilmiş görüntüsü.....	34
Şekil 2.13. c) Simetrik Çinko ftalosiyanın optimize edilmiş yandan görüntüsü.....	34

Şekil 2.14. Sekiz kiral karbon içeren oktasubstituentli ftalosiyenin.....	35
Şekil 3.1. . 4-(2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi) ftalonitril sentezi 3 kompleksi ....	37
Şekil 3.2. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi ftalosiyanimato çinko (II) 4 kompleksi .....	38
Şekil 3.3. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi ftalosiyanimato bakır (II) 5 kompleksi.....	39
Şekil 3.4. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi ftalosiyanimato kobalt (II) 6 kompleksi.....	40
Şekil 3.5. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4- ftalosiyanimato nikel(II) 7 kompleksi.....	41
Şekil 4.1. Serbest radikal (DPPH) giderme aktivitesi.....	48
Şekil 4.2. Demir şelatlama aktivitesi .....	49
Şekil 4.3. İndirgeyici güç aktivitesi .....	49
Şekil 4.4. Bileşiklerin antibakteriyel aktiviteleri, AK = Amikacin (30 µg) and TE = Tetracycline (30 µg).....	50
Şekil 4.5. Ftalosiyenin 4 ün geometri optimize edilmiş yapısı (üst ve yan görünüş).....	50
Şekil 4.6. Ftalosiyenin 4-7 nin merkezindeki yük dağılımı .....	51
Şekil 4.7. Ftalosiyenin 4(b) ve 7(a) nın sınır moleküler orbital şemaları .....	51
Şekil 5.1 (4) bileşiğinin UV-vis spektrumu .....	54
Şekil 5.2 (5) bileşiğinin UV-vis spektrumu .....	55
Şekil 5.3. (6) bileşiğinin UV- vis spektrumu.....	56
Şekil 5.4. (4) bileşiğinin THF daki elektronik spektrumu .....	57
Şekil 5.5. (6) bileşiğinin THF daki elektronik spektrumu .....	58
Şekil 5.6. (3) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 5.7. (3) bileşiğinin IR spektrumu. ....	60
Şekil 5.8. (4) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 5.9. (4) bileşiğinin IR spektrumu. ....	62
Şekil 5.10.(6) bileşiğinin IR spektrumu. ....	63
Şekil 5.11.(7) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	64
Şekil 5.12.(7) bileşiğinin IR spektrumu .....	65

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Yeni sentezlenen bileşiklerin (4-7) UV-vis spektral değerleri.....	45
Çizelge 4.2. Yeni sentezlenen bileşiklerin (3-7) elementel analiz değerleri.....	46
Çizelge 4.3. Yeni sentezlenen bileşiklerin (3-7) analitik ve fiziksel değerleri.....	46
Çizelge 4.4. Yeni sentezlenen bileşiklerin (3-7) IR spektrum değerleri.....	47
Çizelge 4.5. Yeni sentezlenen bileşiklerin (3-4, 7) <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri.....	47

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

cm	: Santimetre
g	: Gram
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
°C	: Santigrat Derece Sıcaklığı
mmol	: Mili mol
Pc	: Ftalosiyenin
H <sub>2</sub> Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
M	: Metal

### Kısaltmalar

DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
EtOH	: Etilalkol
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Potasyum Karbonat
CoCl <sub>2</sub>	: Kobalt Klorür
CuCl <sub>2</sub>	: Bakır Klorür
Ni Cl <sub>2</sub>	: Nikel Klorür
Zn Cl <sub>2</sub>	: Çinko Klorür
Mg Cl <sub>2</sub>	: Mağnezyum Klorür
IR	: Infrared Spektrumu
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofur
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
DBU	: 1,8- diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
TCA	: Trikloroasetik asit
DPPH	: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil

## 1. GİRİŞ

Doğada bulunmayan ancak sentezlenerek elde edilen ftalosiyanın (Pc), ismini Yunanca'da "naphtha (mineral yağı)" ve "cyanine (koyu mavi)" anlamına gelen sözcüklerden almıştır (Moser ve Thomas, 1983).

Ftalosiyanın yapısı ilk keşfinden ancak 27 yıl sonra aydınlatılabilmektedir. Çok iyi mavi ve yeşil renklere sahip olmalarıyla dikkat çeken ftalosiyanın bileşikler uzun yıllar boyar madde olarak kullanılmıştır. Bir asra yakın değişik türevleri sentezlenen ftalosiyanın çok sayıda yeni kullanım alanlarına sahip hale gelmiştir. Anorganik kimyanın kapsam ve içeriğinin zenginleşmesine önemli bir katkısı olan ftalosiyanın ticari olarak 1935'te üretilmiş ve ticari bir kıymet almıştır. Günümüzde ftalosiyanın yazıcı mürekkebi, boya, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanın ışığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından mavi pigment olarak kullanılmaktadırlar. Teknolojik ürünler sınıfından olan bu bileşiklerin nonlineer optik malzeme, gaz sensör, moleküler yarı iletken, yakıt hücreleri, elektrofotografi, optik veri depolama, katalizör, fotodinamik terapide fotosensitizer (Erdoğan ve ark.,2009;Şen ve ark.,2011;Thomas,1990) olarak araştırmacılar için ilgi çekici olmuş ve yoğun bir biçimde araştırılmaktadır. Ayrıca ileri teknoloji malzeme üretiminde ve nanoteknolojik araştırmalar için son zamanların cazip bir konusu olmuştur.

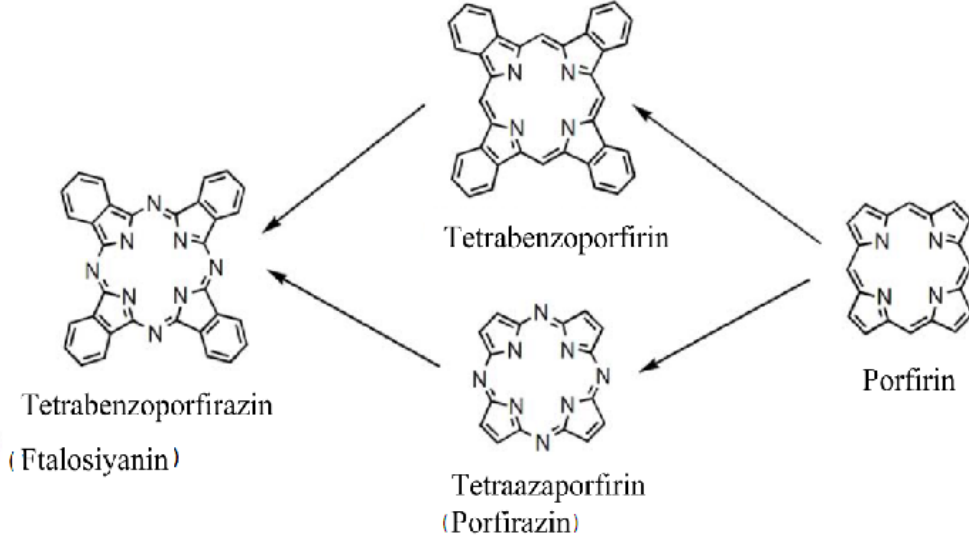
Koordinasyon kimyası içinde önemli bir yere sahip ftalosiyanın bileşiği ilk defa 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik asitten orto-siyano benzamidin hazırlanması sırasında koyu, çözünür olmayan bir madde olarak varlığı anlaşılmıştı (Braun ve ark., 1907).

Linstead'ın ftalosiyanın üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapıları doğrulanmıştır (Linstead,1934; Robertson,1935). X-ışını veya elektron mikroskopi gibi metotlarla bu makrosiklik bileşiklerin düzlemselliği tespit edilmiştir. 1930-1950 yılları arasında ftalosiyanın polimorfizm, katalitik, yükseltgenme ve indirgenme, iletkenlik, magnetik özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır.

Teknolojik öneme sahip ftalosiyanın bileşiklerinin hem sentezi hem de özelliklerinin araştırılması araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiştir.

### 1.1. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler  $18\pi$  elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır. Bu elektron yapısına bağlı olarak ilginç özellikler göstermektedir. Yapısal olarak doğada bulunmayan tamamen sentetik yollardan sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanimler doğal olarak bulunan klorofil ve hemoglobin (Şekil 1.1) gibi porfirin içeren yapılara benzeyen makrosiklik yapılardır. Porfirinlerle aralarındaki temel fark; dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Bu yüzden ftalosiyanim genellikle tetrabenzotetraaza porfirin olarak adlandırılır (Ziolo ve Extine, 1981).

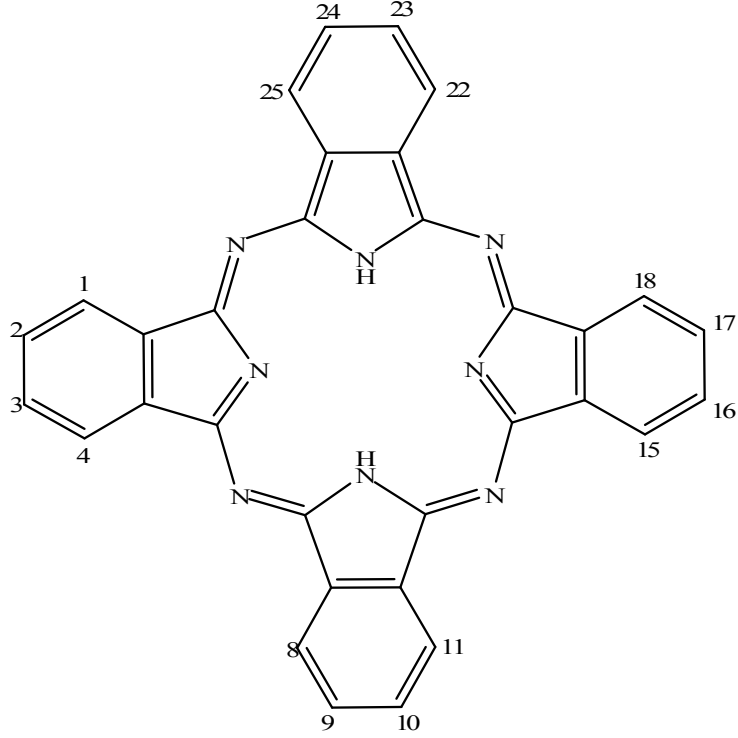


Şekil 1.1. Porfirin, tetrabenzoporfirin, porfirazin ve ftalosiyanimin yapısal benzerliği.

Ftalosiyanim, çeşitli metal iyonlarının girmesini sağlayan uygun büyüklükte merkezi boşluğa sahip 4-iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrosiklidir. Bu yapı daha sonra X-ışını kırınımı teknikleriyle ispatlanmıştır. Ftalosiyanimler halka düzleminden çıkarak makro halkadaki oyuğa uyum sağlarlar. Bu şekilde sağlanan yapı, ftalosiyanim halkaları arasında moleküller arası kuvvetlere sebep olur ve polar organik çözücülerde yapının çözünürlüğünü artırır (Ziolo ve ark., 1981).

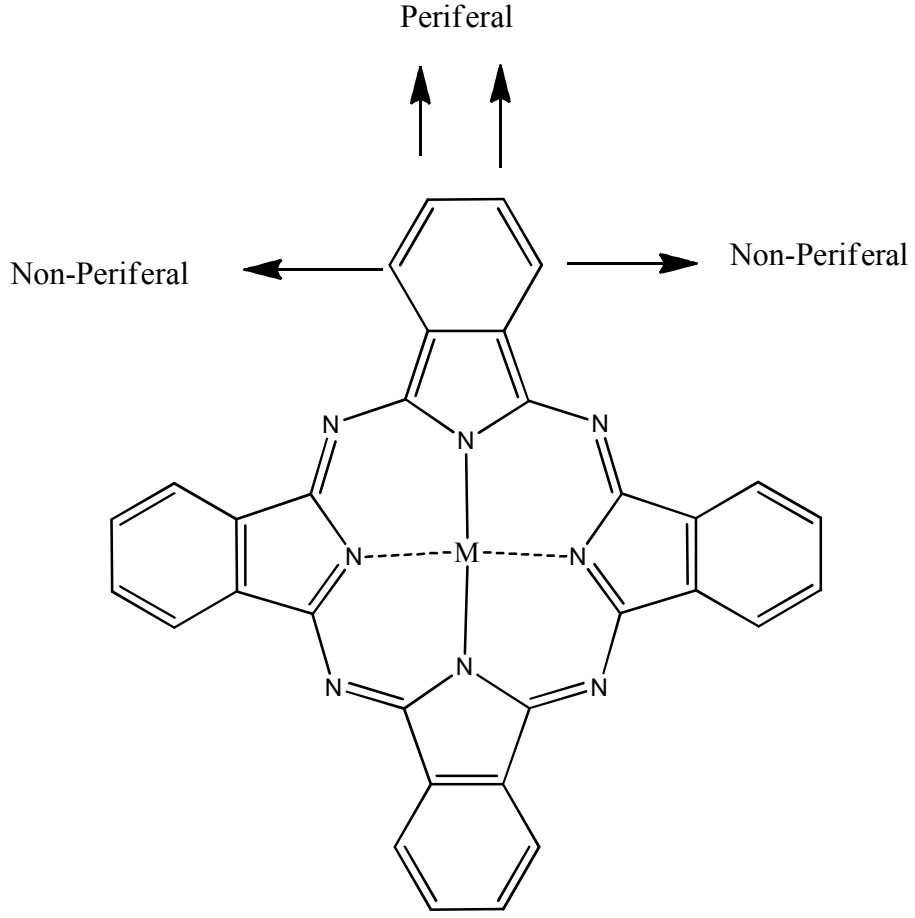


Ftalosiyenin molekülünün numaralandırılması aşağıdaki şekilde yapılabilir.



Şekil 1.2. Ftalosiyenin molekülünün numaralandırılması.

Ftalosiyeninler yaygın olarak, ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisoindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden elde edilirler. Bu başlangıç maddelerinden istenilen modifikasyonda metali ya da metalsiz ftalosiyenin bileşikleri elde edilebilir. Ayrıca bu başlangıç maddelerine periferel ve non-periferel konumlara uygun gruplar takılarak çok çeşitli ve fonksiyonel işlevli bulunan ftalosiyeninler sentezlenebilir.



Şekil 1.3. Ftalosiyanın bileşiminin periferel ve non periferel konumları.

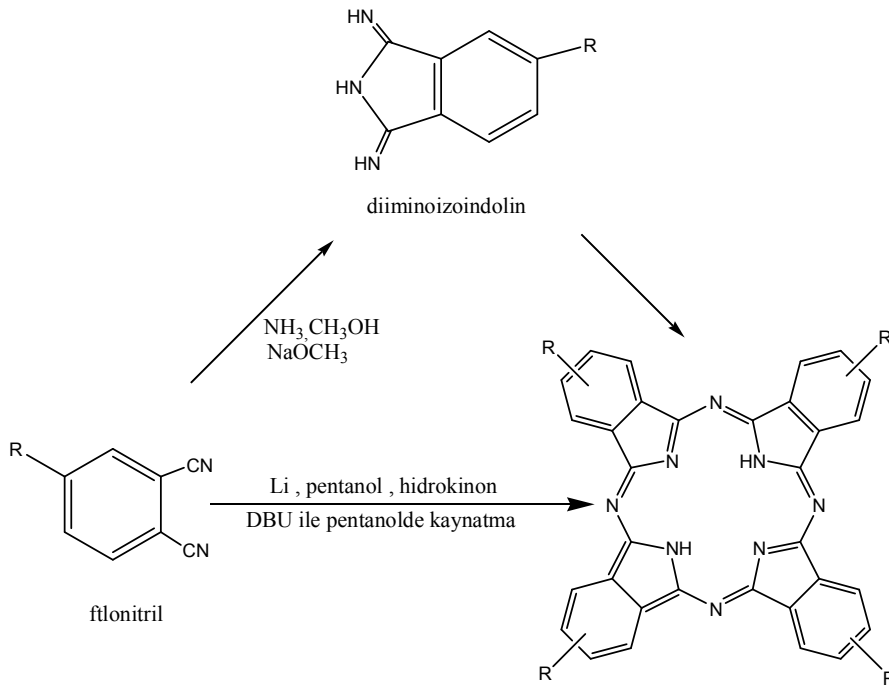
### 1.1.1. Ftalosiyanın sentezi

#### 1.1.1.1. Metalsiz ftalosiyanınlar

Metalsiz ftalosiyanınlar halka yapısında metalin bulunmadığı ftalosiyanınleri ifade etmek için kullanılmaktadır. Ftalosiyanınlar hem metalli hem de metalsiz olarak sentezlenmektedir. Çoğunlukla 1,3-diiminoizindolinin veya ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanınlar elde edilebilir. Bazen de metalli ftalosiyandan metal çıkarılması ile elde edilebilirler. Bu metotlardan birkaç tanesi şöyle sıralanabilir:

- Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoizindolin oluşumu ve diiminoizindolinin metalsiz ftalosiyanınini oluşturması.

- Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile metallsiz ftalosiyanın eldesi (Gürsoy, 1999).
- Ftalonitrilin pentanol içerisinde çözülmüş Li metali çözeltisiyle geri akış altında oluşan elektrovalent metaloftalosiyanın komplekslerinin reaksiyon karışımına proton verici HCl, su veya metanol gibi maddeler ilave edilerek metal çıkarılması ile metallsiz ftalosiyanın eldesi.
- Ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyon için etkili maddeler olan DBU (1,8 diaza bisiklo[5.4.0]undek-7-ene) gibi nükleofilik engelleyici olmayan kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyondan metallsiz ftalosiyanın eldesi.



Şekil 1.4. Substitüe  $H_2Pc$  'nin sentez şeması.

### 1.1.1.2. Metalli ftalosiyanınlar

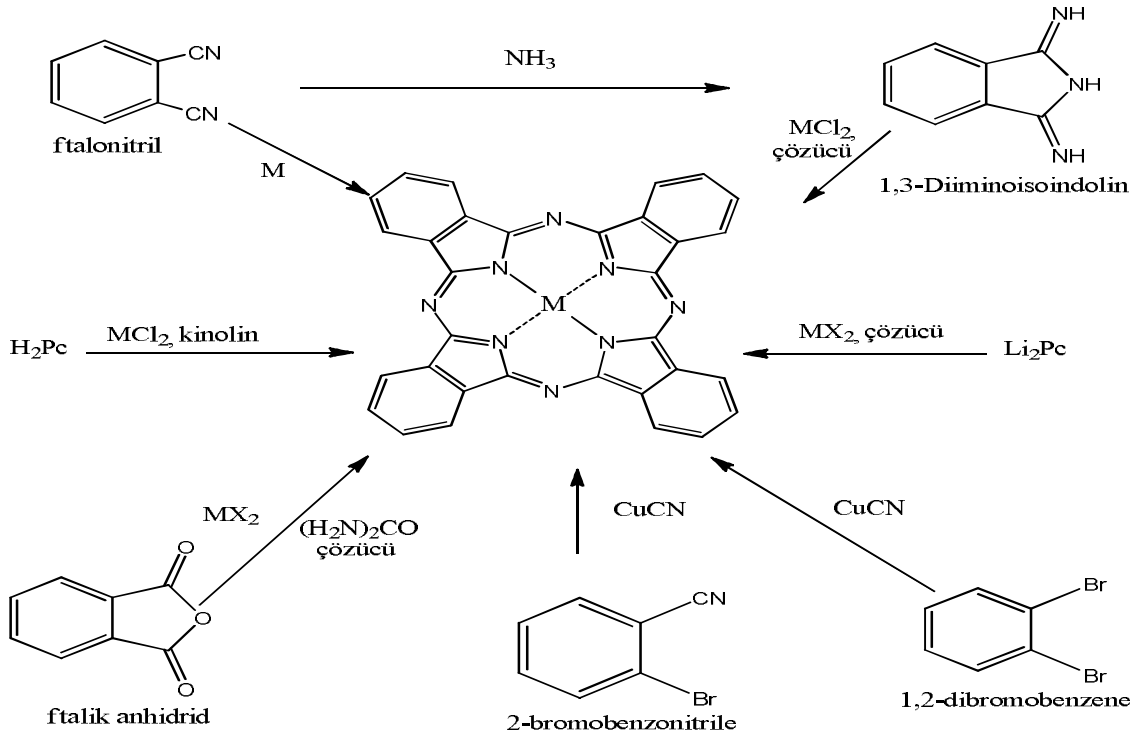
Genellikle metalli ftalosiyanınlar metallsizlere göre daha kolay ve yüksek verimle elde edilirler. Ftalonitril ya da diiminoizindolin ile kalıp (template) etkisi gösteren metal iyonunun siklotetramerizasyon reaksiyonundan;

• Metalsiz ftalosiyenin, LiPc ve metal tuzu (örneğin  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ ) arasındaki reaksiyonla metal ilavesi veya uygun şartlarda metalin başka bir metal ile yer değiştirmesiyle

• *o*-Dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından

• Metal tuzu ve bir azot kaynağı (üre) varlığında inert çözücü içinde ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların substitüsyon ürünlerinin reaksiyonundan sentezlenebilir (Leznoff ve ark., 1996; Clifford ve ark., 1989).

Bu sentez yöntemlerinin hepsinde reaksiyon birden çok basamakta yürümekte ve metalsiz ftalosiyenin çoğunun organik çözücülerde çözünmemesi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirmektedir. Simetrik metalli ftalosiyenin genel sentez yöntemleri aşağıda verilmiştir:



Şekil 1.5. Simetrik metalli ftalosiyeninlerin genel sentez yöntemleri.

## 1.2. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Substitüe grup içermeyen ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun çözünürlüğünün az olması kristallendirme ve kromatografik yöntemlerin kullanılmasını sınırlandırmaktadır. Ftalosiyenin bileşiklerinde geleneksel saflaştırma yöntemlerinin kullanılabilirliği ise ftalosiyenin bileşiğinin kuvvetli asitlere ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılığına bağlıdır. Substitüe ftalosiyeninler için kullanılabilen saflaştırma yöntemleri böylece sıralanabilir(Güven,2013):

- Derişik sülfirik asitte çözdükten ve süzdükten sonra soğuk suda veya buzda yeniden çöktürme
- Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirme
- Normal, vakum ya da flaş metodlarını kullanarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirme
- Amino substitüe ftalosiyeninleri derişik HCl ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra seyreltik bazla çöktürme
- Jel geçirgen kromatografisi
- Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyeninleri elde etmek üzere çözünmeyen substitüe ftalosiyeninleri uygun çözücülerde yıkama
- Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen substitüe ftalosiyeninlerin çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve çözücünün uçurulması ya da ekstrakte edilmiş substitüe ftalosiyeninlerin yeniden kristallendirilmesi
- Süblimasyon yöntemleri
- İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)

### **1.3. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları**

#### **1.3.1. Boya ve pigment**

Ftalosiyeninlerin en önemli en eski kullanım alanlarından bir tanesi boya ve pigmenttir. Endüstride ilk olarak 1935' te kullanılmaya başlandı. Günümüzde bakır ftalosiyenini 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline gelmiştir. Bunun yanısıra yazıcı mürekkebi, kağıt için direkt boya ve pamuk için reaktif boya olarak, tekstilde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılırlar (Şen, 2005; Gordon, 1983).

#### **1.3.2. Kimyasal sensörler**

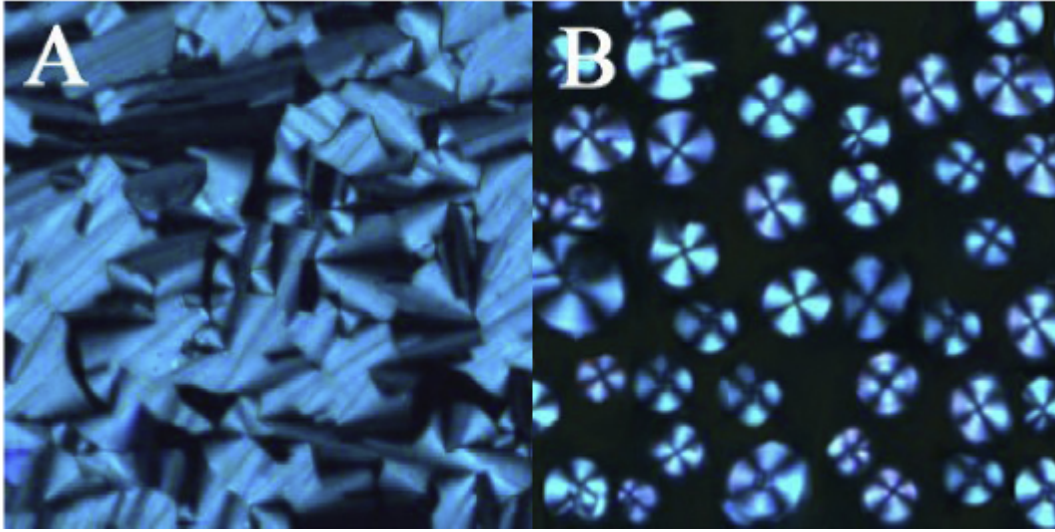
Ftalosiyeninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli substitüentler ile modifiye edilmesinden dolayı sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir. Ftalosiyeninler ve türevleri tek yada çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksit (NO<sub>x</sub>), SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar (Ağırtaş, ve ark., 2011).

#### **1.3.3. Nonlineer optik cihazlar**

Ftalosiyeninler yüksek oranda konjuge makrohalkaların içindeki iki boyutlu delokalize  $\pi$  elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlinearite gösterirler. Nonlineer optiklerin gelişimi elektronik bilgisayarların teorik limitlerinin aşınmasına imkan sağlamıştır (Piechocki, ve ark., 1982; Kobayashi, 2001).

#### **1.3.4. Sıvı kristal**

Sıvı kristaller, tıpta termogravür, mamografi, elektronik gösterge sistemlerinde, savunma sanayinde, kol saatleri, hesap makineleri ve TV'de kullanılmaktadır. Sıvı kristal ftalosiyeninlere olan ilginin sebebi; bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır (Deibel ve ark., 2006; Ceyhan, 1997).



Şekil 1.6. Bir ftalosiyaninin sıvı kristal görüntüsü.

### 1.3.5. Optik veri depolama

Optik veri depolama kaydedilen bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde hem de bantlarda depolanmaktadır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları olan ftalosiyaninler uzun süreli optik veri depolanmasında ilgi çekici malzemeler olmuşlardır (Moussavi ve ark., 1988; Yao ve ark., 2013).

### 1.3.6. Fotodinamik terapi

Fotodinamik terapi prensipte kemoterapinin değişik bir uygulamasıdır. Bir foto algılayıcı, ışık ve oksijen hastalıklı dokunun yok edilmesi için birlikte hareket eder. Foto algılayıcı tek başına etkisizdir fakat absorbladığı ışık enerjisini oksijen molekülüne aktararak kimyasal olarak aktif singlet oksijen üretir (Zheng ve ark.,2013). Bu şekilde ışık etkisi ile oluşan singlet oksijen hastalıklı hücreleri öldürür. Aktifleştiricinin ışıkta (görünür bölge veya yakın infrared) tek başına bir etkisi yoktur ve zararsızdır. Foto terapi ışığa duyarlı ajanların önceden tatbik edildiği doku/tümör üzerine spesifik dalga boyundaki ışığın gönderilmesidir (Chen ve ark., 2006). Kanser tedavisi için bir alternatif olmaktadır. Vücuda verilen fotosensitif maddenin tüm bedene veya belirli bölgeye yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat grupları içeren yeni tip fotosensitiv

maddeler sentezlenmiştir (Brechbiel, ve ark., 1986; McKeown., 1998). Ftalosiyanın bileşikleri bu uygulamalar için ümit verici malzemelerdir.

### **1.3.7. İnfrared absorplayıcı**

Ftalosiyanınlar renklendirici olarak birçok istenen niteliğe sahiptir. Örneğin en iyi mavi ve yeşil pigmentler bakır ftalosiyanınlardır. Ftalosiyanınların infrared absorplayıcılara dönüşümü önemli bir gelişmedir ve birçok uygulama alanı vardır. Örneğin kâğıt paralarda yüksek seviyede güvenlik özelliği için, bilgisayarlarda düzlem teknolojisinde yakın infrared radyasyonunu ısıya çevirmede, otomobil ve bina camlarında ısınmaya neden olan radyasyon bileşenlerinin geçmesini engellemek için güneş perdesi olarak kullanılırlar.

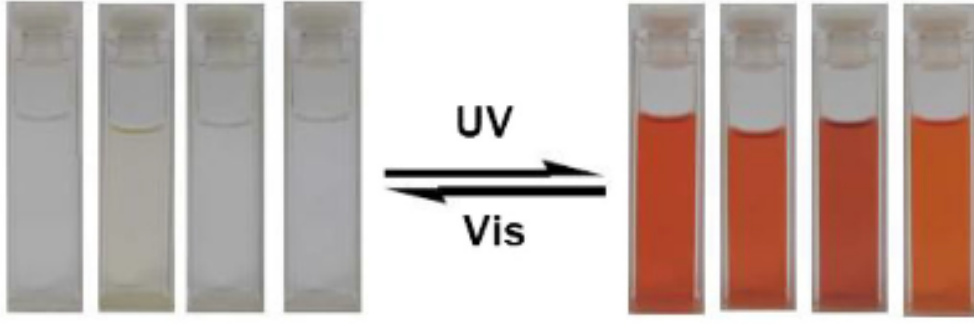
### **1.3.8. Katalizör**

Ftalosiyanınlar pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedirler. Uygun metaller ftalosiyanın oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyanınlar heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntem, Merox işlemi olarak bilinir ve yöntemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanın bağlanmakta ve silikajelden oluşan kolloidal tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanınlar özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler (Moser ve Thomas, 1983; Sorokin ve ark, 2011).

### **1.3.9. Elektrokromik görüntüleme**

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir (Şekil 1.6.). Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadırlar.





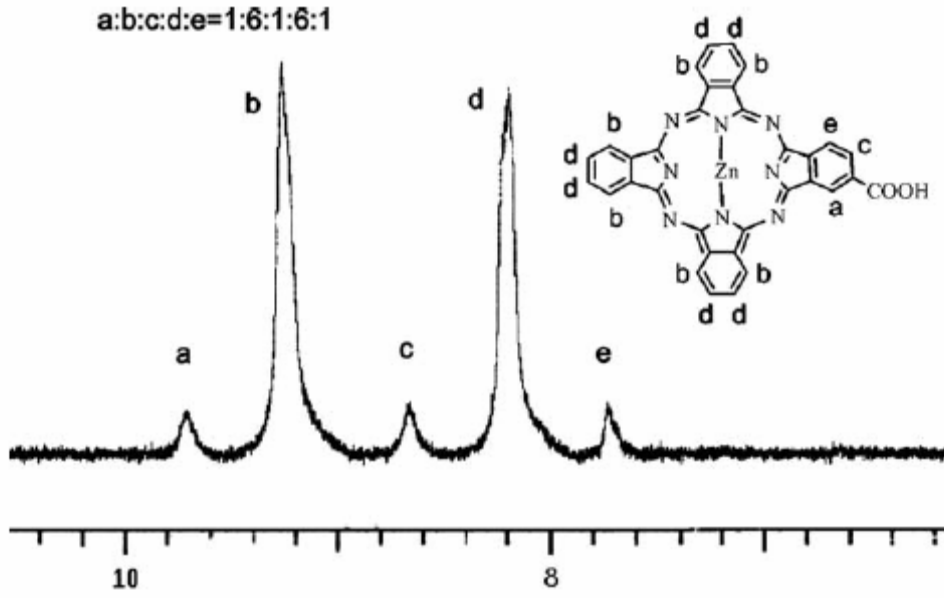
Şekil 1.7. Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme.

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan elektrokromik ftalosiyaninler, nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanin bileşikleridir. LnPc2 genel formülüyle gösterilen nötrale yeşil renkli üründen, LnHPc2 formülü ile gösterilen mavi renkli diğer bir ürüne geçilebilir ( Moussavi ve ark., 1988).

## 1.4. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

### 1.4.1. NMR spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, makrosiklik  $\pi$  sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır (Lever, 1965). Metalsiz ftalosiyaninlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki  $18\pi$  elektron sistemlerinin ( $4n+2$  elektron) etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha yüksek alana kaymasıdır (Ceyhan, 1997). Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyaninlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda piklerin genişlemesi durumu söz konusudur (Lever., 1965).



Şekil 1.8. Karboksilftalosiyenin çinko (II)'nin proton NMR spektrumu.

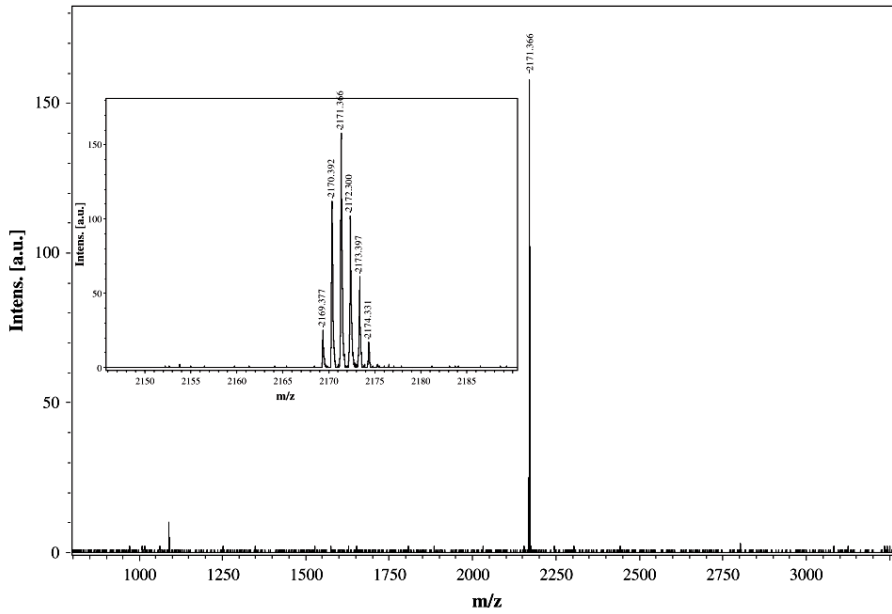
#### 1.4.2. IR spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin IR ve Far-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyaninin iç kısmındaki  $3280 \text{ cm}^{-1}$  de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı metallo ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metallo ftalosiyaninlerin  $\alpha$  ve  $\beta$  formları arasındaki farktan az olmaktadır (Ceyhan, 1997). Ftalosiyaninler sülfonil substitüentlerinin yönelmesiyle, substitüe olmayan ve o-substitüe olanlara göre yakın IR'de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir (Merey ve Bekaroğlu, 1999).

#### 1.4.3. Kütle spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının kararlılığı ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metallo ftalosiyaninlerin spektrumları başlıca  $[\text{M}(\text{Pc})]^+$  ve  $[\text{M}(\text{Pc})]^{+2}$  molekül iyonlarını gösterirler. Metal; Pt(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğunda

metalin ayrılması ve Pc molekülünün parçalanması esas işlem değildir. Ancak  $M=Mn(II)$  olduğunda parçalanma söz konusudur ve  $[Mn(Pc)]^+$  ve  $[Mn(Pc)]^{+2}$  iyonlarının sabit olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal  $[M=Al(III), Mn(III)]$  komplekslerinin kütle spektrumunda sabit moleküler iyonlar görülmektedir. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin kararlılıklarının metale göre değiştiğini göstermektedir (Ceyhan, 1997). Aşağıda magnezyum ftalosiyanın bileşiğinin kütle spektrumu görülmektedir (Ağırtaş., 2008).

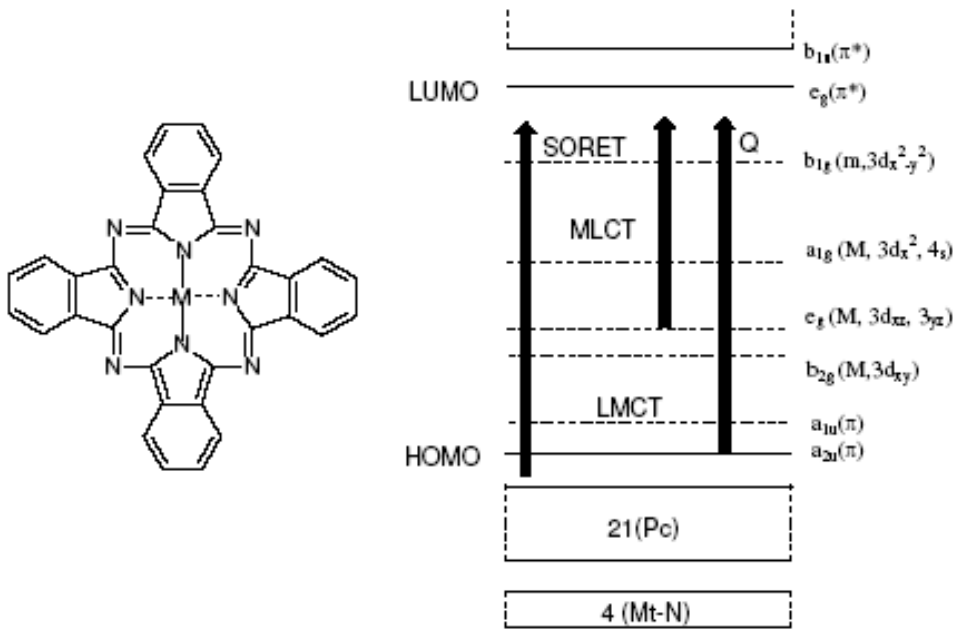


Şekil 1.9. Magnezyum ftalosiyanın bileşiğinin kütle spektrumu.

#### 1.4.4. UV-vis spektroskopisi

Doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan ftalosiyaninler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir (Sobbi ve ark., 1993).  $\pi$ -Elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyaninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler (Leznoff ve ark. 1989). Metallo ftalosiyaninlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı Şekil 1.11. de gösterilmektedir. Şekilde metal iyonunun 1s, üç adet p ve beş adet d (toplam 9 adet) orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4  $\sigma$  hibrit orbitali ve makrohalkanın 40  $\pi$  orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji şeması hakkında şunlar söylenebilir. Metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan  $\sigma$ - orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ

yapmayan  $\pi$ -orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1,6 eV'luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s- kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur. Ftalosiyanın Q ve Soret bandlarındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s), substitüsyonlara, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır ( Dabak, 1996)



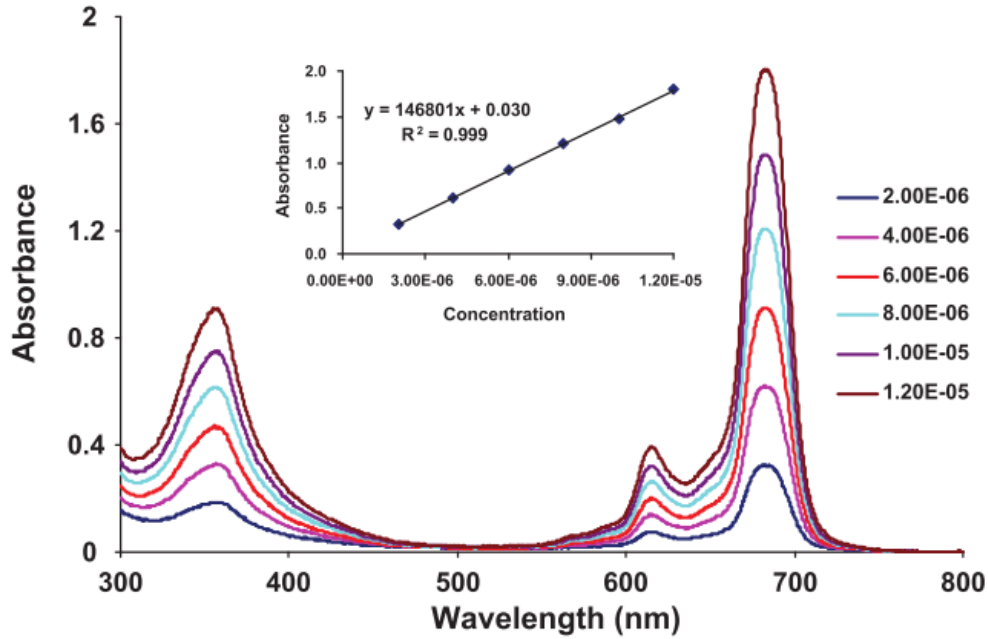
Şekil 1.10. Metalloftalosiyanın basitleştirilmiş enerji diyagramı.

### 1.5. Ftalosiyaninlerde Agregasyon Özellikleri

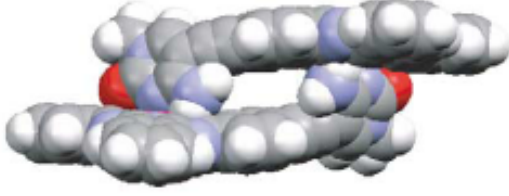
Kavramsal olarak bakıldığında agregasyon, çözelti içerisindeki moleküllerin ortak ilişkisidir. Daha önce yapılan ftalosiyanın çalışmalarının birçoğunda ftalosiyanın bileşiklerinin büyük bir kısmı iyi kristallenebilen ve çözünmeyen karakterde, az bir kısmı ise (örneğin lityum veya magnezyum ftalosiyanın) çözünebilir ve kristal yapıya sahip olmayanlardır. Ftalosiyanın bileşikleri üzerine yapılan ilk molekül ağırlığı ölçümü çalışmaları Linstead'ın laboratuvarında naftalinde çözünen magnezyum ftalosiyanın kaynama noktası artışı deneyi olarak yapılmıştır ve bu ölçüm monomerik formdaki magnezyum ftalosiyanın dihidrat yapısını doğrulamıştır. Çözünebilir ftalosiyanın bileşiklerinin elde edilmesi ve ftalosiyanın bileşiklerinin spektroskopik olarak

incelenmesine kadar agregasyon olayından bahsedilmemiştir. İlk çözünebilen ftalosiyanın bileşikleri, periferel sülfonik asit süstitüsyonuyla suda çözünebilen ftalosiyaninlerdir. Ftalosiyaninlerin simetri, metal kompleks oluşumları ve görünür bölgede şiddetli ve uzun dalga boyunda elektronik geçişler yapmaları gibi eşsiz özellikleri agregasyon çalışmalarında incelenmelerine yardımcı olmuştur.

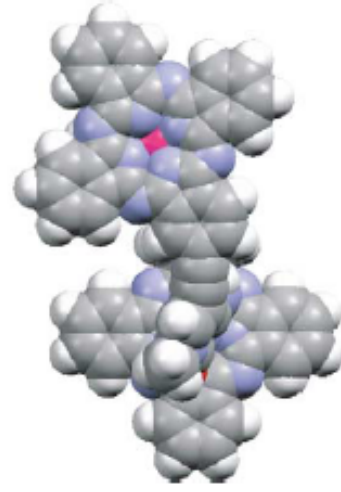
Ftalosiyaninlerin yapısı (nötral, metalli, katyonik v.b), büyüklüğü, substitüe grubun pozisyonu, periferel konumdaki substitüentler agregasyon üzerinde çok etkilidir. Ftalosiyaninlerin agregasyonu durumunda elektronik intermoleküler etkileşimler fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirmektedir. Meydana gelen bu değişimler rengi, fotodinamik ve katalitik aktiviteyi etkiler. Aşağıda farklı konsantrasyonlarda çekilmiş bir UV elektron spektrumu (Saka ve ark., 2012) ve ayrıca agregasyona uğramış ve uğramamış bir ftalosiyanın bileşiğinin bilgisayar ile çizilmiş şekli verilmiştir (Sessler, 2006).



Şekil 1.11. DMSO içinde farklı konsantrasyonlardaki ftalosiyanın bileşiğinin elektronik absorpsiyonu.



(a)



(b)

Şekil 1.12. Agregasyona uğramamış (a) ve uğramış (b) ftalosiyanin şekli.

## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Ftalosiyanimler ilk sentezlerinden günümüze kadar üzerinde çokça çalışılmış, ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip bileşiklerdir. Ftalosiyanimler sahip oldukları bu özelliklerden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. Ftalosiyanim bileşiklerini ilginç yapan özelliklerin bazıları şöylece sıralanabilir:

- Ftalosiyanimler kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Çoğunun erime noktası yoktur. Havada 400-500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce dekompoze olmaz. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalamide parçalanarak makrohalka bozunur (Gürek, 1996).

- Ftalosiyanimler 18  $\pi$  (4n+2) elektron konjuge sistemine sahiptir (Garcia ve ark., 1998). UV bölgesinde 18  $\pi$  elektronu sisteminin  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklanan 600-700 nm'de Q Bandı ve 300-350 nm'de B Bandı gösterirler (Hamuryudan ve ark., 2003).

- Yetmişden fazla farklı metal iyonları ile metalli ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Değişimler makrohalka üzerinde hem farklı merkez iyonlarının girişiyle hem de halka üzerine fonksiyonel grupların sübtitüe olmasıyla yapılabilir. Ayrıca diğer bir heterohalkaya bir veya daha fazla izoindol biriminin uygun sübtitüsüyonu ftalosiyanim analoglarını meydana getirir (Garcia ve ark., 1998).

- Ftalosiyanimlerin uygulamalarda kullanılabilmesi için çözünürlük çok önemlidir. Ftalosiyanimler hem büyük hem de düzlemsel olduğu için moleküller kolayca kümelenirler. Bu nedenle ftalosiyanimler su veya organik solventlerde zayıf çözünürler. Ftalosiyanimlerin çözünürlüğünün düşük olması bir dezavantajdır. Ftalosiyanim iskeletinin çevresel pozisyonlarına hacimli veya uzun zincirli gruplar ilavesiyle çözünürlük arttırılabilir (Hamuryudan ve ark., 2003).

- Ftalosiyanimler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse ftalosiyanim sentezi mümkün değildir. Ayrıca

ftalosiyenin sentezi için gerekli diğer bir şart da karboksil ya da siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır (Gürek, 1996).

- Ftalosiyenin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoizoindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyeninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyenlere kıyasla daha düşüktür (Gürek, 1996).

- Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan iminoizoindolinin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır.

- Metallo ftalosiyeninlerin genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani “elektrovalent ftalosiyeninler” genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir. İkinci tip “kovalent ftalosiyenin” kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500°C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi metal ile ftalosiyenin molekülü arasındaki bağın çok sağlam olmasıdır (Gürek, 1996).

- Ftalosiyeninlerin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å'dur. Metalin iyon çapı bu değerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyeninden kolayca ayrılabilir (Gürek, 1996).

- Ftalosiyeninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir (Gürek, 1996).

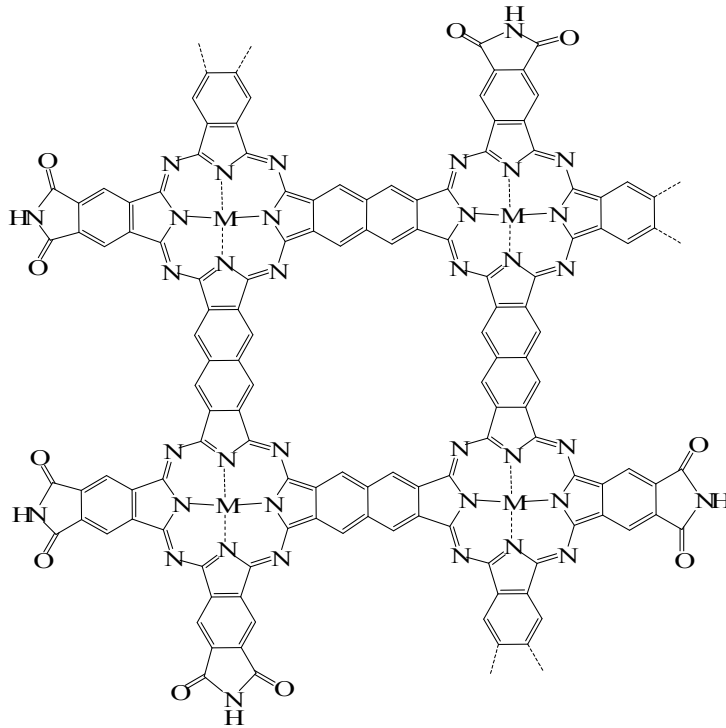
Ftalosiyeninlerin boyar madde ve pigment, katalizör, elektrokromik, optik veri depolama, kimyasal sensör, fotodinamik terapi gibi önemli kullanım alanı olan bu



bileşikler teknolojik ürünler sınıfına girmektedir. Yeni kullanım alanlarının bulunması için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla pek çok farklı substitüe guruplar içeren ve literatürde farklı şekillerde yer alan oldukça fazla sayıda ftalosiyanın türevi bulunmaktadır. Son zamanlarda sentezlenen bazı ilginç türler aşağıda verilmektedir.

## 2.1. Polimerik Ftalosiyaninler

Polimer yapıdaki ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzdaki ftalosiyaninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyanin türlerine oranla oldukça azdır. Şekil 2.1.'de bir polimerik ftalosiyanin verilmiştir. Bu rota ile elde edilen makromoleküller 200' e kadar makrosiklik birim içerebilir. Eğer ftalosiyanin makrosiklik periferasına uygun gruplar takılırsa yüksek çözünürlük gösterebilir (Torre ve ark., 2010).



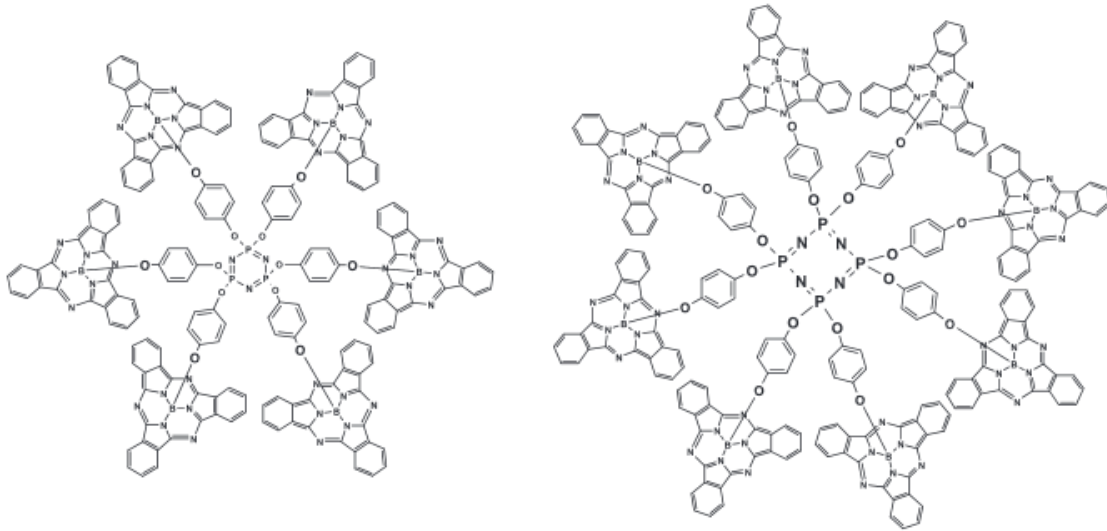
Şekil 2.1. Polimerik ftalosiyanin örneği.

Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer

türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden sokslet cihazında organik çözücülerle yada seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar.

## 2.2. Dendrimerik Ftalosiyaninler

Dendrimerler, bir merkez içeren, tekrarlanan birimlerden oluşan ve belli bir molekül ağırlığı olan makromoleküllerdir ( Kobayashi, 1999 ; Brewis, ve ark., 2000 ; Brewis, ve ark., 2003). On yıldan fazla bir sürede, yeni dendrimerlerin sentezi aktif araştırma alanlarından biridir ve farklı fonksiyonel merkez içeren türleri, ilgi çekmektedir. Ftalosiyanin içeren dendrimerler, şeffaf, sağlam ve camsı katılar oluşturma kabiliyetine de sahiptirler. Katı fazdaki moleküler dizilim, ftalosiyanin halkasına bağlı dendritik uçların büyüklüğü, sayısı ve pozisyonuyla kontrol edilir ( Brewis, ve ark., 1998; McKeown, 1999). Aşağıda Şekil 2.2’de Çoşut ve arkadaşları tarafından siklik fosfazenlere subftalosiyaninlerin hekzamerik ve oktamerik olarak yapısı verilmektedir.



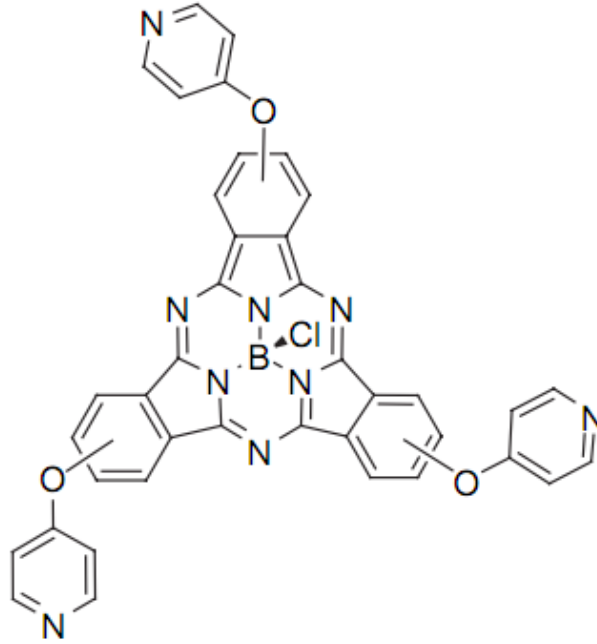
Şekil 2.2. Hekzamerik ve oktamerik ftalosiyanin örnekleri.

## 2.3. Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler üç izoindol biriminin bor atomu ile birleşmeleri sonucu oluşan bileşikleridir. İlk defa Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor

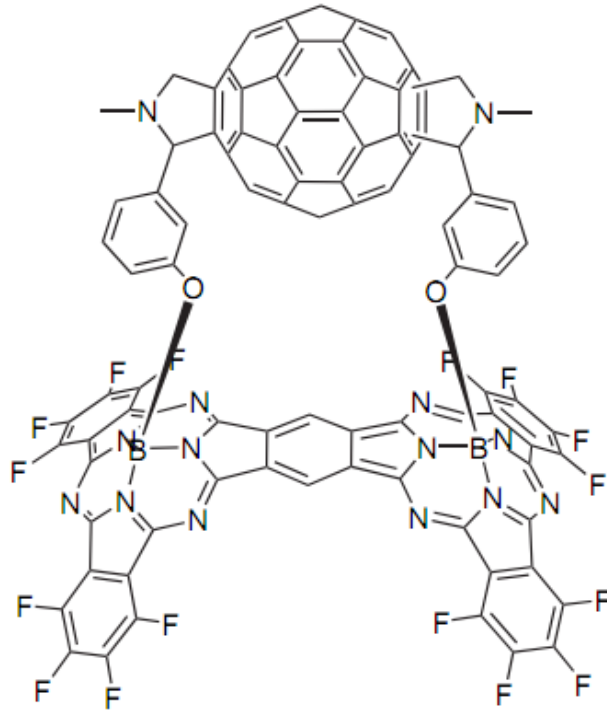
halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir (Zyskowski, ve ark., 2000). Subftalosiyanimler delokalize olmuş 14- $\pi$  elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon piklerini verirler.

Subftalosiyanimler metalli ftalosiyanimlere göre organik çözücülerde çok iyi çözünürler. Şekil 2.3’deki subftalosiyanim Mariana B. Spesia ve Edgardo N. Durantini tarafından 2008 yılında sentezlenmiştir.



Şekil 2.3. Subftalosiyanim örneği.

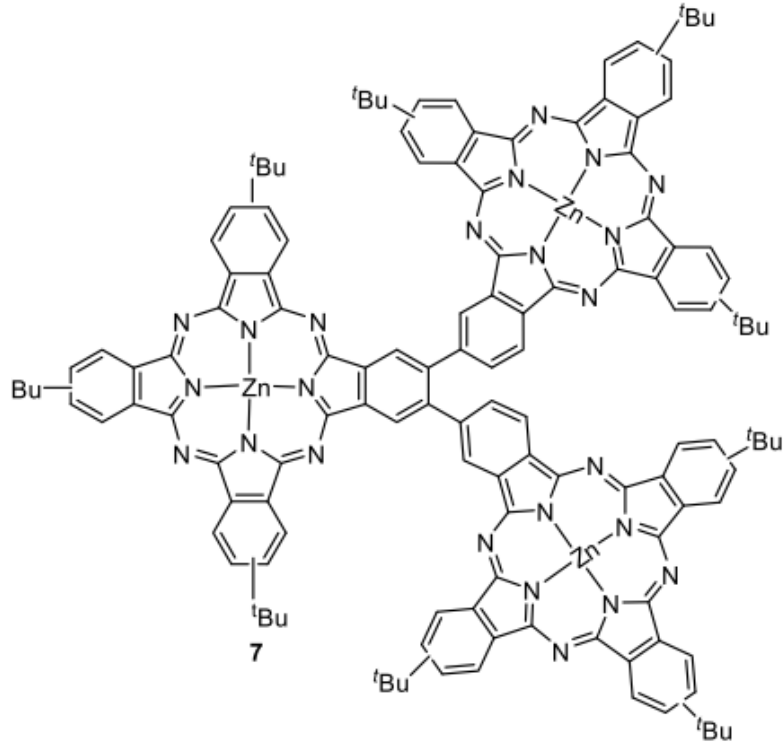
Subftalosiyanimlerin diğer bir türü de subnaftaftalosiyanimlerdir. Subnaftaftalosiyanimler delokalize olmuş 20- $\pi$  elektronu ihtiva eden konjuge sistemlerdir. Subnaftaftalosiyanimler de UV-vis spektrumunda 276 ve 651 nm’de soret ve Q bandı benzeri pikler verirler. Gerek subftalosiyanimler gerekse de subnaftaftalosiyanimler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyanimlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup “kâse” biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kâsenin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır. Şekil 2.4.’de Rodrigo S. Iglesias tarafından 2007 yılında sentezlenen bileşik subftalosiyanim örneğidir.



Şekil 2.4. Subftalosiyenin örneği.

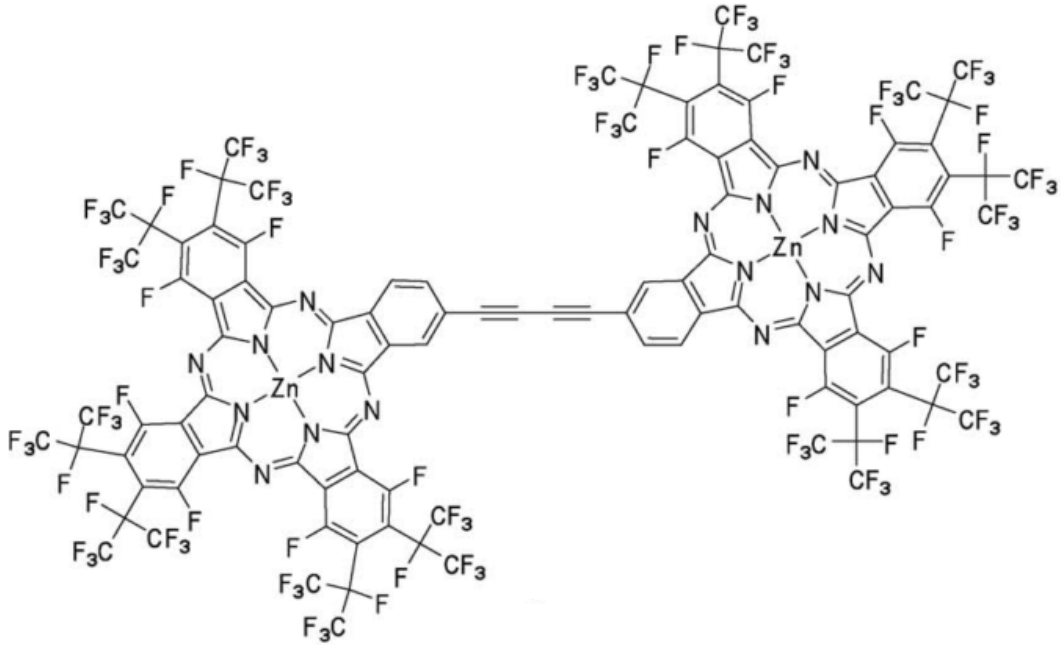
#### 2.4. Multinükleer Metalloftalosiyaninler

Çok çekirdekli ftalosiyaninlere literatürlerde sıkça rastlanmaktadır. Bu tür ftalosiyaninler ilk olarak taç eterlerin ftalosiyaninlere bağlanmasıyla sentezlenmiştir. Bunlar taç eterli, tetraaza-makrohalka içeren, uzun zincir alkaliler, alkiltiya substituentli, dendrimerik, supramoleküler, triazin, asimetrik ve simetrik, polimerik, dimerik yapıda sentezi içermektedir. Şekil 2.5.'de Ali ve ark tarafından 2009 yılında sentezlenen bileşik multinükleer metalloftalosiyanin örneğidir.



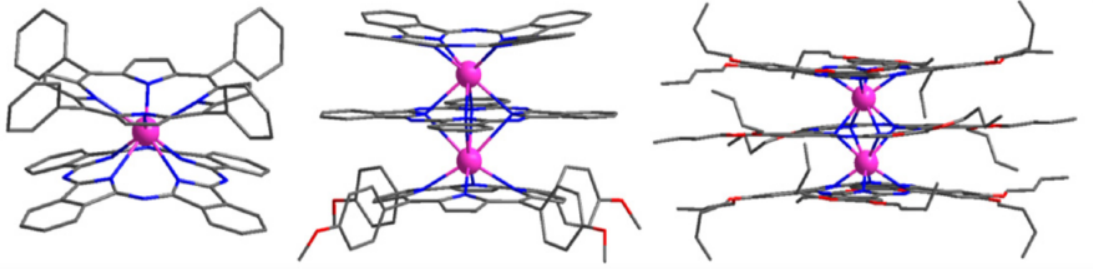
Şekil 2.5. Multinükleer ftalosiyanın örneği.

Şekil 2.6.' da Norio Shibata ve arkadaşları tarafından yapılan iki çekirdekli bir başka ftalosiyanın örneği görülmektedir (Shibata ve ark., 2009).



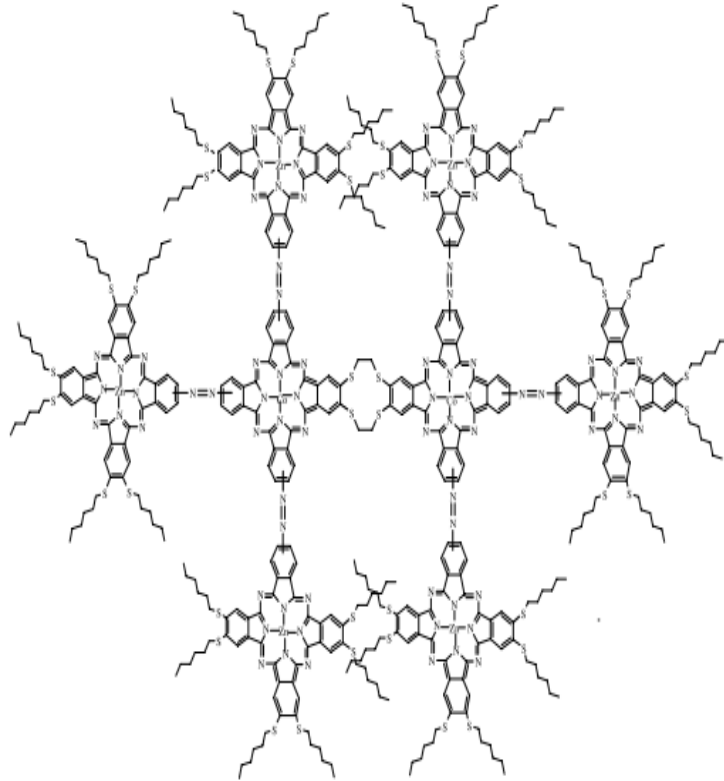
Şekil 2.6. İki çekirdekli bir ftalosiyanın kompleksi.

Karışık ftalosiyanın ve porfirin üçlü deker komplekslere şekil 2.7. örnek gösterilebilir(Güven, 2013).

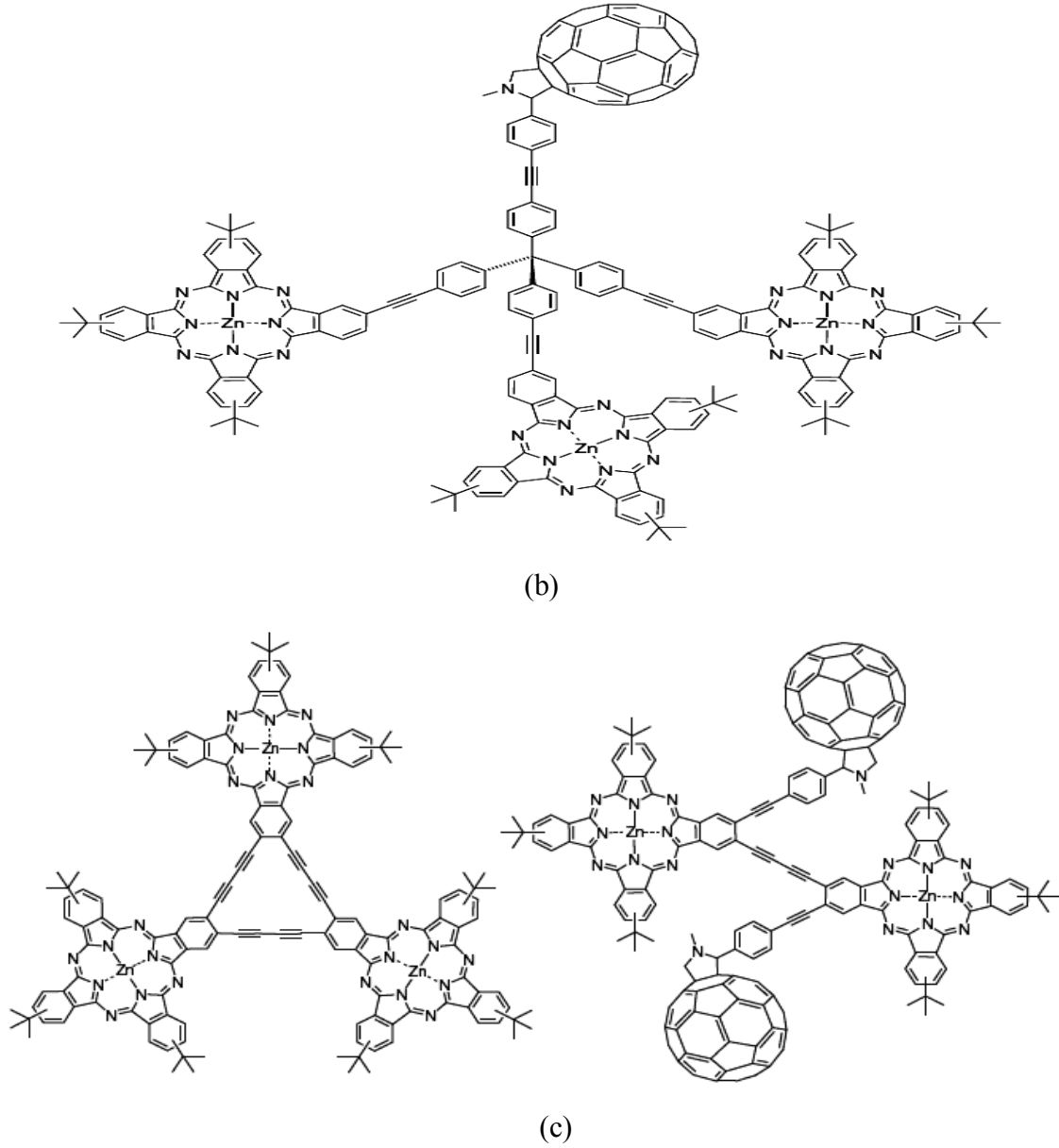


Şekil 2.7. Karışık ftalosiyanın ve porfirin üçlü deker kompleks örneği.

Aşağıda şekil 2.8. a, b, c'de verilenler multinükleer ftalosiyaninler için ilginç örneklerdir (Torre ve ark.,2010). Şekil 2.8. (a)'da Abdurrahmanoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen sekiz ftalosiyanin birimini içeren ilginç bir örnek. Şekil 2.8. (b)'de verilen örnek fulleren içeren dört bileşenli sistemdir.



(a)

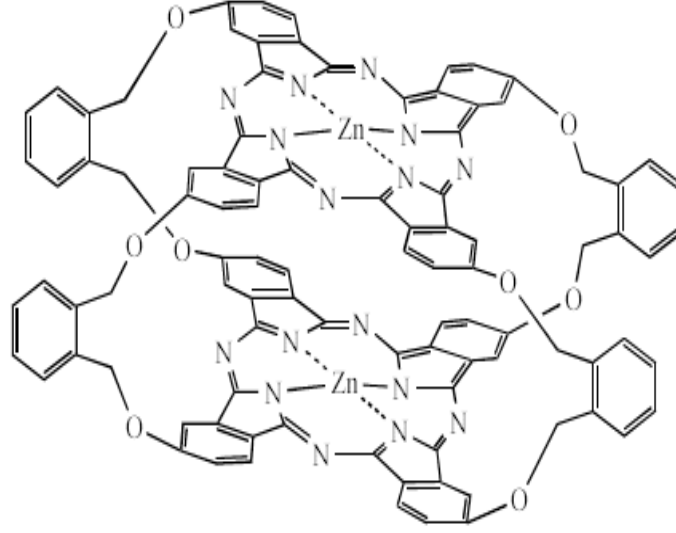


Şekil 2.8. (a), (b), (c)'de verilen mltinkleer ftalosiyeninlerin örnekleri.

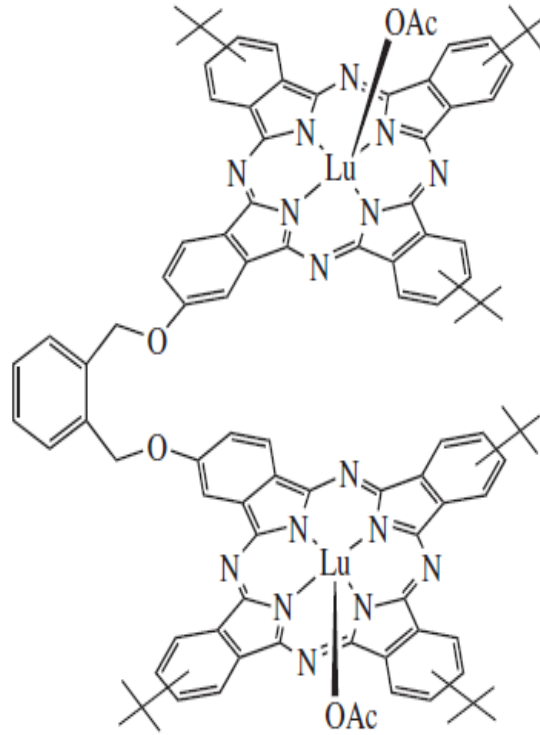
## 2.5. Mono ve Dinükleer Ftalosiyaninler

Son yıllarda ilginç özelliklerine bağlı olarak ball tipi veya iki metal merkezini ihtiva eden ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bu çalışmanın öncüsü Tolbin ve çalışma arkadaşlarıdır. Şekil 2.9 (a), (b)'deki ball tipi Pc rnekleri farklı yıllarda Tolbin ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Bunu takiben birçok değişik substitentli dinükleer ball tipi veya mono nükleer ftalosiyanin sentezi Bekaroğlu ve çalışma grubu tarafından da sentezlenmiş olup, özellikleri araştırılmıştır. Şekil 2.9. (c)' de Ağırtaş ve arkadaşları tarafından 2011 yılında sentezlenen bileşik ball tipi ve mononükleer

ftalosiyanine örnek gösterilebilir. Yine Şekil 2.9. (d-e)'de gösterilen dinükleer ftalosiyaninlerin sentezi Bekaroğlu ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir(Odabası ve ark., 2010).

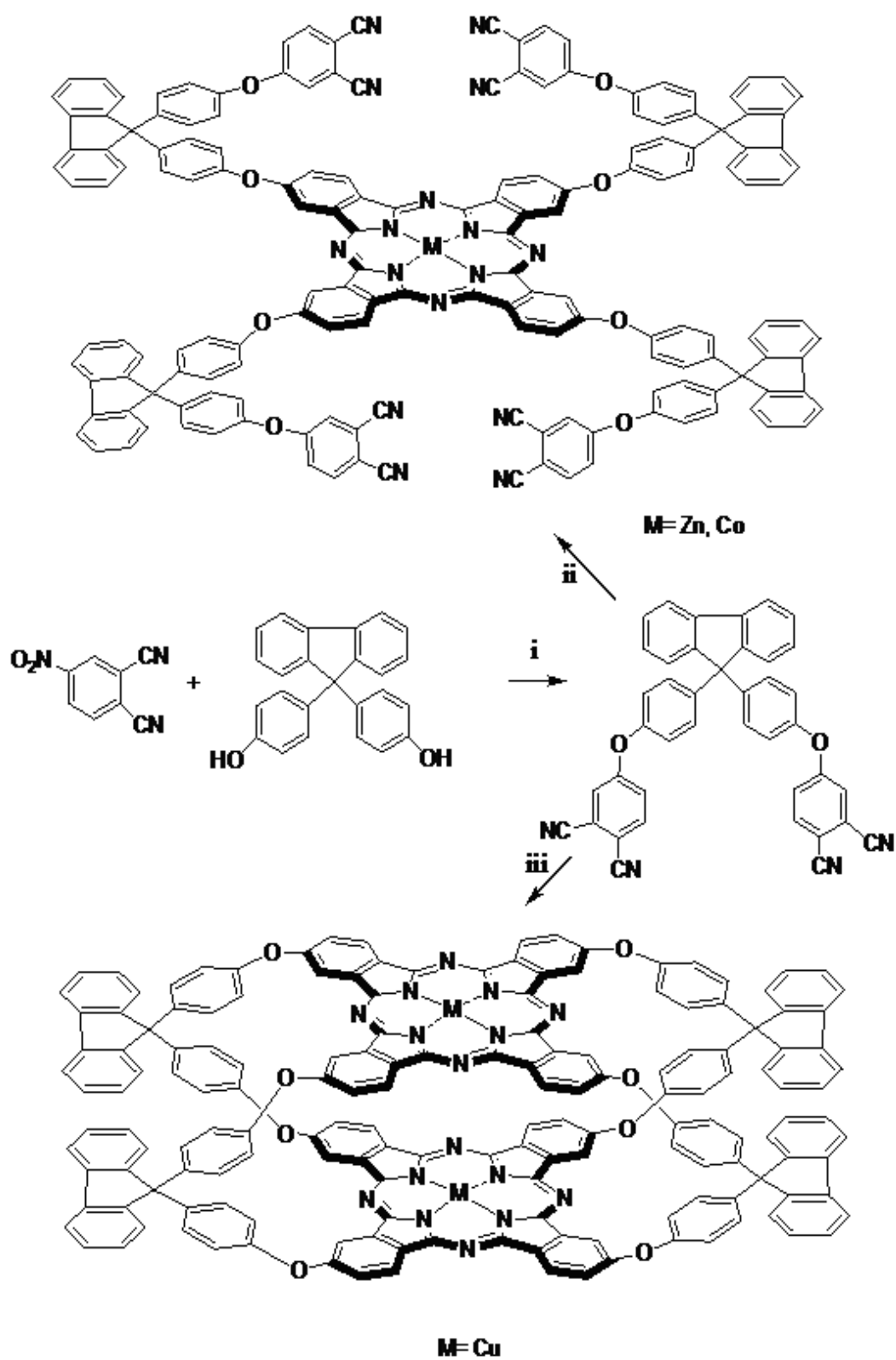


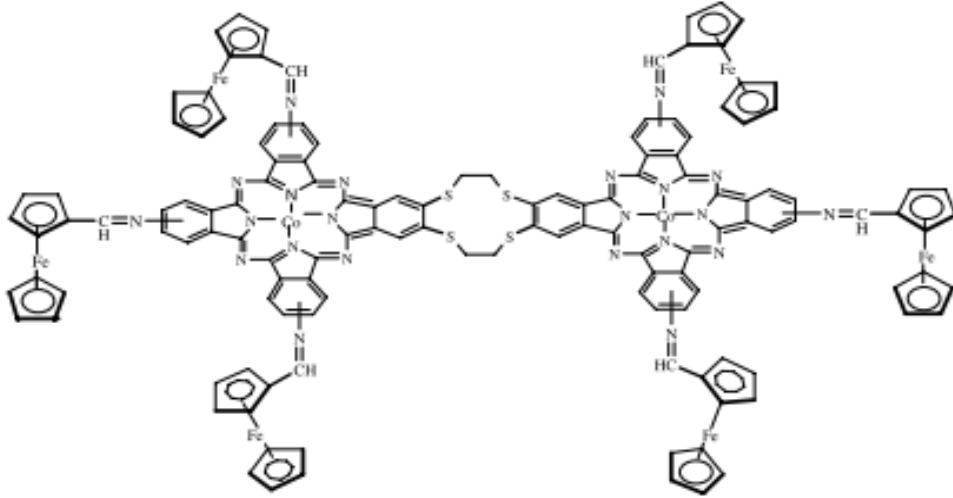
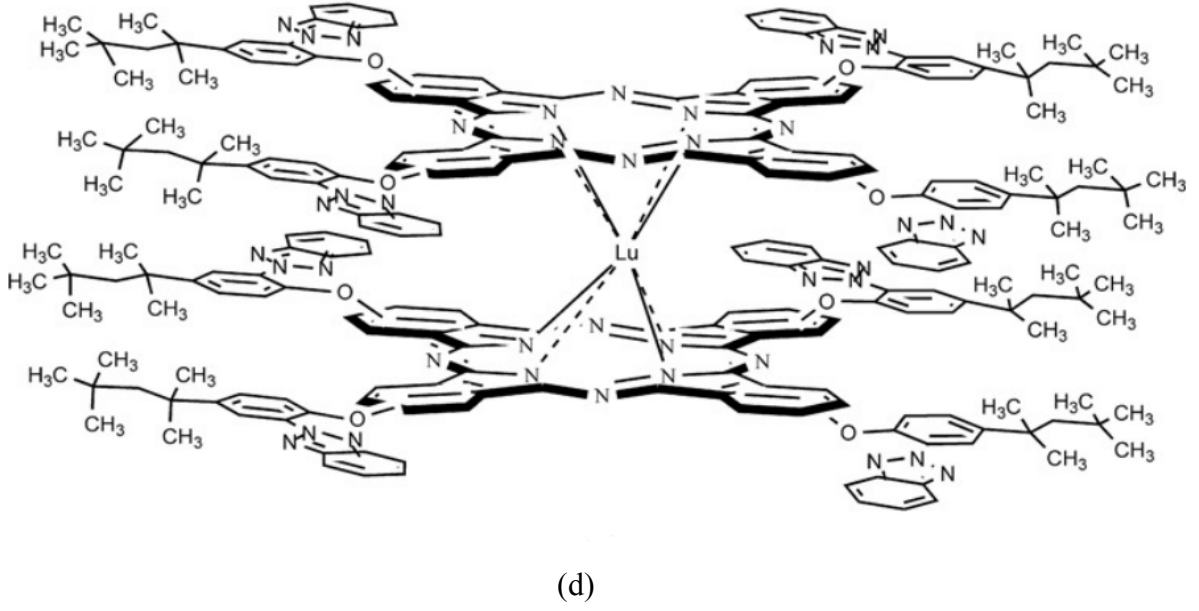
(a)



(b)





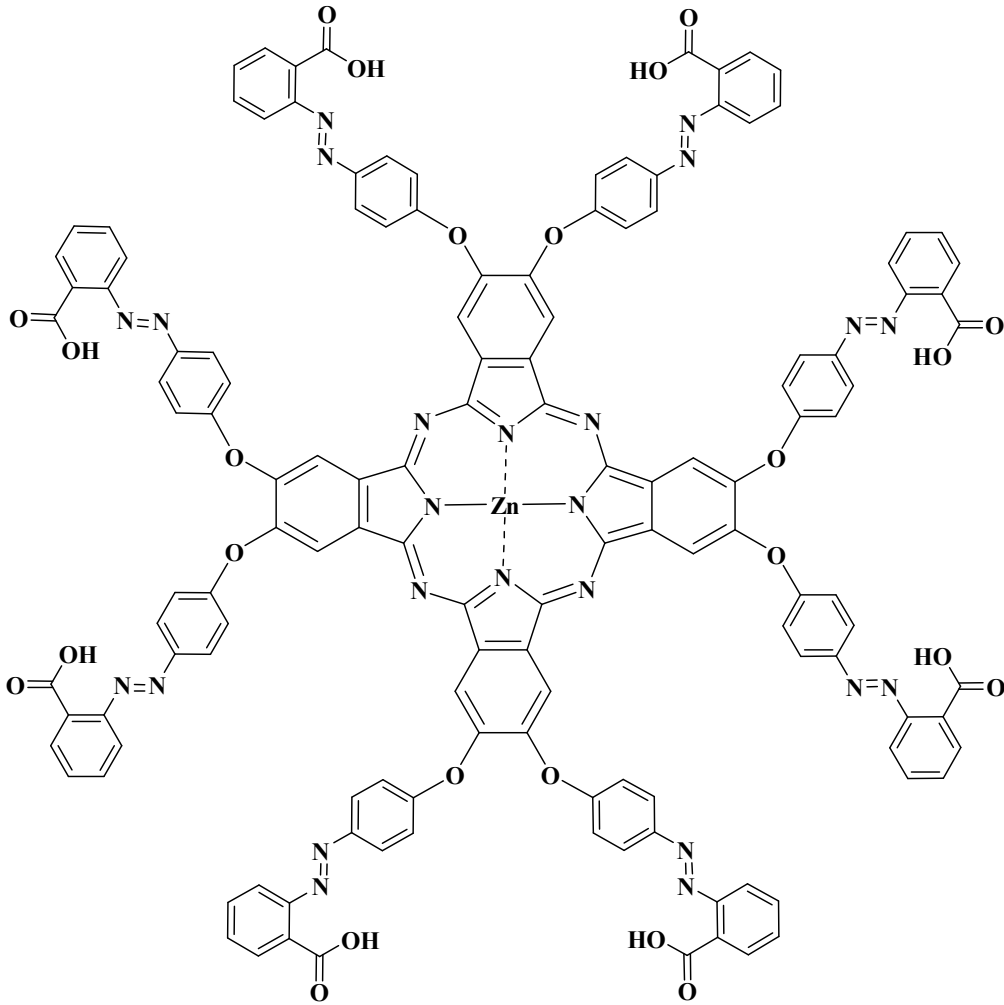


Şekil 2.9. (a), (b), (c), (d), (e) ball tipi veya dinükleer ftalosiyanın örnekleri.

## 2.6. Çözünür Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin bileşikleri için çözünürlük önemlidir. Bu bileşiklerin kullanım alanlarını sınırlayan en etkili faktörlerden biridir. Bu sebeple ftalosiyanin çekirdeği

etrafındaki periferel konumlara uzun zincir yada büyük hacimli gruplar içermesi veya metali ftalosiyanimlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine imkan verilmesi durumunda arttırılabilir. Genelde tetrasubstitüe ftalosiyanimlerin çözünlüğü, oktasubstitüe analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi tetrasubstitüe ftalosiyanimlerin dört yapısal izomerin karışımı halinde elde edilmesidir. Şekil 2.10' da iyi bir çözünlüğü olan bir ftalosiyanim örneği verilmiştir (Ağırtaş ve ark., 2013).

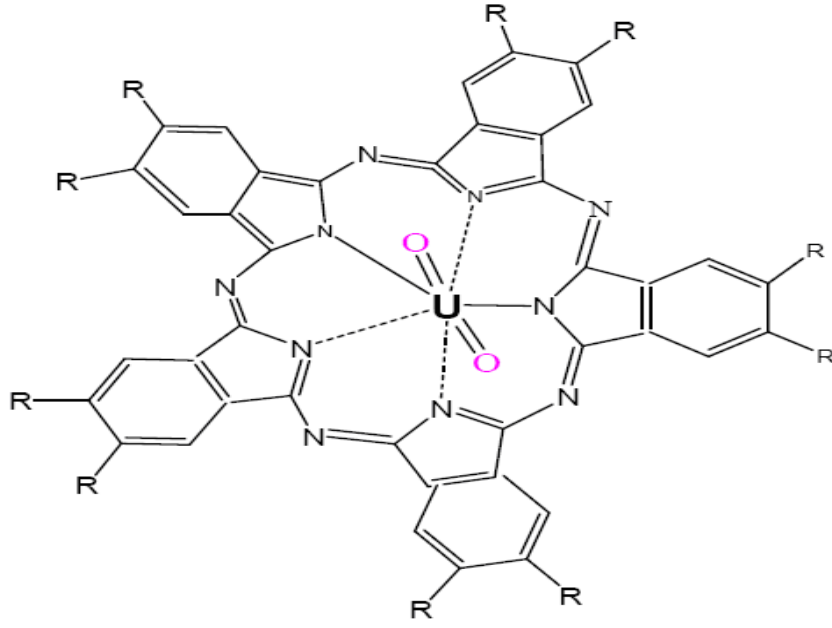


Şekil 2.10. Çözünlü ftalosiyanim örneği.

## 2.7. Süper Ftalosiyanimler

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanim kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizoindol) kompleksi yani

süperftalosiyenin (SPc) elde edilir. Süperftalosiyeninler 22  $\pi$ -elektronuna ( $4n+2$ ) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyeninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal yada hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å ya da 1.85-2.05 Å'dir. X ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama 0.20 Å'luk bir sapma ile ftalosiyenin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyeninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir band gözlenir. Bu bandlar diğer ftalosiyenin türlerinde gözlenen soret ve Q bantlarının analoglarıdır. Süper ftalosiyeninlerin asitlerle, metalliftalosiyeninlerin ve porfirin koordinasyon komplekslerinin kolayca demetalasyon (makrosiklik yapıdan metal iyonunun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik bir şekilde ftalosiyenin çekirdeğinin süperftalosiyaninden (beş tane iminoizindol ihtiva eden makrosiklik yapı) dört tane iminoizindol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyenin türlerine büzülmesine neden olur. Uranyumdioksit süperftalosiyaninden uranyum iyonunun  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  yada  $\text{Fe}^{+3}$  ile yer değiştirme girişimleri benzer yapıları dört alt birimli metalliftalosiyenin türevlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip  $\text{Sn}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$  ile yapılan denemeler de aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyeninlerin, dört alt birimli Pc türevlerine büzülme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyeninlerin kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir. Süperftalosiyeninlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları diğer ftalosiyenin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştığını gösterir.

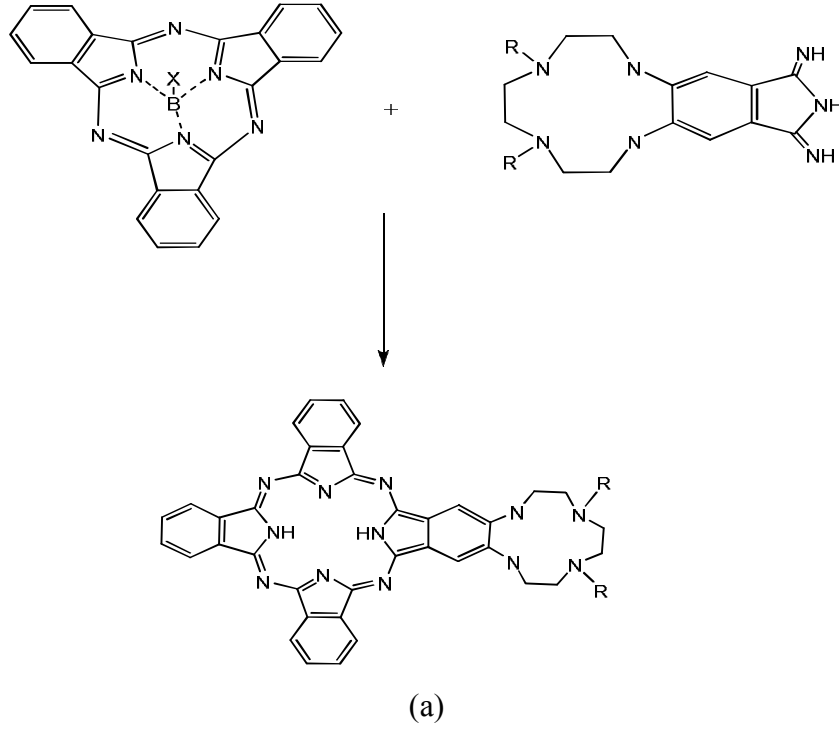


Şekil 2.11. Süper ftalosiyanın örneği.

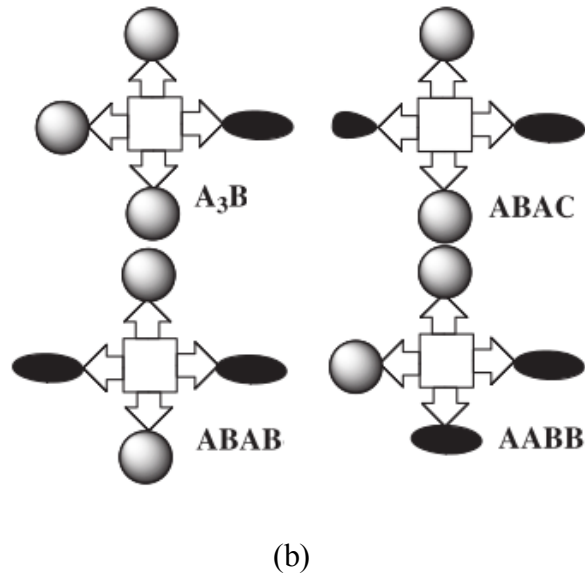
## 2.8. Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyaninler, periferik pozisyonlardaki substitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadır. Aşağıdaki metotlara göre sentezlenebilirler:

- İki farklı substitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoizindolinin farklı oranlarda (1:3) karıştırılarak asimetrik ftalosiyaninin elde edilmesi (Leznoff, 1989). Bu tür reaksiyonlarda en az altı adet farklı ftalosiyanin oluşmaktadır ve bunları kromatografik yöntemlerle ayırmak zor olmaktadır.
- Fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan ve ftalonitril grubu ile diğer farklı fonksiyonel grup içeren bir ftalonitrilin kondenzasyonu ile oluşan asimetrik ftalosiyaninlerdir.
- Ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla oluşan ve subftalosiyanin adı verilen bir makrosiklik molekül kullanarak elde edilen asimetrik ftalosiyanindir. Subftalosiyanin ile birlikte farklı substitüe grup içeren bir iminoizindolinin fazlası alınarak reaksiyona sokulması ile asimetrik ftalosiyanin (Şekil 2.12 (a)) elde edilebilir.



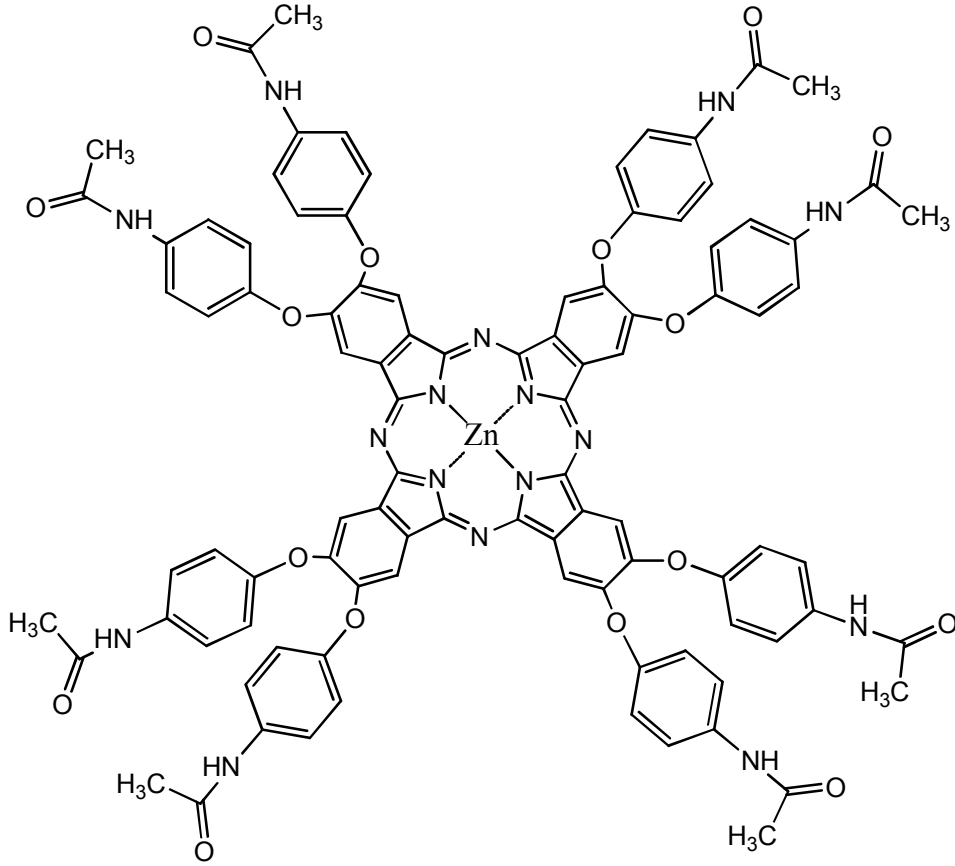
Asimetrik ftalosiyenin sentezi ile ilgili birçok örnek literatürde mevcuttur. Bunların genel sentez yöntemi aşağıdaki (Şekil 2.12 (b)) deki gibi sınıflandırılabilir (Wang ve ark., 2012).



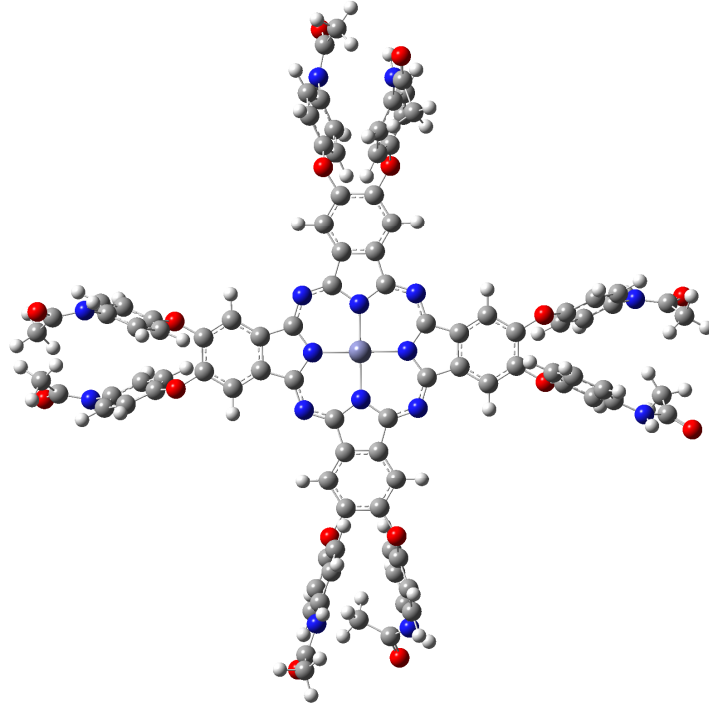
Şekil 2.12. (a) Asimetrik ftalosiyenin sentezi, (b) sınıflandırılması.

## 2.9. Simetrik Ftalosiyanimler

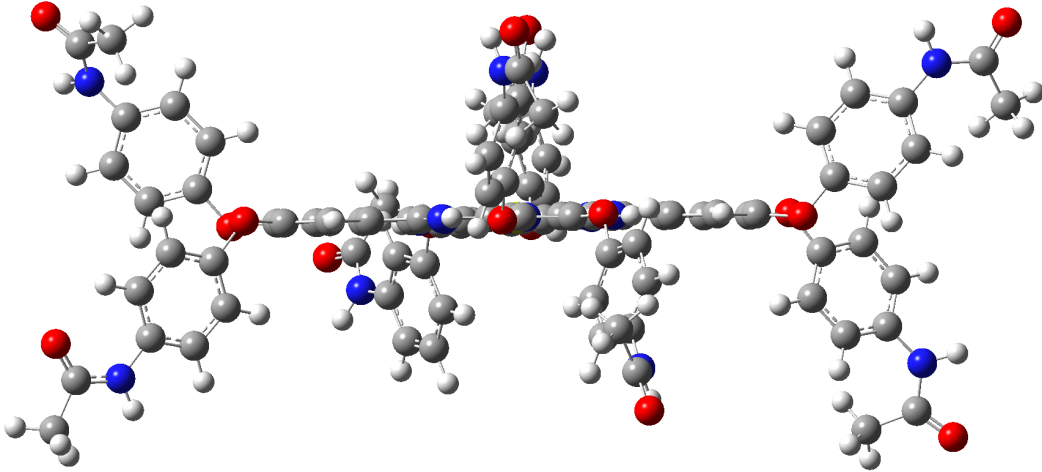
Simetrik ftalosiyanimler, periferik pozisyonlardaki aynı substitüe gruplara sahip olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadır. Birçok ftalosiyanim bu şekilde sentezlenmektedir. Aşağıda bir simetrik ftalosiyanimin sentez şeması ve optimize edilmiş yapıları bulunmaktadır (Ağırtaş ve ark., 2013).



Şekil 2.13.a) Simetrik ftalosiyanim örneği.



Şekil 2.13.b) Simetrik çinko ftalosiyenin optimize edilmiş görüntüsü.

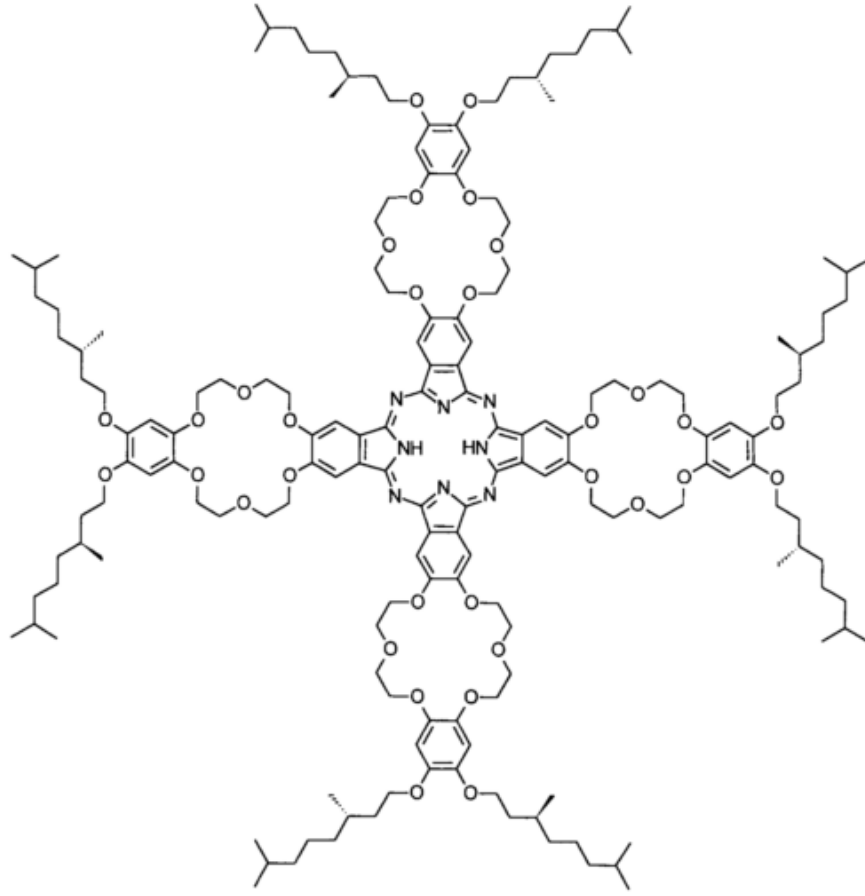


Şekil 2.13.c) Simetrik çinko ftalosiyenin optimize edilmiş yandan görüntüsü.



## 2.10. Kiral Ftalosiyeninler

Kiral ftalosiyeninlerin sentezi son birkaç yılda önem kazanmıştır. Bu bileşikler supramoleküler bileşimlerin oluşturulmasında, non lineer optik özellikler alanında ve diğer alanlarda kullanılabilirler. Bu alanlarda Kobayashi ve bir çok çalışma grubu olmakla birlikte aşağıdaki şekilde Rodriguez-Morgade ve arkadaşlarının çalışmasından bir örnek bulunmaktadır.



Şekil 2.14. Sekiz kiral karbon içeren oktasubstitüentli ftalosiyenin.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma, Aldrich ve Acros gibi firmalardan temin edilmiştir. Diğer kısmı ise sentezlenmiştir. Özellikle kullanılan çözücülerin bazıları literatüre göre kurutulup ve saflaştırıldıktan sonra kullanılmıştır (Perrin ve Armarego 1980). Bu çalışmada 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-ol, 4-nitroftalonitril, çeşitli metal tuzlarının yanında N,N-dimetilformamid, dimetilsülfoksit, tetrahidrofuran, kloroform, diklormetan, etil alkol, aseton, etilasetat, asetonitril, toluen gibi çözücüler kullanılmıştır.

##### 3.1.2. Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar

Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıdaki gibidir:

- Stuart SMP3 marka erime noktası tayin cihazı
- Heidolph laborota 4011 digital marka evaporatör
- Heidolph MR marka magnetik ısıtıcılar
- Nüve FN 300 marka etüv
- Thermo Scientific FTIR(ATR) Spektrofotometre
- Hitachi U-2900 UV-Vis Spektrofotometre
- Bruker 300 MHz spektrofotometre
- Rettberg laborgerate glasapparatebau type 650 sıcak hava sağlayıcı

#### 3.2. Yöntem

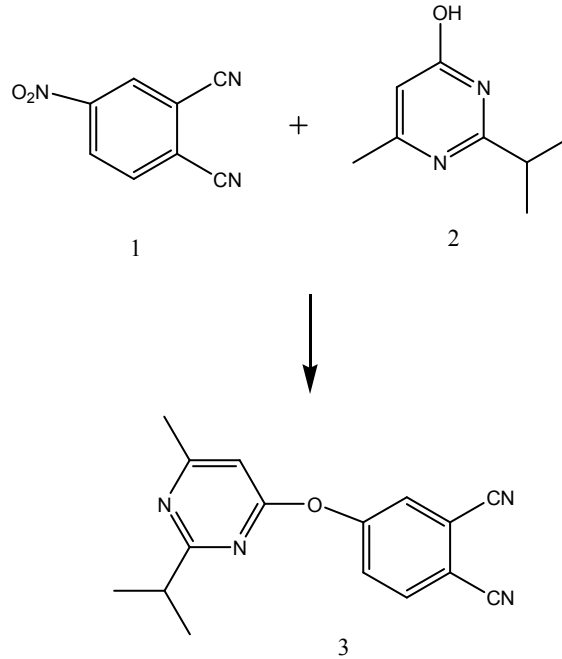
Yeni ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi için öncelikle yeni bir ftalonitril türevi sentezlendi. Bunun için 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-ol ile 4-nitroftalonitril reaksiyona sokuldu. Bu reaksiyon sonucu 4-(2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi) ftalonitril bileşiği elde edildi. Bu bileşikten yola çıkılarak yeni ftalosiyenin bileşikleri sentezlendi. Bu ftalonitril türevi çeşitli metal tuzları ( $ZnCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $NiCl_2$ ) ile

reaksiyona sokuldu. Metalli ftalosiyeninler elde edildi. Bu substitüe gruplu ftalosiyenin komplekslerinin optimum reaksiyon şartlarını yakalamak için farklı denemeler yapıldı. Sonrasında farklı ayırma metotları ile elde edilen yeni bileşikler saflaştırıldı. Spektroskopik cihazlarla bu bileşiklerin yapısı aydınlatıldı.

### 3.3. Sentez Çalışmaları

#### 3.3.1. 4-(2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi) ftalonitril (3)

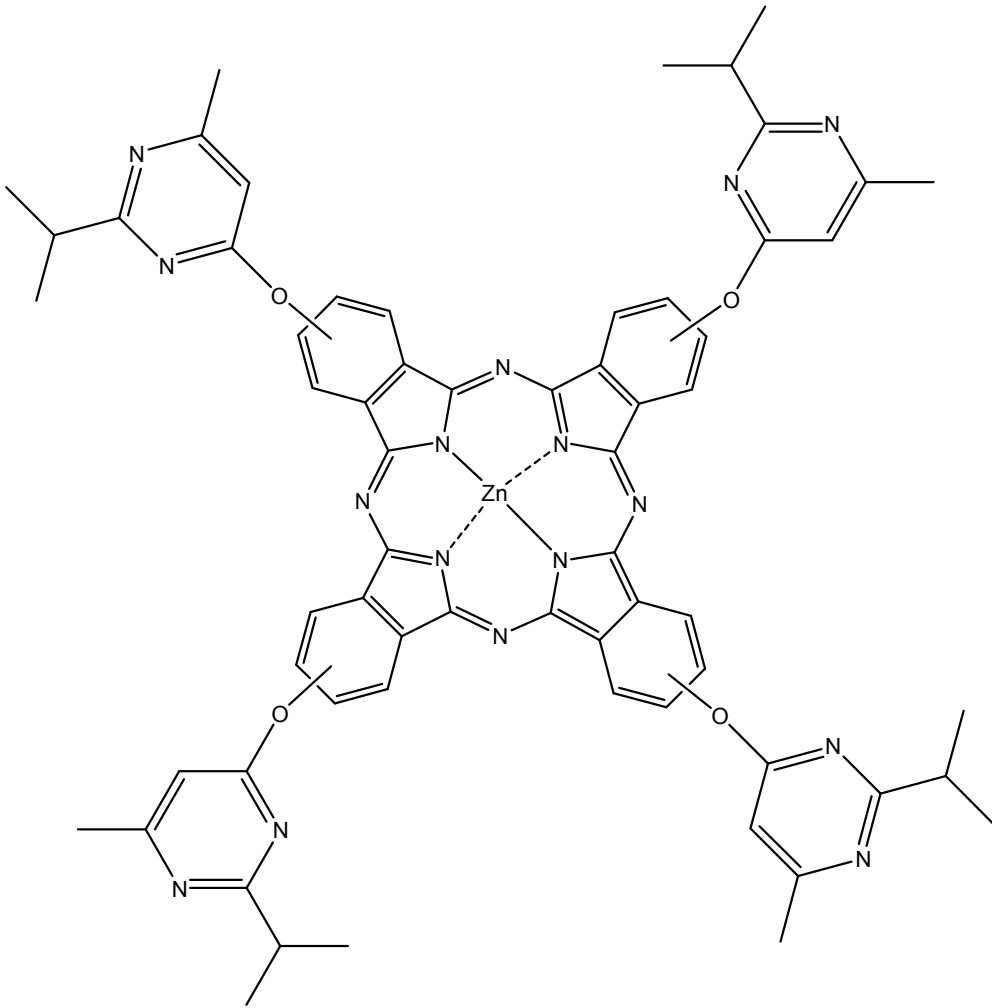
0.76 g, 5 mmol 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-ol ve 0.865 g, 5 mmol 4-nitroftalonitril 25 ml kuru DMF de çözüldü. Azot atmosferinde oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra 3.15 g, 22.8 mmol  $K_2CO_3$  iki saat içinde porsiyonlar halinde ilave edildi. Reaksiyona oda sıcaklığında 24 saat devam edildi. Sonra reaksiyon durduruldu ve 100 ml suya alınarak  $CH_2Cl_2$  ile ekstrakte edildi. Ham ürün önce % 10 luk  $NaHCO_3$  ve sonra saf su ile yıkandı. Sonra susuz sodyum sülfat ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ürün aseton, DMF,  $CHCl_3$ , ve DMSO da çözünmektedir. DMSO- $d_6$  da alınan  $^{13}C$ -NMR spektrumunda aromatik karbonlar 170,156,150,136,129,127,120,116,115,36,24,21 ppm aralığında gözlenmiştir. EN: 77 °C. Verim: 0.800 g (% 58).



Şekil 3.1. 4-(2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi) ftalonitril sentezi 3 kompleksi.

### 3.3.2. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi ftalosiyanimato çinko (II) 4

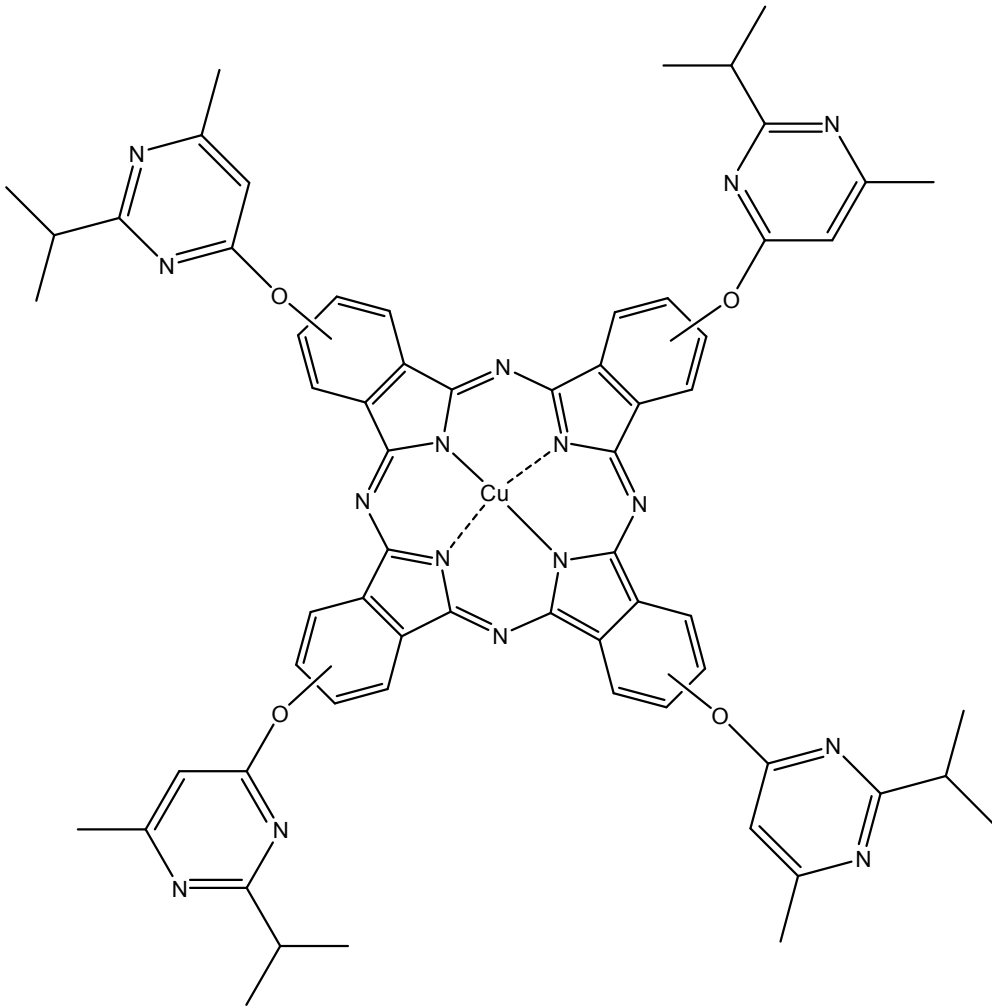
0.100 g, (3.6 mmol) 3 bileşiği ve 0.020 g susuz  $ZnCl_2$  alınarak azot atmosferinde 2.5 ml N,N-dimetilformamid de DBU(0.05 ml) varlığında kaynama noktasında 24 saat karıştırıldı. Sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Ham ürün su ile çöktürüldü ve filtre edildi. Ürün birkaç kez soğuk ve sıcak etanol, metanol ile yıkandı ve filtre edildi. Sonra ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Silikajel, THF). Ürün DMF, THF ve DMSO da çözünmektedir. Verim 0.046g (% 43).



Şekil 3.2. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi ftalosiyanimato çinko (II) 4 kompleksi.

**3.3.3. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi ftalosiyanimato bakır (II) 5**

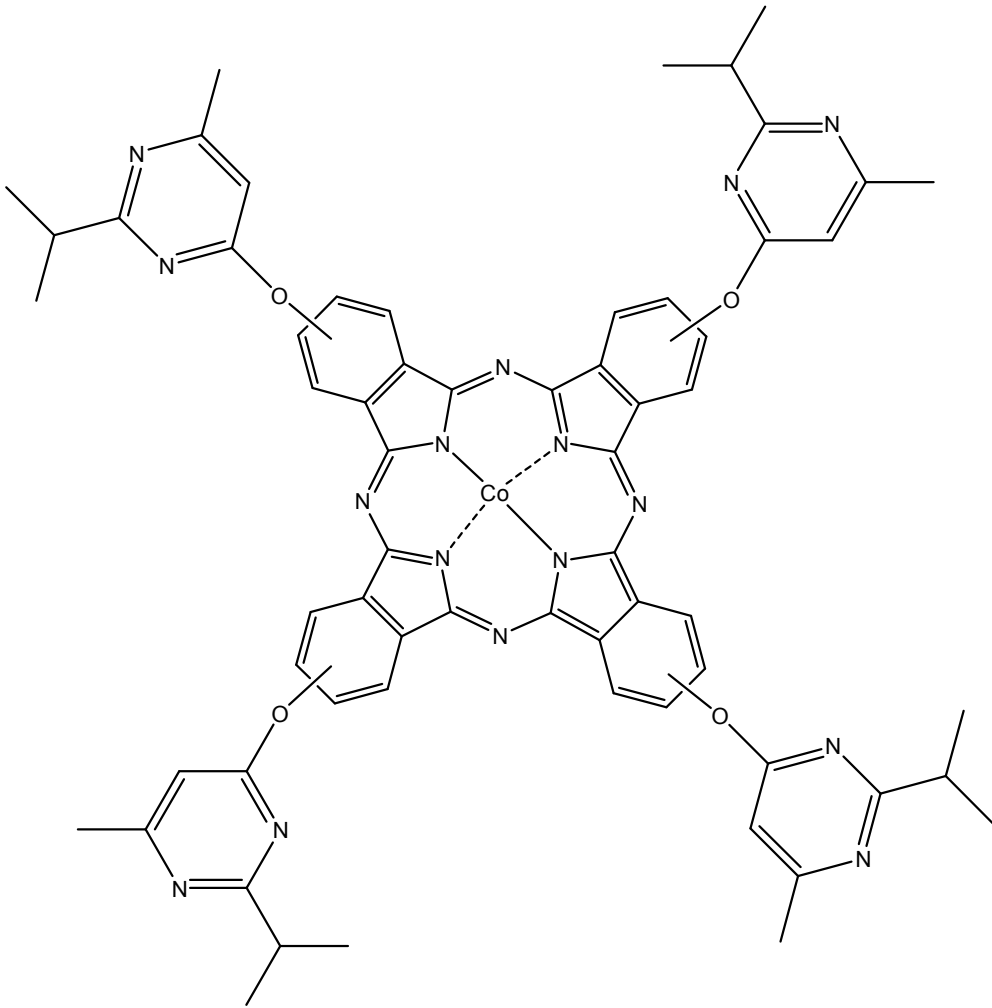
0.100 g, (3.6 mmol) **3** bileşiği ve 0.020 g susuz  $\text{CuCl}_2$  alınarak azot atmosferinde 2.5 ml N,N-dimetilformamid de DBU (0.05 ml) varlığında kaynama noktasında 24 saat karıştırıldı. Sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Ham ürün su ile çöktürüldü ve filtre edildi. Ürün birkaç kez soğuk ve sıcak etanol, metanol ile yıkandı ve filtre edildi. Sonra ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Silikajel, THF). Ürün DMF, THF ve DMSO da çözünmektedir. Verim 0.035g (% 33).



Şekil 3.3. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi ftalosiyanimato bakır (II) **5** kompleksi.

**3.3.4. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil -6- metilpirimidin -4- iloksi ftalosiyanimato kobalt (II) 6**

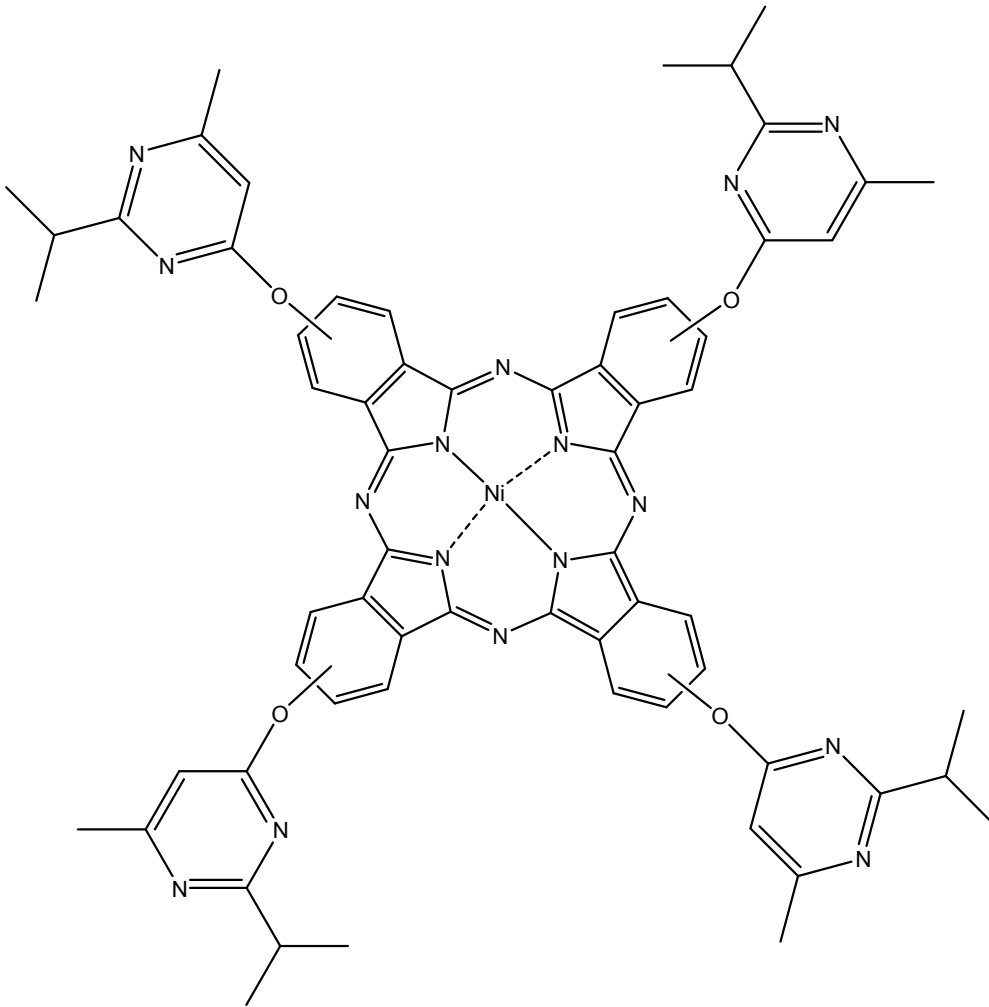
0.100 g, (3.6 mmol) **3** bileşiği ve 0.020 g susuz  $\text{CoCl}_2$  alınarak azot atmosferinde 2.5 ml N,N-dimetilformamid de DBU (0.05 ml) varlığında kaynama noktasında 24 saat karıştırıldı. Sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Ham ürün su ile çöktürüldü ve filtre edildi. Ürün birkaç kez soğuk ve sıcak etanol, metanol ile yıkandı ve filtre edildi. Sonra ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Silikajel, THF). Ürün DMF, THF ve DMSO da çözünmektedir. Verim 0.040g (% 38).



Şekil 3.4. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi ftalosiyanimato kobalt (II) **6** kompleksi.

### 3.3.5. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin -4- iloksi ftalosiyanimato nikel (II) 7

0.100 g, (3.6 mmol) **3** bileşiği ve 0.020 g susuz NiCl<sub>2</sub> alınarak azot atmosferinde 2.5 ml N,N-dimetilformamid de DBU (0.05 ml) varlığında kaynama noktasında 24 saat karıştırıldı. Sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Ham ürün su ile çöktürüldü ve filtre edildi. Ürün birkaç kez soğuk ve sıcak etanol, metanol ile yıkandı ve filtre edildi. Sonra ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Silikajel, THF). Ürün DMF, THF, CHCl<sub>3</sub> ve DMSO da çözünmektedir. Verim 0.033g (% 31).



Şekil 3.5. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4- ftalosiyanimato nikel(II) **7** kompleksi.

### 3.4. Serbest Radikal (DPPH) Giderme Aktivitesi

Ftalonitril ve ftalosiyenin komplekslerin DPPH radikali söndürme aktiviteleri Blois metoduna göre yapılmıştır (Blois, 1958). Bu test için her bir tüpe 0.1 mM DPPH'nin farklı çözeltilerinden 2'şer mL alınarak, 0.5 mL'lik farklı konsantrasyonlardaki (5-100 mg/mL) ftalonitril ve ftalosiyenin komplekslerin üzerine ilave edilmiş ve tüpler hızlı bir şekilde sallandıktan sonra karanlıkta 30 dakika oda sıcaklığında inkübasyona bırakılmıştır. 517 nm'de absorbanslar ölçülmüştür. Kör için 2 mL DPPH üzerine 0.5 mL DMF konulmuş, kontrol için ise DPPH çözeltisi kullanılmıştır.

**Deneyin prensibi;** Hazırlanan DPPH çözeltisi 517 nm'de maksimum absorbans gösteren koyu mor bir renk oluşturur. Bu DPPH çözeltisine antioksidan madde veya maddeler içeren bir solüsyon katıldığında bu koyu mor renk zamanla rengini kaybetmeye başlar. Bu da antioksidan maddelerin DPPH radikalini söndürdüğünün kanıtıdır. Bu işlemi de ya ondan hidrojen atomu kopararak yada ona elektron vererek gerçekleştirirler. Böylelikle onları renksiz ve ağartılmış moleküller haline getirirler. (2,2-difenil-1-hidrazin veya hidrazinin farklı analogları) buda 517 nm'de absorbans değerinin azalmasına yol açar. Absorbans değerindeki en hızlı azalma en iyi antioksidan potansiyelinin göstergesidir. DPPH serbest radikali süpürme yüzdesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Yüzde inhibisyon} = (A_K - A_1) / A_K \times 100$$

( $A_K$  : Kontrol Absorbansı,  $A_1$  : Numune Absorbansı)

### 3.5. Demir Şelatlama Aktivitesi

Ftalonitril ve ftalosiyenin komplekslerin demir şelatlama aktiviteleri Dinis ve arkadaşları tarafından belirlenen metotla yapılmıştır (Dinis ve ark., 1994). Ftalonitril ve ftalosiyenin komplekslerin değişik konsantrasyonlardaki (25, 50, 100, 200 ve 250 mg/mL) çözeltilerinin her birinden 0.5'er mL alınarak 0.05 mL'lik 2mM'lık  $\text{FeCl}_2$  solüsyonuna eklenmiştir. Reaksiyon, 5 mM'lık 0.2 mL ferrozine ( $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{NaO}_6\text{S}_2$ ) eklenmesiyle başlatılmıştır. Toplam hacim kullanılan çözücü ile 2.5 mL'ye tamamlandıktan sonra çözelti hızlı bir şekilde karıştırılıp, 10 dk. oda sıcaklığında bekletilmiştir. 562 nm'de absorbans değerleri okunmuştur. Kör için 0.05 mL  $\text{FeCl}_2$  üzerine toplam hacim 2.5 mL olacak kadar çözücü eklenmiştir. Standarta da (EDTA)



aynı işlemler uygulanmıştır. 562 nm'de spektrofotometrede ölçümler alınmıştır. Kontrol çözeltisi ligand ve komplekslerin eklenmeden 100 µL ferrozin (5 mM) üzerine 50 µL FeCl<sub>2</sub> (2 mM) ve 2.35 mL çözücü ilave edilmiş ve 562 nm'de spektrofotometrik olarak ölçülmüştür.

**Deneyin prensibi;** Demir iyonlarının indikatörü olan ferrozinin demir iyonlarıyla kompleks oluşturarak solüsyonun magenta rengini almasına sebep olur ve bu solüsyon 562 nm'de maksimum absorptans verir. Ftalonitril, ftalosiyanın kompleksleri ve standart antioksidant maddelerin aktiviteleri, ferrozin molekülüyle rekabet edip ferrozin-Fe<sup>2+</sup> kompleks oluşumunu demir iyonlarını bağlayarak veya oluşan komplekslerden demir iyonlarını bağlayarak engellemesi ve 562 nm'de maksimum absorptans veren rengin giderek ağarması ve absorptans değerinin giderek azalması esasına dayanmaktadır. En düşük absorptans değeri en yüksek demir iyonlarını bağlama aktivitesini işaret etmektedir. Aşağıdaki formüle göre demir şelatlama yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$\text{Yüzde inhibisyon} = (A_K - A_1) / A_K \times 100$$

(A<sub>K</sub>: Kontrol Absorptansı, A<sub>1</sub>: Numune Absorptansı)

### 3.6. İndirgeyici Güç Aktivitesi

Ftalonitril ve ftalosiyanın komplekslerin indirgeyici gücü Oyaizu'ya göre belirlenmiştir (Oyaizu, 1986). Farklı konsantrasyonlarda (25-200mg/mL) hazırlanan ftalonitril ve ftalosiyanın komplekslerin çözeltileri (1.25 mL) üzerine 1.25 mL 200 mM potasyum hidrojen fosfat (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) tamponu (pH: 6.6) ve %1'lik 1.25 mL potasyum ferrisiyanür (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) çözeltileri ilave edilmiş 50 °C'de 20 dakika etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkartılan çözeltiler üzerine 1.25 mL %10'luk TCA ilave edilip çözeltiler 1000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüjlenen çözeltinin süpernatant kısmından (üstte kalan faz) 2.5 mL alınıp, üzerine 2.5mL distile su ve 0.5 mL % 0,1'lik FeCl<sub>3</sub> (Demir III klorür) çözeltisi konulmuş ve UV-vis spektroskopisi kullanılarak 700 nm'de numunelerin absorptansları ölçülmüştür. Pozitif kontrol amacıyla α-tokoferol (α-Tok) kullanılarak bu standart numuneye de aynı işlemler uygulanmıştır. Deneyde, kör olarak kullanılan çözelti ligand ve komplekslerin ve FeCl<sub>3</sub> hariç diğer bütün işlemler aynen uygulanarak hazırlanmıştır.

**Deneyin prensibi;** Başlangıçta oluşan  $Fe^{3+}$ - ferrisiyanid kompleksi sarı renkte bir solüsyon oluşumuna neden olmakta ortamdaki antioksidanlar ferrisiyanid kompleksine elektron vererek bu bileşiği indirgemekte ve  $Fe^{2+}$ -ferrosiyanür oluşumuna neden olmakta solüsyonun yeşil ve mavinin farklı tonlarına dönüşmesine yol açmakta ve 700 nm'de maksimum absorbans vermektelerdir. Ortamdaki antioksidanların varlığı ve indirgeyici güçlerine bağlı olarak 700 nm'deki absorbans değerinin artması indirgeyici gücün göstergesidir.

### 3.7. Bileşiklerin Antibakteriyel Aktivitesi

Sentezlenen bileşiklerin antibakteriyel aktiviteleri disk diffüzyon metoduna göre çalışıldı. Test mikroorganizmaları olarak *Escherichia coli* (ATCC 10536), *Micrococcus luteus* (ATCC 9341), *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), *Bacillus subtilis* (6051), *Enterococcus hirae* (ATCC 10541) ve *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027) denendi. Standart antibakteriyel diskler olarak Amikacin (30 µg) ve Tetracycline (30 µg) kullanıldı.

### 3.8. Bilgisayar Hesaplamaları

Moleküler yapılar herhangi simetri kısıtlaması olmaksızın B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak geometri optimize edildi. Tüm bilgisayar hesaplamalarında Gaussian 03 paket programı kullanıldı.

#### 4. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde bulunmayan 5 yeni bileşik sentezlemiştir. Bu yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında deneysel kısımda verilen UV-vis, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve elementel analiz sonuçları kullanılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin antioksidan ve antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Bileşiklerin serbest radikal (DPPH) giderme, demir şelatlama aktivitesi ve indirgeyici güç aktivitesi parametreleri ile antibakteriyel özellikleri incelenmiş ve sonuçlar aşağıda ilgili şekillerde gösterilmiştir.

Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları FTIR (ATR) spektrofotometre ile alınmış olup, fonksiyonel gruplara ait karakteristik titreşim pikleri belirlenmiştir. Yeni sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektrumları alınırken çözücü olarak THF kullanılmış ve spektrumda ortaya çıkan  $\lambda_{max}$  değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log  $\epsilon$  değerleri hesaplanmıştır. Yeni sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan UV-vis, IR, <sup>1</sup>H-NMR spektral verileri ve elementel analiz sonuçları aşağıda çizelgeler halinde verilmiştir.

Çizelge 4.1. Yeni sentezlenen bileşiklerin (4-7) UV-vis spektral değerleri.

Bileşik	$\lambda_{max}$ nm (log $\epsilon$ )		
4	672(5.43 )	608(5.15)	348(5.36)
5	670(5.28)	606(4.83)	342(5.16)
6	658(5.12 )	326(5.07)	
7	666(5.26)	628(5.19)	

Çizelge 4.2. Yeni sentezlenen bileşiklerin (3-7) elementel analiz değerleri.

<b>Hesaplanan(Bulunan) Elementel Analiz Sonuçlar(%)</b>			
<b>Bileşik</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
<b>3</b>	69.05(69.00)	5.07(4.94)	20.13(19.97)
<b>4</b>	65.22(65.15)	4.79(4.70)	19.01(19.05)
<b>5</b>	65.32(65.36)	4.80(4.75)	19.04(19.11)
<b>6</b>	65.58(65.61)	4.82(4.77)	19.12(19.20)
<b>7</b>	65.59(65.63)	4.82(4.83)	19.12(19.14)

Çizelge 4.3. Yeni sentezlenen bileşiklerin (3-7) analitik ve fiziksel değerleri.

<b>Bileşik</b>	<b>Renk</b>	<b>Erime Noktası(°C)</b>	<b>Verim (%)</b>
<b>3</b>	Açık kahve	77	58
<b>4</b>	Yeşil	> 300	43
<b>5</b>	Yeşil	> 300	33
<b>6</b>	Yeşil	> 300	38
<b>7</b>	Yeşil	> 300	31

Çizelge 4.4. Yeni sentezlenen bileşiklerin (3-7) IR spektrum değerleri.

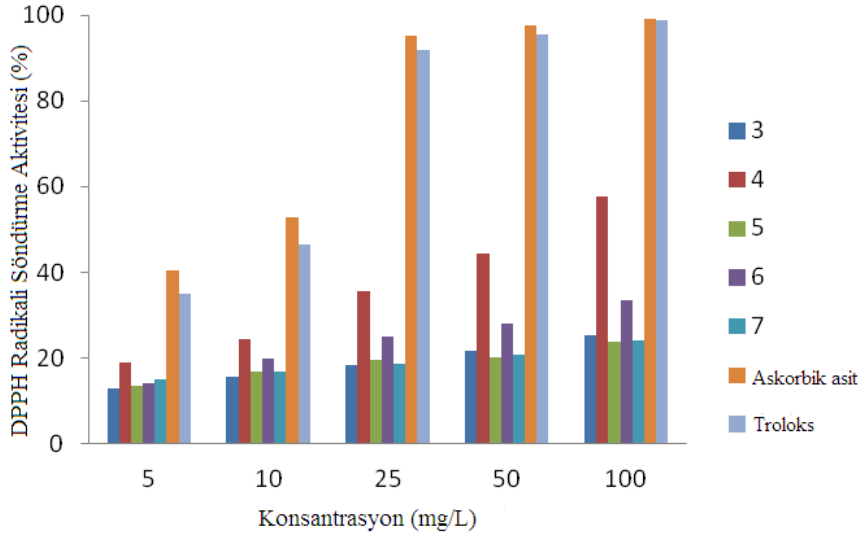
Bileşik	Ar-H	CH <sub>3</sub>	CH	C≡N	C=C	Ar-O-Ar
3	3087	2970- 2924	2872	2237	1584- 1567	1243
4	3068	2958- 2922	2868	-	1583- 1559	1256
5	3065	2968- 2926	2873	-	1586- 1563	1253
6	3066	2960- 2928	2849	-	1584- 1560	1260
7	3068	2924	-	-	1584	1261

Çizelge 4.5. Yeni sentezlenen bileşiklerin (3-4, 7) <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri.

Bileşik	Ar-H	CH <sub>3</sub>
3	9.04, 8.22-6.96(Ar-H)	2.46,1.16
4	7.91-6.87 (Ar-H)	2.51,1.35
7	8.13-6.58(Ar-H)	2.28

#### 4.1. Serbest Radikal (DPPH) Giderme Aktivitesi

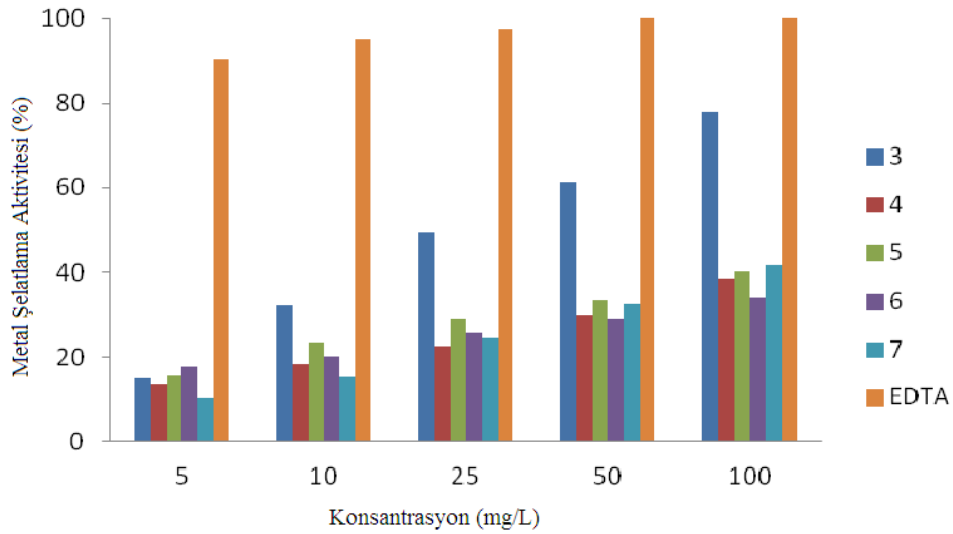
Ftalonitril ve ftalosiyenin komplekslerin DPPH radikali söndürme aktiviteleri Blois metoduna göre yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 4.1. Serbest radikal (DPPH) giderme aktivitesi.

#### 4.2. Demir Şelatlama Aktivitesi

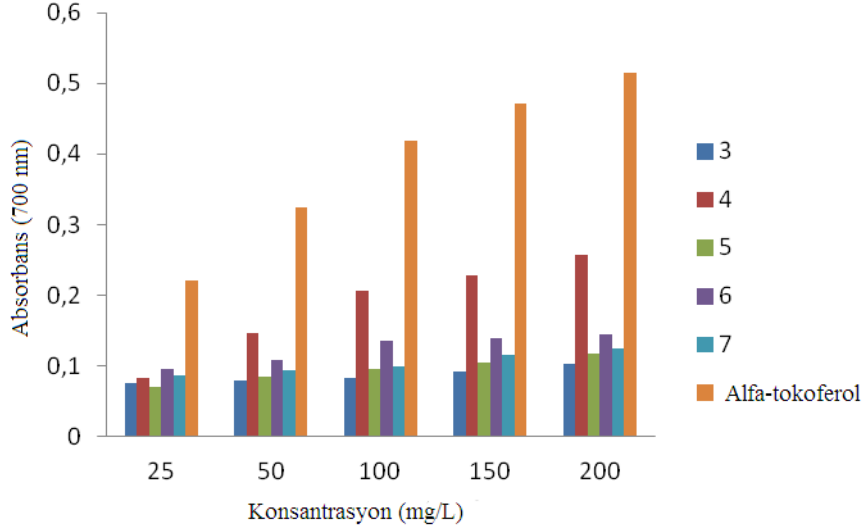
Ftalonitril ve ftalosiyenin komplekslerin demir şelatlama aktiviteleri Dinis ve arkadaşları tarafından belirlenen metotla yapılmıştır. Elde edilen bulgular aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Demir şelatlama aktivitesi.

### 4.3. İndirgeyici Güç Aktivitesi

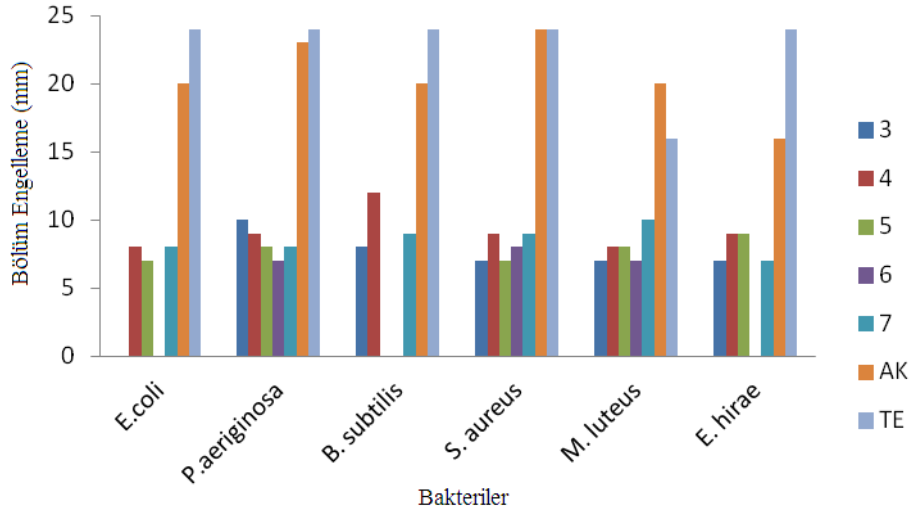
Ftalonitril ve ftalosiyanın komplekslerin indirgeyici gücü Oyaizu metoduna göre belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 4.3. İndirgeyici güç aktivitesi.

### 4.4. Bileşiklerin Antibakteriyel Aktivitesi

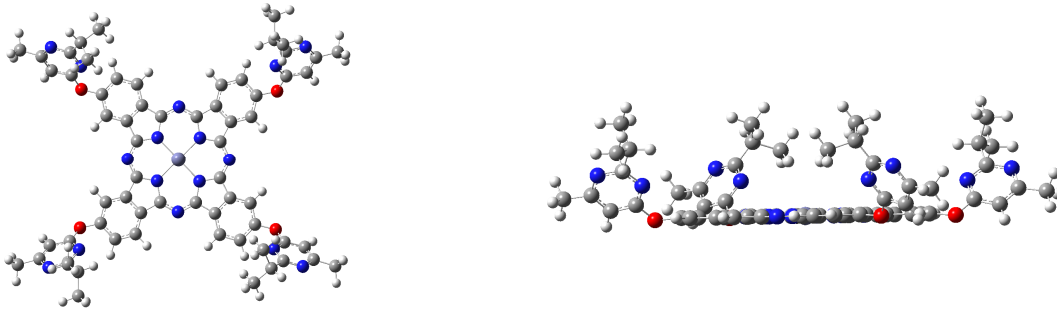
Sentezlenen bileşiklerin antibakteriyel aktiviteleri disk diffüzyon metoduna göre çalışıldı. Test mikroorganizmalarına karşı elde edilen aktivite sonuçları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Standart antibakteriyel diskler olarak Amikacin (30 µg) ve Tetracycline (30 µg) kullanıldı.



Şekil 4.4. Bileşiklerin antibakteriyel aktiviteleri, AK=Amikacin (30 µg) and TE=Tetracycline (30 µg).

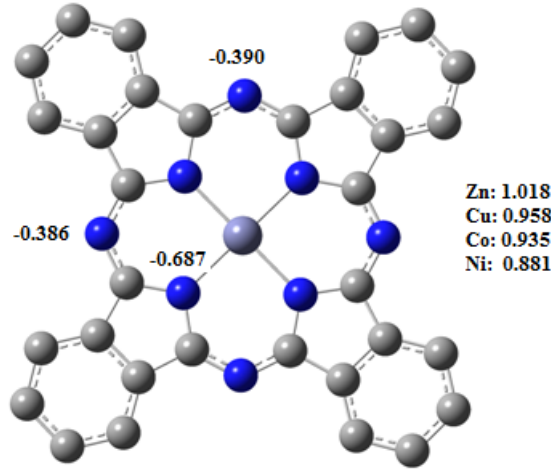
#### 4.5. Bileşiklerin Bilgisayar Hesaplamaları

Gaussian 03 paket programı kullanılarak 4 bileşiğinin geometrik optimize edilmiş yapısı ve metallifthalosiyanın merkezindeki Mulliken yük dağılımı sırası ile şekil 4.5 ve şekil 4.6 da gösterilmiştir(Frisch ve ark.,2004). Hesaplamalar bileşiklerin kare düzlem geometrisinde olduğunu göstermektedir.



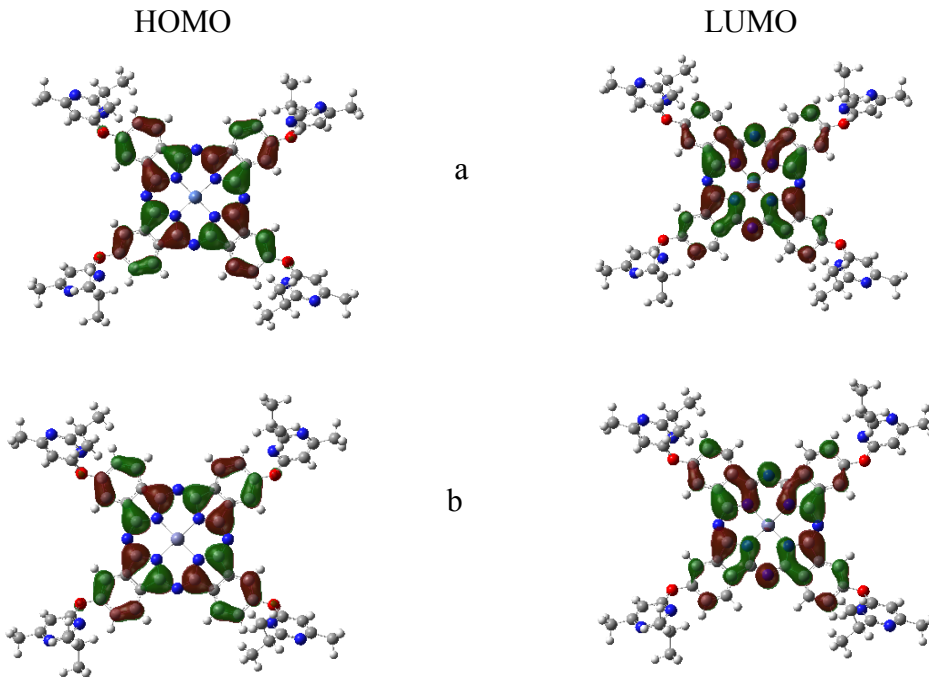
Şekil 4.5. Ftalosiyanın 4 ün geometri optimize edilmiş yapısı (üst ve yan görünüş).





Şekil 4.6. Ftalosiyenin 4-7 nin merkezindeki yük dağılımı.

Geometrik optimizasyondan sonra sistemin elektronik yapısı TD-DFT ile hesaplanması sonucu belirlenmiş. Geçiş enerjileri, molekül orbital enerjileri ve şemaları singlet uyarılmaları için tahmin edilmiştir. Hesaplanan molekül orbital enerjileri HOMO dan LUMO geçişleri göstermektedir. Bu da deneysel spektrumun Q bandından kaynaklanmaktadır. Bileşik 4 ve 7 nin üç boyutlu HOMO ve LUMO molekül orbital şemaları Şekil 4.7 de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Ftalosiyenin 4(b) ve 7(a) nın sınır moleküler orbital şemaları.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada orjinal olarak yeni ftalonitril ve metalliftalosiyenin kompleksleri sentezlenmiş ve spektroskopik olarak karakterize edilmiştir. İlk olarak 4-(2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi) ftalonitril (**3**) başlangıç maddesi sentezlenmiştir. Bu maddenin sentezi bazik ortamda 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-ol ile 4-nitroftalonitril reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu bileşiğin yapısı aydınlatıldıktan sonra bunun metal tuzları ile olan reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Ftalonitril türevi(**3**) kullanılarak literatürde olmayan yeni metalli ftalosiyenin türevleri (**4-7**) elde edildi. 2, 10, 16, 24 – tetrakis 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-iloksi ftalosiyanimato çinko (II) (**4**) bileşiği ftalonitril türevinin  $ZnCl_2$  ile olan siklotetramerizasyonu sonucu elde edilmiştir. Ftalonitril türevinin  $ZnCl_2$  ile çözücüsüz ortamda değişik sıcaklık aralıklarında ve farklı sürelerde de denenmiş, ancak en iyi verim ile DMF çözücüsünde kaynama noktasındaki sıcaklık şartlarında elde edilmiştir. Bakır, kobalt ve nikel elementleri ile olan ftalosiyenin kompleksleri de çinko ftalosiyenin bileşiğine benzer şartlarda elde edildi. Bu bileşiklerin saflaştırılması için kolon kromatografisi kullanılmıştır. Burada yeni bileşikler silikajel üzerinde ve THF çözücüsü kullanılarak saf bir şekilde elde edilmişlerdir. Ayrıca bu metalli ftalosiyenin bileşiklerinin üzerinde azot atomunu bulunduruyor olması bu bileşiklerin kuaterleştirmesini kolaylaştırma potansiyeli olabilir. Bu potansiyel kullanılarak bu bileşiklerin hem çözünürlükleri hem de fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli etkiler oluşturabilir.

Ftalosiyenin bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan ftalonitril türevinin IR spektrumlarında  $2237\text{ cm}^{-1}$ 'deki nitril pikini göstermektedirler. **3** bileşiği ftalosiyenin bileşiğine dönüşürken nitril pikinin tamamen kaybolması beklenen yapıyı desteklemektedir. Bu durum ftalonitril bileşiğinin ftalosiyenin bileşiğine dönüşmesinin bir göstergesidir. Ftalosiyenin **4-7** bileşiklerinden çinko ftalosiyaninin(**4**) IR spektrumunda  $3068(\text{Ar-H})$ ,  $2958-2922(\text{CH}_3)$ , ve  $2868(\text{CH}_3)$ ,  $1583-1559(\text{C}=\text{C})$ ,  $1439$ ,  $1351$ ,  $1256(\text{Ar-O-Ar})\text{ cm}^{-1}$ 'de pikler bulunmaktadır buda yapıyı teyit etmektedir. Diğer **5-7** bileşiklerde benzer bantları göstermektedirler. Yine bu bileşiklerin UV-vis spektrumları incelendiğinde hepsinin metalli ftalosiyaninlere ait absorpsiyon piki verdiği görülmektedir. Bilindiği gibi ftalosiyaninler Q ve B bandları olarak adlandırılan karakteristik pikler vermekteler. Bileşiklerin metalsiz olması durumunda Q bandında

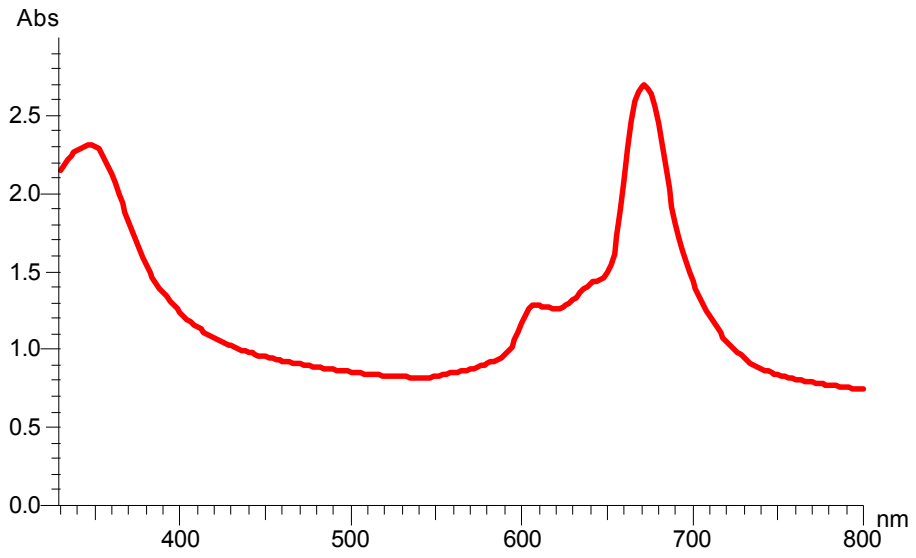
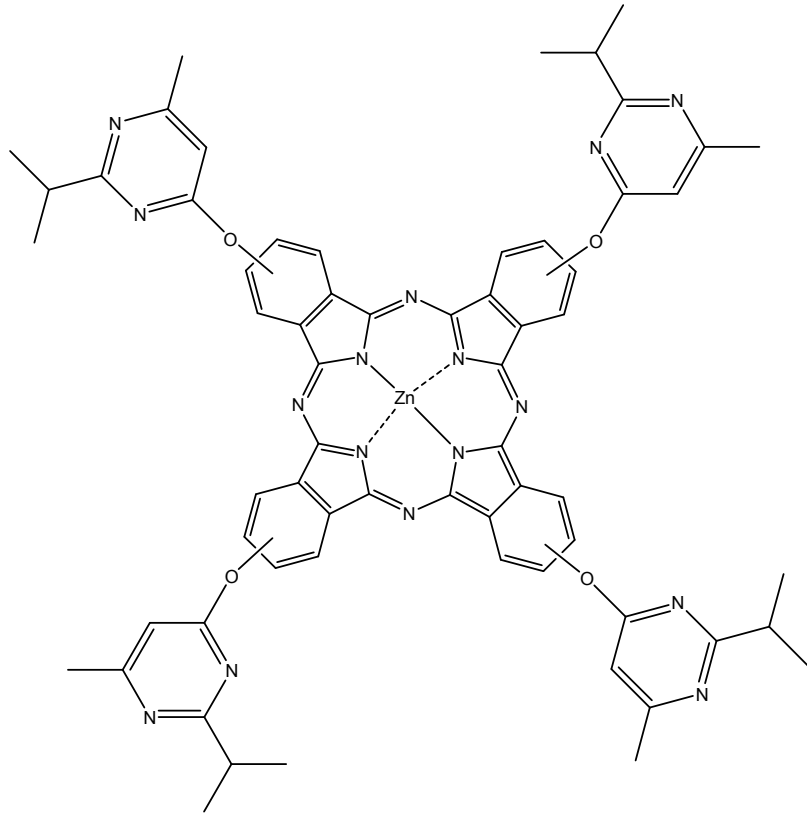
bir yarıлма meydana gelmektedir. Metal bağlanması durumunda ise Q bandında yarıлма olmamaktadır. (4-7) bileşiklerinde Q bandında herhangi bir yarıлма bulunmamaktadır. Bu durum bu bileşiklerin beklendiği gibi metal bağlı olduğunu teyit etmektedir. Yeni sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri  $\text{CHCl}_3$ , DMF, THF ve DMSO gibi çözücülerinde çözünmektedir. Ftalosiyanınlerde çözünlüğü, kullanım alanları açısından çok önemli olduğu bilinmektedir. Bu amaçla bu bileşiklerin çözünlüğüün iyi olması durumunda bu bileşiklerin uygulama alanlarına olumlu katkı sağlaması beklenmektedir.

Ayrıca bu bileşiklerin agregasyon özellikleri incelenmiş olup (Makhseed, ve Ark., 2012), THF çözücüsü içerisinde monomer olarak davrandığını göstermektedir. Bu özellik birçok uygulama için önemli olmaktadır. Ftalosiyanınlerin boyar madde, katalizör, gaz sensör, sıvı kristal, CD-ROM, DVD-ROM' larda veri depolama, foto iletken olarak fotokopi makinelerinde ve fotodinamik terapi tedavisinde kullanılabilir. Bu kullanım alanları için ftalosiyanın bileşiklerinin çözünlü olması son derece önemlidir (Wei,ve ark., 2003; Ağırtaş., 2007).

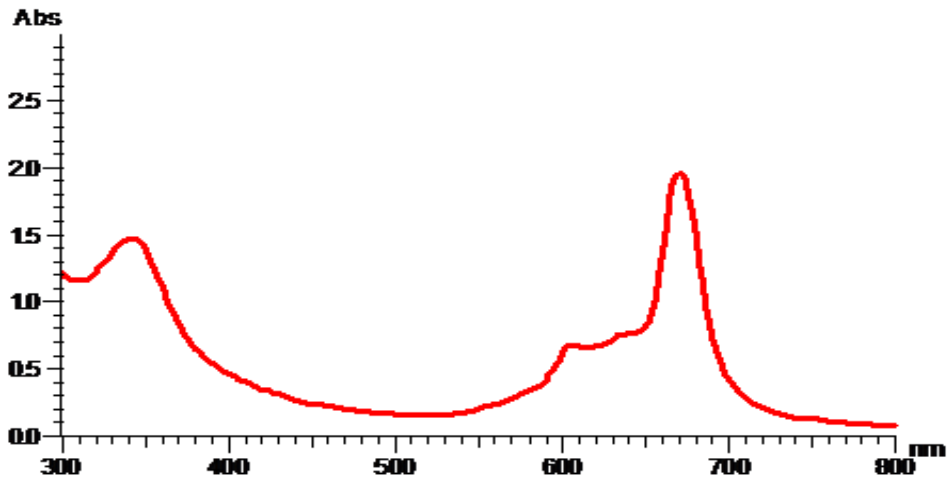
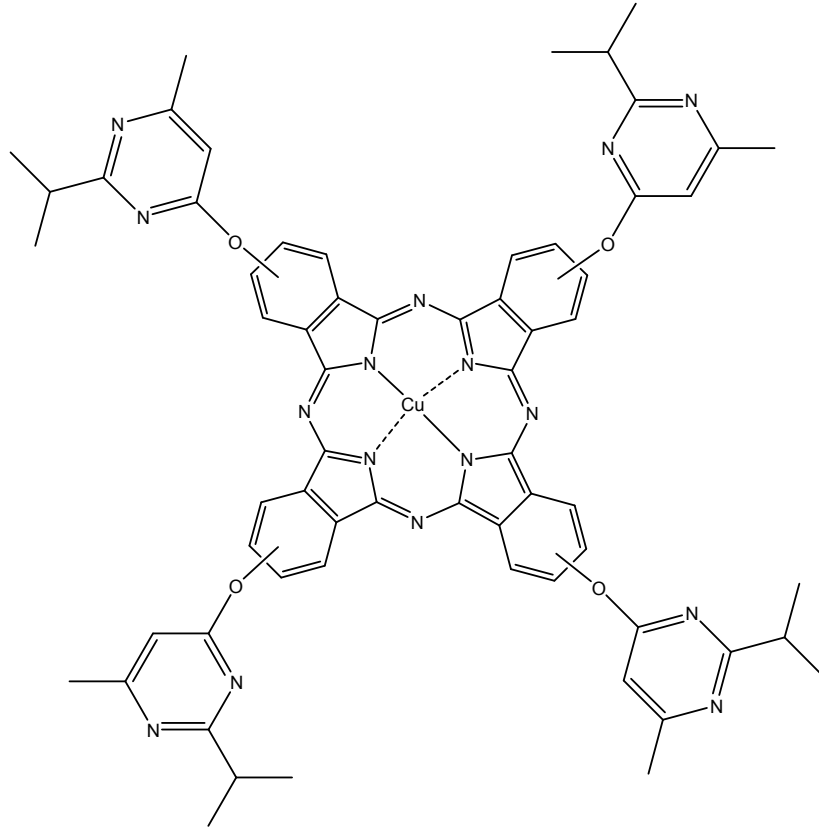
Bu bileşiklerin bilgisayar hesaplamaları da deneysel değerler ile paralellik göstermektedir. Sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmaktadır. (Ağırtaş, ve ark., 2012 ; Ağırtaş, ve ark., 2014)

Diğer taraftan (3-7) bileşiklerinin antioksidan ve antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Serbest radikal (DPPH) giderme aktivitesi, demir şelatlama aktivitesi, indirgeyici güç aktivitesi ve mikroorganizmalara karşı göstermiş oldukları etki ile ilgili elde edilen sonuçlar grafikler halinde ifade edilmiş olup, bu veriler bulgular kısmında verilmiştir.

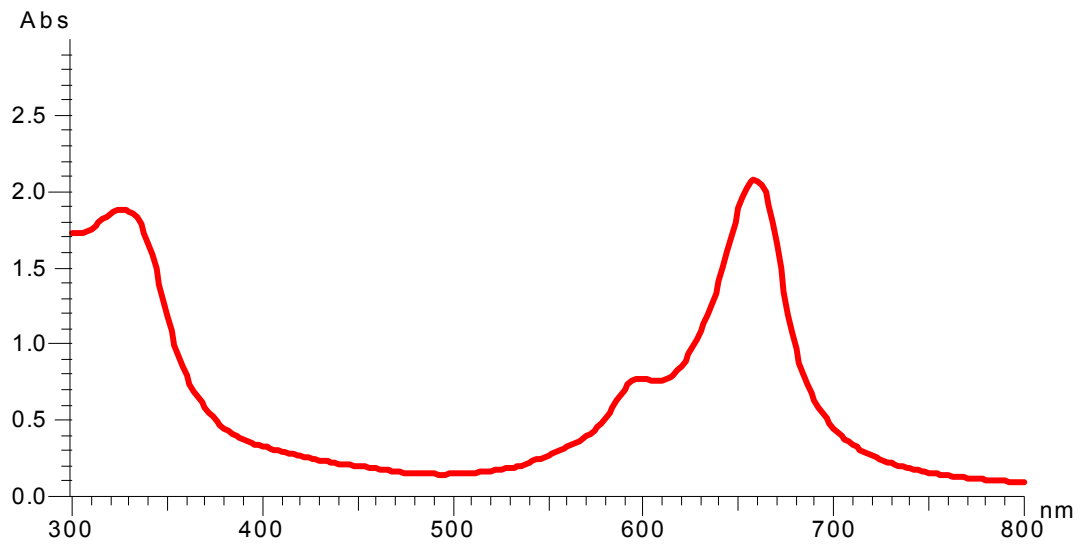
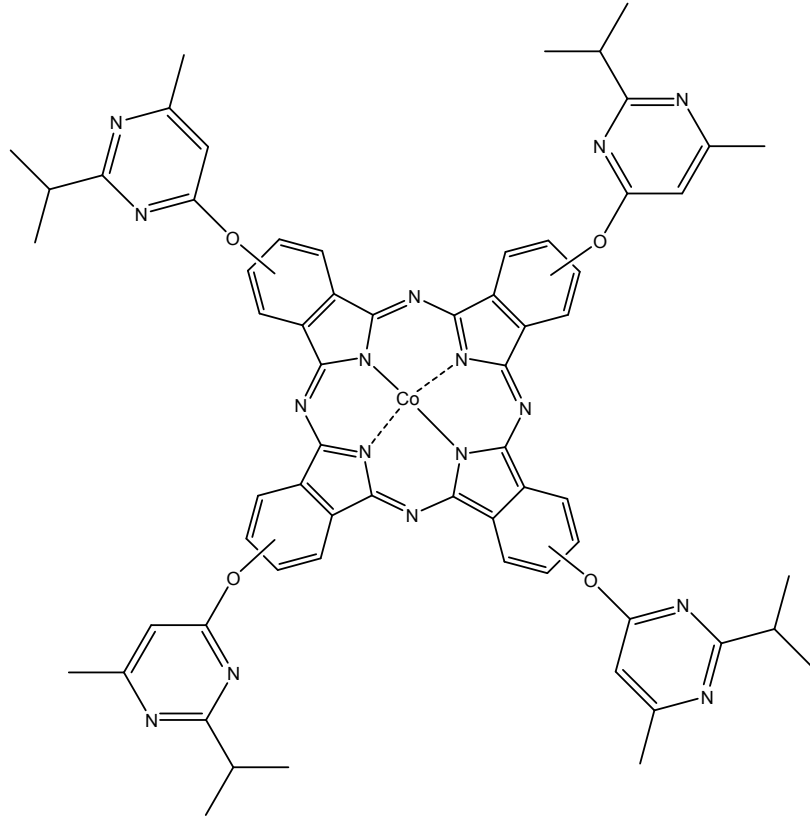
Sonuç olarak ftalosiyanın bileşikleri önemli kullanım alanlarına sahiptirler. Bu tez çalışmasında ftalosiyanınlerin daha az çalışılan antioksidan ve antibakteriyel özellikleri yönünden de değerlendirilmiş olmasına bir kazanım olarak bakılabilir. Böylelikle literatüre yeni ftalonitril ve ftalosiyanın bileşikleri kazandırmanın yanında bu yeni bileşiklerin agregasyon, antioksidan ve antibakteriyel gibi özellikleri de araştırılmıştır.



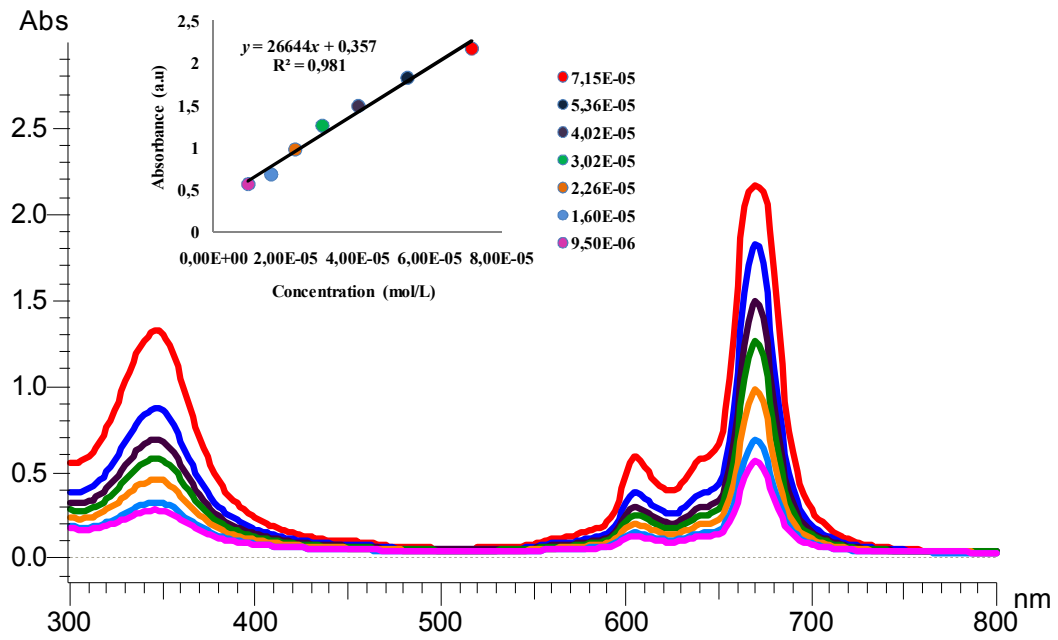
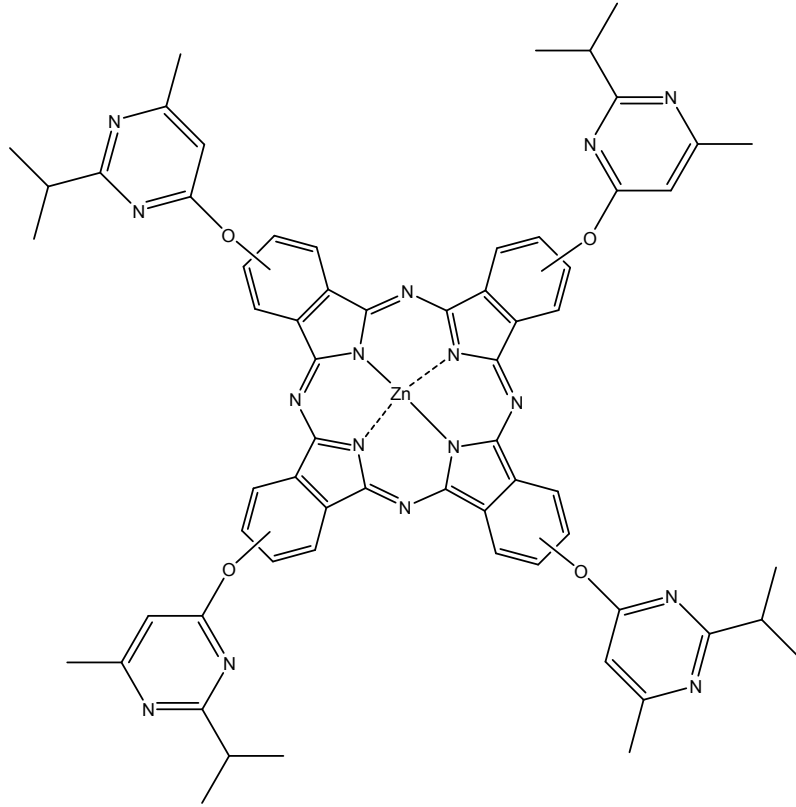
Şekil 5.1 (4) bileşiğinin UV-vis spektrumu.



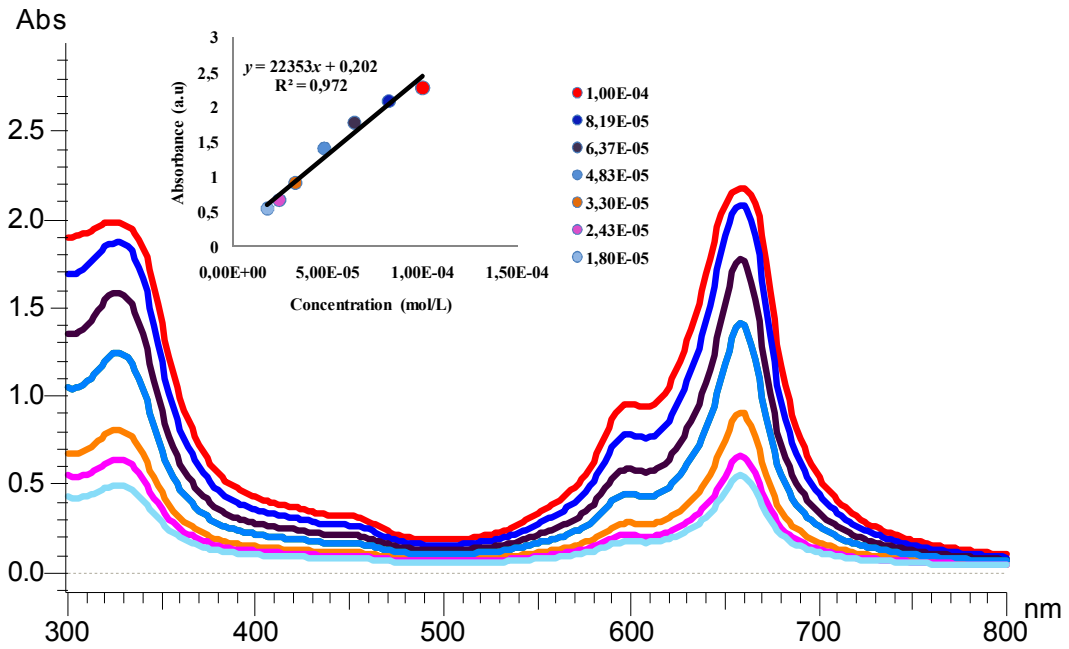
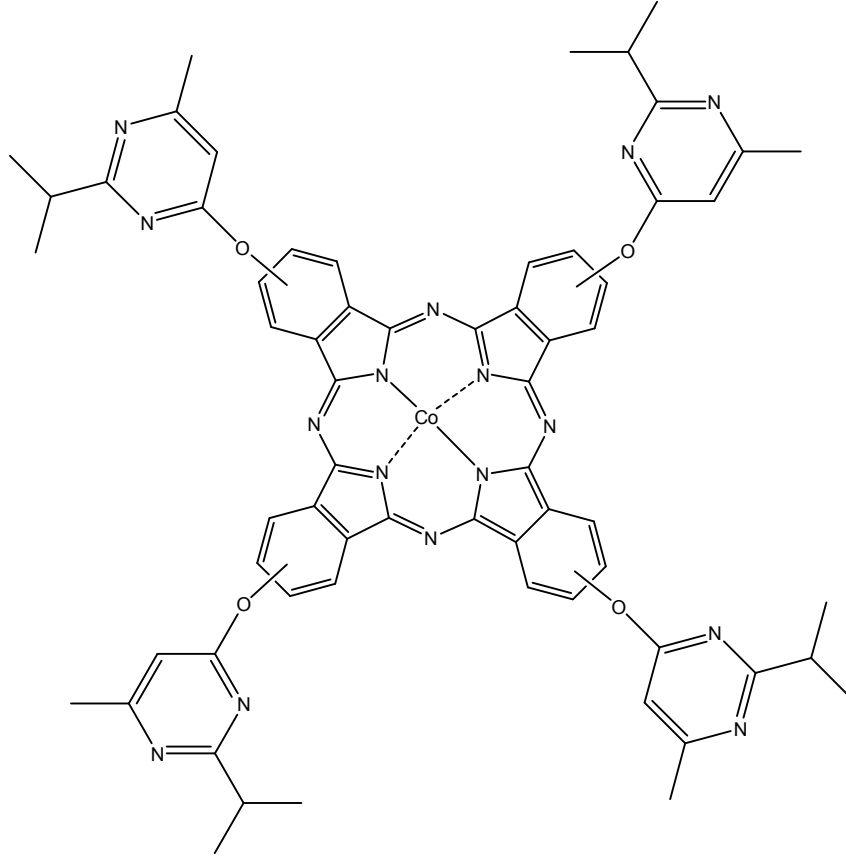
Şekil 5.2. (5) bileşiğinin UV-vis spektrumu.



Şekil 5.3. (6) bileşiğinin UV- vis spektrumu.



Şekil 5.4. (4) bileşiğinin THF deki elektronik spektrumu.



Şekil 5.5. (6) bileşiğinin THF deki elektronik spektrumu.



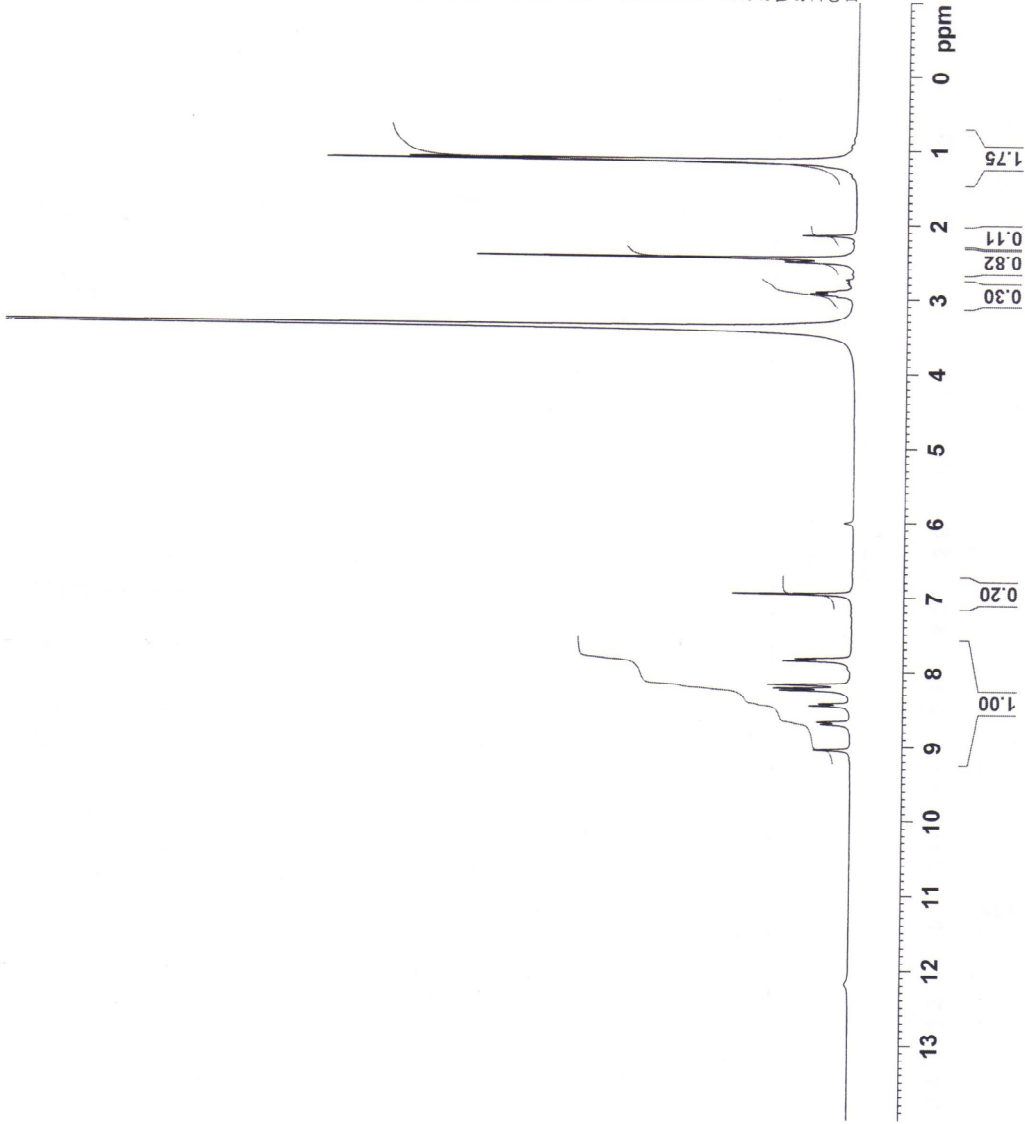


Current Data Parameters  
 NAME ED\_1H  
 EXPNC 1  
 PROCNO 1

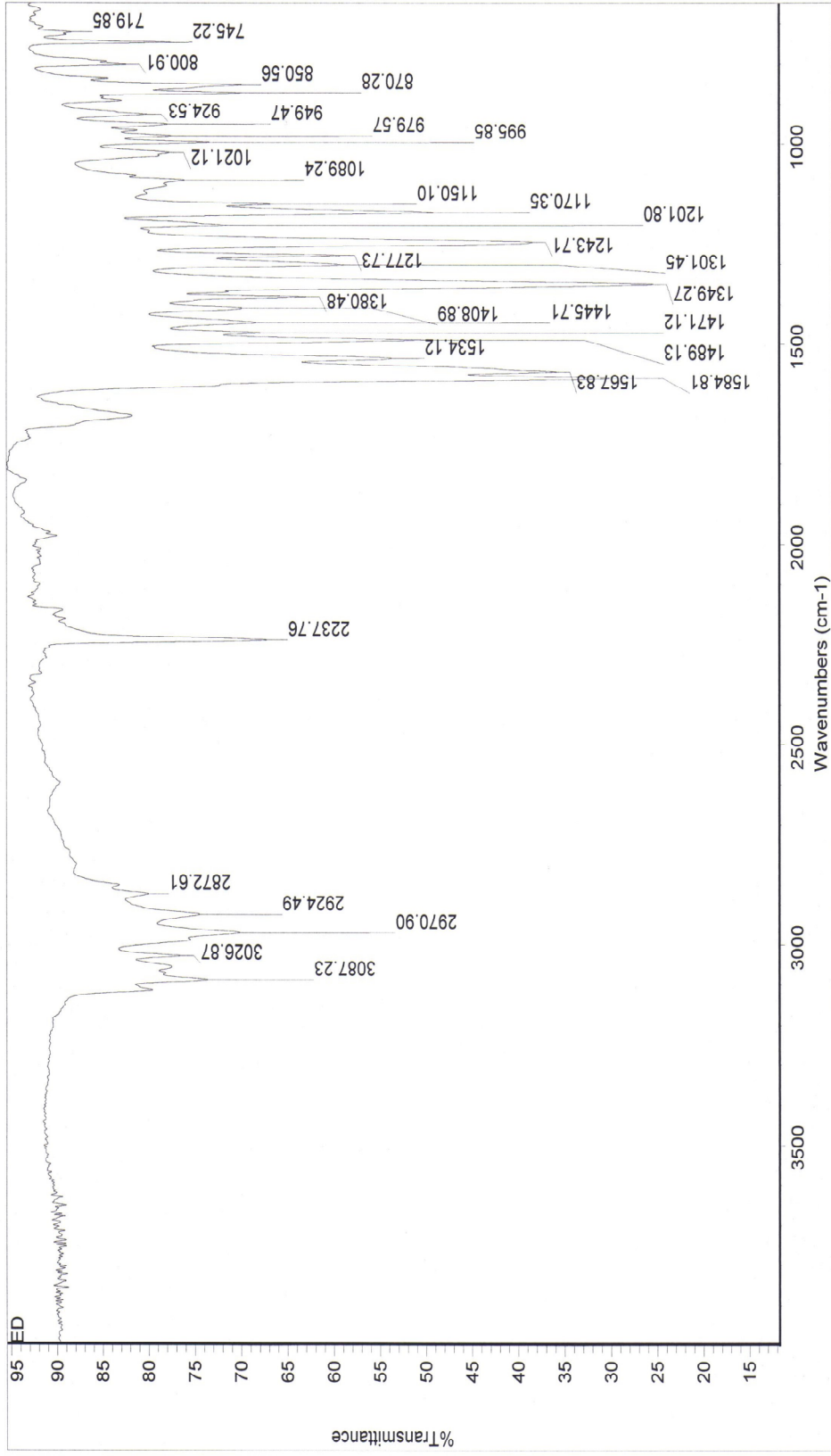
F2 - Acquisition Parameters  
 Date 20130311  
 Time 10.44  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg  
 TD 32768  
 SOLVENT DMSO  
 NS 64  
 DS 2  
 SWH 6172.839 Hz  
 FIDRES 0.188380 Hz  
 AQ 2.6542880 sec  
 RG 25.4  
 DK 81.000 usec  
 DE 8.00 usec  
 TE 295.5 K  
 DI 1.00000000 sec  
 MCREST 0.00000000 sec  
 MCWRX 0.01500000 sec

==== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H  
 P1 13.50 usec  
 PL1 5.00 dB  
 SFO1 300.1318534 MHz

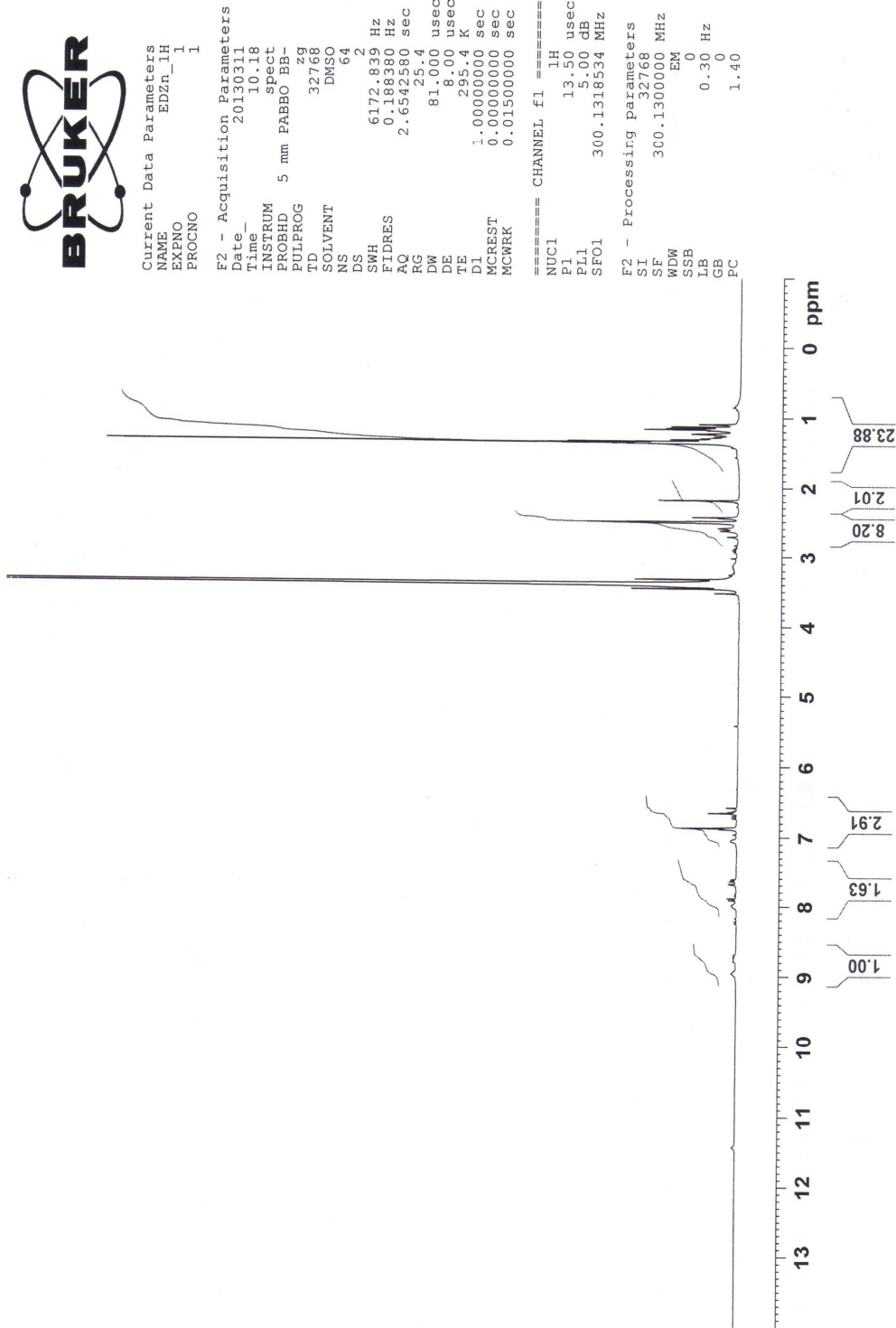
F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 300.1300000 MHz  
 WDW EM  
 SS3 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00



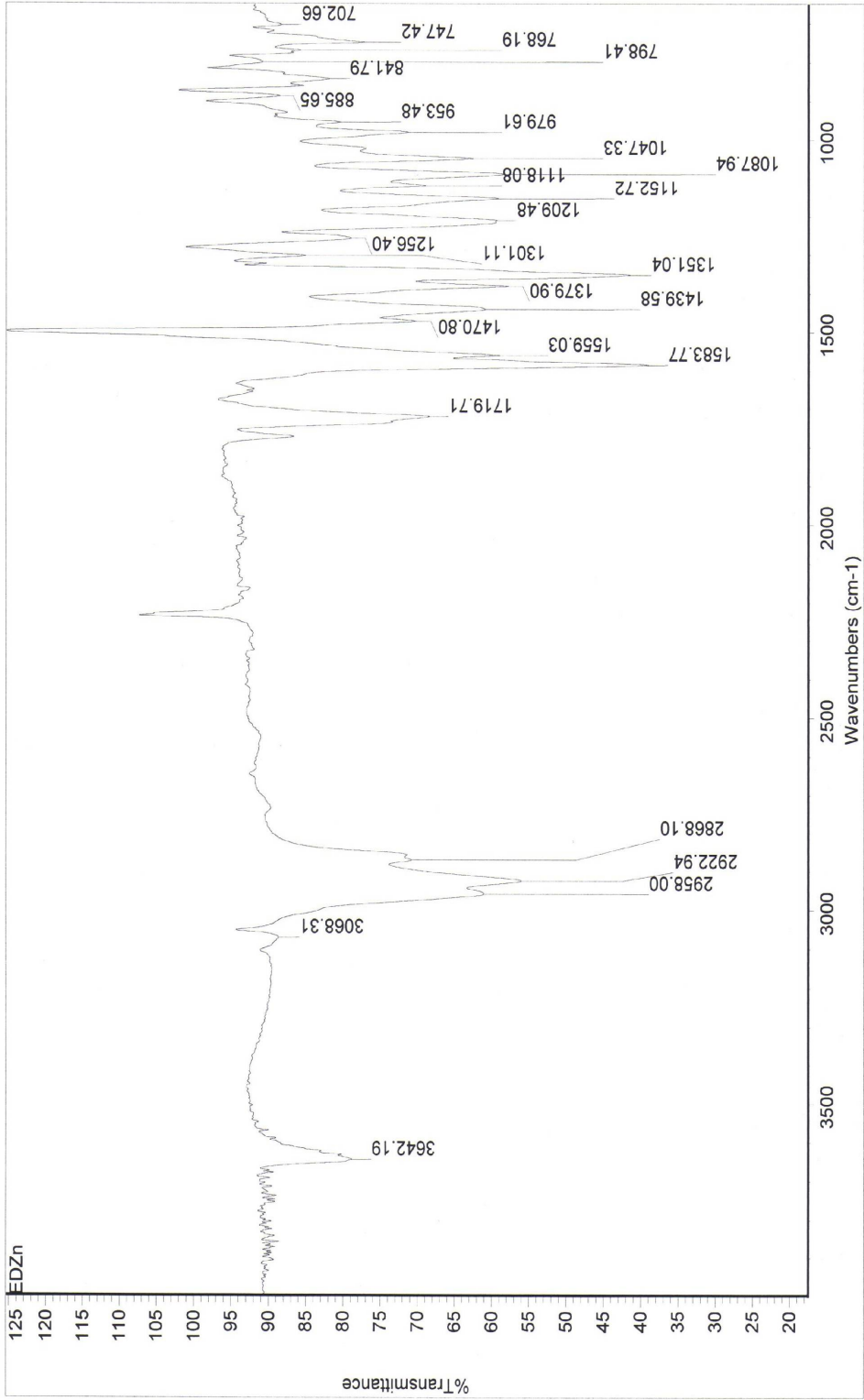
Şekil 5.6. (3) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



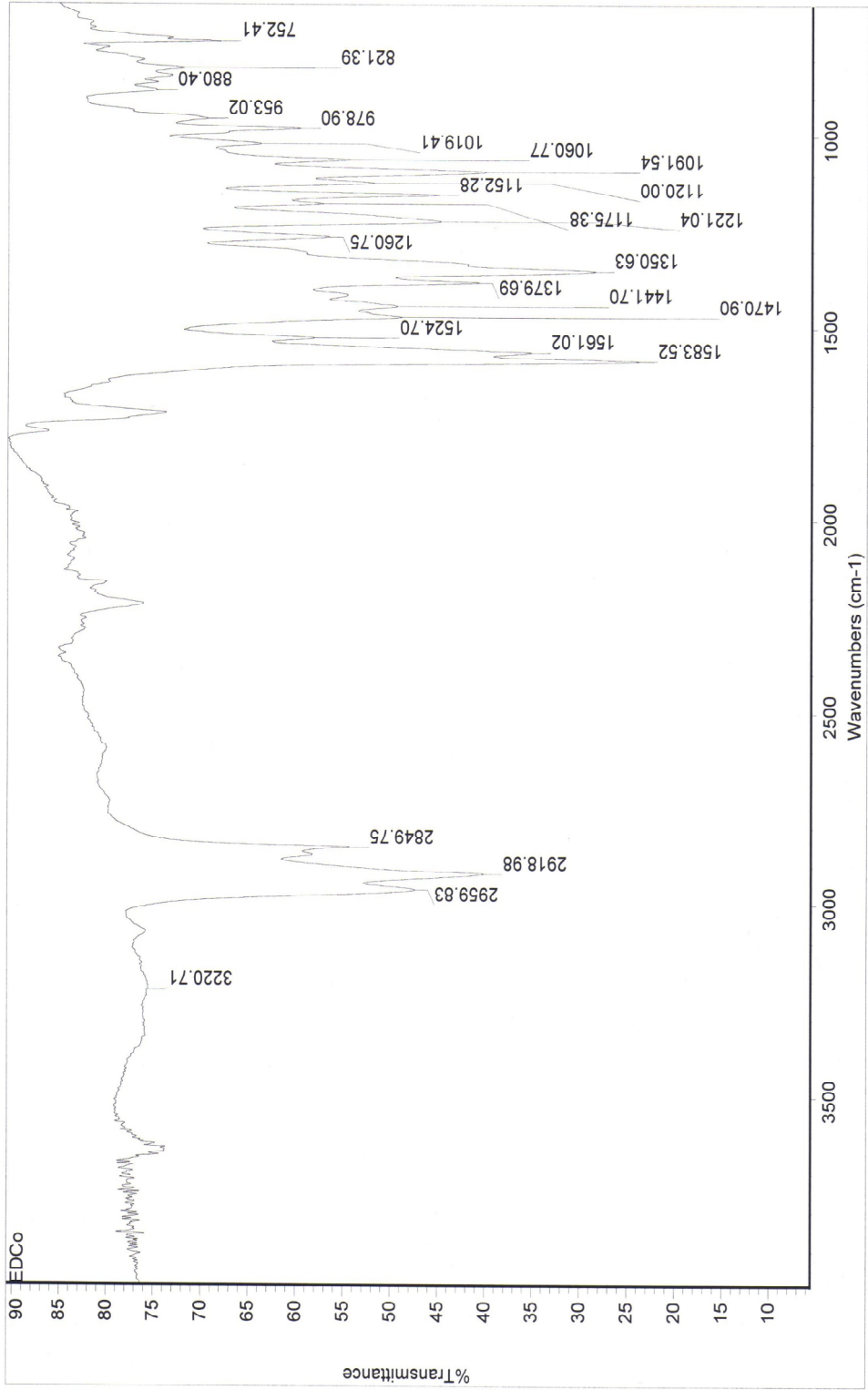
Şekil 5.7. (3) bileşiğinin IR spektrumu.



Şekil 5.8. (4) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 5.9. (4) bileşiğinin IR spektrumu.



Şekil 5.10. (6) bileşiğinin IR spektrumu.

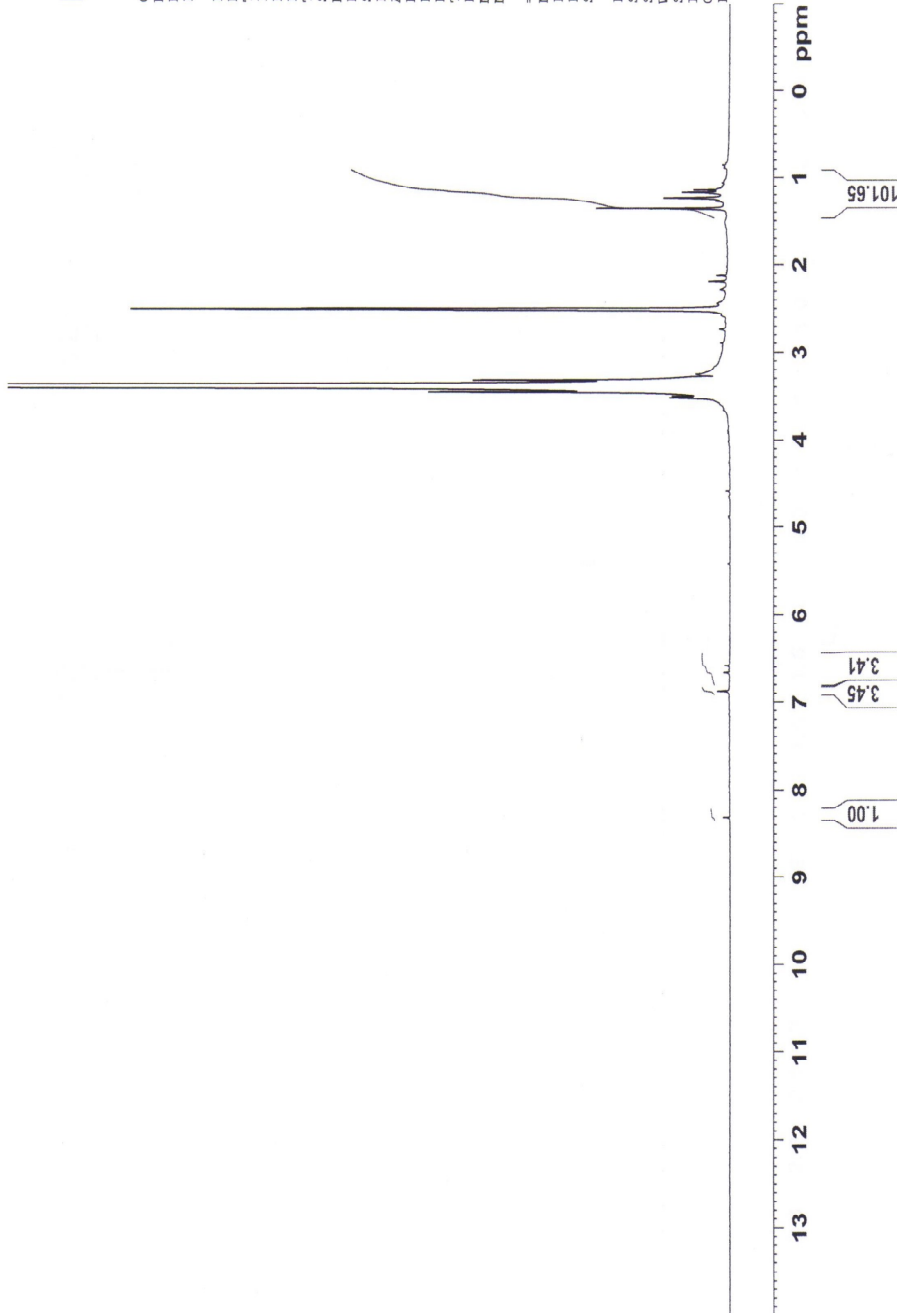


Current Data Parameters  
 NAME EDNI\_1H  
 EXPNO 1  
 PROCNO 1

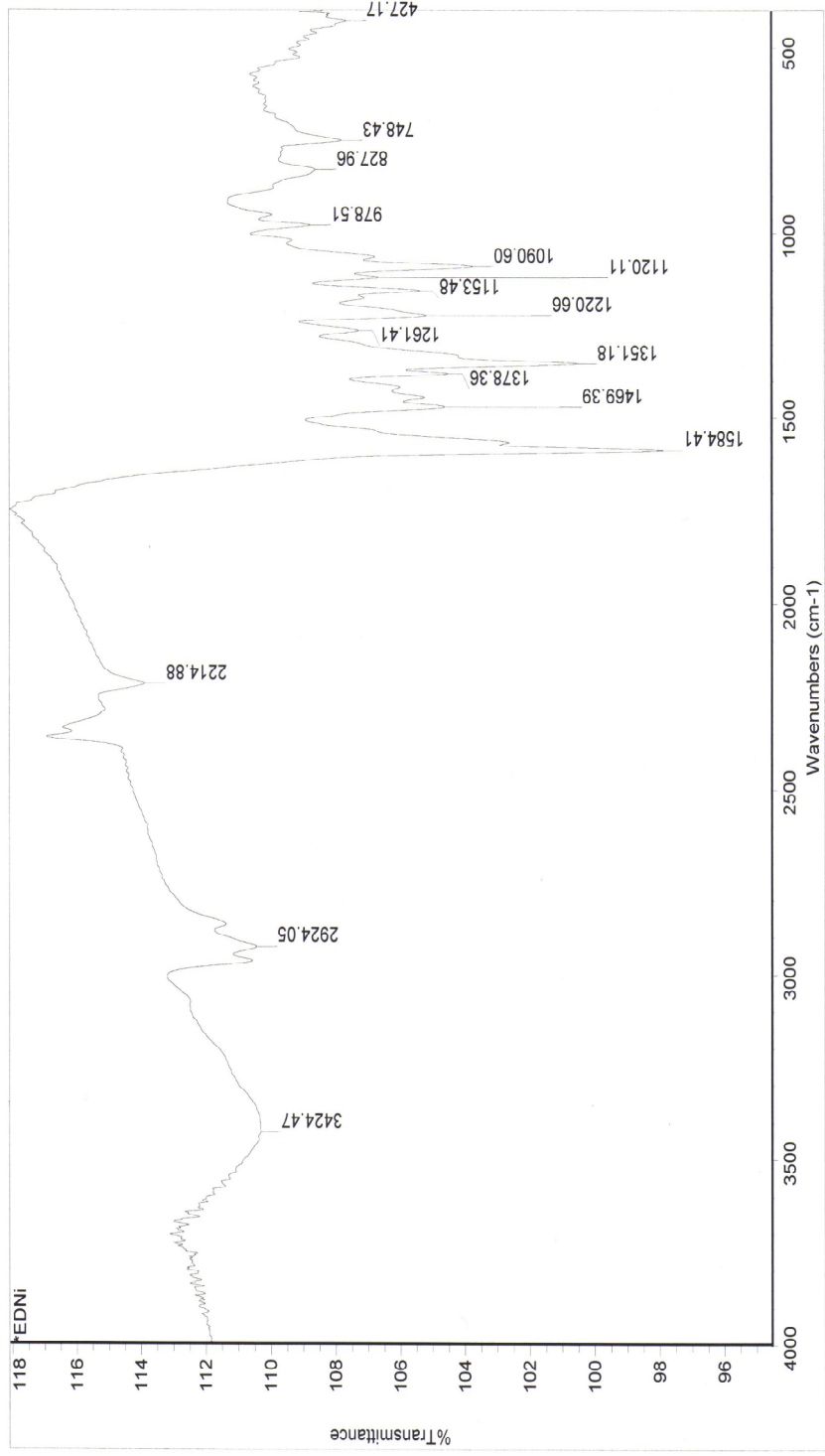
F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20130311  
 Time\_ 10.36  
 INSTRUM spect  
 PROBD 5 mm FAPBO B2  
 PULPROG zgpg30  
 TD 32768  
 SOLVENT DMSO  
 NS 64  
 DS 2  
 SWH 6172.839 Hz  
 FIDRES 0.188380 Hz  
 AQ 2.6542580 sec  
 RG 25.4  
 DW 81.000 usec  
 DE 8.00 usec  
 TE 295.4 K  
 D1 1.0000000 sec  
 MCREST 0.0000000 sec  
 MCWRR 0.01500000 sec

==== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H  
 P1 13.50 usec  
 PL1 5.00 dB  
 SFO1 300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 300.1300000 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00



Şekil 5.11. (7) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 5.12. (7) bileşiğinin IR spektrumu.

## KAYNAKLAR

- Abdurrahmanoğlu, Ş., Altındal, A., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö., 2006. Synthesis and electrical properties of novel supramolecular octa-phthalocyaninato-dicobalt(II)-hexazinc(II) and dicobalt(II)dimeric-phthalocyanine with six ferrocenylimin pendant groups, *Polyhedron*, **25**: 3639–3646.
- Ağırtas, M. S., 2007. Synthesis and characterization of novel symmetrical phthalocyanines substituted with four benzo[d] [1,3] dioxol-5-ylmethoxy groups. *Inorganica Chimica Acta*, **360**: 2499-2502.
- Ağırtas, M.S., 2008. Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butyl substituents. *Dyes and Pigments*, **79**: 247-251.
- Ağırtas, M. S., Altındal, A., Salih, B., Saydam, S. and Bekaroğlu, Ö., 2011. Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type metallophthalocyanines with four 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene. *Dalton Trans.*, **40**: 3315.
- Ağırtas, M. S., Gümüş, İ., Okumus, V., Dündar, A., 2012. Design of Novel Binuclear Phthalocyanines formed by Dioxyphenyl Bridges: Synthesis and Investigation of Thermal and Antioxidant Properties. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **638**, (11): 1868-1872.
- Ağırtas, M.S., Çelebi, M., Gümüş, S., Özdemir, S., Okumus, V., 2013. New water soluble phenoxy phenyl diazenyl benzoic acid substituted phthalocyanine derivatives: Synthesis, antioxidant activities, atypical aggregation behavior and electronic properties” *Dyes and Pigments*, **99**: 423-431.
- Ağırtas, M. S., Gümüş, S., 2013. Synthesis, characterization and theoretical studies on some metallophthalocyanines with octakis phenoxyacetamide substituents. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal–Organic and Nano-Metal Chemistry*, **43**: 628-634.
- Ağırtas, M. S., Güven, M.E., Gümüş, S., Özdemir, S., Dündar, A., 2014. Metallo and metal free phthalocyanines bearing (4-(4-phenoxyphenyl)-1-phenylethyl) phenol substituents: synthesis, characterization, aggregation behavior, electronic, antioxidant and antibacterial properties. *Synthetic Metals*, **195**: 177-184.



- Ali, H., van Lier, J. E., 2009. Phthalocyanine-boronates: a synthon for the preparation of molecular assemblies. *Tetrahedron Letters.*, **50**: 337-339.
- Blois, M. S., 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature.*, **181**: 1199–1200.
- Braun, A. and Tcherniac, J., 1907. Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phtalamid. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **40**: 2709-2714.
- Brechbiel, M. W., Gansow, O. A., Atcher, R. W., Schlom Estaban, J., Simpson, D. E., Colcher, D., 1986. Synthesis of 1 – (p-isothiocyanatobenzyl) Derivatives of DDPA and EDTA – Antibody Labelling and Tumor – Imaging Studies. *Inorganic Chem.*, **25** : 2772 – 2781.
- Brewis, M., Clarkson, G.J., Goddard, V., Helliwell, M., Holder, A.M., McKeown, N.B., 1998. Silicon phthalocyanines with Axial Dendritic Substituents. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37 (8)**: (1998) 1092.
- Brewis, M., Hassan, B.M., Li, H., Makhseed, S., McKeown, N. B., Thompson, N., 2000. The synthetic quest for ‘splendid isolation’ within phthalocyanine materials. *J. Porphyrins and Phthalocyanines.*, **4 (5)**: 460.
- Brewis, M., Helliwell, M., McKeown, N.B., 2003. Phthalocyanine-centred and naphthalocyanine-centred aryl ether dendrimers with oligo (ethyleneoxy) surface groups, *Tetrahedron.*, **59 (22)**: 3863.
- Ceyhan, T., 1997. *Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyininlerin Sentezi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Chen, J.; Chen, N.; Huang, J.; Wang, J.; Hunag, N., 2006. Derivatives phthalocyanine with single carboxyl group: Synthesis and purification. *Inorganic. Chem. Comm.*, **9**: 313 – 315.
- Clifford, C.; Leznoff, C. C.; Greenberg, S., 1989. The syntheses of a monosubstituted and an unsymmetrical tetrasubstituted phthalocyanine using binuclear phthalocyanines. *Tetrahedron Letter.*, **30** : 5555 – 5558.
- Coşut, B., Yeşilot, S., Durmuş, M., Kılıç, A., 2013. Synthesis and fluorescence properties of hexameric and octameric subphthalocyanines based cyclic phosphazenes. *Dyes and Pigments.*, **98**: 442-449.
- Dabak. S., 1996. *Yarı Simetrik Ftalosiyinin ve Komplekslerinin Sentezi* (Doktora Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Deibel, C., Janssen, D., Heremans, P., De Cupere, V., Geerts, Y., Benkhedir, M. L., Adriaenssens, G. J., 2006. Charge transport properties of a metal-free phthalocyanine discotic liquid crystal. *Organic Electronics.*, **7**: 495–499.
- Dinis, T. C. P., Madeira, V. M. C., Almeida, L. M. (1994). Action of phenolic derivatives (acetoaminophen, salicylate and 5-aminosalicylate) as inhibitors of membrane lipid peroxidation and as peroxy radical scavengers. *Archives of Biochemistry and Biophysics.*, **315**: 161–169.
- Erdoğmuş, A., Nyokong, T., 2009. Synthesis, Photophysical and photochemical properties of novel soluble tetra [4-(thiophen-3yl)-phenoxy phthalocyaninato zinc(II) and Ti(IV)O complexes. *Inorganic Chimica Acta.*, **362**: 4875-4883.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R. et al. 2004. Gaussian 03. Wallingford, CT, Gaussian Inc.
- Garcia, J., Gonzalez, A., Torres, T., 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Subunits for the Preparation of Molecular Materials. *Tr. J. of Chemistry.*, **22**: 23-31.
- Gordon, P. F.; Gregory, P., 1983. *Organic Chemistry in Color, Sprinige – Verlag, Berlin.*, **5**: 219 – 226.
- Gürek, A.G., 1996. *Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gürsoy, S., 1999. *Yeni Substitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi* (Doktora Tez). İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Güven, M.E., 2013. *4-(1-(4-Hidroksifenil)-1-feniletıl)fenoksi substitute ftalosiyanim komplekslerinin sentezi* (Yüksek Lisans Tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Hamuryudan, E., Merey, S., Bayır, Z. A., 2003. Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups. *Dyes and Pigments.*, **59**: 263-268.
- Iglesias, S. R., Claessens, C.G., Rahman. G. M. A., Herranz, M. A., Guldi, D. M., Torre, T., 2007. Subftalocyanine fused dimers-C60 dyads: synthesis, characterization and theoretical study. *Tetrahedron.*, **63**: 12396- 12404.

- Kobayashi, N., 1999. Phthalocyanines. *Solid State and Material Sci.*, **4**: 345.
- Kobayashi, N. 2001. Optically active phthalocyanine. *Coordination Chemistry Reviews.*, **219-221**: 99-123.
- Lever, A. B. P., 1965. *Adv. Inorg. Radiochem.*, **7** – 27.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1989. Phthalocyanines Properties and Application, *VCH, Weinheim, Vol.1*.
- Leznoff, C. C., Drew, D. M., 1996. The use of bisphthalonitriles in the synthesis of side – strapped 1, 11, 15, 25 – tetrasubstituted phthalocyanines. *Can. J. Chem.*, **74 (3)**: 307 – 318.
- Linstead, R.P., 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, **28**: 1016-1017.
- Makhseed, S., Tuhl, A., Samuel, J., Zimcik, P., Al-Awadi, N., Novakova, V., 2012. New highly soluble phenoxy substituted phthalocyanine and azaphthalocyanine derivatives: Synthesis, photochemical and photophysical studies and atypical aggregation behavior. *Dyes and Pigments.*, **95**: 351-357.
- McKeown NB. 1998. *Phthalocyanines Materials – Synthesis, Structure and Functions.*, Cambridge University Press, Cambridge.
- McKeown, N. B., 1999. Phthalocyanine-Containing Dendrimers. *Advanced Materials.*, **11(1)**: 67.
- Merey, S., Bekaroglu, Ö., 1999. Synthesis and Characterization of novel phthalocyanines with for tridentate NNS substituents and four chloro groups. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1** – 8.
- Meller, A., Ossko, A., 1972. Phthalocyaninartige Bor-Komplexe, *Monatsh. Chem.*, **103**: 150-155.
- Moser, F. H., Thomas, A. L., 1983. *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications.*, CRC, Boca Raton, Florida, Vol. II.
- Moussavi, M.; De Cian, A.; Fischer, J.; Weiss, R., 1988. Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated form of lutetium diphthalocyanine. *Inorganic Chem.*, **27 (7)**: 1287 – 1291.

- Odabasi, Z., Altındal, A., Ozkaya, A. R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö., 2010. Novel ball-type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four 1, 1'-methylenediphenylene-2,2'-diyl bridges: Synthesis and characterization, electrical and gas sensing properties and electrocatalytic performance towards oxygen reduction. *Sensors and Actuators B.*, **145**: 355–366.
- Oyaizu M. (1986). Studies on product of browning reaction prepared from glucose amine. *Japanese Journal of Nutrition.*, **44**: 307–315.
- Perrin DD, Armarego WLF., 1980. *Purification of laboratory Chemicals.*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford.
- Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P., Annelides., 1982. 7. Discotic mesophases obtained from unsubstituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one – dimensional conductors” *J. Am. Chem. Soc.*, **104 (19)**: 5245 – 5247.
- Robertson, J.M., 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, **29**: 615-621.
- Rodriguez-Morgade, M.S., Torre, G.D.L., Torres, T. 2003. *Design and Synthesis of Low-Symmetry phthalocyanines and related systems.*, The Porphyrin Handbook. Volume 15 Phthalocyanines: Synthesis (Edi. Karl M. Kadish et al.).
- Saka, E.T., Göl, C., Durmuş, M., Kantekin, H., Bıyıklıoğlu, Z., 2012. Photophysical, photochemical and aggregation behavior of novel peripherally tetra-substituted phthalocyanine derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, **241**: 67–78.
- Shibata, N., Das, B., Hayashi, M., Nakamura, S., Toru, T., 2009. Synthesis, photophysical and electrochemical properties of perfluoroisopropyl substituted binuclear phthalocyanine conjugated with a butadiyne linker. *Journal of Fluorine Chemistry.*, **130**: 1164–1170.
- Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Patnos, G. D., Torres, T., Guldi, D. M., 2006. Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative. *Tetrahedron.*, **62**: 2123-2131.
- Spesia, M. B., Durantini, E. N., 2008. synthesis and antibacterial photosensitizing of a novel tricationic subphthalocyanine derivative. *Dyes and Pigments.*, **63**: 229-237.

- Sobbi, A.K., Wöhrle, D., Schlettwein, D.J., 1993. Photochemical stability of various porphyrins in solution and as thin – film electrodes. *J. Chem. Soc- Perkin Trans. II*, **3**: 481-488.
- Sorokin, A. B., Kudrik, E. V., 2011. Phthalocyanine metal complexes: Versatile catalysts for selective oxidation and bleaching. *Catalysis Today*, **159**: 37–46.
- Şen, P., 2005. *Yeni Tip Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması* (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Şen, P., Dumludağ, F. Salih, B., Özkaya, A. R., Bekaroğlu, Ö., 2011. Synthesis and electrochemical, electrochromic and electrical properties of novels-triazine bridged trinuclear Zn(II), Cu(II) and Lu(III) and a tris double-decker Lu(III) phthalocyanines. *Synthetic Metals*, **161**: 1245–1254.
- Thomas, A. L., 1990. *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida.
- Tolbin, A. Y., İvanov, A. V., Tomilava, L. G., Zefirov, N. S., 2002. Preparation of 1,2-bis (3,4-dicyanophenoxymethyl) benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it. *Mendeleev Commu.*, **12**: 96–97.
- Tolbin, A. Y., Pushkarev, V. E., Tomilava, L. G., Zefirov, N. S., 2009. Selective synthesis of clamshell-type binuclear phthalocyanines. *Mendeleev Commun.*, **19**: 78–80.
- Torre, G., Bottari, G., Torres, T., 2010. Functional Phthalocyanines: Synthesis, Nanostructuration, and Electro-Optical Applications. *Struct Bond*, **135**: 1–44.
- Yao, C. B., Zhang, Y. D., Chen, D. T., Yin, H. T., Yu, C. Q., Li, J., Yuan, P., 2013. Study of all-optical switching and optical limiting properties in phenoxy-phthalocyanines liquid. *Optics & Laser Technology*, **47**: 228 – 231.
- Zheng, B. Y., Lin, T., Yang, H. H., Jian-Dong Huang, J. D., 2013. Photodynamic inactivation of *Candida albicans* sensitized by a series of novel axially di-substituted silicon (IV) phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, **96**: 547-553.
- Zhou, Z., Jasse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z., Bekaroglu, Ö., 1996. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors. *Appl. Organomet. Chem.*, **10**: 557.

- Ziolo, R. F, Extine, M., 1981. New alkali metal phthalocyanine (Pc) complexes. Structure of the quasi-multimacrocycle K<sub>2</sub>Pc (DMF)<sub>4</sub> and the KPcK template. *Inorg. Chem.*, **20(8)**: 2709-2711.
- Zyskowski, C. D., Kennedy, V. O., 2000. Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine. *J. Porphyrins Phthalocyanines.*, **4**: 707-712.
- Wang, A., Long, L., Zhang, C., 2012. Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: a brief overview. *Tetrahedron.*, **68**: 2433-2451.
- Wei, S., Huang, D., 2003. Synthesis and Properties of Some Novel Soluble Metallophthalocyanines Containing the 3-trifluoromethylphenoxy Moiety. *Dyes and Pigments.*, **56**: 1-6.

## **ÖZ GEÇMİŞ**

Van ilinde 1986 yılında doğdu, 2012 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2012 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı, halen ilgili bölümde kayıtlı yüksek lisans öğrencisidir.