

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PERİFERAL KONUMLARDA KUMARİNOKSİ GRUPLARI
İÇEREN METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Serhat YOL

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hülya TUNCER

ELAZIĞ-2013

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PERİFERAL KONUMLARDA KUMARİNOKSİ GRUPLARI İÇEREN METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serhat YOL
(091117103)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25.01.2013

Tezin Savunulduğu Tarih: 22.02.2013

Tez Danışmanı :
Diğer Jüri Üyeleri :

Prof. Dr. Hülya TUNCER

Doç. Dr. Süleyman SERVİ

Doç. Dr. Erol ÇİL

ELAZIĞ-2013

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Çalışmalarımın her aşamasında ve hazırlanmasında bana yardımcı olan, yol gösteren, destek ve yardımlarını esirgemeyen, Sayın hocam Prof. Dr. Hülya TUNCER'e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü laboratuvar tecrübesini ve bilgisini benimle paylaşan, gösterdikleri hoşgörü ve yardımlarından dolayı değerli hocalarım Doç. Dr. Orhan GÖRGÜLÜ'ye ve Doç. Dr. Ayşegül YAZICI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimimde emeği geçen ve çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm başta aileme, Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü'nün değerli Öğretim Üyelerine, laboratuvar çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan Kenan KORAN, Furkan ÖZEN, Arş. Gör. İrfan ÇAPAN, Arş. Gör. Fatih BİRYAN ve Öner EKİCİ' ye teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında sentezlediğim maddelerin TGA spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Arş. Gör. Zuhale KARAGÖZ'e teşekkür ederim.

Bu çalışmaya vermiş oldukları mali destekten dolayı Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Fübaap Proje No: FF.11.41) teşekkürü borç bilirim.

Serhat YOL
ELAZIĞ-2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR LİSTESİ	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Makrosiklik Bileşikler	3
2.1.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi.....	4
2.1.2. Makrosiklik Bileşiklerin Eldesinde Halka Kapanma Metodları.....	4
2.1.2.1. Seyreltik Çalışma Tekniği	4
2.1.2.2. Template Etki.....	5
2.2. Ftalosiyeninler.....	7
2.2.1. Ftalosiyeninlerin Bulunuşu	7
2.2.2. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması.....	8
2.2.3. Ftalosiyeninlerin Yapısı.....	9
2.2.4. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri.....	11
2.2.5. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri	12
2.2.6. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri	13
2.2.6.1. UV/Görünür Bölge Spektroskopisi	13
2.2.6.2. NMR Spektroskopisi	14
2.2.6.3. IR Spektrumları.....	15
2.3. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları	15
2.3.1. o-Siyanobenzamid Kullanarak Ftalosiyenin Sentezi.....	16
2.3.2. Ftalikasit Kullanarak Ftalosiyenin Sentezi	17
2.3.3. Ftalikanhidrit Kullanarak Ftalosiyenin Sentezi	17
2.3.4. Ftalimid Kullanarak Ftalosiyenin Sentezi	18
2.3.5. 1,3-Diiminoizindolin Kullanarak Ftalosiyenin Sentezi.....	18
2.3.6. Ftalonitril Kullanarak Ftalosiyenin Sentezi.....	19

2.3.7.	Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi.....	20
2.4.	Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri.....	21
2.5.	Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları.....	22
2.5.1.	Boyama.....	22
2.5.2.	Reaksiyon Katalizleme.....	23
2.5.3.	Analiz.....	23
2.5.4.	Kromatografik Ayırma.....	23
2.5.5.	Nükleer Kimya.....	24
2.5.6.	Fotodinamik Terapi.....	24
2.5.7.	Elektrokromik Görüntüleme.....	24
2.5.8.	Optik Veri Depolama.....	25
2.5.9.	Kimyasal Sensör Yapımı.....	25
2.6.	Literatürde Ftalosiyeninlerle İlgili Yapılan Son Çalışmalar.....	25
3.	MATERYAL ve METOT.....	31
3.1.	Kullanılan Araç ve Gereçler.....	31
3.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	31
3.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	32
3.3.1.	7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin Bileşiğinin (3) Sentezi...	32
3.3.2.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyenin Bileşiğinin (4) Sentezi.....	33
3.3.3.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyeninatoçinko(II) Bileşiğinin (5) Sentezi.....	34
3.3.5.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyeninatokobalt(II) Bileşiğinin (6) Sentezi.....	35
3.3.4.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyeninatonikel(II) Bileşiğinin (7) Sentezi.....	36
3.3.6.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyeninatobakır(II) Bileşiğinin (8) Sentezi.....	37
3.4.	Analiz Yöntemleri.....	38
3.4.1.	Spektroskopik Ölçümler.....	38
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	39
4.1.	7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin Bileşiğinin (3) Karakterizasyonu.....	39

4.2.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyenin Bileşiminin (4) Karakterizasyonu	42
4.3.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatoçinko(II) Bileşiminin (5) Karakterizasyonu...	46
4.4.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatokobalt(II) Bileşiminin (6) Karakterizasyonu.	50
4.5.	2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaninatonikel(II) Bileşiminin (7) Karakterizasyonu.....	53
4.6.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatobakır(II) Bileşiminin (8) Karakterizasyonu...	56
	KAYNAKLAR	59
	ÖZGEÇMİŞ.....	64

ÖZET

Bu çalışmada periferik konumlarda kumarin grubu içeren simetrik ftalosiyenin sentezi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Kumarin grubu içeren yeni ftalosiyenler iki adımda hazırlanmıştır. İlk adımda başlangıç bileşiği **3** (7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin) kuru K_2CO_3 varlığında, kuru dimetilformamid (DMF) içinde 3-kloro-4-metil-7-hidroksikumarin ve 4-nitroftalonitril arasındaki nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonu ile literatür yöntemine göre sentezlenmiştir. İkinci adımda yeni metali ftalosiyenler (ZnPc, NiPc, CoPc ve CuPc), 24 saat boyunca DMF içinde ve katalizör olarak DBU'nun varlığında 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin'in standart siklotetramerizasyonu yöntemi ile hazırlanmıştır. Ayrıca metalsiz ftalosiyenin sentezi için 'katı fazın ısıtılması' yöntemi kullanılmıştır. Ağzı kapalı tüp içinde, N_2 atmosferinde ve DBU katalizörlüğünde bileşik 3'ün ısıtılmasıyla metalsiz ftalosiyen hazırlanmıştır.

Yeni sentezlenen ftalosiyenlerin yapıları UV/Görünür bölge, FT-IR, 1H ve ^{13}C -NMR spektroskopileri ve termal analiz çalışmalarıyla doğrulandı.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyen, Metali ftalosiyen, Kumarin, Sentez

SUMMARY

Synthesis and Investigation of Some Properties of New Type of Phthalocyanines Containing 4-Coumarinoxy Groups in Peripheral Positions

In this study, it was aimed to synthesize and characterize symmetrical phthalocyanines substituted with coumarin moiety in peripheral positions. The novel phthalocyanines bearing coumarin moiety were prepared in two steps. In the first step, the starting compound **3** (7-(3,4-dicyanophenoxy)-3-chloro-4-methylcoumarin) was synthesized according to the literature method, by using the nucleophilic aromatic displacement reaction between 3-chloro-4-methyl-7-hydroxycoumarin and 4-nitrophthalonitrile in dry dimethylformamide (DMF) in the presence of dry K_2CO_3 . In the second step, the new metallo phthalocyanines (ZnPc, NiPc, CoPc, and CuPc) were prepared by the standard method of cyclotetramerization of corresponding 7-(3,4-dicyanophenoxy)-3-chloro-4-methylcoumarin in the presence of DBU as basic catalysts in DMF for 24 h. In addition it was used the 'heating of the solid phase' method for the synthesis of metal free phthalocyanine. Metal free Pc was prepared by heating compound **3** with DBU in a N_2 atmosphere in a sealed tube.

The structures of the newly synthesized Pcs have been confirmed and characterized by UV/Vis, FT-IR, 1H and ^{13}C NMR spectroscopies and thermal analysis studies.

Key Words: Phthalocyanine, Metallo phthalocyanines, Coumarin, Synthesis

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Metalsiz ftalosiyanin.....	1
Şekil 1.2. Metalli ftalosiyanin.....	1
Şekil 2.1. N,S,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler	3
Şekil 2.2. Siklik amidlerin seyreltik çalışma metoduyla sentezi.....	4
Şekil 2.3. Template etki ile halka oluşumu.....	5
Şekil 2.4. Template etkiyle aynı yapıdaki birimlerle halka oluşumu.....	6
Şekil 2.5. Template etki ile farklı yapıdaki birimlerle halka oluşumu	6
Şekil 2.6. Metalsiz ve metalli ftalosiyanin.....	7
Şekil 2.7. Ftalosiyanin molekülünün numaralandırılma sisteminin gösterilmesi	9
Şekil 2.8. Ftalosiyaninlerin porfirin ile olan ilişkisi.....	10
Şekil 2.9. Ftalosiyaninlerde mezo konum.....	10
Şekil 2.10. Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı	11
Şekil 2.11. Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.....	12
Şekil 2.12. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninin UV spektrumu.....	14
Şekil 2.13. Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak ftalosiyanin sentezi	16
Şekil 2.14. o-Sianobenzamitten ftalosiyanin sentezi.....	16
Şekil 2.15. Ftalikasit kullanılarak ftalosiyanin sentezi.....	17
Şekil 2.16. Ftalikanhidrit kullanılarak ftalosiyanin sentezi	17
Şekil.2.18. 1,3-Diiminoizindolinden ftalosiyanin eldesi	19
Şekil 2.19. Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi	20
Şekil 2.20. İstatistiksel ftalonitrillerin siklotetramerleşmesiyle asimetric olarak süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	21
Şekil 4.1. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin bileşiğinin (3) sentezi.....	39
Şekil 4.2. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin bileşiğinin (3) IR spektrumu	40
Şekil 4.3. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin bileşiğinin (3) ¹ H-NMR spektrumu	41
Şekil 4.4. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin bileşiğinin (3) ¹³ C-NMR spektrumu	42
Şekil 4.5. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyanin bileşiğinin (4) sentezi.....	42
Şekil 4.6. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyanin bileşiğinin (4) IR spektrumu.....	43

Şekil 4.7.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyenin bileşiğinin (4) UV/Görünür bölge spektrumu	44
Şekil 4.8.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyenin bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	44
Şekil 4.9.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyenin bileşiğinin (4) TGA-DTA eğrisi	45
Şekil 4.10.	2,9,16,23-Tetrakis(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiğinin (5) sentezi.....	46
Şekil 4.11.	2,9,16,23-Tetrakis(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiğinin (5) IR spektrumu	46
Şekil 4.12.	2,9,16,23-Tetrakis(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiğinin (5) UV/Görünür bölge spektrumu	47
Şekil 4.13.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin) ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiğinin (5) ¹ H NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.14.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin) ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiğinin (5) TGA-DTA eğrisi.....	49
Şekil 4.15.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin) ftalosiyaninatokobalt(II) bileşiğinin (6) sentezi.....	50
Şekil 4.16.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin) ftalosiyaninatokobalt(II) bileşiğinin (6) IR spektrumu	50
Şekil 4.17.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin) ftalosiyaninatokobalt(II) bileşiğinin (6) UV/Görünür bölge spektrumu	51
Şekil 4.18.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin) ftalosiyaninatokobalt(II) bileşiğinin (6) TGA-DTA eğrisi.....	52
Şekil 4.19.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin) ftalosiyaninatonikel(II) bileşiğinin (7) sentezi.....	53
Şekil 4.20.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin) ftalosiyaninatonikel(II) bileşiğinin (7) IR spektrumu	53
Şekil 4.21.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatonikel(II) bileşiğinin (7) UV/Görünür bölge spektrumu	54
Şekil 4.22.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatonikel(II) bileşiğinin (7) TGA-DTA eğrisi.....	55
Şekil 4.23.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatobakır(II) bileşiğinin (8) sentezi.....	56
Şekil 4.24.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatobakır(II) bileşiğinin (8) IR spektrumu	56
Şekil 4.25.	2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatobakır(II) bileşiğinin (8) UV/Görünür bölge spektrumu	57
Şekil 4.26.	2,9,16,23-Tetrakis(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatobakır(II) bileşiğinin (8) TGA-DTA eğrisi.....	58

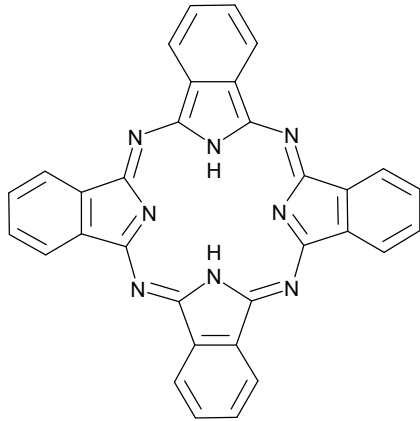
KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
CoPc	: Kobalt Ftalosiyenin
CuPc	: Bakır Ftalosiyenin
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
IR	: Kızılötesi (Infrared)
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
NiPc	: Nikel Ftalosiyenin
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
np	: Çevresel Olmayan Süstitüsyon
NPc	: Naftoftalosiyenin
p	: Çevresel Süstitüsyon
Pc	: Ftalosiyenin
PET	: Poli Etilen tetraftalat
PVC	: Poli Vinil Klorür
t	: Tetra, Tersiyer
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV/Vis	: Ultraviyole/Görünür Bölge
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin

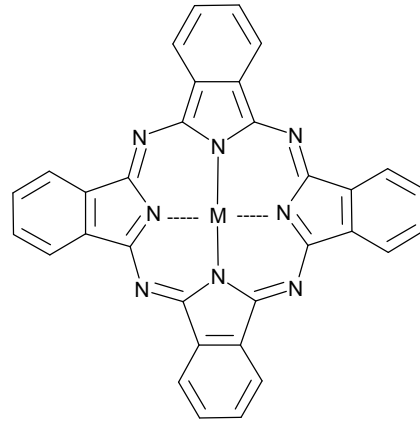
1. GİRİŞ

Ftalosiyaninler 20. yüzyılın başlarında tesadüfen bulunmuştur. Mavi ve yeşilin tonlarında olan bu bileşiklerin, ısıya, ışığa, kimyasal maddelere ve kuvvetli oksitleyicilere karşı son derece dayanıklı oldukları bilinmektedir. Yapı olarak metali ve metalsiz ftalosiyaninler olmak üzere ikiye ayrılırlar ve porfirin bileşikleriyle akrabadırlar. Ftalosiyaninlerin periferik pozisyonlarına çeşitli sübstitüentlerin bağlanması ve periyodik cetveldeki metallerin çoğu ile kompleks oluşturabilmeleri sonucu istenen özelliklerde ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir [1,2].

Ftalosiyanin kelimesi Yunanca nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) kelimelerinden türetilmiştir. Ftalosiyaninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan 18 π elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik bileşikler olup tetraazaporfirinlerin en iyi bilinen türevleridir.



Şekil 1.1. Metalsiz ftalosiyanin



Şekil 1.2. Metalli ftalosiyanin

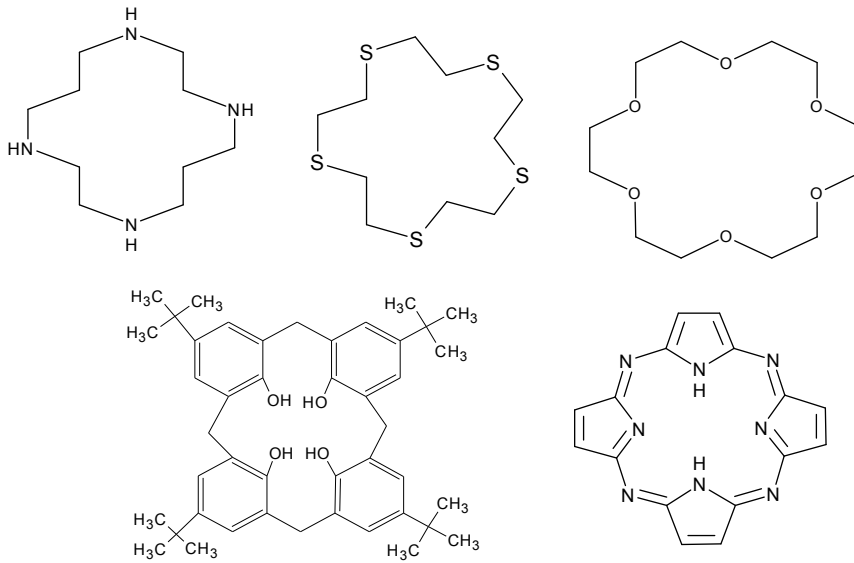
Yeni uygulama alanları ile farklı özellikler taşıyan ftalosiyaninler özellikle son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmış ve bununla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Fotokopi makinalarında fotoiletken eleman, kanser iyileştirmesi ve tıp alanındaki diğer uygulamalarda, lazer boyaları, kükürtlü gaz atıklarının kontrolünde, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedi ve benzinin oktan sayısını arttırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Ayrıca ftalosiyaninler renk verici özellikleri nedeniyle alüminyumun renklendirilmesinde pigment olarak, PVC, epoksi reçine, PET,

yanmaz plastik malzemelerinin renklendirilmesinde, matbaa mürekkebi yapımında, tekstil boyalarında, kağıt, sabun, deterjan, çimento renklendirilmesinde ve indikatör yapımında kullanılırlar. Kararlı bir bileşik olan ftalosiyanınlerin sübstitüent içermeyen türevleri su ve organik çözücülerde son derece az çözünürler. Fakat halkaya çeşitli sübstitüentlerin bağlanmasıyla ftalosiyanınlerin çözünürlükleri fark edilir şekilde arttırılabilmektedir. Bu nedenle ftalosiyanınlerle yapılan bir çok uygulamanın gerçekleştirilmesi için ve çözünürlüğü arttırmak amacıyla periferik konumlarda sübstitüentler bulunan çeşitli ftalosiyanınler sentezlenmiştir [3,4].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Makrosiklik Bileşikler

En az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3'ü donör karakterli olan halka sistemlerine makrosiklik bileşikler denir. Makrosiklik halkada bulunan donör atomları oksijen, azot, kükürt olduğu gibi fosfor, arsenik, silisyumda olabilir [5].



Şekil 2.1. N,S,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler

Ftalosiyaninler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, crown eterler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşikler sınıfında yer almaktadırlar [6].

Makrosiklik bileşikler yapısal olarak incelendiğinde merkezinde elektropozitif ya da elektronegatif atomları bağlayabilen hidrofilik bir kavite (oyuk) ve dışında hidrofobik özellik gösteren esnek bir yapı olduğu görülür [5].

Makrosiklik halkada yer alan donör atomların sert ya da yumuşak olma özelliğine bağlı olarak yine sert veya yumuşak asitler olan metal katyonları ile tercihlili etkileşimleri söz konusudur. Buradaki sertlik kavramı, asit ve bazların her ikisi için, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, molekül veya iyonları tanımlamak için kullanılmıştır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, molekül veya iyonları tanımlamaktadır [6].

2.1.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi

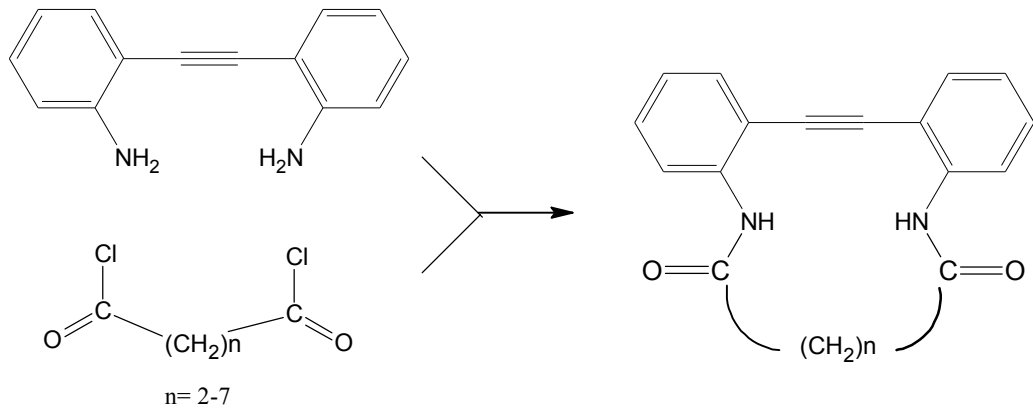
Makrosiklik halka oluşumu reaksiyonlarında verim genellikle düşüktür. Çünkü halka kapanma reaksiyonlarında ana ürüne ek olarak oligomer ve polimer karışımları da yan ürün olarak meydana gelebilmektedir. Halka kapanma reaksiyonlarında uygulanması gerekli özel şartlar seyreltik çalışma ve *template etki* teknikleridir. Halka oluşumu reaksiyonlarında yan ürün oluşmasını etkileyen 5 faktör vardır [5].

- 1-Zincir uzunluğu
- 2-Zincir üyelerinin yapıları
- 3-Halka kapamada kullanılan reaksiyon tipi
- 4-Uç grupların tabiatları
- 5-Reaksiyon tekniği

2.1.2. Makrosiklik Bileşiklerin Eldesinde Halka Kapanma Metodları

2.1.2.1. Seyreltik Çalışma Tekniği

Reaktif difonksiyonel gruplar olarak amin ve asit klorür seçilerek siklik amidlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [5].



Şekil 2.2. Siklik amidlerin seyreltik çalışma metoduyla sentezi.

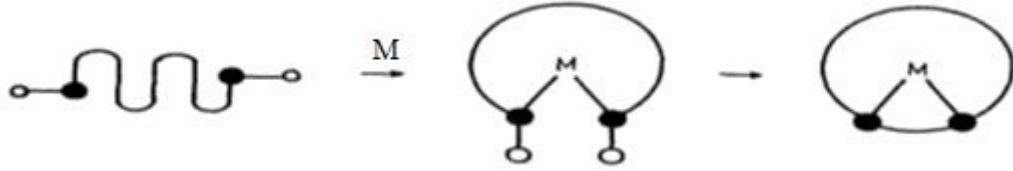
Seyreltik çalışma tekniğinde sentezin tasarlanmasında ve reaksiyonun gerçekleştirilmesinde aşağıdaki noktalara dikkat edilmesinde yarar vardır:

1. İstenmeyen yan reaksiyonların oluşmaması için difonksiyonel reaktif grupların seçimi çok iyi yapılmalıdır.

2. Seyreltik çalışma önemli miktarda çözücü gerektirdiği için reaksiyonun tamamlanabilmesi uzun zaman alabilmektedir.
3. Başlangıç maddelerinin reaksiyona girme hızı halka oluşturmada kullanılan reaksiyon tipine bağlıdır. Bu nedenle halka oluşmasını sağlayacak yeterli reaksiyon hızına uygun reaktifler seçilmelidir.
4. Halka oluşumu esnasında meydana gelen ürünler tekrar reaksiyona girmeyecek şekilde seçilmelidir.
5. Öngörülen reaksiyon ortamında reaktifler ortama mümkün olduğu kadar uzun zaman içinde eklenmelidir.

2.1.2.2. Template Etki

Bir metal iyonu, uygun ligandların donör atomlarıyla etkileşip, zincir şeklindeki ligandların fonksiyonel gruplarını halka kapanmasına uygun bir pozisyona getiriyorsa buna template etki denir [5].

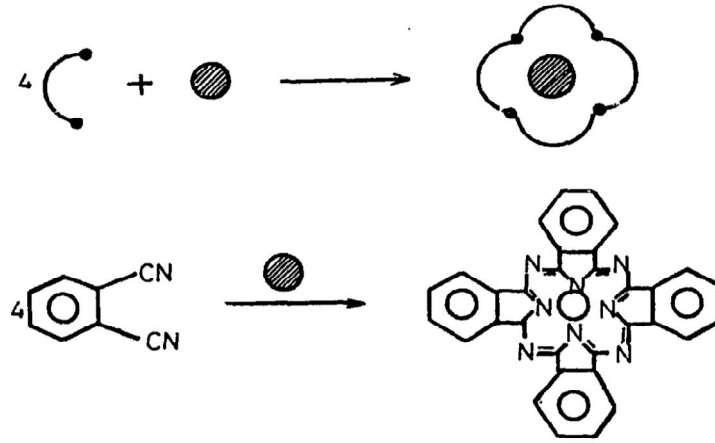


M: Metal

Şekil 2.3. Template etki ile halka oluşumu.

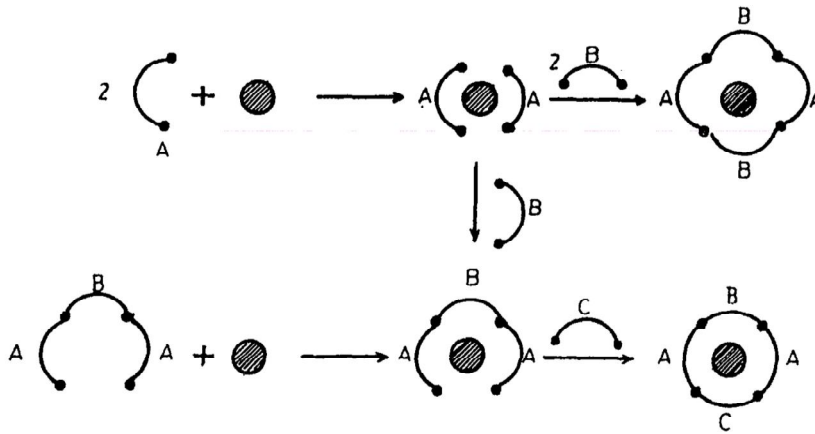
Metal template etki ile makrosiklik halka oluşumu genellikle iki şekilde yürür:

- 1- Aynı yapıdaki birimler metal etrafında kendi aralarında tek adımda bir araya gelerek halka oluşturular. Ftalosiyanın oluşumu buna örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.4. Template etkiyle aynı yapıdaki birimlerle halka oluşumu.

2- Farklı yapıdaki birimler metal etrafında bir araya gelerek birkaç kademedeki makrosiklik bileşiği oluştururlar.



Şekil 2.5. Template etki ile farklı yapıdaki birimlerle halka oluşumu

Template etkinin avantajları

1. Doğrudan kompleks halinde makrosiklik bileşikler elde edilebilir.
2. Serbest halde elde edilemeyecek makrosiklik halkalar, kompleksleri halinde elde edilebilir.
3. Metalin yönlendirme etkisinden dolayı seyreltik çalışmayı gerektirmez.
4. Makrosiklik bileşiğin oluşma verimi oldukça yüksektir.
5. Bazı sterik yönlendirmeler ancak bu şekilde mümkün olmaktadır.

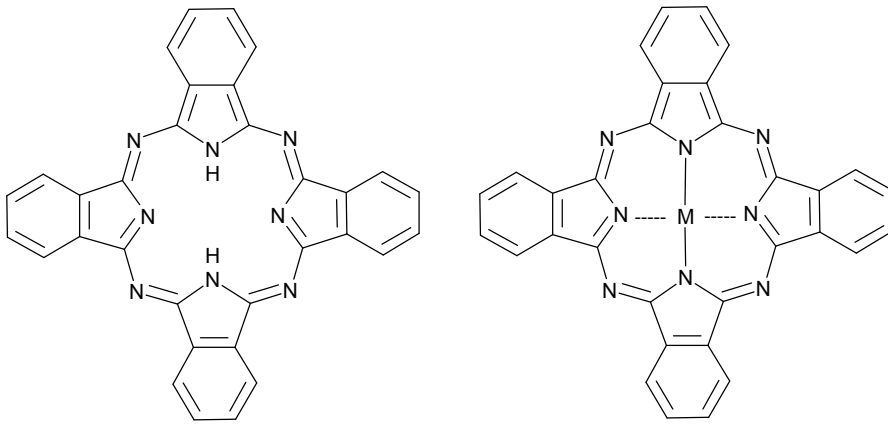
Template etkinin dezavantajları

1. Bütün metal iyonları template etki yapmadığından istenilen yapı için uygun metal iyonu seçilmelidir.
2. Bazı makrosiklik metal kompleksleri çok kararlı olduklarından serbest hale dönüşümleri mümkün olmayabilir. Örneğin bakır ftalosiyanın metal kompleksinden bakır metalini çıkarıp, serbest ftalosiyanın elde etmek mümkün değildir.
3. Her zaman beklenen ürün elde edilemeyebilir, oligomer, polimer ya da başka ürünler oluşabilir.

2.2. Ftalosiyaninler

2.2.1. Ftalosiyaninlerin Bulunuşu

Ftalosiyaninler (Pc), 18 π elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır ve dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler. Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyaninlerin orijinal adı Yunanca'daki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır [3].



Şekil 2.6. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın

İlk defa 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak tesadüfen bulunan metalsiz ftalosiyanın o yıllarda pek ilgi çekmemiştir [7].

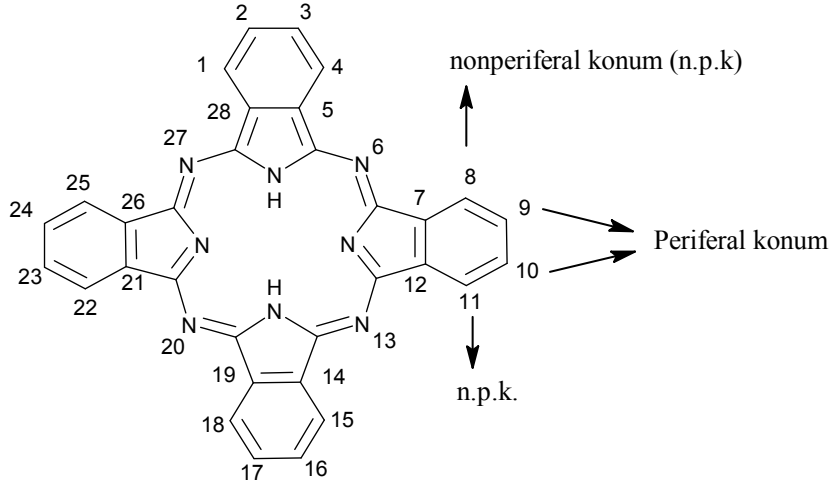
1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken % 23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir [8].

Ftalosiyanın eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında İskoçya boya şirketinde üretim esnasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş kompleksin belirlenmesidir. Bu kararlı ve çözünür olmayan yan ürünün pigment özelliğinin görülmesi ile bu konu üzerindeki çalışmalar arttırılmış, 1929 yılında bu maddenin patenti alınmıştır. Yine başka bir çalışmada Linstead ve arkadaşları o-siyanobenzamidi magnezyum veya magnezyumun karbonatları, oksitleri gibi tuzlarını kullanarak etil alkol içinde yüksek sıcaklıkta karıştırarak ve sonrasında H_2SO_4 ile muamele etmek suretiyle ftalosiyani % 40 verimle sentezlemişlerdir [7].

2.2.2. Ftalosiyanınların Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyanınlar “serbest baz ftalosiyanın”, “dihidrojen ftalosiyanın” (H_2Pc) ya da ftalosiyanın (Pc) olarak adlandırılır. Metalli ftalosiyanınlarda (MPc) kation ftalosiyaninden önce yazılarak kısaltma yapılır.

Şekil 2.7. de ftalosiyanın halka sisteminin numaralandırılma şekli gösterilmektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferel (p) ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları nonperiferel (np) yerlerdir. Nonperiferel konumlara çeşitli süstitüentlerin bağlanması ile ilgili çeşitli çalışmalar mevcutsa da en önemli sorun buralardaki grupların birbirlerine sterik engelleme oluşturmalarıdır. Fakat periferel konumlara çeşitli süstitüentlerin bağlanması bu açıdan daha kolay olmaktadır [3].



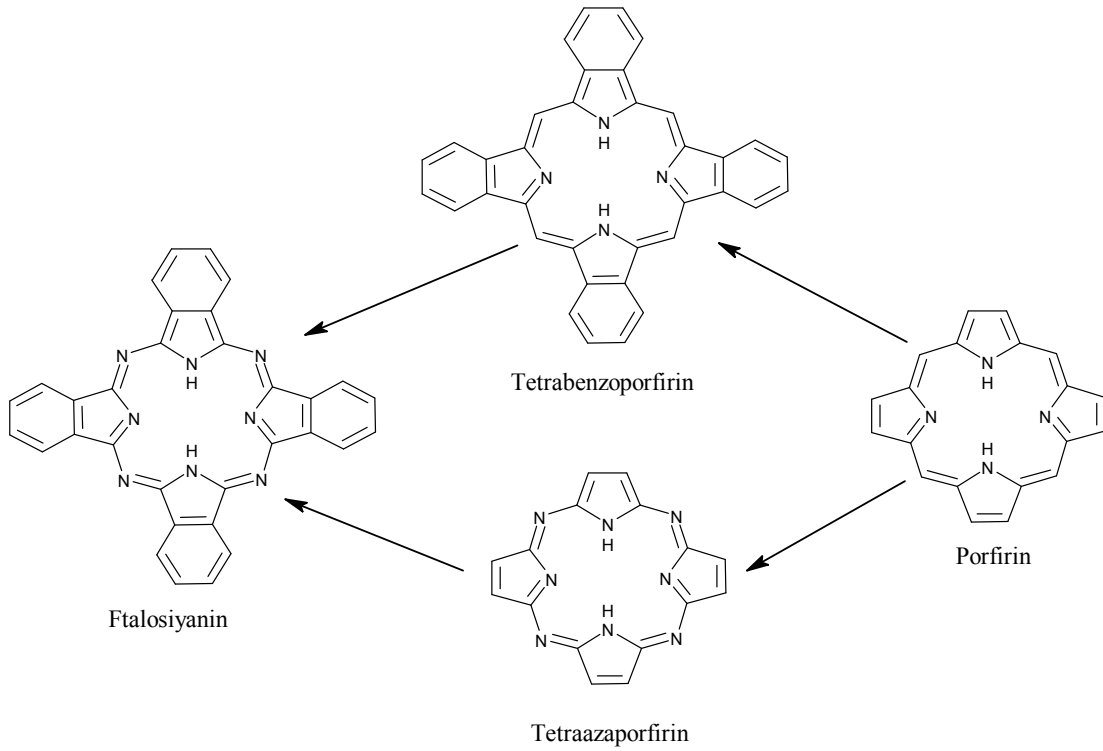
Şekil 2.7. Ftalosiyanin molekülünün numaralandırılma sisteminin gösterilmesi

Ftalosiyaninlerin adlandırılmasında kullanılan “t” kısaltması dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-sübstitüe bir ftalosiyanini belirler. Örneğin; metalsiz tetra-tersiyer-bütül ftalosiyanin “H₂Pc-t-tb” olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış sübstitüentler kısaltılmış isimde “Pc” den sonra kullanılır [9].

2.2.3. Ftalosiyaninlerin Yapısı

Ftalosiyaninler doğada bulunan porfirin yapısının analoğu olan, sentetik makrosiklik organik bir moleküldür. Porphirinyapısı dört pirol biriminin metin grubu karbonlarının π konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun aza azotları ile bir arada tutulması ile oluşur ve 18 π elektronlu iç çekirdekdeki delokalizasyon periferal benzo grupları ile daha iyi sağlanmaktadır [10].

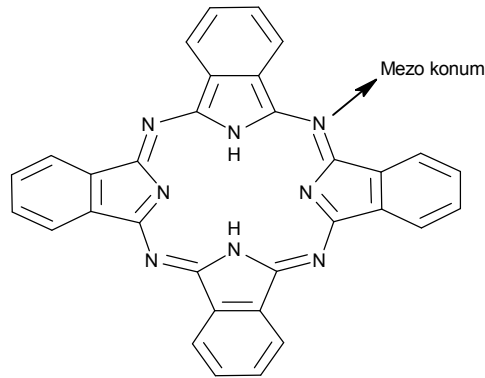
Ftalosiyanin ve porfirin yapıları arasındaki farklılık; dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur. Bir tetraizoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur. Porphirin yapısında metin gruplarındaki karbon atomları azot atomları ile yer değiştirmişlerdir [11].



Şekil 2.8. Ftalosiyaninlerin porfirin ile olan ilişkisi

Ftalosiyaninlerin yapısına katılan azot atomları ile oluşan aza köprüleri, porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katmasına rağmen konjugasyon nedeniyle ftalosiyanin halkaları arasındaki agregasyonu artırır, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır [10].

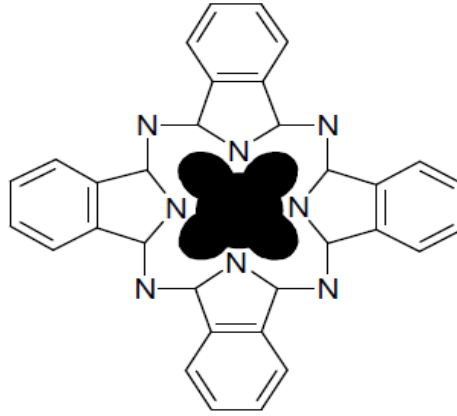
Metalsiz ftalosiyaninlerde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır. Mezo azot atomları üzerinde gerçekleştirilen köprü bağlarının bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına neden olmuştur [7].



Şekil 2.9. Ftalosiyaninlerde mezo konum

2.2.4. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı ancak metal iyon çapının, ftalosiyanin ortasındaki oyuk çapına uygun olması ile mümkündür. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı olan 1.35 Å'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolayca ayrılabilir. Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan, izoindolin hidrojen atomlarının metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirmesi sonucu ve periferik konumlara çeşitli süstituentlerin takılmasıyla birçok metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir. Ayrıca ortamdaki metal iyonunun template etkisi ile metalli ftalosiyanin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere kıyasla yüksek olduğu görülmüştür [3,4].



Şekil 2.10. Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

Birçok ftalosiyanin bileşiği içerdiği metali yapısına bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda atmosferik oksidasyona karşı karardır. Nemli ortamda kuvvetli oksidasyonla ftalimidlere oksitlenirler. Buna karşın susuz ortamda yapılan yükseltgenme işlemlerinde ise tekrar başlangıç maddelerine indirgenebilen ürünler vermektedir. Ftalosiyaninler çeşitli organik reaksiyonlarda katalizör olarak da kullanılabilir. Örneğin ftalosiyanin varlığında, C_6H_5CHO hava ile oksitlenerek C_6H_5COOH 'e dönüşebilir. Kobalt ftalosiyanin (CoPc) sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizör olarak kullanılır [12].

Ftalosiyaninlerin önemli özelliklerinden bir diğeri yapıdaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları verebilmeleridir. Molekül etrafındaki 16 pozisyonun hepsi aynı derecede süstitüsyona müsaittir.

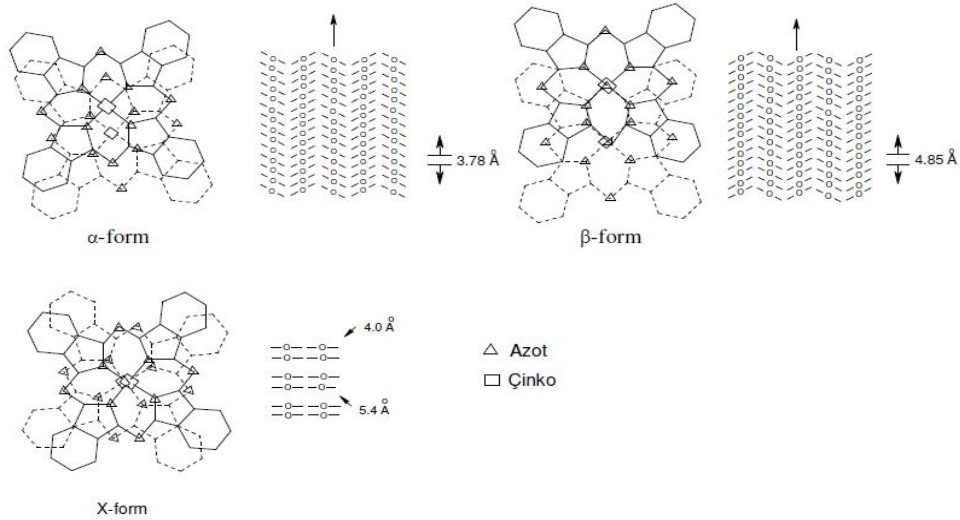
Ftalosiyaninler kolayca sülfolanabilir ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar. Ancak nitro grupları ftalosiyaninin başlangıç maddesi olan ftalonitril veya

ftalimide sübstütüsyonları ile dolaylı olarak ftalosiyaninlere bağlanabilirler. Nitro grupları SnCl_2/HCl muamelesi ile amino ftalosiyanine indirgenebilirler [13-15].

2.2.5. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninler merkezindeki metal atomuna ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitli renk skalası gösterir. Örneğin; kobalt ftalosiyanin türevleri yeşilin tonlarında ve daha az parlak iken, bakır ftalosiyaninin rengi ise maviye yakın ve daha parlak renklidir.

Ftalosiyaninlerin üretim şekillerine göre farklı kristal yapıları mevcuttur. Bu kristal yapıları arasında en önemli olanları α -formu ve termodinamik yönden daha kararlı olan β -formudur. α -formu sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşurken, β -formunda ise metal atomu , ikisi komşu moleküldeki metal atomuyla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir.



Şekil 2.11. Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

α -yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözünmüş ftalosiyaninin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir [16]. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunda makroksiklik halka 0.3 Å sapma ile

düzlemseldir. Ftalosiyenin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dır ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [17,18].

Ftalosiyenin bileşiklerinin 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 [19].

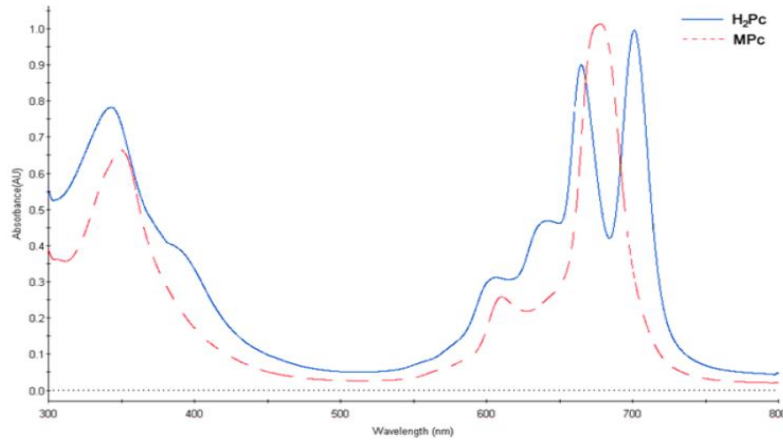
Ftalosiyaninler gibi büyük halkalı yapıya sahip olan moleküllerde görülen, moleküllerarası çekim kuvvetlerinden dolayı iki veya daha fazla halkalı yapının üst üste istiflenerek yığın oluşturma durumu olan agregasyon kavramı, ftalosiyaninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Uyarılmış elektronik hallerin deaktivasyonlarının fotokimyasal mekanizmaları agregasyona bağlı olarak değişmektedir ve fotooksidasyon olayı da buna göre belirlenmektedir. Çözücülerdeki agregasyon olayları, fotoduyarlastırıcı olarak kullanılan ftalosiyaninlerin hasarlı biyolojik doku ile etkileşecek yüksek enerjili singlet oksijen oluşturan uyarılmış triplet haldeki fotoduyarlastırıcı ile reaksiyona girebilen serbest radikallerin oluşumuna uzanan prosesin gerçekleşmesine etki etmektedir [20].

Ftalosiyaninlerde agregasyon, kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe artmaktadır. Ftalosiyaninlerde agregasyonun önlenmesi, onların fotodinamik terapide uygulanabilir olmaları bakımından önemlidir. Hacimli gruplar ile süstitüe ftalosiyaninlerin agregasyonlarında önemli miktarda azalmalar gözlenebilmektedir [21,22].

2.2.6. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

2.2.6.1. UV/Görünür Bölge Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin π elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle UV/Görünür bölge spektrumunda farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar; Q bandları 500-720 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, B veya Soret bandları 300-400 nm $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. Q bandları ftalosiyaninlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metallsiz ftalosiyaninler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band verirken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli band verirler.



Şekil 2.12. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninin UV spektrumu

Q bandına ait absorpsiyon, bileşiğin karakteristik şiddetli mavi veya yeşil renginin sonucudur. Bu banda ait pik ftalosiyanin halkasının süstitüsyonuna ve kullanılan çözücü konsantrasyonuna göre farklılıklar gösterir. 300-400 nm civarında görülen karakteristik B bandına ait pik ise çözücü cinsi, çözücü konsantrasyonu, süstitüentler, metal iyonunun büyüklüğü, oksidasyon sayısı ve elektronik konfigürasyonuna göre spektrumda farklılıklar gösterir. Genellikle ftalosiyaninlerin UV/Görünür bölge spektrumlarında 610 nm civarında gözlen omuz şeklindeki zayıf pik ise ftalosiyaninlerdeki agregasyon sonucudur [23].

Periferal konuma bağlı yapıların Q bandının yerine etkisi yok denecek kadar azdır. Naftalosiyaninlerin (NPc) Q bandları 90 nm, antrasensiyaninkiler ise 170 nm kadar kırmızıya kayar [24]. Periferal olmayan süstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bantlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmaktadır [25].

2.2.6.2. NMR Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin π elektron sisteminden dolayı ^1H -NMR spektrumlarında geniş diyamanyetik halka akımı gösterdiği bilinmektedir. Çözünebilir ftalosiyaninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metalsiz ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π elektron sisteminin yüksek etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki N-H protonlarının TMS'den daha kuvvetli alanda pik vermesidir [26].

Ftalosiyeninlerde aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. İlave edilen aksiyal bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar ve bu kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağlıdır. Düzlemsel ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektumu agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları büyük oranda kayma gösterir. Agregasyon, nonperiferik konumlara uzun yan zincirler veya aksiyal ligandların ilavesi ile önlenir [23].

2.2.6.3. IR Spektrumları

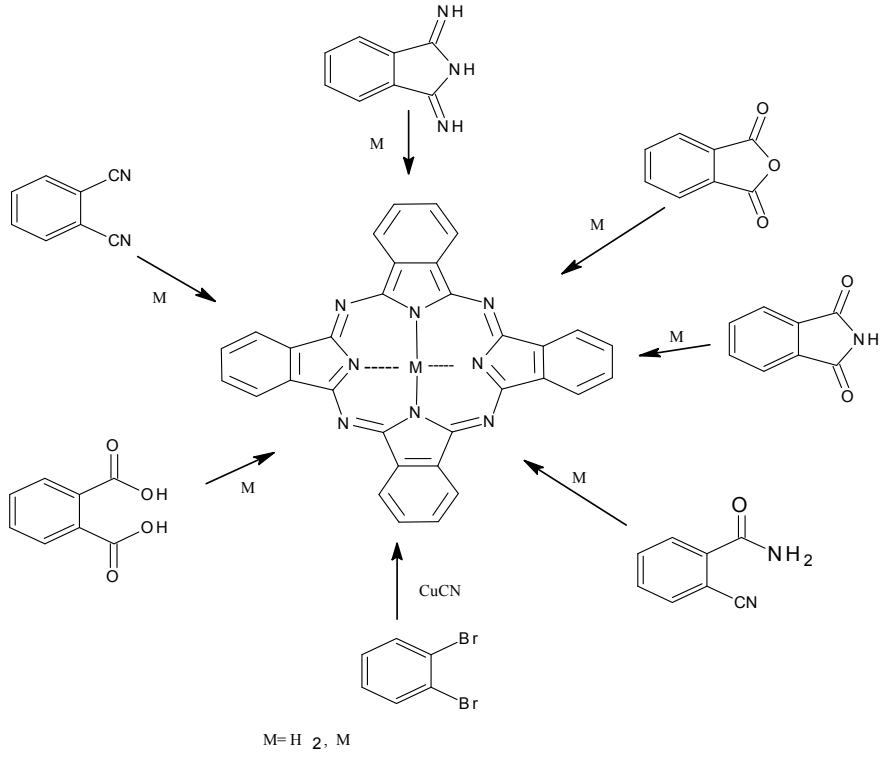
Ftalosiyeninlerin yapısının çok büyük olması nedeniyle FT-IR spektrumlarında gözlenen piklerin sayısındaki fazlalık, tüm bandların karakterize edilmesini güçleştirmiştir [27].

Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumları arasında en önemli fark 3280 cm^{-1} civarında görülen metallsiz ftalosiyenin halkasının iç kısmındaki $-\text{NH}$ titreşimlerinden kaynaklanır. Farklı metalli ftalosiyeninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metalli ftalosiyeninlerin α ve β formları arasındaki farktan daha az olmaktadır [28].

2.3. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları

Çok sayıda orto-disüstitüe benzen türevleri ftalosiyenin sentezi için başlangıç maddesi olarak tercih edilebilirler. Fakat bir çok sentez çalışmasında, ftalonitril kullanılmaktadır. Metallsiz ftalosiyeninler ftalonitrilin çözücüsüz ortamda yada pentanol veya dimetilamino etanol gibi hidrojen verici özelliğe sahip çözücü ortamında siklotetramerleşmesiyle elde edilir [23]. Ayrıca ftalosiyenilerin sentezinde ürün verimini arttırmak için kullanılan DBU, DBN veya susuz NH_3 gibi bazik katalizörler ftalonitrilin siklotetramerleşmesinde etkili maddelerdir [29].

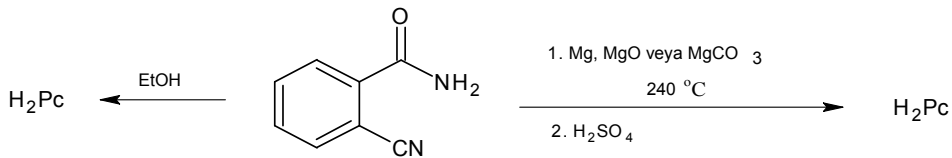
Metalli ftalosiyenin (MPc), ftalonitril ya da diiminoizoindolin ile template etki gösteren bir metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalikanhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Ftalosiyeninlerin çoğunun yaygın organik çözücülerde çözünmemesi klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerin kullanılmasını gerektirir [7,23].



Şekil 2.13. Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak ftalosiyanın sentezi

2.3.1. o-Siyanobenzamid Kullanarak Ftalosiyanın Sentezi

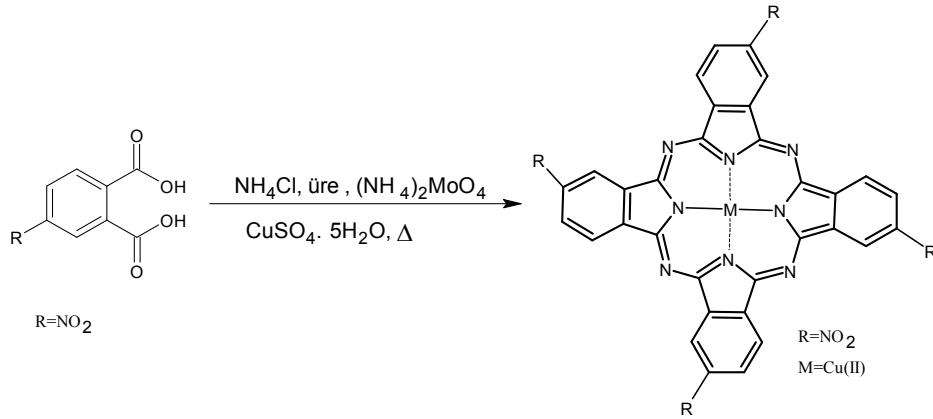
Metalsiz ftalosiyanın ilk sentezi o-siyanobenzamid'in etanolde reflaks edilmesiyle düşük verimde gerçekleşmiştir. Daha sonra Linstead'ın grubu magnezyum metali ve magnezyumun oksit veya karbonatını o-siyanobenzamid ile 230 °C üzerine ısıtarak metalli ftalosiyanın elde etmiştir. Oluşan metalli ftalosiyanın soğuk derişik H_2SO_4 ile muamelesiyle metali uzaklaştırılarak, metalsiz ftalosiyanın % 40 verimle elde edilmiştir [7].



Şekil 2.14. o-Siyanobenzamitten ftalosiyanın sentezi

2.3.2. Ftalikasit Kullanarak Ftalosiyanin Sentezi

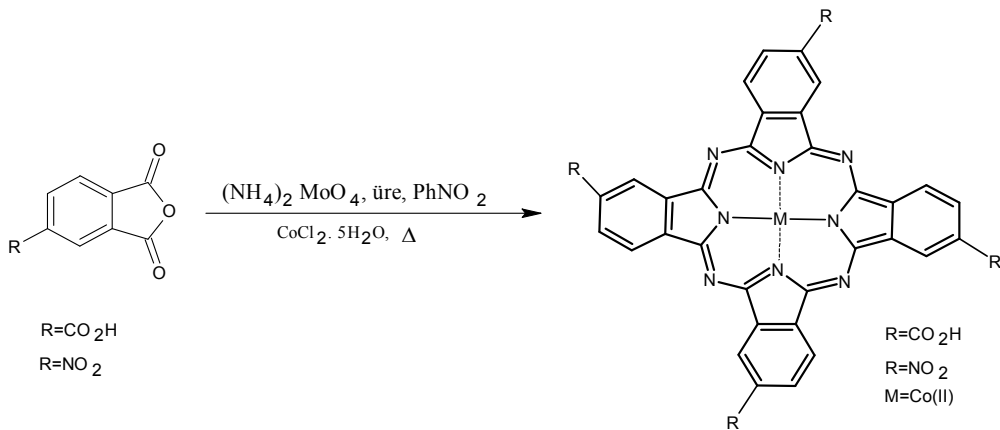
Başlangıç maddesi olarak ftalik asit veya türevleri kullanıldığı zaman metalli ftalosiyanin elde edilebilir. Aşağıdaki reaksiyonda ftalikasit türevinden yola çıkarak amonyum klorür, üre, katalizör olarak amonyum molibdat varlığında ve gerekli reaksiyon şartlarını sağlayarak 2,9,16,23-tetranitroftalosiyanatobakır(II) bileşiği elde edilmiştir [23].



Şekil 2.15. Ftalikasit kullanılarak ftalosiyanin sentezi

2.3.3. Ftalikanhidrit Kullanarak Ftalosiyanin Sentezi

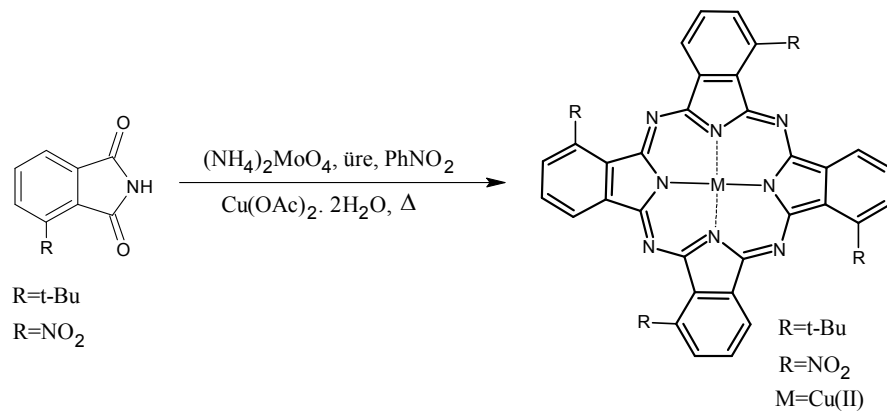
Başlangıç maddesi olarak ftalik anhidrit veya ftalik asit kullanıldığı zaman metalli ftalosiyanin elde edilebilir. Trimelitik anhidrit veya 4- nitroftalik anhidrit 170-190 °C' de CoCl₂, üre ve katalizör olarak amonyum molibdatın nitrobenzende çözünmesi ile 2,9,16,23 tetrakarboksiftalosiyaninatokobalt(II) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyaninatokobalt(II) yüksek verimde elde edilmiştir [7].



Şekil 2.16. Ftalikanhidrit kullanılarak ftalosiyanin sentezi

2.3.4. Ftalimid Kullanarak Ftalosiyanin Sentezi

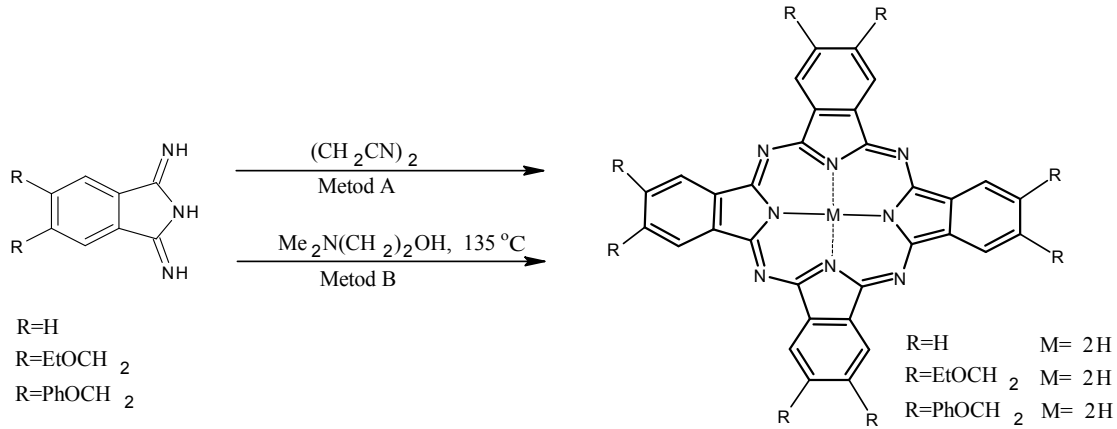
Ftalimidden başlayarak ftalosiyaninlerin sentezinde verim düşük olduğu için çok kullanılan bir yöntem değildir. 3-t-Bütilftalimid veya 3-nitroftalimidden yüksek sıcaklıkta metal tuzu, üre ve katalizör olarak amonyum molibdatın nitrobenzende çözünmesi ile 1,8,15,22-tetra-t-bütilftalosiyaninatobakır(II) ve 1,8,15,22-tetranitroftalosiyaninatobakır(II) elde edilmiştir [23].



Şekil 2.17. Ftalimid kullanılarak ftalosiyanin sentezi

2.3.5. 1,3-Diiminoizoindolin Kullanarak Ftalosiyanin Sentezi

Ftalonitrilin, sodyum metoksit varlığında metanoldeki çözeltisinden sıcakta amonyak gazı geçirilerek 1,3-diiminoizoindolin elde edilmektedir. 1,3-Diiminoizoindolin bileşiği sıcak DMF içinde NiCl₂ ile muamele edilerek % 96 verimle metalli ftalosiyanin elde edilmiştir. Yine 1,3-diiminoizoindolin süksinonitril veya kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifle ısıtıldığında % 34 veya % 45 verimle metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir (Metod A). Daha sonra 1,3-diiminoizoindolin bileşiği dimetilamino etanol içinde reflaks edilerek daha yüksek verimle metalsiz ftalosiyanin sentezlenmiştir. Aynı metodla okta sübsütitüe ftalosiyanin eldeside mümkündür. Örneğin 5,6-bis(fenoksimetil)-1,3-diiminoizoindolin'den yola çıkılarak 2,3,9,10,16,17,23,24- okta(fenoksimetil)ftalosiyanin % 80 verimle elde edilmiştir (Metod B) [7].

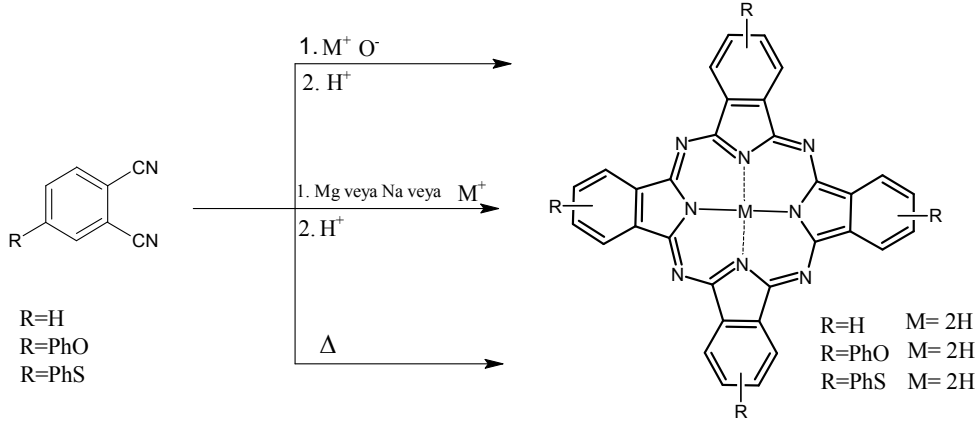


Şekil.2.18. 1,3-Diiminoizoidindolinden ftalosiyanın eldesi

2.3.6. Ftalonitril Kullanarak Ftalosiyanın Sentezi

Ftalonitrilin, metal veya metal tuzları ile reaksiyonundan yüksek verimle ftalosiyanın elde etmek mümkündür. Bu metodda, ftalonitrilin $135\text{--}140^\circ\text{C}$ 'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum metali ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Ayrıca ftalonitril, 200°C üzerinde magnezyum metali ile reaksiyona sokularak metalli ftalosiyanın elde edilir. Elde edilen metalli ftalosiyanınlar derişik H_2SO_4 ile direkt olarak muamele edilerek metallsiz ftalosiyanine geçilebilir. Yine ftalonitrilin dimetilamino etanolde amonyak gazı ile etkileştirilmesiyle % 90 verimle metallsiz ftalosiyanınlar elde edilir.

Ftalsiyanınlar kuvvetli bazik şartlara karşı dayanıklı olduklarından, aynı metodla ftalonitril çözeltisi UV ışığı ile bir ön ısıtma eşliğinde ve DBU veya DBN gibi bazların katalizörlüğünde reaksiyon vererek oldukça yüksek bir verimle metallsiz ftalosiyanın elde edilmiştir. Ayrıca, süstitue ftalonitrillerin hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4-dihidroksibifenil gibi çözücüler kullanılarak 180°C 'deki reaksiyonu ile süstitue metallsiz ftalsiyanınlar elde edilmiştir [7].



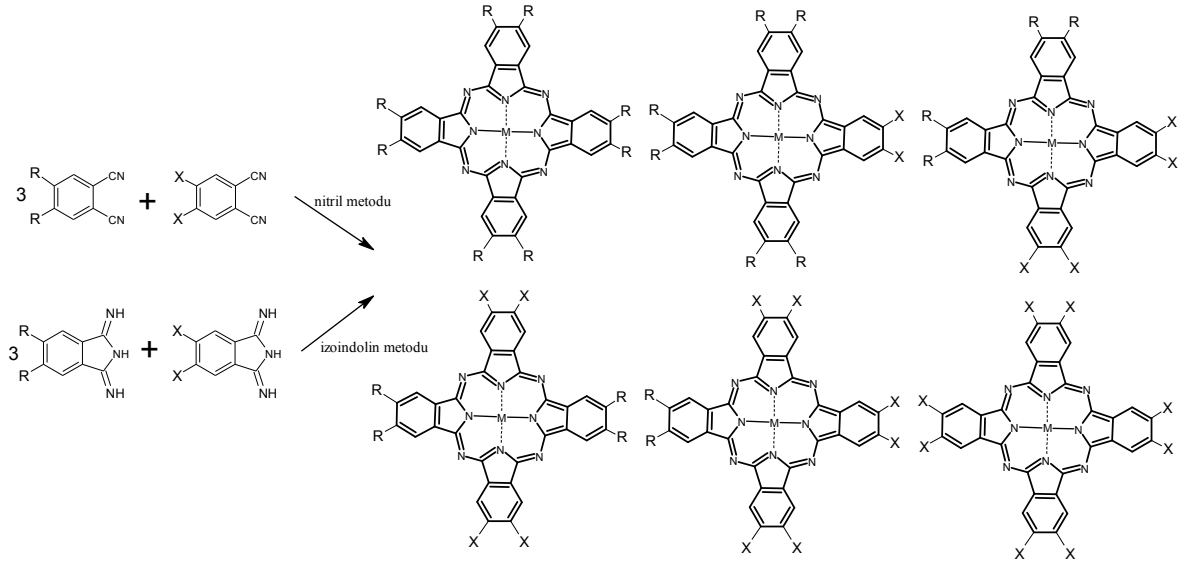
Şekil 2.19. Ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi

Bu metodların hepsinde başlangıç maddesi olarak ftalonitril kullanılmasına rağmen ftalosiyanınların oluşumu farklı reaksiyonlar ve farklı ara ürünler üzerinden yürümektedir. Ftalonitrilin sübstitüe türevlerinden metalli ftalosiyanınleride elde etmek mümkündür [23].

2.3.7. Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi

Asimetrik ftalosiyanınler periferik pozisyonlarındaki sübstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadır. Bu ftalosiyanınlerin non-lineer optik ve fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı, bu tip ftalosiyanınlerin son yıllarda önem kazanmasına ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılmasına neden olmuştur.

Asimetrik ftalosiyanınler, asimetrik sübstitüe ftalonitrillerden (3-,4-,3,4-3,5-3,4,5-3,4,6 sübstitüe) veya iki farklı ftalonitrilden sentezlenebilir. İki farklı sübstitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoizoindolinin farklı oranlarda alınması ile asimetrik ftalosiyanın sentezlenebilir. Bu tür reaksiyonlarda altı farklı izomer oluşması mümkündür ve bunları kromatografik yöntemlerle ayırmak oldukça güç olmaktadır [14,30].



Şekil 2.20. İstatistiksel ftalonitrillerin siklotetramerleşmesiyle asimetrik olarak süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

2.4. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyaninler süblimasyon yöntemiyle veya derişik sülfürik asit içinde çözüp, buzlu suda tekrar çöktürmeyle saflaştırılabilmektedirler. Bu klasik saflaştırma yöntemleri bazı organik bileşiklerin saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmamakta olup ftalosiyanin bileşikleri yüksek sıcaklığa (550 °C üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından bu bileşiklere uygulanabilir. Süstitüe ftalosiyaninler için, süstitüe gruplar arasındaki olası dipol dipol etkileşimlerinden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Bu nedenle oktasüstitüe ftalosiyaninlerde dipol dipol etkileşimler çok etkin olduğundan süblime olmazken tetrasüstitüe ftalosiyaninlerde bu etki daha zayıf olduğu için süblimleşme ile saflaştırılabilirler. Bazı çözünebilen metalli ftalosiyaninler ekstraksiyon, kristallendirme veya kromatografik yöntemlerle saflaştırılabilirken, çözünmeyen metalli ftalosiyaninler için bu yöntemler uygulanamaz [7].

Çözünürlüğü çok az olan ftalosiyaninler için süblimasyon ve sülfat asidinde çözüp çöktürme işlemleri uygulanamadığından çeşitli organik çözücülerle ve suyla yıkanarak temizleme işlemi uygulanır.

Süstitüe ftalosiyaninler şu yöntemlerle saflaştırılabilir [4,7]:

1. Derişik sülfürik asit içinde çözüp, buzlu suda çöktürme.
2. Aminoftalosiyaninler için derişik hidroklorik asitte çözüp, seyreltik bazla çöktürme.

3. Alümina üzerinden kolon kromatografisi.
4. Normal, flaş veya vakum metotları kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi.
5. Jel geçirgenlik kromatografisi
6. Çözünmeyen ftalosiyanin bileşiklerinin çeşitli çözücülerle yıkayarak safsızlıklarından ayırmak.
7. Çözünebilen ftalosiyanin bileşiklerini ekstraksiyon yöntemiyle çözünmeyen safsızlıklarından ayırmak.
8. Süblimasyon yöntemleri
9. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC).

Bu yöntemlerde karşılaşılan bazı problemler vardır:

Yöntem 2’de istenmeyen amino safsızlıklar çözünebilir ve yeniden çökebilir. Kromatografik yöntemlerde çözünür süstitüe ftalosiyanin bileşikleri ayrılabilir. Bütün ftalosiyaninler kuvvetli agregasyon etkileri gösterdiğinden dolayı kolondan çıkan bandlar ya da TLC’deki tek nokta, süstitüe olmamış ftalosiyanin ve diğer ftalosiyaninleri birlikte gösterebilir. Bu nedenle kolon kromatografisinde tek bir band veya TLC’deki tek nokta saflık incelemesi için yeterli değildir. Kütle spektroskopisi ve diğer spektroskopik verilerle saflık desteklenmelidir.

Yöntem 5’de jel geçirgenlik kromatografisinde moleküller boyutuna göre ayrılır. Bu yöntemle binükleer ftalosiyaninler, mononükleer ftalosiyaninlerden ayrılabilir. Ancak katlanmış konformasyondaki binükleer ftalosiyaninler ayrılamaz.

Yöntem 6’da olduğu gibi çözünmeyen ftalosiyaninler değişik çözücülerle yıkanarak çözünen safsızlıklarından ayrılabilir. Fakat çözünmeyen safsızlıklar kalır.

Yöntem 7’de çözünebilen süstitüe ftalosiyaninleri izole etmek için uygulanan ekstraksiyon yöntemi ftalosiyaninleri veya ftalosiyanin içeren safsızlıkları verebilir.

2.5. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

2.5.1. Boyama

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyaninin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue ticari adıyla bakır ftalosiyanin (CuPc) ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır

[31]. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük a-tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat b-tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyaninler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için suda çözünmeyen kalıcı boyalar bulunmuştur [32,33].

Mavi ve yeşil boyar madde olarak ftalosiyaninler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu talebin karşılanması için son yıllarda endüstride tonlarca ftalosiyanin üretilmektedir [4].

2.5.2. Reaksiyon Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Birçok MPc oksijenin suya indirgenmesini değil de hidrojen peroksit indirgenmesini katalizler. Oksijenin suya indirgenmesi üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferik olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur. Metalli ftalosiyaninler suyun hidrojenle indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir [34].

2.5.3. Analiz

Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanin boyalarının kanser yapıcı birçok poliaromatik hidrokarbonları adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde de kullanılırlar [35].

2.5.4. Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyaninler üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silika jelin ftalosiyaninlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler [35].

2.5.5. Nükleer Kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyaninlerin nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyaninlerin nötronlarla ışınlaması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (^{64}Cu , ^{60}Co , ^{99}Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyaninle kompleks oluşturmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası filtrelenecek geride kalan MPC' den ayrılır [36].

2.5.6. Fotodinamik Terapi

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde periferik süstitüe ftalosiyanin kompleksleri fotosensör olarak kullanılır. Fotosensör maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Bu yeni tip maddeler kanser hücresine uygun olarak seçilen antikörün amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotosensör antikörle adreslenmektedir. Fotosensör takılı antikör vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz [35].

2.5.7. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir ve bu özelliklerinden dolayı elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar [35].

2.5.8. Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır [36].

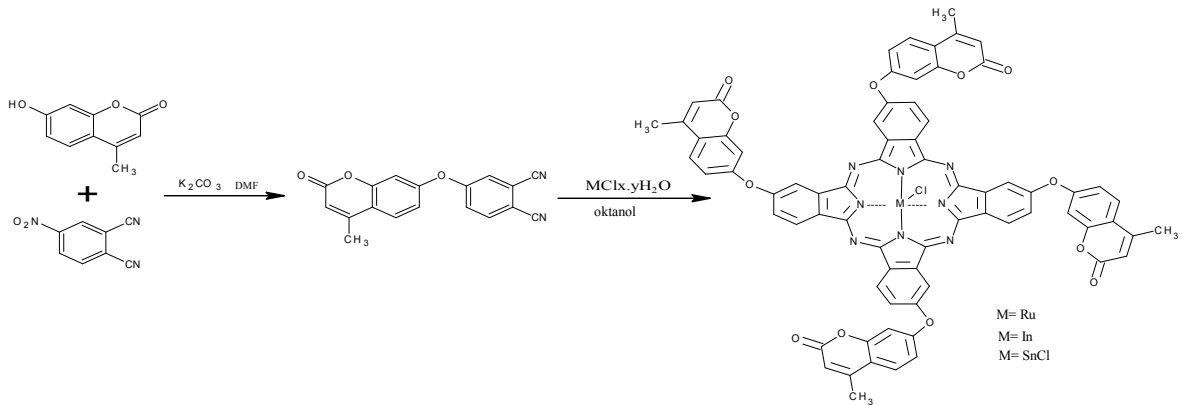
2.5.9. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitleri (NOx) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissedebilirler [4,35].

2.6. Literatürde Ftalosiyaninlerle İlgili Yapılan Son Çalışmalar

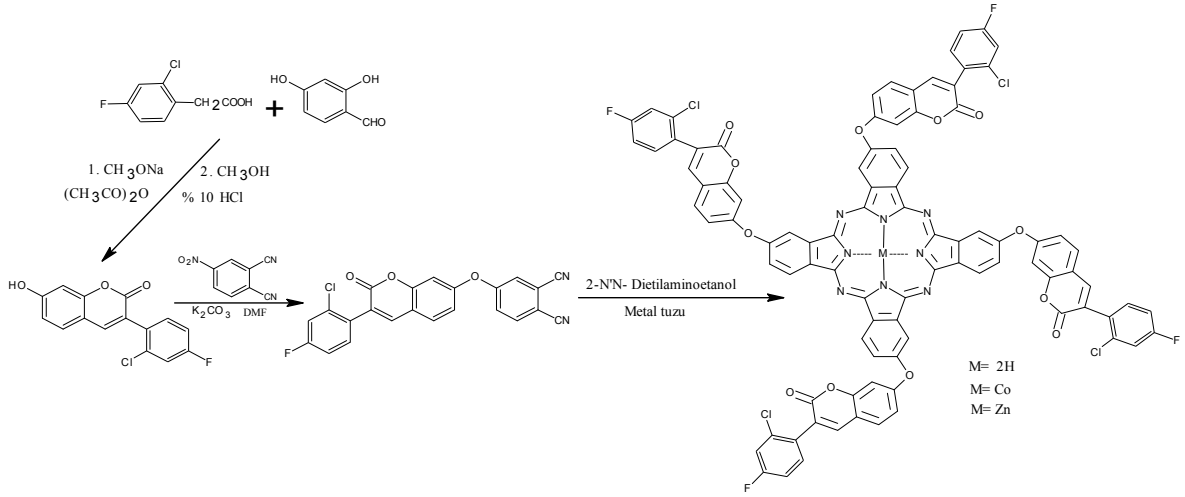
Bağlı olan süstitüendin farklılığına göre çeşitli özellikler gösteren ftalosiyaninler son yıllarda önem kazanmış ve bununla ilgili birçok çalışma literatüre geçmiştir.

Jun-Gie Guo ve arkadaşları; kumarin süstitüe ve eksenel klor ligandı içeren yeni tip çözünebilir metali ftalosiyaninleri sentezlemiş ve organik çözücülerde iyi çözüldüğünü gözlemlemişlerdir. Ayrıca bu ftalosiyaninlerin fotofiziksel (fuloresans kuantum verimi ve ömrü) ve termal özelliklerini incelemişlerdir [37].

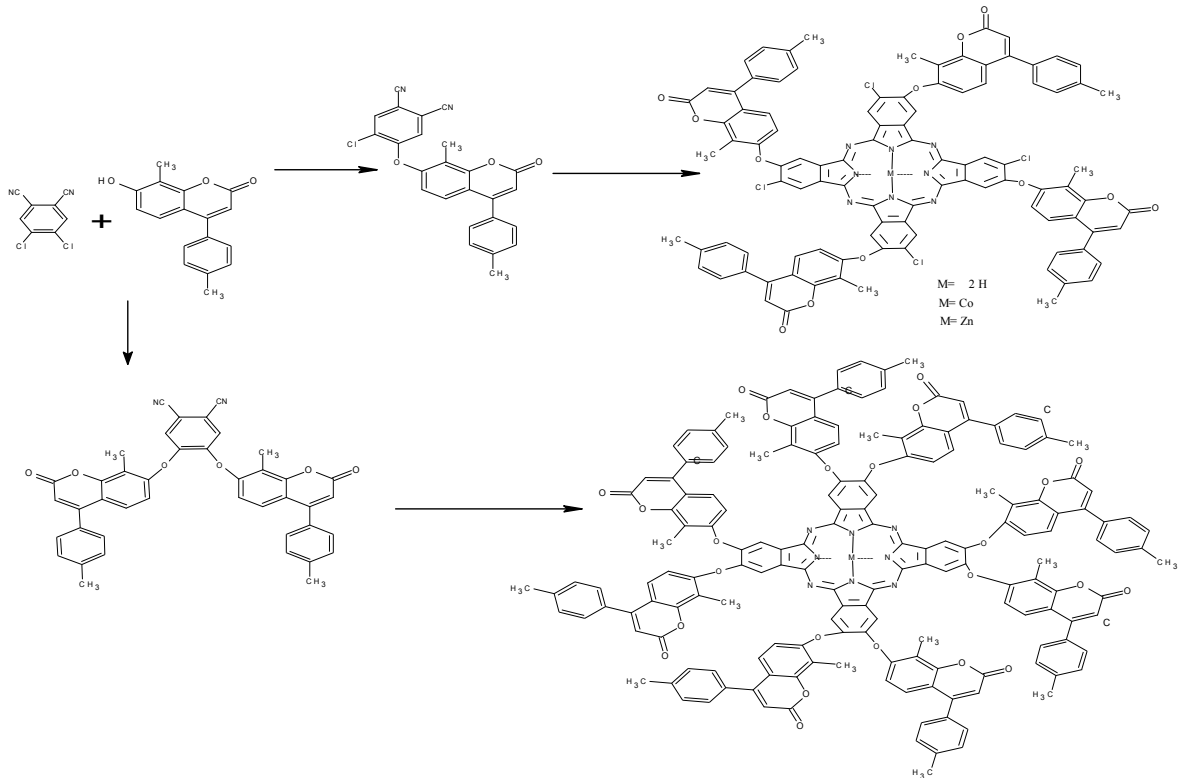


Aydın Alemdar ve arkadaşları; 7- hidroksi-3-(2-kloro-4-florofenil)kumarin grubu içeren yeni tip metalsiz, çinko ve kobalt metali içeren yeni tip ftalosiyaninleri

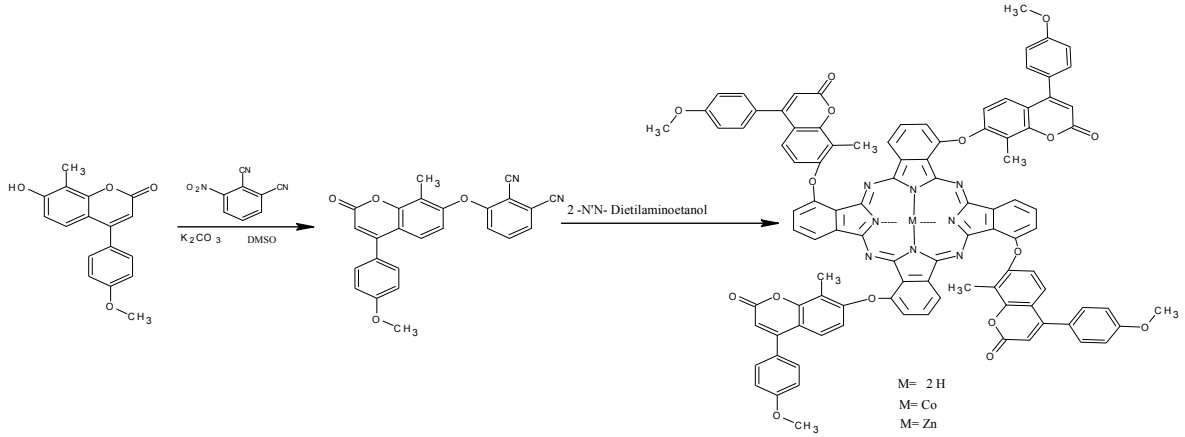
sentezlemişler ve bu bileşiklerin yapılarını elementel analiz, IR, ^1H NMR, UV/Görünür bölge ve kütle spektroskopileriyle doğrulamışlardır. Ayrıca bu ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir [38].



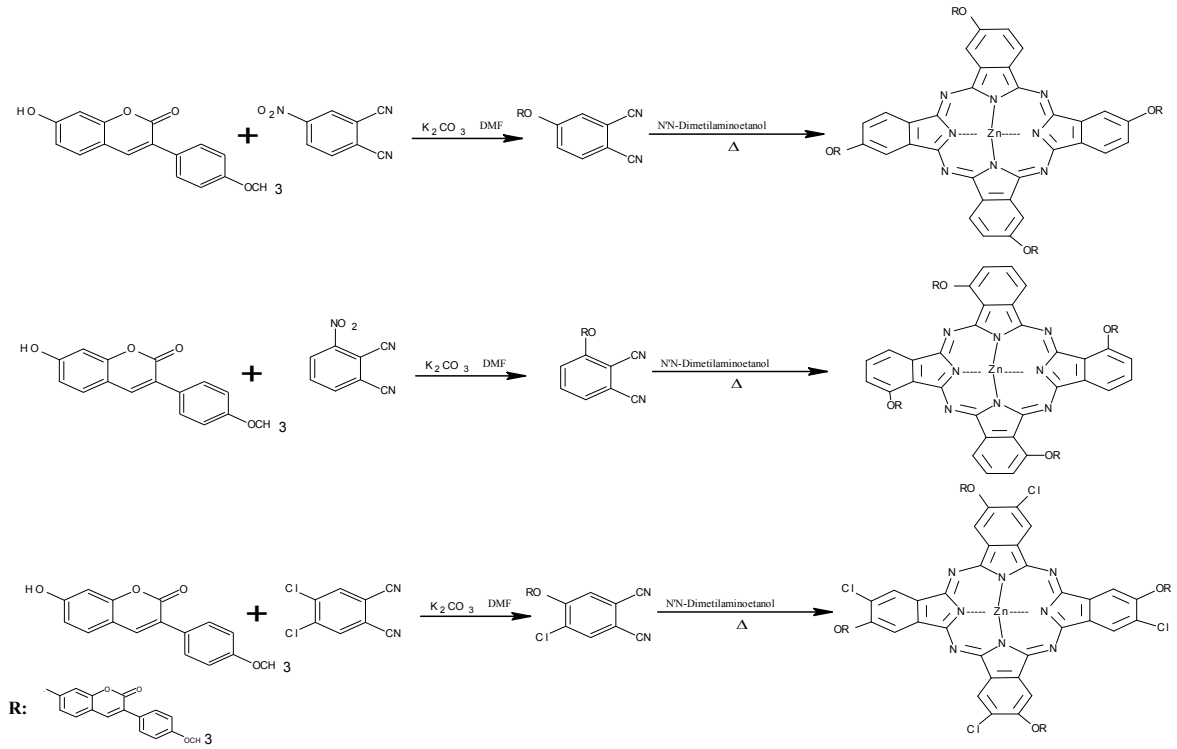
Selçuk Altun ve arkadaşları; periferik konumlarda kumarin ve kloro grupları içeren okta süstitüe metalsiz, çinko ve kobalt metalleri içeren yeni tip ftalosiyanınleri sentezlemiş ve bu bileşiklerin yapılarını elementel analiz, IR, ^1H NMR, UV/Görünür bölge ve kütle spektroskopileriyle doğrulamışlardır. Ayrıca bu ftalosiyanınlerin elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir [39].



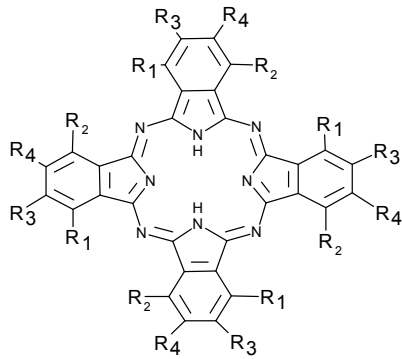
Zafer Odabaş ve arkadaşları; 7-hidroksi-4-(4-metoksifenil)-8-metilkumarin grubu içeren tetra süstitüe metallsiz, çinko ve kobalt metalleri içeren yeni tip ftalosiyeninleri sentezlemiş ve bu buleşiklerin yapılarını elementel analiz, IR, ^1H NMR, UV/Görünür bölge ve kütle spektroskopileriyle doğrulamışlardır. Ayrıca 7-hidroksi-4-(4-metoksifenil)-8-metilkumarin süstitüe kobalt ve çinko metali içeren ftalosiyenin filimlerinin iletkenlik ve elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir [40].



Mehmet Pişkin ve arkadaşları; yüksek çözünürlüğe sahip, periferel ve nonperiferel konumlarda 7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)kumarin grubu bulunan tetra süstitüe çinko metali içeren yeni tip ftalosiyeninleri sentezlemiş ve bu buleşiklerin yapılarını elementel analiz, IR, ^1H NMR, UV/Görünür bölge ve kütle spektroskopileriyle karakterize etmişlerdir [41].

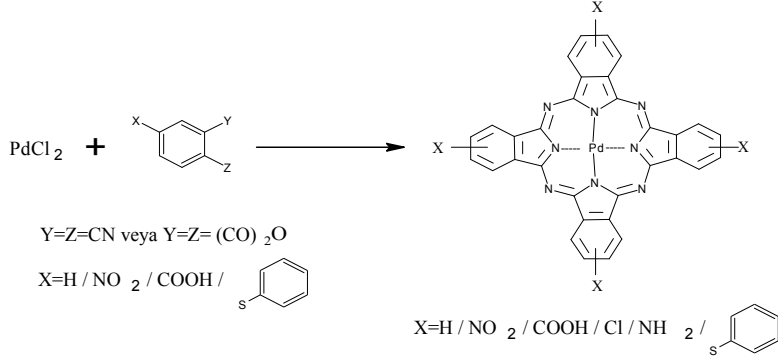


Aimin Zhong ve arkadaşları; periferel ve non periferel konumlardaki süstitüentlerin farklılığına göre metallsiz ftalosiyeninlerdeki spektroskopik değışimleri incelemişlerdir [42].

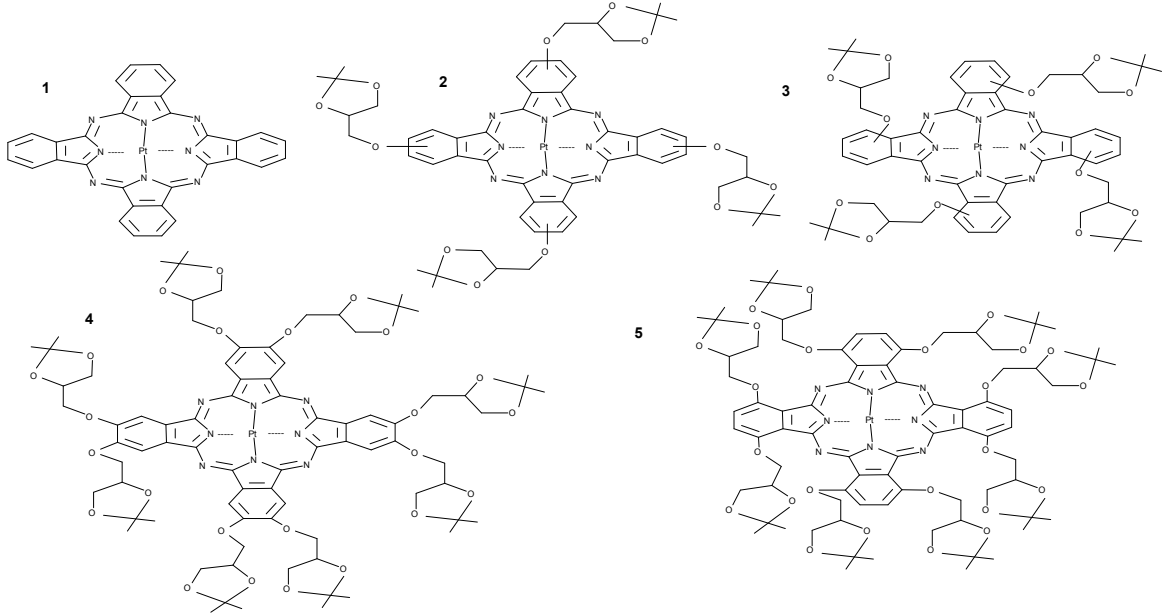


- 1 $R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
- 2 $R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$, $R_3 = R_4 = \text{H}$
- 3 $R_1 = \text{SCH}_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
- 4 $R_1 = R_2 = -\text{SCH}_3$, $R_3 = R_4 = \text{H}$
- 5 $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$, $R_4 = -\text{OCH}_3$
- 6 $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = R_4 = -\text{OCH}_3$
- 7 $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$, $R_4 = -\text{SCH}_3$
- 8 $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = R_4 = -\text{SCH}_3$

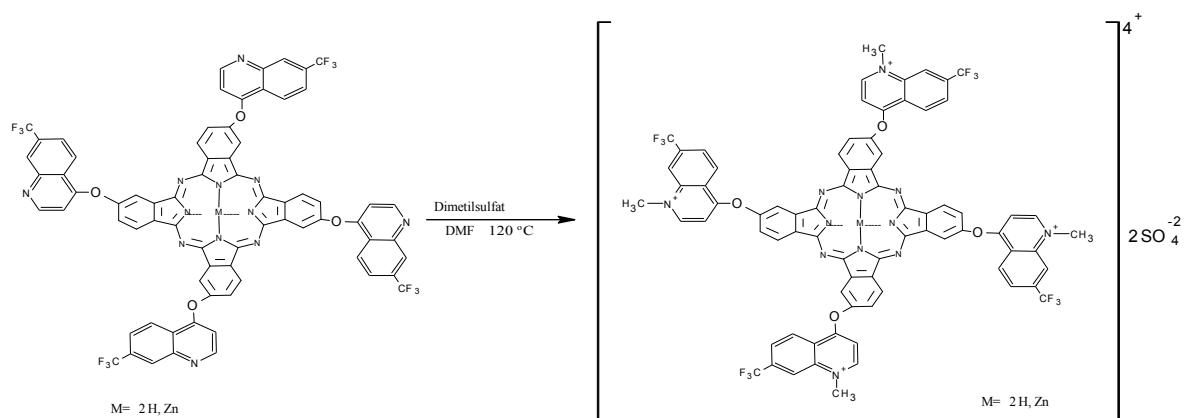
Koodlur Sannegowda Lokesh ve arkadaşları; periferel süstitüe ve paladyum metali içeren yeni tip metalli ftalosiyeninleri sentezlemiş ve bu buleşiklerin yapılarını termal analiz ve IR, Raman, UV/Görünür bölge spektroskopileriyle karakterize etmişlerdir [43].



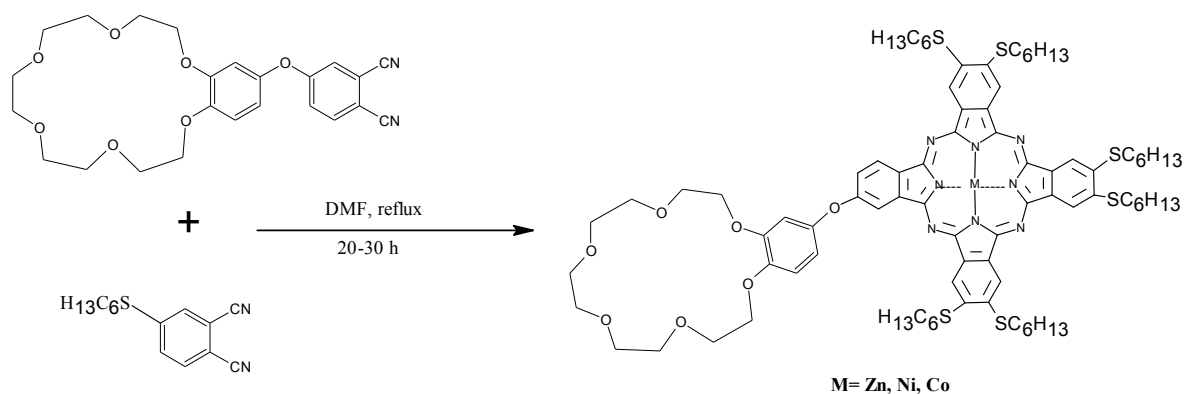
Yunus Zorlu ve arkadaşları; solketal süstitüe platinyum ve çinko metalleri içeren ftalosiyanınleri sentezlemiş, bu ftalosiyanınlerin fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerini kıyaslamışlardır [44].



Didem Evren ve arkadaşları; periferik konumlarda 4-(7-(triflorometil)kinolin-4-ilokso) grubu içeren tetrakasyonik ftalosiyanınleri sentezlemiş ve bu buleşiklerin yapılarını elementel analiz, IR, ^1H NMR, UV/Görünür bölge ve kütle spektroskopileriyle karakterize etmişlerdir. Ayrıca bu yeni tip ftalosiyanınlerin biyolojik uygulamalara yönelik DNA bağlama özelliklerini incelemişlerdir [45].



Yasin Arslanoğlu ve arkadaşları; crown eter ve alkil zincirli gruplar taşıyan yeni tip asimetrik ftalosiyanınleri sentezlemiş, elektrokimyasal özellikleri üzerinde çalışmışlardır [46].



3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

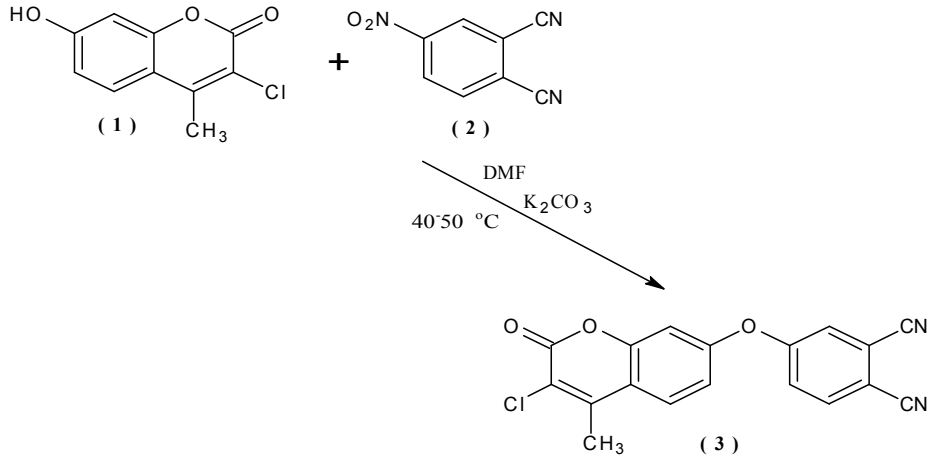
- Kullanılan malzeme olarak, balonlar, deney tüpleri, mezürler, huniler, beherler, bagetler, pipetler, pisetler, damlalıklar ve süzgeç kâğıtları,
- Isıtma ve karıştırma işlemi için ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar,
- Tartımlar için hassas terazi,
- Kurutma işlemi için etüv,
- Bozunma noktası tayini için: Schimadzu TA-60WS TGA cihazı
- IR spektrumları için Perkin Elmer FT-IR Spektroskopisi
- UV/Görünür Bölge spektrumları için Pg Instruments T80+UV/Vis Spektrometresi
- NMR spektrumları için Bruker 400 MHz NMR Spektrometresi
- Molekül çizimleri ve adlandırmalar için ACD Chem Sketch 6.0 programı kullanıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3-Kloro-7-hidroksi-4-metil kumarin, 4-nitroftalonitril, potasyum karbonat (K_2CO_3), kobalt(II)asetat tetrahidrat, $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, çinko(II)asetat dihidrat $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, nikel(II)asetat tetrahidrat $Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, bakır(II)asetat monohidrat $Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$, DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en), etil alkol, kloroform, aseton, THF, DMF, DMSO, n-Hekzan.

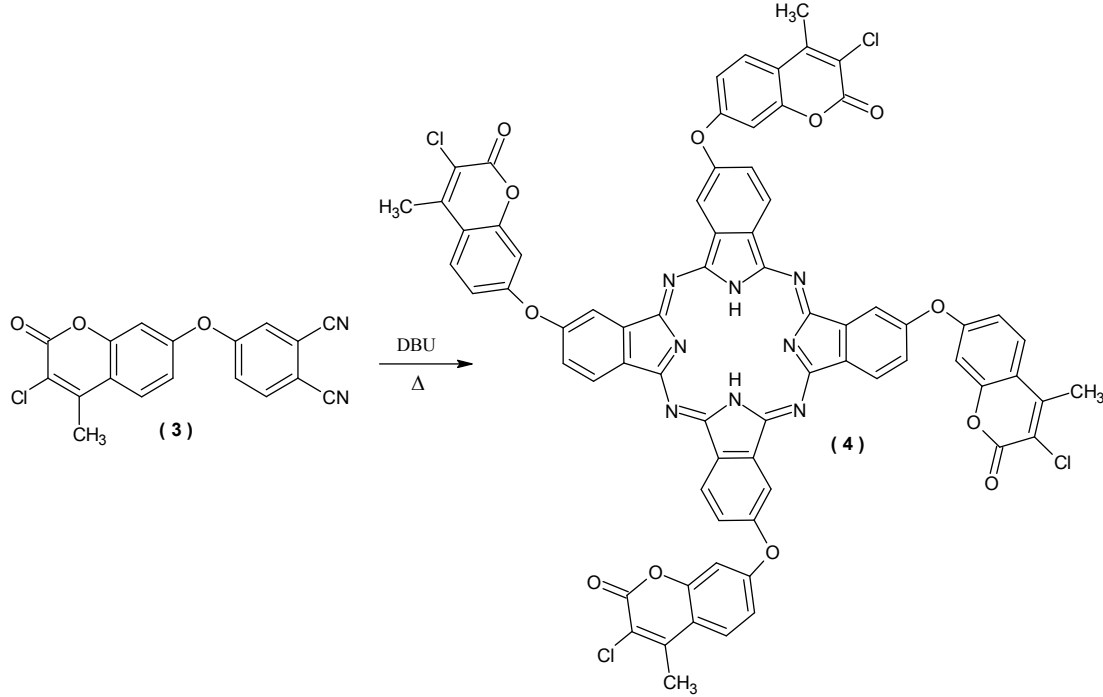
3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

3.3.1. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin Bileşiğinin (3) Sentezi



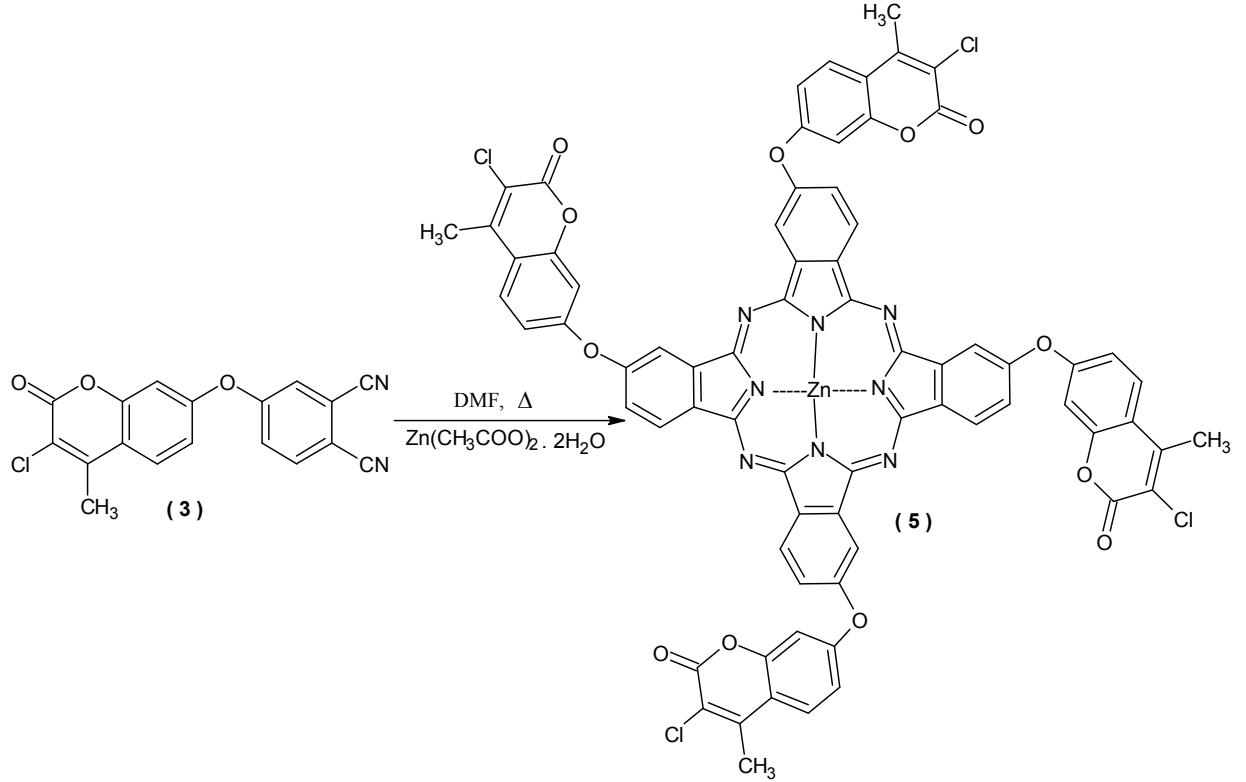
3-kloro-7-hidroksi-4-metil kumarin (**1**) 8.0 g (0.037 mol) ve 4-nitroftalonitril (**2**) 5.71 g (0.033mol) argon (Ar) atmosferi altındaki 3 boyunlu balonda 25 ml DMF içinde çözüldü. Reaksiyon karışımına susuz K_2CO_3 7.59 g (0.055 mol) iki saat içinde yaklaşık 6 porsiyon halinde ilave edildi. K_2CO_3 ilavesi bittikten sonra reaksiyon yaklaşık 40-50 °C'de 24 saat sürdürüldü. Daha sonra reaksiyon karışımı 400 ml buzlu suya dökülerek çöktürüldü. Oluşan çökelek süzülerek nötral olana kadar saf su ile yıkandı. Elde edilen açık kahve renkli ham ürün kloroformun kullanıldığı silikajel üzerinden yapılan kolon kromatografisiyle saflaştırılarak beyaz renkli katı elde edildi. **Ürün:** $C_{18}H_9ClN_2O_3$ /336.72 g/mol, **verim:** 3.5 g / % 27, **en:** 240-242 °C

3.3.2. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyenin Bileşğinin (4) Sentezi



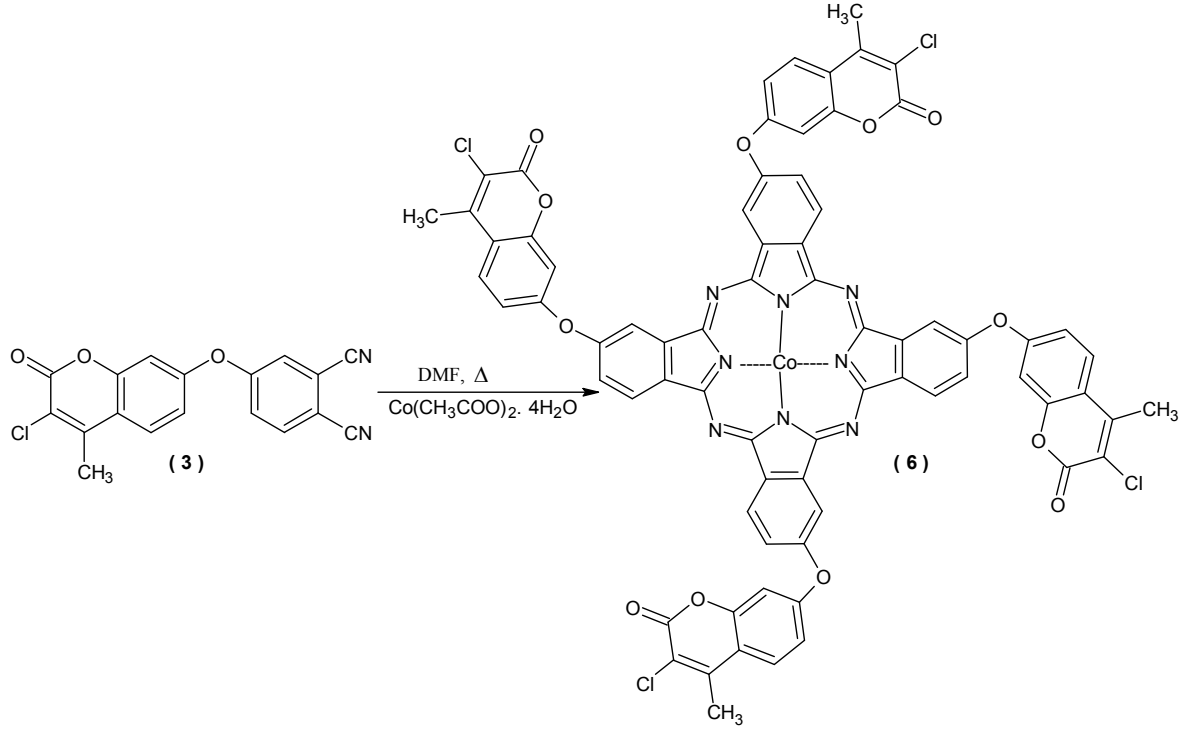
7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin (**3**) 0.3 g (0.0008 mol) argon (Ar) atmosferi altındaki ağzı kapalı deney tüpü içine konuldu. Daha sonra reaksiyon tüpüne katalizör olarak 2-3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. Reaksiyon sıcak hava tabancası yardımıyla 250 °C'de 30 dk sürdürüldü. Oluşan koyu yeşilimsi katı yaklaşık 10 ml sıcak DMF ile çözülerek 250 ml buzlu suda çöktürölüp süzölüdü ve saf su ile yıkandı. Elde edilen ham üründe safsızlık olarak bir miktar başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu nedenle ürün kloroformla yıkanıp süzölerek saflaştırma işlemi yapıldı. **Ürün:** C₇₂H₃₈Cl₄N₈O₁₂/1348.93 g/mol, **verim:** 0.17 g/ % 57

**3.3.3. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatoçinko(II)
Bileşiğinin (5) Sentezi**



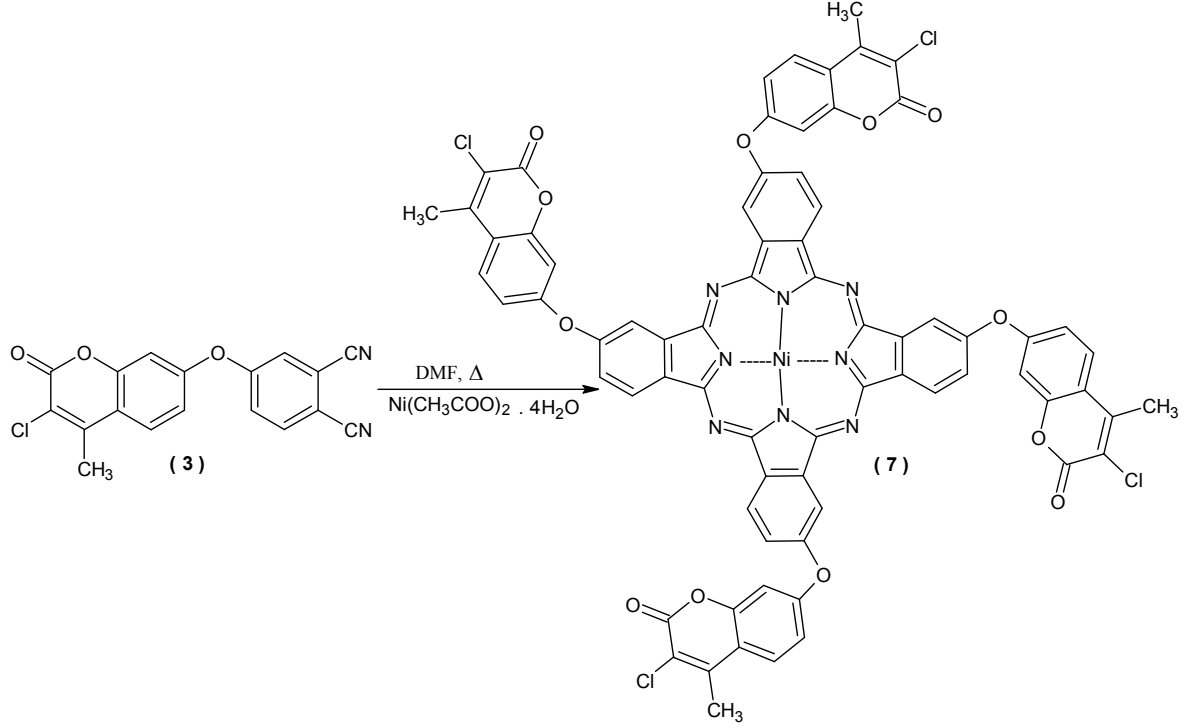
7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin (**3**) 0.3 g (0.0008 mol) ve çinko(II)asetat dihidrat tuzu 0.043 g (0.0002 mol) 4:1 oranında argon (Ar) atmosferi altındaki 3 boyunlu balonda 5 ml DMF içinde çözüldü. Daha sonra reaksiyon balonuna katalizör olarak 2-3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat boyunca reflaks edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı 250 ml buzlu suya dökülerek çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkandı. **Ürün:** $\text{C}_{72}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Zn}$ / 1412.32 g/mol, **verim:** 0.22 g / % 70

3.3.5. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyanimatokobalt(II) Bileşiminin (6) Sentezi



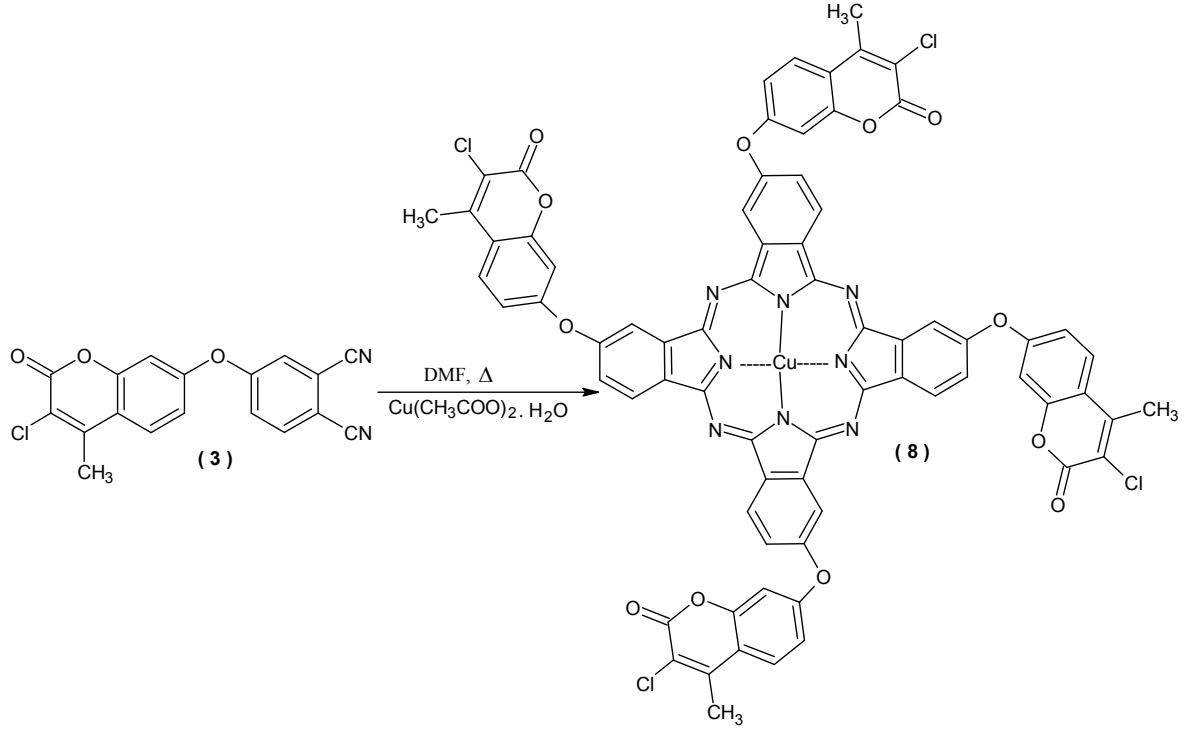
7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin (**3**) 0.3 g (0.0008 mol) ve kobalt(II)asetat tetrahidrat tuzu 0.049 g (0.0002 mol) 4:1 oranında argon (Ar) atmosferi altındaki 3 boyunlu balonda 5 ml DMF içinde çözüldü. Daha sonra reaksiyon balonuna katalizör olarak 2-3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat boyunca reflaks edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı 250 ml buzlu suda çöktürülüp süzülde ve saf su ile yıkandı. Elde edilen koyu yeşil renkli ham üründe safsızlık olarak bir miktar başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu nedenle ürün kloroformla yıkanıp süzülerek saflaştırma işlemi yapıldı. **Ürün:** $\text{C}_{72}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Co}$ / 1405.84 g/mol, **verim:** 0.21 g/ % 68

3.3.4. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatonikel(II) Bileşiminin (7) Sentezi



7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin (**3**) 0.3 g (0.0008 mol) ve nikel(II)asetat tetrahidrat tuzu 0.049 g (0.0002 mol) 4:1 oranında argon (Ar) atmosferi altındaki 3 boyunlu balonda 5 ml DMF içinde çözüldü. Daha sonra reaksiyon balonuna katalizör olarak 2-3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 48 saat boyunca reflaks edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı 250 ml buzlu suda çöktürülüp süzüldü ve saf su ile yıkandı. Elde edilen koyu yeşil renkli ham üründe safsızlık olarak bir miktar başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu nedenle ürün kloroformla yıkanıp süzülerek saflaştırma işlemi yapıldı. **Ürün:** $\text{C}_{72}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Ni}$ / 1405.60 g/mol, **verim:** 0.19 g/ % 61

**3.3.6. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatobakır(II)
Bileşiğinin (8) Sentezi**



7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin (**3**) 0.3 g (0.0008 mol) ve bakır(II)asetat monohidrat tuzu 0.039 g (0.0002 mol) 4:1 oranında argon (Ar) atmosferi altındaki 3 boyunlu balonda 5 ml DMF içinde çözüldü. Daha sonra reaksiyon balonuna katalizör olarak 2-3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat boyunca reflaks edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı 250 ml buzlu suya dökülerek çöktürülüp süzülde ve saf su ile yıkandı. Elde edilen koyu yeşil renkli ham üründe safsızlık olarak bir miktar başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu nedenle ürün kloroformla yıkanıp süzülerek saflaştırma işlemi yapıldı. **Ürün:** $\text{C}_{72}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Cu}$ / 1410.45 g/mol, **verim:** 0.21 g / % 67

3.4. Analiz Yöntemleri

3.4.1. Spektroskopik Ölçümler

IR spektrumları, F.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Perkin Elmer FT-IR Spektrometresi ile alındı. Kompleksler KBr ile disk haline getirilerek 4000-400 cm^{-1} aralığında spektrumları alındı.

UV/Görünür bölge spektrumları, F.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Pg Instruments T80+ UV/Vis spektrometresi ile alındı.

NMR spektrumları, Fırat Üniversitesi NMR Laboratuvarında 400 MHz Bruker NMR spektrometresi ile alındı.

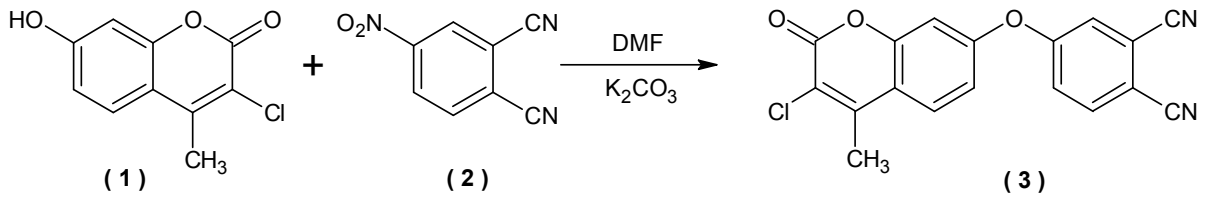
TGA ölçümleri, F.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Shimadzu TA-60WS TGA cihazı ile ölçüldü.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, ticari bir ürün olan 3-kloro-7-hidroksi-4-metilkumarin (**1**) ve 4-nitroftalonitril (**2**) bileşiğinden yola çıkarak 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin (**3**) bileşiği sentezlendi. **3** Bileşiği ile metal tuzları (çinko(II)asetat dihidrat, bakır(II)asetat monohidrat, nikel(II)asetat tetrahidrat, kobalt(II)asetat tetrahidrat) (4:1) oranında ayrı ayrı reaksiyona sokularak periferik konumlarda kumarin grupları içeren dört adet simetrik metalli ftalosiyanın elde edildi. Ayrıca **3** bileşiğinin siklotetramerizasyonundan metallsiz ftalosiyanın elde edildi.

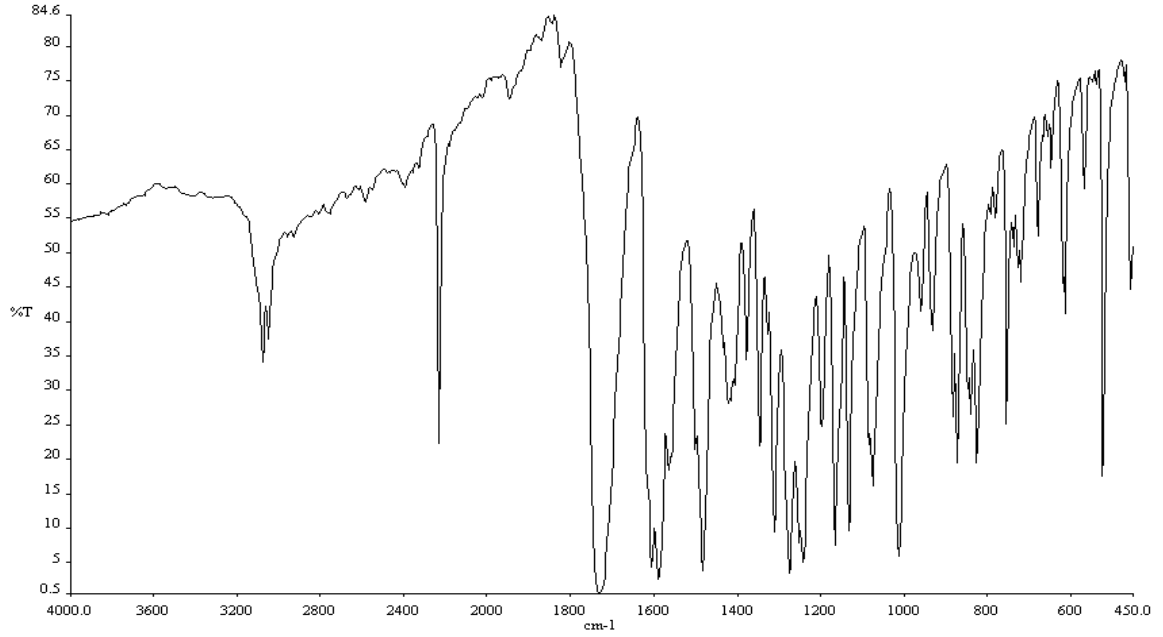
Elde edilen ftalosiyanınların yapıları FT-IR, UV-Görünür bölge NMR, spektroskopisi ve termal analiz yöntemleri ile incelenmiş olup elde edilen veriler ışığında ftalosiyanın bileşiklerinin yapıları aydınlatılmıştır. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda ayrı ayrı verilmiştir.

4.1. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin Bileşiğinin (**3**) Karakterizasyonu



Şekil 4.1. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin bileşiğinin (**3**) sentezi

a-) IR Spektrumu

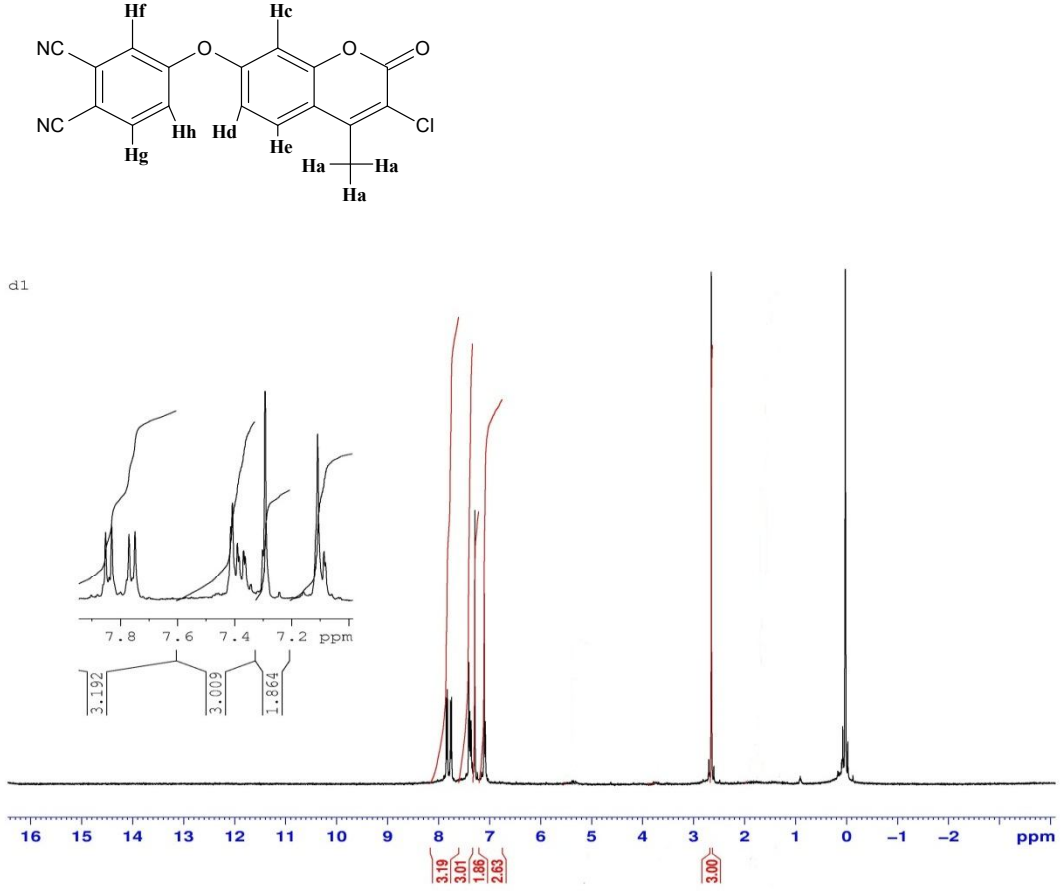


Şekil 4.2. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin bileşiğinin (**3**) IR spektrumu

3 Bileşiğinin IR spektrumunda $3170\text{--}3060\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik $=\text{C-H}$, $2841\text{--}2910\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H , 1727 cm^{-1} 'de C=O , 1605 cm^{-1} 'de aromatik C=C , 1251 cm^{-1} 'de Ar-O-Ar ve 2232 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait keskin absorpsiyon bandı yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca 7-hidroksi-3-kloro-4-metilkumarin'e (**1**) ait olan 3410 cm^{-1} 'deki OH bandının bu spektrumda kaybolması yapı oluşumunu desteklemektedir.

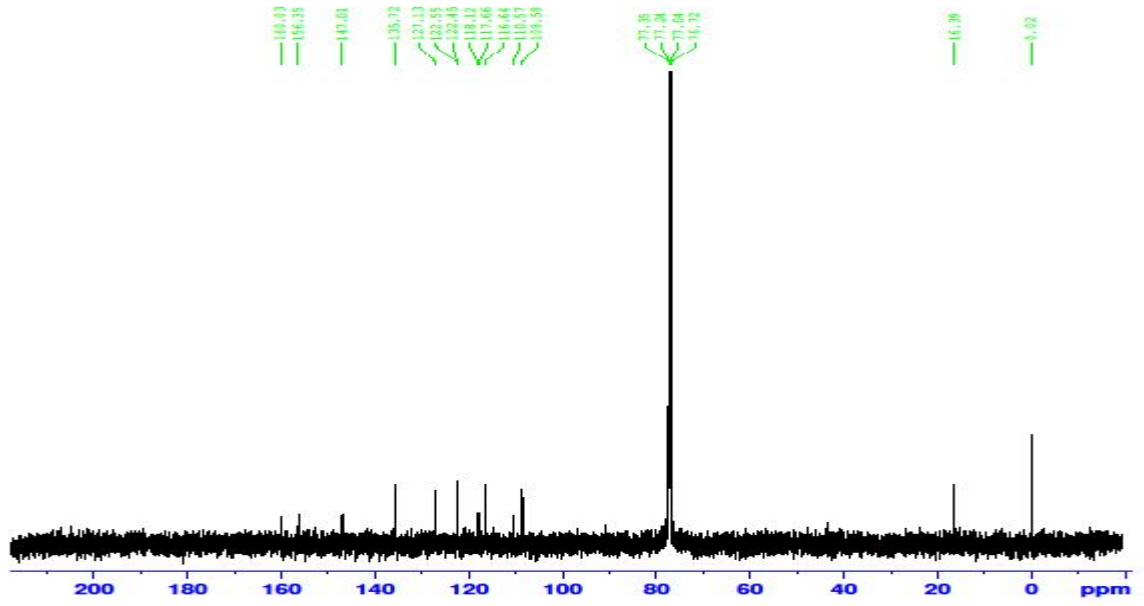
b-) NMR Spektrumu

3 bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu beklenen yapıya uygun sonuçlar vermiştir. Sırasıyla, 2.66 ppm 'de CH_3 'e (3H-H_a) ait bir singlet pik gözlenmiştir. Aromatik yapıdaki protonlar ise 7.08 ppm (1H-H_d , dd), 7.11 ppm (1H-H_c , d), 7.37 ppm (1H-H_h , dd), 7.42 ppm (1H-H_e , d), 7.79 ppm (1H-H_f , d), 7.85 ppm (1H-H_g , d) de gözlenmiştir. Ayrıca 7.30 ppm 'de gözlenen pik ise çözücüye (CDCl_3) aittir.



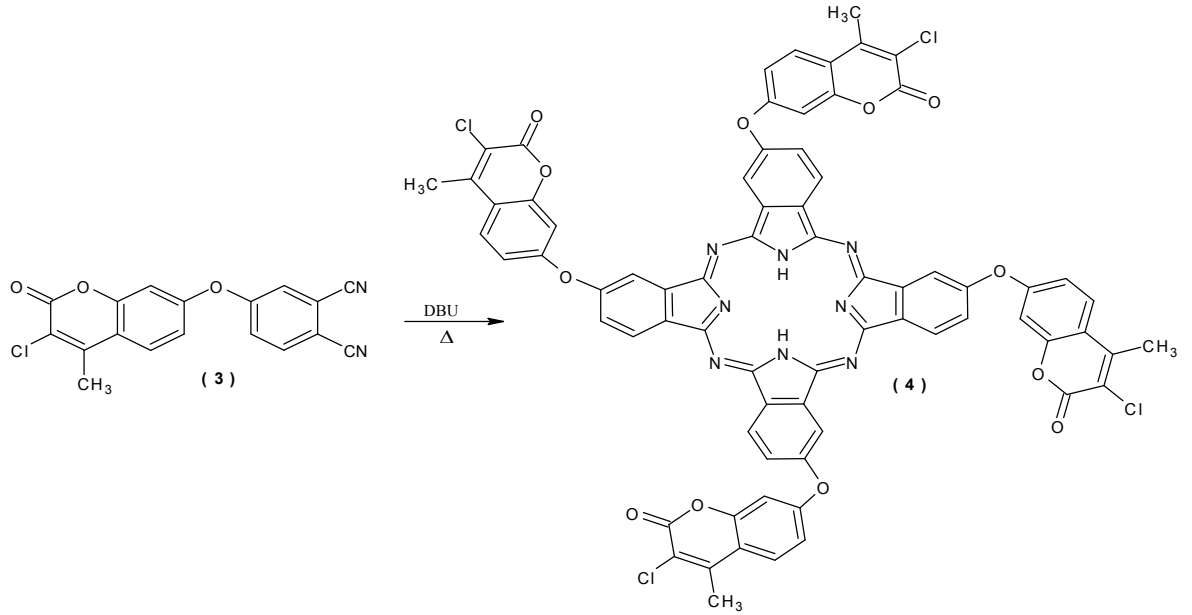
Şekil 4.3. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin bileşiğinin (**3**) ¹H-NMR spektrumu

3 Bileşiğinin CDCl₃ içinde alınan ¹³C-NMR spektrumunda ise; 160.03 ppm'de (C=O), 156.35 ppm'de (C-C=C-Cl), 116.64 ppm'de (C=C-Cl), 16.39 ppm'de (CH₃), 117.66 ppm'de (C≡N), 118.12 ppm'de (C≡N)'e ait pikler gözlenmiştir. Aromatik yapıya ait karbon atomları ise 108.58, 110.57, 122.45, 122.55, 127.13, 135.72 ve 147.01 ppm'de gözlenmiştir. Ayrıca 77.04 ppm civarında görülen pik ise çözücüye (CDCl₃) aittir.



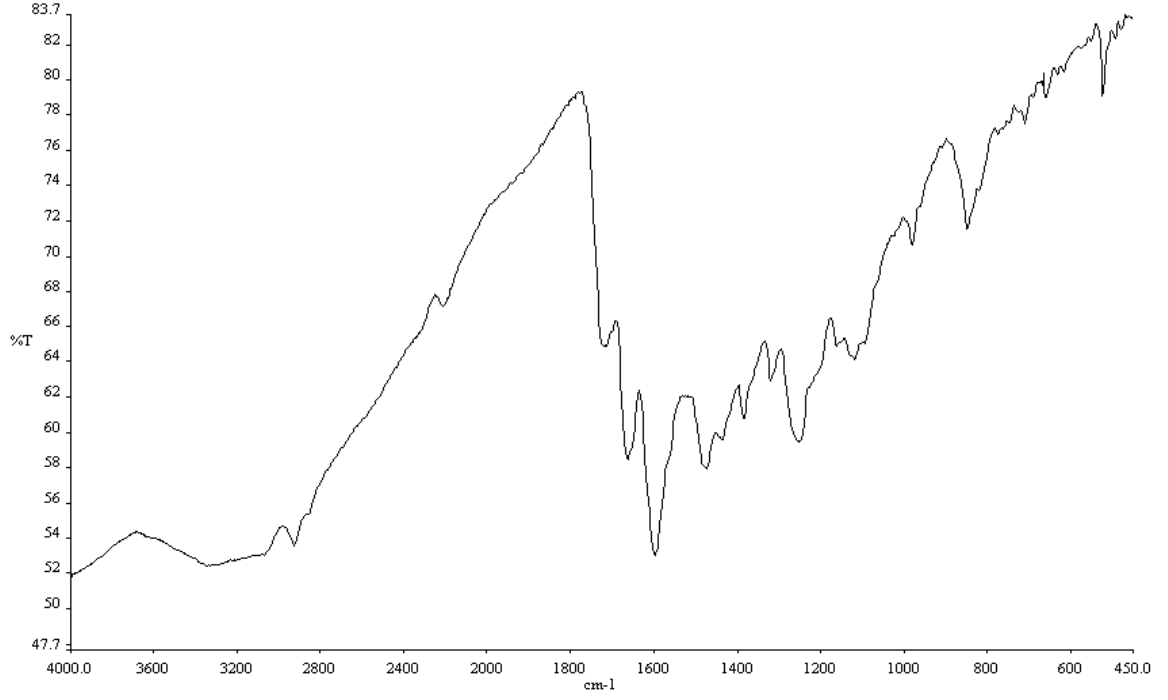
Şekil 4.4. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-kloro-4-metilkumarin bileşiğinin (3) ^{13}C -NMR spektrumu

4.2. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyenin Bileşiğinin (4) Karakterizasyonu



Şekil 4.5. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyenin bileşiğinin (4) sentezi

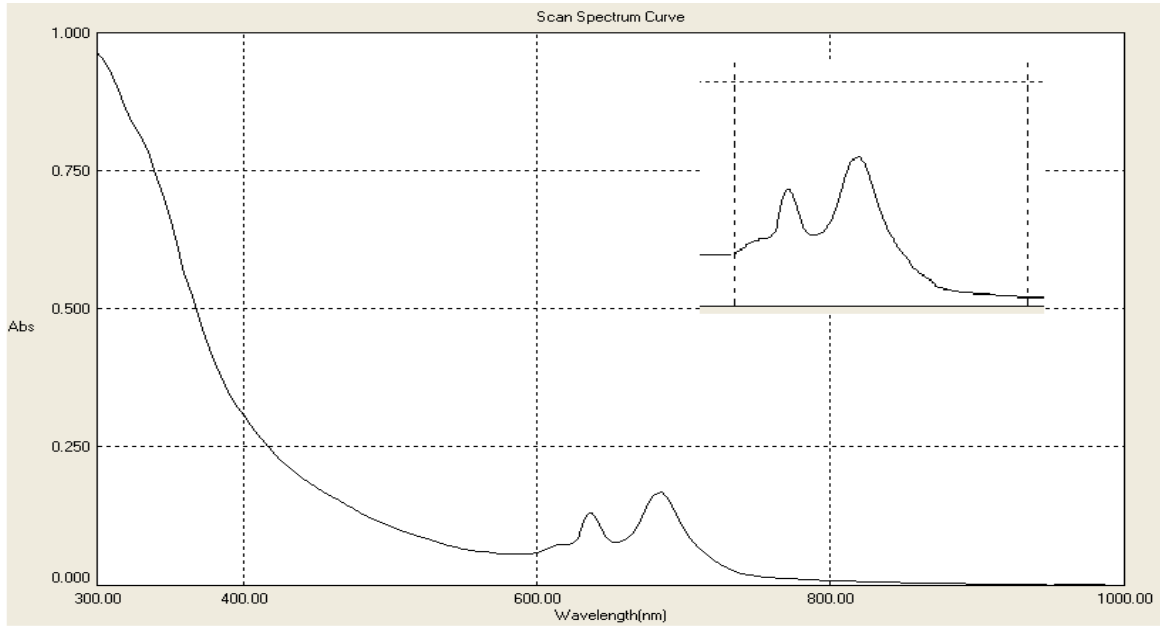
a-) IR Spektrumu



Şekil 4.6. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyenin bileşiğinin (4) IR spektrumu

4 Bileşiğinin IR spektrumunda 3440-3215 cm^{-1} 'deki pik N-H, 3071 cm^{-1} 'deki pik aromatik =C-H, 1720 cm^{-1} 'deki pik C=O, 1600 cm^{-1} 'deki pik C = N, 1596 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilme titreşimlerini, 1659 cm^{-1} 'deki pik N-H eğilme titreşimlerini göstermektedir.

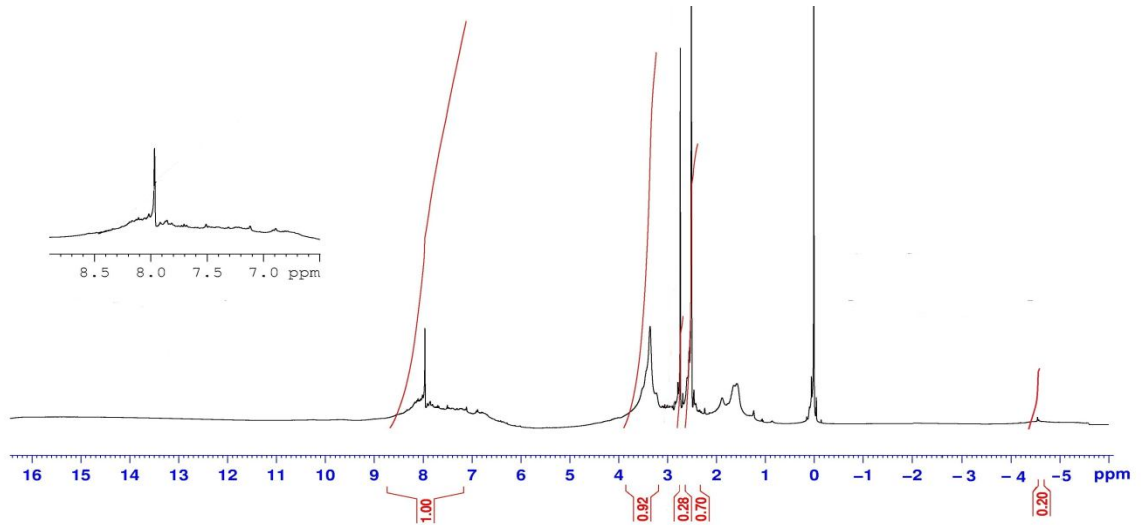
b-) UV/Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 4.7. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyenin bileşiğinin (4) UV/Görünür bölge spektrumu

(4) Bileşiğinin DMF’de alınan UV/Görünür bölge spektrumu incelendiğinde; 650-700 nm arasında gözlenen çift yarılmış Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 305 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 610 nm’de omuz görülmektedir.

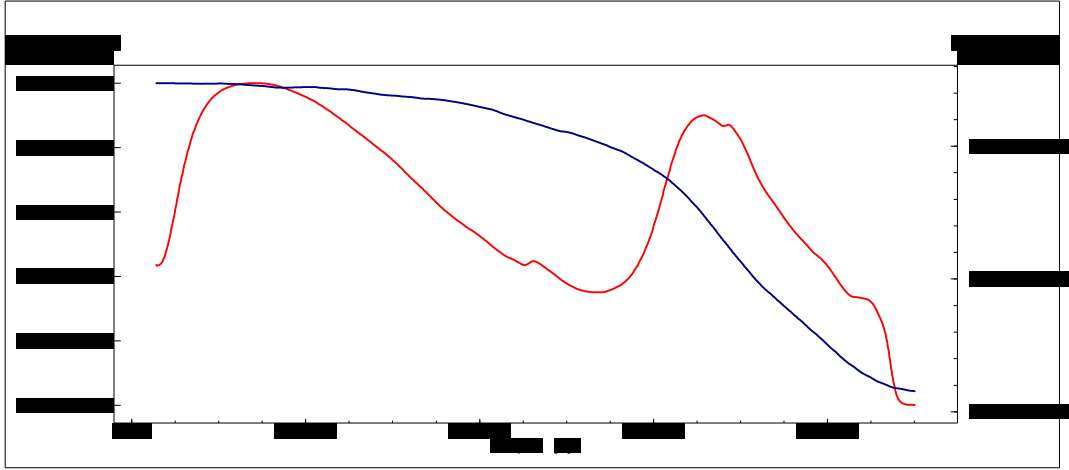
c-) NMR Spektrumu



Şekil 4.8. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyenin bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

4 Bileşiğinin DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumu beklenen yapıya uygun sonuçlar vermiştir. -4.59 ppm'de (2H, N-H) singlet, 2.45 ppm'de (12H, CH₃) singlet ve 6.90- 8.10 ppm'de (24H, Ar-H,) multipler pikleri gözlenmiştir. Ayrıca 1.85, 2.80 ve 3.45 ppm civarında görülen pikler ise çözücünden gelen safsızlıktan kaynaklanmaktadır.

d-) Termal Analiz

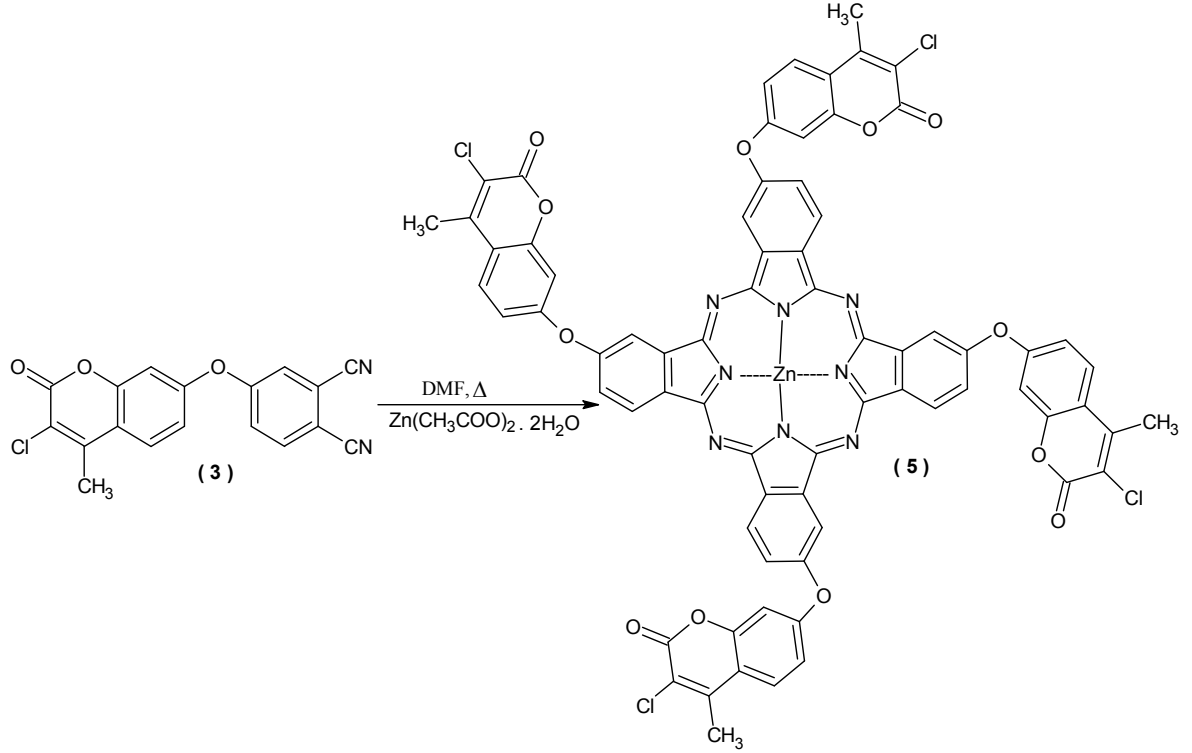


Şekil 4.9. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyanın bileşiğinin (4) TGA-DTA eğrisi

Yapılan termal analiz ölçümlerinde metalsiz ftalosiyanın 200-800 aralığında bozunmaya uğradığını bunun sonucu olarak 850 °C'de organik yapının tamamının bozunduğu gözlemlendi, TGA eğrisinin kararlı olduğu aralık (200-450 °C) içerisinde DTA eğrisinde pik gözlenmemesinden dolayı metalsiz ftalosiyanın kompleksinin erimeden bozunmaya başladığı görülmektedir, dolayısıyla normal şartlarda metalsiz ftalosiyanın erime noktası olmadığı görülmektedir.

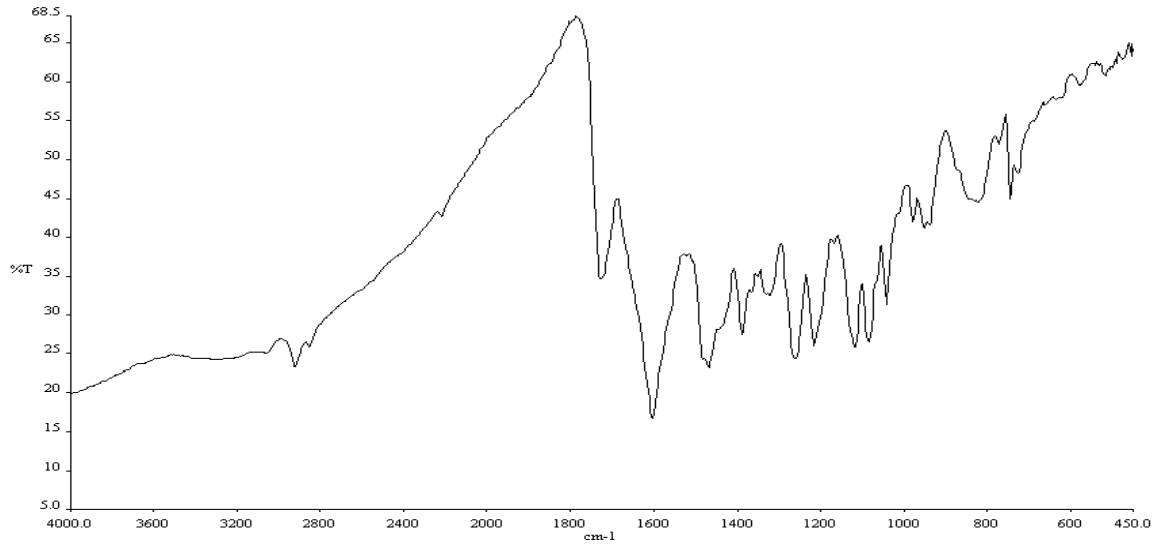
4.3. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaniatoçinko(II)

Bileşiminin (5) Karakterizasyonu



Şekil 4.10. 2,9,16,23-Tetrakis(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaniatoçinko(II) bileşiminin (5) sentezi

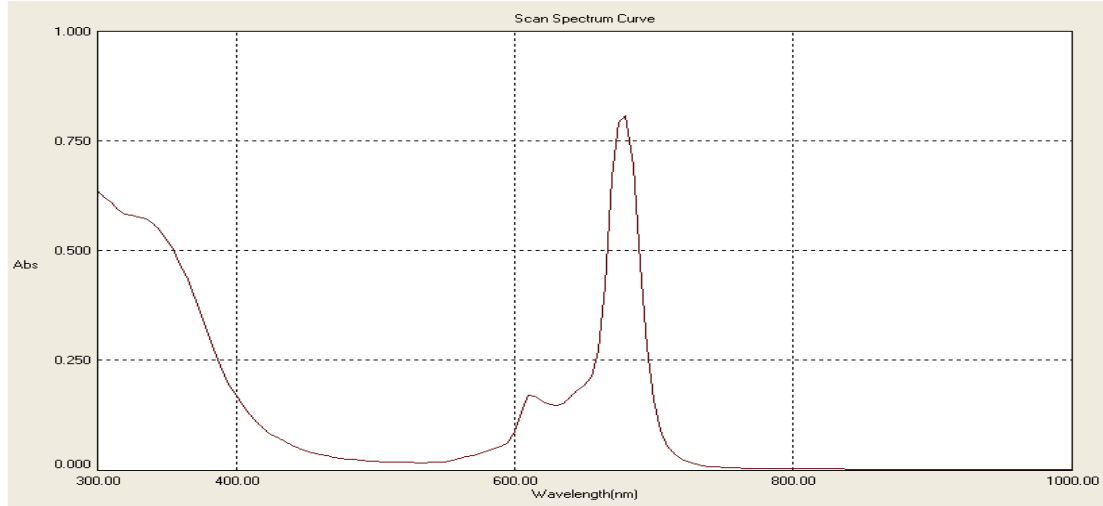
a-) IR Spektrumu



Şekil 4.11. 2,9,16,23-Tetrakis(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaniatoçinko(II) bileşiminin (5) IR spektrumu

5 Bileşiğinin IR spektrumunda 3065 cm^{-1} 'deki pik aromatik $=\text{C-H}$, 1725 cm^{-1} 'deki pik C=O , 1600 cm^{-1} 'deki pik C=N , 1590 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilme titreşimlerini göstermektedir.

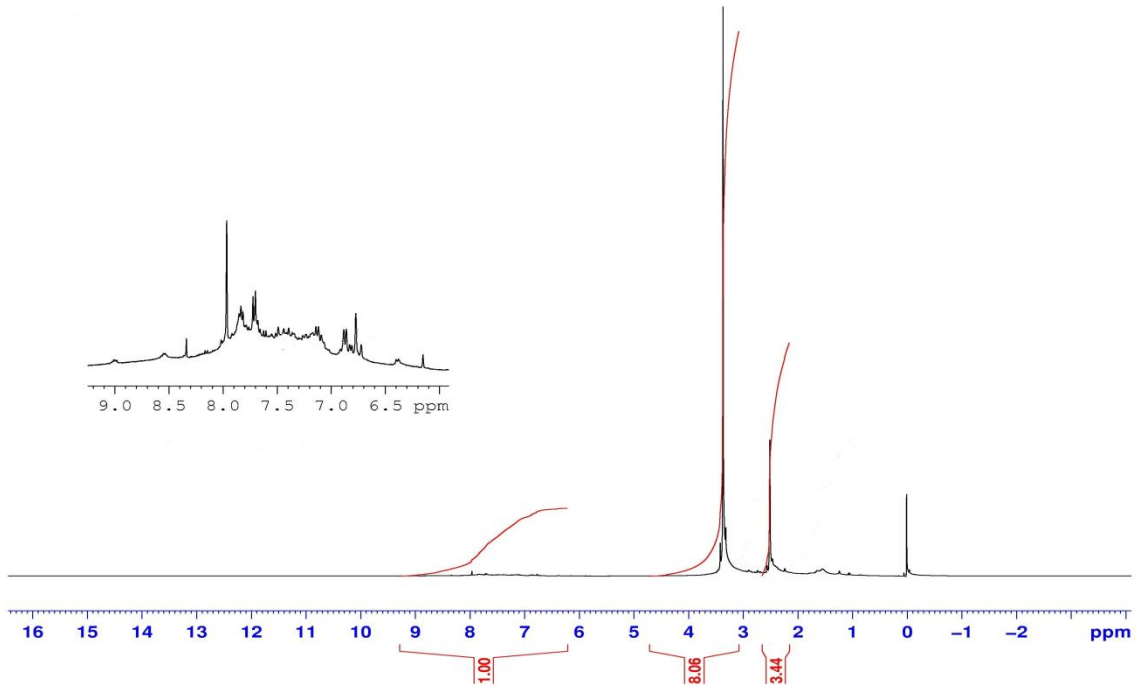
b-) UV/Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 4.12. 2,9,16,23-Tetrakis(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyanimatoçinko(II) bileşiğinin **(5)** UV/Görünür bölge spektrumu

5 Bileşiğinin DMF'de alınan UV/Görünür bölge spektrumu incelendiğinde; 670 nm' de metalli ftalosiyanimler için karakteristik Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 350 nm'de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 610 nm'de omuz görülmektedir.

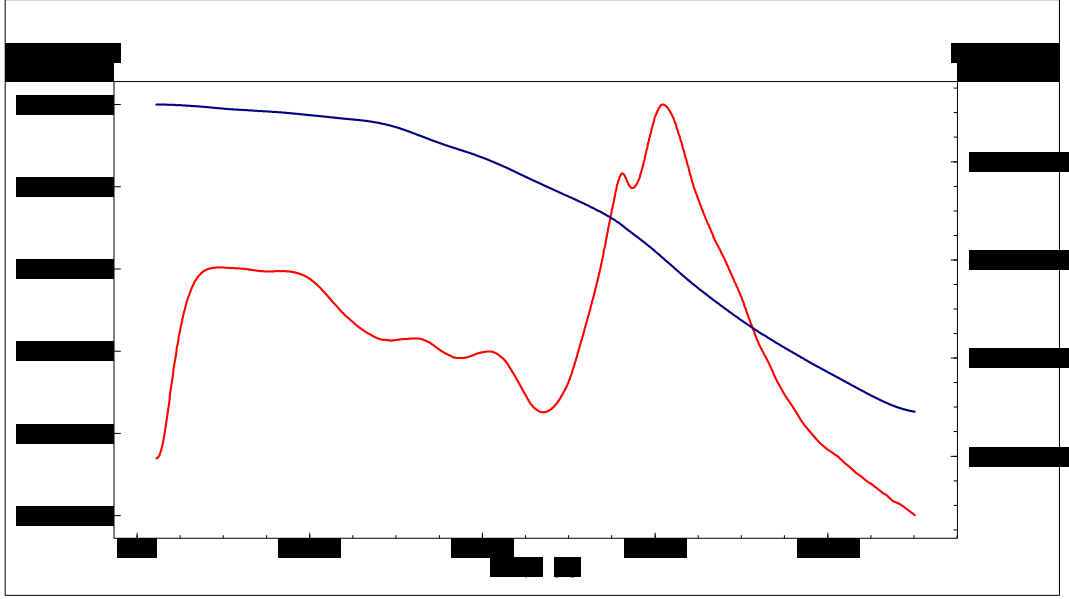
c-) NMR Spektrumu



Şekil 4.13. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyanimatoçinko(II) bileşiğinin (5) ^1H NMR spektrumu

5 Bileşiğinin DMSO-d_6 'da alınan ^1H -NMR spektrumu beklenen yapıya uygun sonuçlar vermiştir. 2.49 ppm'de (12H, CH_3) singlet ve 6.81- 8.29 ppm'de (24H, Ar-H,) multiplet pikleri gözlenmiştir. Ayrıca 3.35 ppm'de görülen pik ise çözücüden gelen safsızlıktan kaynaklanmaktadır.

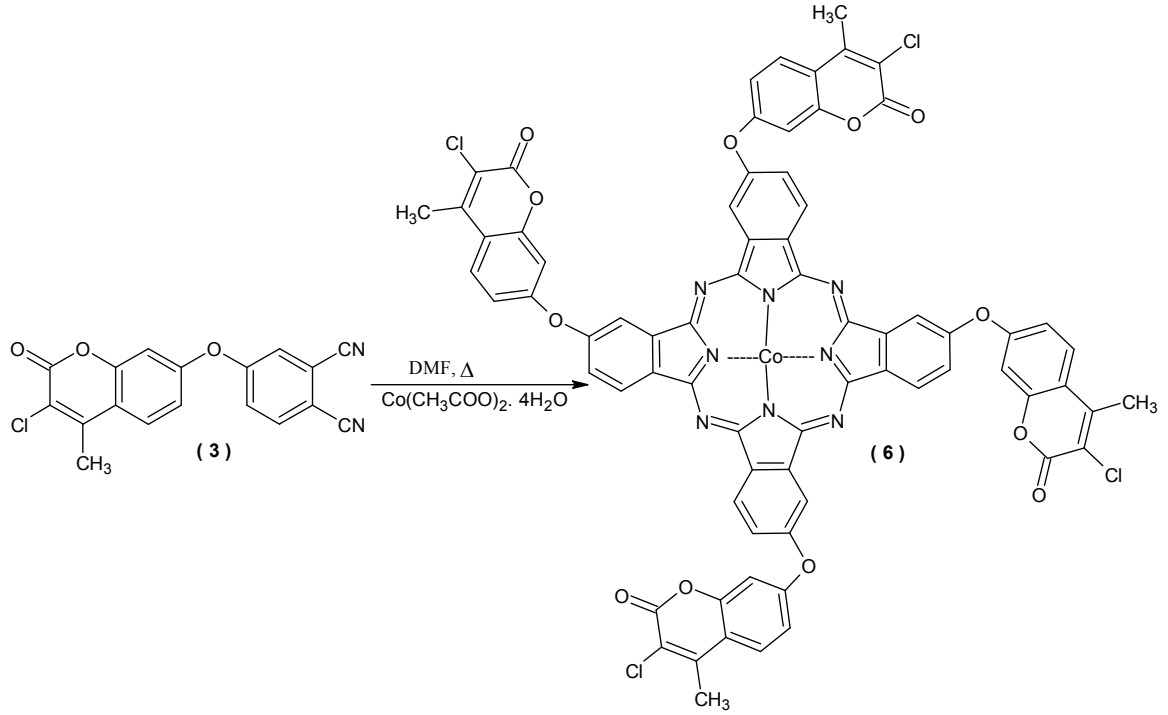
d-) Termal Analiz



Şekil 4.14. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyanınatöçinko(II) bileşiğinin (5) TGA-DTA eğrisi

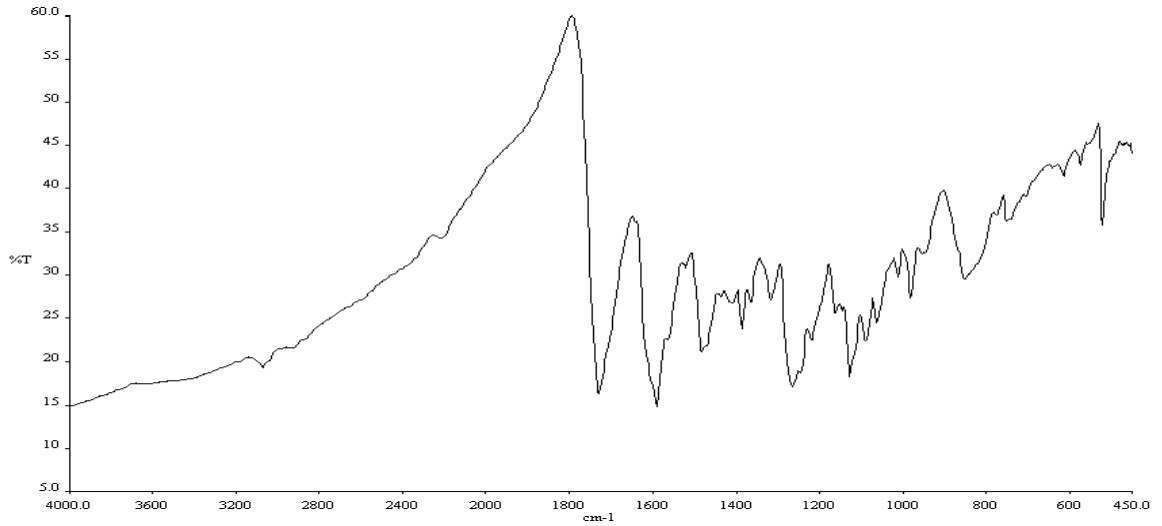
Yapılan termal analiz ölçümlerinde çinko ftalosiyanın kompleksinin 200-850 °C aralığında bozunmaya uğradığını bunun sonucu olarak yaklaşık % 25 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. TGA eğrisinin kararlı olduğu aralık (200-400 °C) içerisinde DTA eğrisinde pik gözlenmemesinden dolayı çinko ftalosiyanın kompleksinin erimeden bozunmaya başladığı görülmektedir, dolayısıyla normal şartlarda çinko ftalosiyanın kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir.

4.4. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaniatokobalt(II) Bileşiminin (6) Karakterizasyonu



Şekil 4.15. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaniatokobalt(II) bileşiminin (6) sentezi

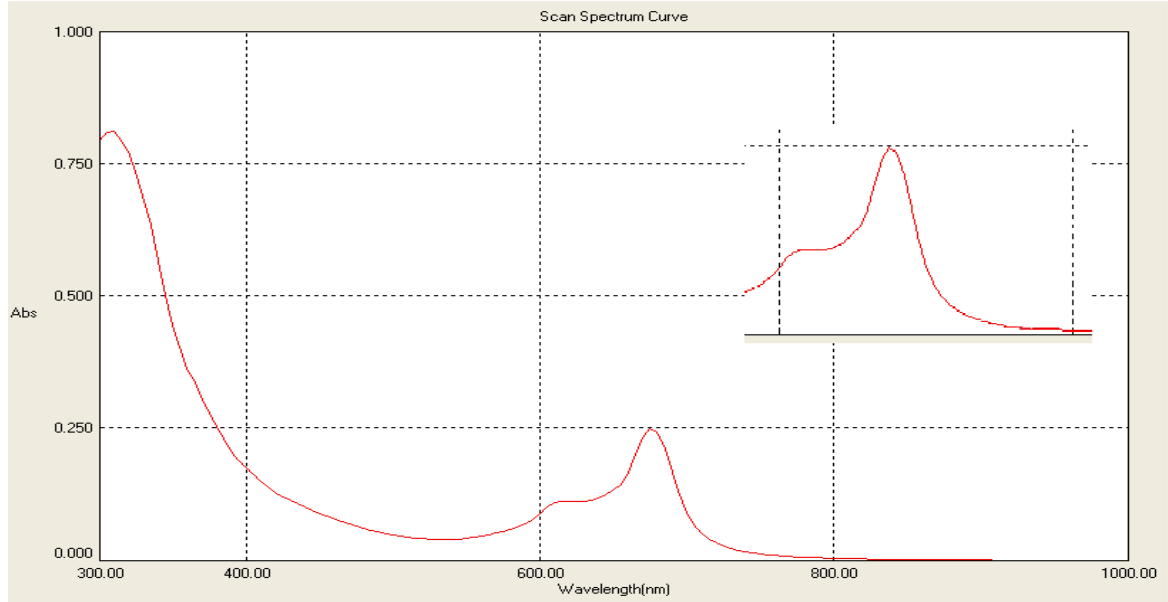
a-) IR Spektrumu



Şekil 4.16. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaniatokobalt(II) bileşiminin (6) IR spektrumu

6 Bileşiğinin IR spektrumunda 3045 cm^{-1} 'deki pik aromatik $=\text{C-H}$, 1723 cm^{-1} 'deki pik C=O , 1600 cm^{-1} 'deki pik C=N , 1585 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilme titreşimlerini göstermektedir.

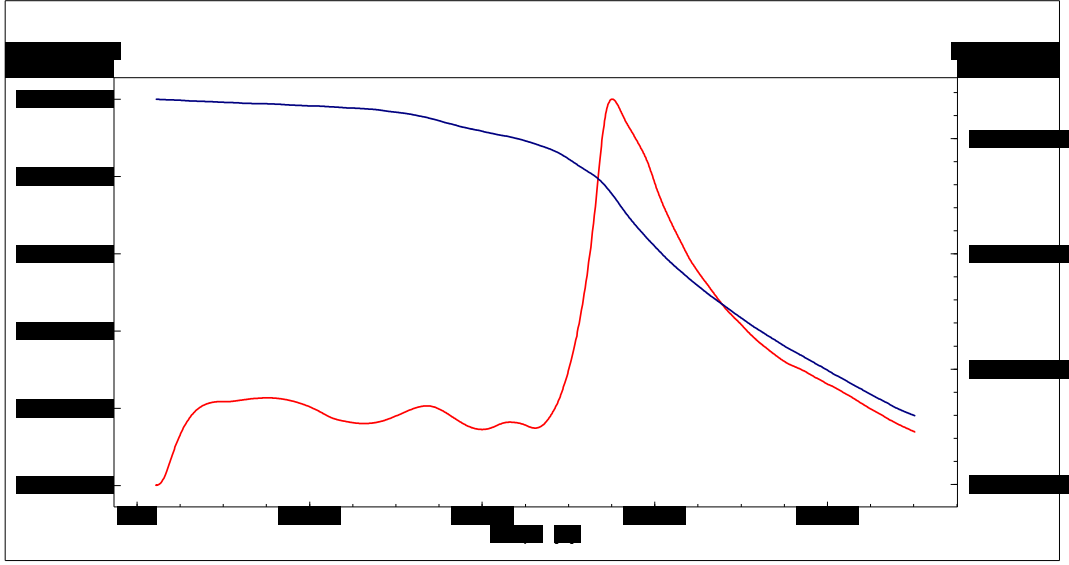
b-) UV/Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 4.17. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaniatokobalt(II) bileşiğinin **(6)** UV/Görünür bölge spektrumu

6 bileşiğinin DMF’de alınan UV/Görünür bölge spektrumu incelendiğinde; 670 nm’de metalli ftalosiyaniinler için karakteristik Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 310 nm’de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 610 nm’de omuz görülmektedir.

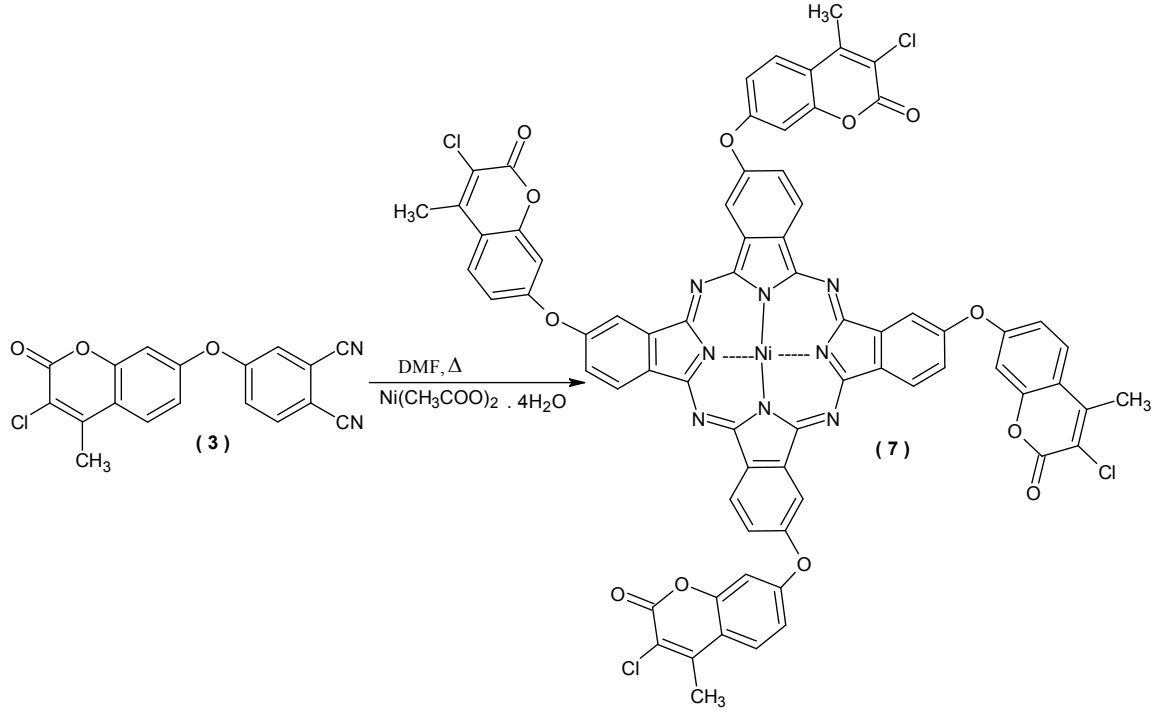
c-) Termal Analiz



Şekil 4.18. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaninatokobalt(II) bileşiğinin (6) TGA-DTA eğrisi

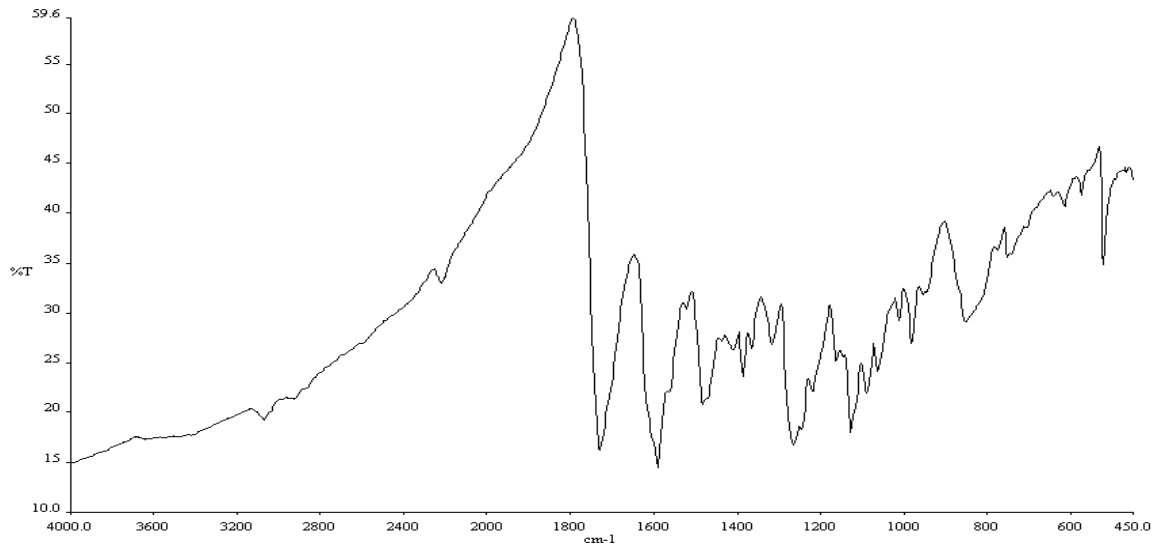
TGA ile yapılan termal analiz ölçümlerinde kobalt ftalosiyanin kompleksinin 350-800 °C aralığında bozunmaya uğradığını bunun sonucu olarak yaklaşık % 20 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. TGA eğrisinin kararlı olduğu aralık (350-420 °C) içerisinde DTA eğrisinde pik gözlenmemesinden dolayı kobalt ftalosiyanin kompleksinin erimeden bozunmaya başladığı görülmektedir, dolayısıyla normal şartlarda kobalt ftalosiyanin kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir.

4.5. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanimatonikel(II) Bileşiğinin (7) Karakterizasyonu



Şekil 4.19. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyanimatonikel(II) bileşiğinin (7) sentezi

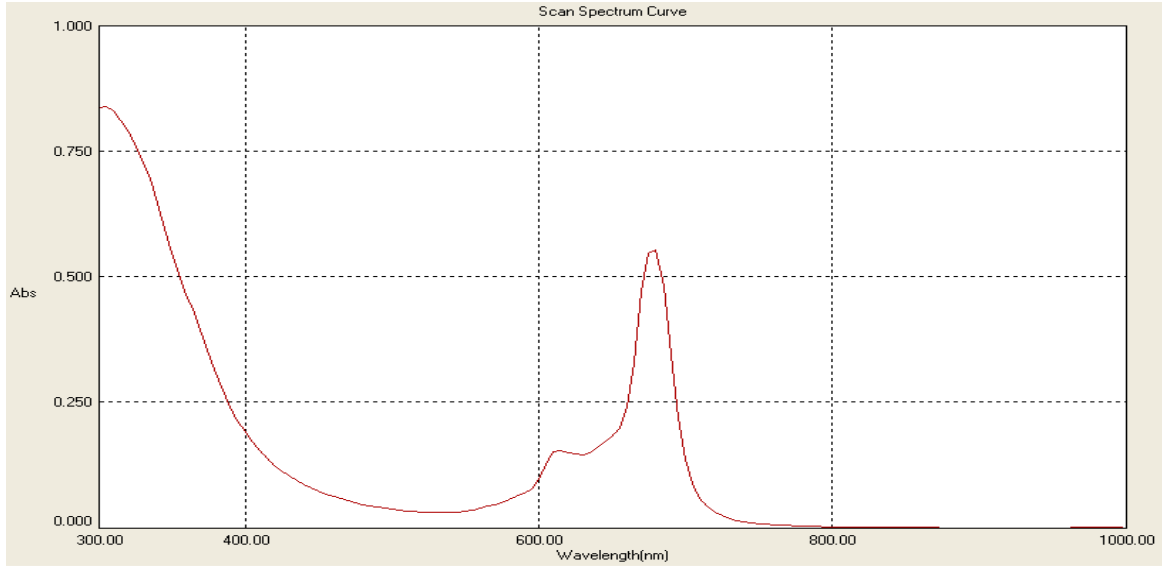
a-) IR Spektrumu



Şekil 4.20. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyanimatonikel(II) bileşiğinin (7) IR spektrumu

7 bileşiğinin IR spektrumunda 3040 cm^{-1} 'deki pik aromatik =C-H, 1730 cm^{-1} 'deki pik C=O, 1595 cm^{-1} 'deki pik C=N, 1580 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilme titreşimlerini göstermektedir.

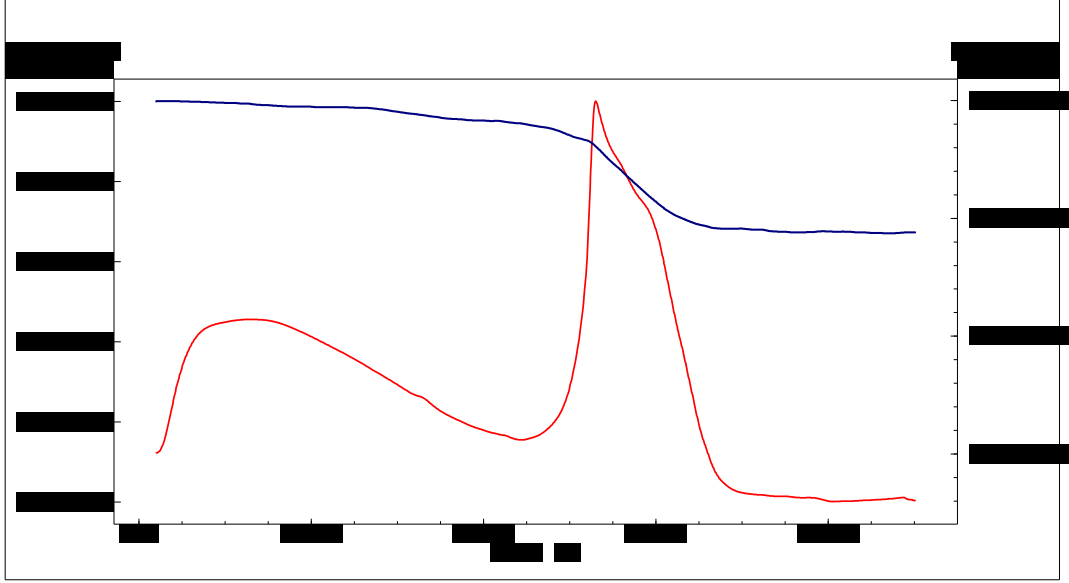
b-) UV/Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 4.21. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyanimatonikel(II) bileşiğinin (7) UV/Görünür bölge spektrumu

7 bileşiğinin DMF'de alınan UV/Görünür bölge spektrumu incelendiğinde; 680 nm' de metalli ftalosiyaniminler için karakteristik Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 308 nm'de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 610 nm'de omuz görülmektedir.

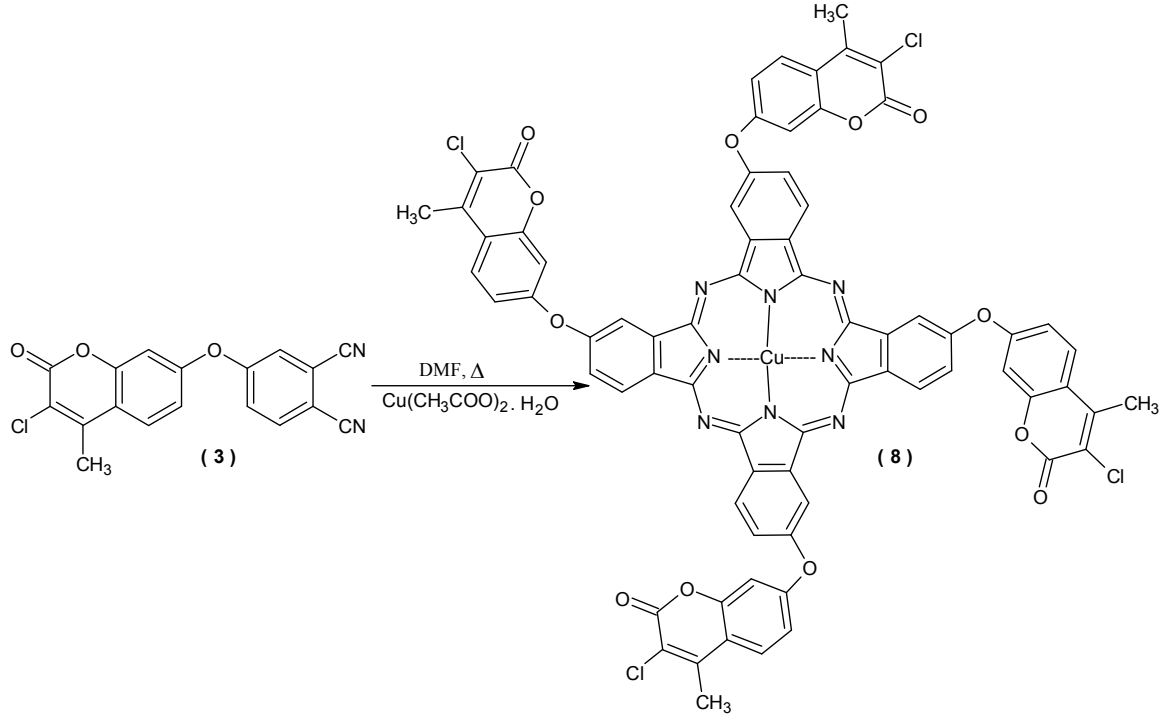
c-) Termal Analiz



Şekil 4.22. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaniatonikel(II) bileşiğinin (7) TGA-DTA eğrisi

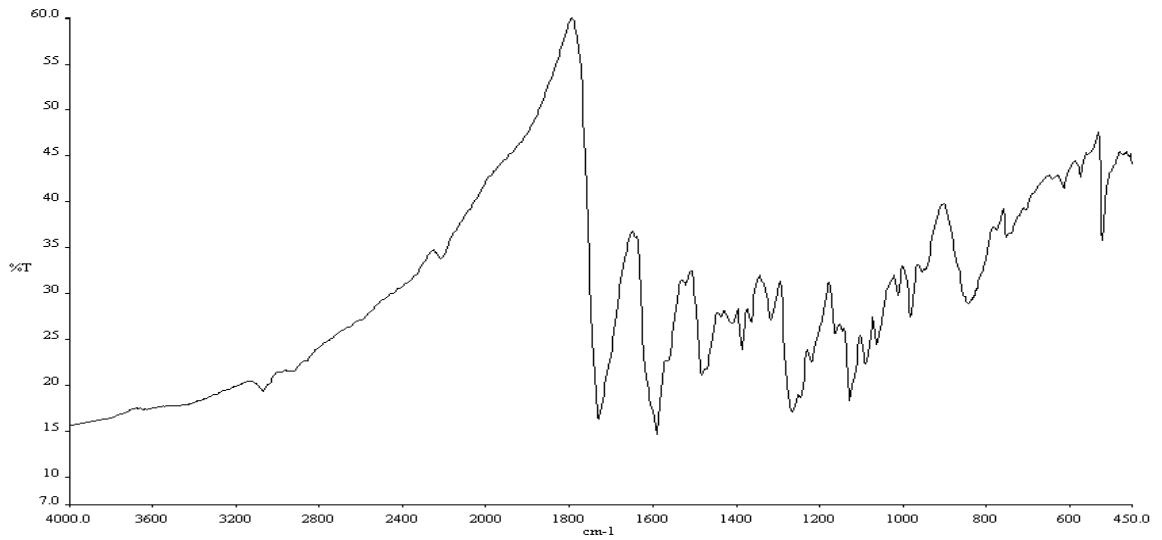
Yapılan termal analiz ölçümlerinde nikel ftalosiyanın kompleksinin 300-650 °C aralığında bozunmaya uğradığını bunun sonucu olarak yaklaşık % 68 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. TGA eğrisinin kararlı olduğu aralık (300-450 °C) içerisinde DTA eğrisinde pik gözlenmemesinden dolayı nikel ftalosiyanın kompleksinin erimeden bozunmaya başladığı görülmektedir, dolayısıyla normal şartlarda nikel ftalosiyanın kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir.

4.6. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaniyatobakır(II)
Bileşiğinin (8) Karakterizasyonu



Şekil 4.23. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaniyatobakır(II) bileşiğinin (8) sentezi

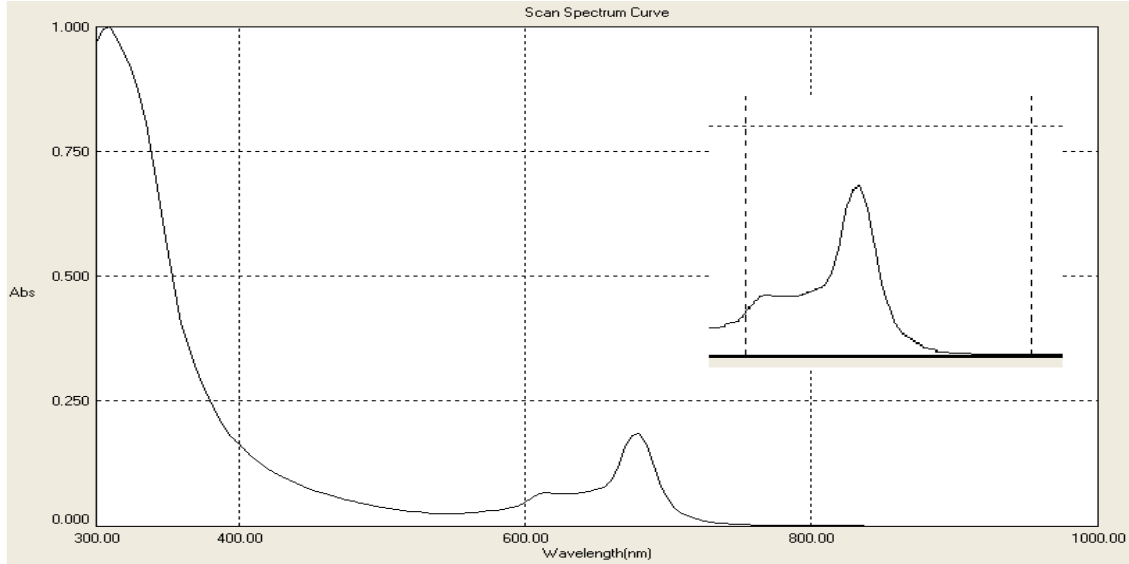
a-) IR Spektrumu



Şekil 4.24. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyaniyatobakır(II) bileşiğinin (8) IR spektrumu

8 Bileşiğinin IR spektrumunda 3060 cm^{-1} 'deki pik aromatik $=\text{C-H}$, 1724 cm^{-1} 'deki pik C=O , 1600 cm^{-1} 'deki pik C=N , 1582 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilme titreşimlerini göstermektedir.

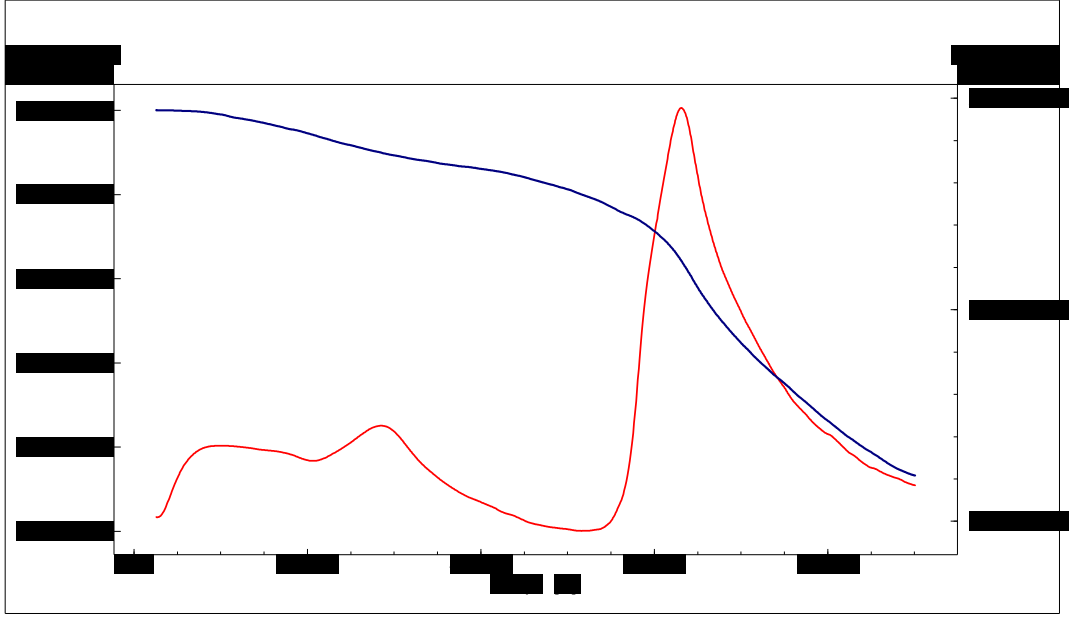
b-) UV/Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 4.25. 2,9,16,23-Tetrakis-(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyanatobakır(II) bileşiğinin **(8)** UV/Görünür bölge spektrumu

8 bileşiğinin DMF'de alınan UV/Görünür bölge spektrumu incelendiğinde; 670 nm' de metalli ftalosiyaninler için karakteristik Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 310 nm'de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 610 nm'de omuz görülmektedir.

c-) Termal Analiz



Şekil 4.26. 2,9,16,23-Tetrakis(7-okso-3-kloro-4-metilkumarin)ftalosiyanimatobakır(II) bileşiğinin (8) TGA-DTA eğrisi

Yapılan termal analiz ölçümlerinde bakır ftalosiyanın kompleksinin 180-800 °C aralığında bozunmaya uğradığını bunun sonucu olarak yaklaşık % 15 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. TGA eğrisinin kararlı olduğu aralık (180-500 °C) içerisinde DTA eğrisinde pik gözlenmemesinden dolayı bakır ftalosiyanın kompleksinin erimeden bozunmaya başladığı görülmektedir, dolayısıyla normal şartlarda bakır ftalosiyanın kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Byrne, G. T., Linstead, R. P., Lowe, A.R.**, 1934, 'Phthalocyanines. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide', Part II. *J. Chem. Soc.*, 1017-1022.
- [2] **Linstead, R. P., Lowe, A. R.**, 1934. 'Phthalocyanines. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitril', Part III. *J. Chem. Soc.*, 1017-1022.
- [3] **Lenzoff, C.C.**, 1993. A.B.P.Lever, Phthalocyanines Properties and Applications, Cilt 1, VCH publishers
- [4] **Bekaroğlu, Ö.**, 1996. 'Phthalocyanines Containing Macrocycles, Review', *Appl. Organometallic Chem.*, **10**, 605-622.
- [5] **Pedersen, C.S.**, 1967. 'Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts', *J. Chem. Soc.*, **89**, 7017-7036.
- [6] **Schauzer, G. N. ve Kohnle, J.**, 1964. 'Coenzym B12-Modelle', *Chem. Ber.*, **97**, 3056 -3064.
- [7] **Leznoff, C.C.**, 1989. 'Syntheses of Metal-Free Substituted Phthalocyanines Phthalocyanines Properties and Application', VCH, 5-50.
- [8] **Thomas, A. L.**, 1990. "Phthalocyanine Research and Applications", CRC Press, Florida.
- [9] **McKeown, N.B.**, 1998. 'Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function', *Cambridge University Press*, Cambridge.
- [10] **Sobbi, A.K., Wöhrle, D., Schlettwein, D.J.**, 1993. 'Photochemical stability of various porphyrins in solution and as thin – film electrode', *J. Chem. Soc-Perkin Trans. II*, **3**, 481 - 488.

- [11] **Stuzhin, P.A., Khelevina, O.G.**, 1996. 'Azaporphirins; structure of reaction centre and reactions of complex formatio', *Coord. Chem. Rev.* **147**, 41-86.
- [12] **Iwatsu, F., Kobayashi, T., Uyeda, N.**, 1980. 'Solvent Effect on Crystal Growth and Transformation of zinc Phthalocyanine', *J. Phys. Chem.*, **84**, 3223 – 3230.
- [13] **Sharp, H. J., Lardon, M.**, 1968. 'Methods of interpretation of tetravalent niobium electroresonans sectra in solution and glasses', *J. Phys. Chem.*, **72**, 3230-3236.
- [14] **Clarkson, G.J., Hassan, B.M., Maloney, D.R.M., McKeown, N.B.**, 1996. 'Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine-Centered Poly(oxyethylene)s', *Macromolecules*, **29**, 1854-1856.
- [15] **Salan, Ü., Altındal, A., Bulut, M., Bekaroglu, Ö.**, 2005. 'Synthesis and charocterization of a new trans – 2,2' – azoquinoxaline bridged bisphthalocyanine', *Tetrahedron Letters*, **46**, 6057 -6061.
- [16] **Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M.B., Bekaroğlu, Ö.**, 2001. 'Synthesis of New Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines with Tertiary or Quaternary Amino Ethyl Substitutens', *Monatsh. Chem. In pres*, **132**(7), 813-819.
- [17] **Ukei, K.**, 1973. 'Lead Phthalocyanine' *Acta. Cryst.*, **29**, 2290-2292.
- [18] **Yecnika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, L., Kuroda, H.**, 1982. "Structure of Lead Phthalocyanine (triclinic form)", *Acta Cryst*, **38**, 776 – 770.
- [19] **Lawton, E. A.**, 1958. "Thermal Stability of Copper Phthalocyanine", *J.Phys.Chem*, **62**, 384-387.
- [20] **Abramczyk, H., Szymczyk, I.**, 2004. 'Aggregation of phthalocyanine derivatives in liquid solutions and human blood' *Journal of Molecular Liquids*, **110**, 51–56.
- [21] **Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.J., Nolte, R.J.**, 1995. ' Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether- Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics ', *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9957-9965.

- [22] Ağırtaş, M.S., 2007. 'Non-aggregating phthalocyanines with bulky 2,4-di-tertbutylphenoxy- substituents ' *Dyes and Pigments*, **74** , 490-493.
- [23] Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Willams, A.L., 1998. 'Methods of Organic Chemistry', Vol. E 9 d , 717-833, New York.
- [24] Kobayashi, T., Isoda, S.,1993. 'Lattice Images and Molecular Images of Organic Materials'', *J. Mat. Chem*, **3**, 1-14.
- [25] Cook, M.J., Dunn, A.J., Howe, S.D., Thompson, A.J., Harrison, K.J., 1988. 'Oktaalkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Dervatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared', *J. Chem. Soc.* **1**, 2453-2458.
- [26] M. Brewis, G.J. Clarkson, P. Humberstone, S. Makhseed and N.B. Mckeown, 1998. 'The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols', *Chem.Eur. J.*,**4**, 1633.
- [27] Salan, Ü., Altındal, A., Bulut, M., Bekaroglu, Ö., 2005. 'Synthesis and charocterization of a new trans – 2,2' – azoquinoxaline bridged bisphthalocyanine.' *Tetrahedron Letters*, **46**, 6057 -6061.
- [28] Dabak, S.; Gürek, A.G.; Ahsen, V., 2001. "Synthesis and Characterization of New Soluble Phthalocyanines Substituted with four Tetrathiamacrocycles Throug Oxy Bridges and Their Complexes with Silver (I) and Palladium (II) Ions", *New. J. Chem.*, **25**, 1583-1587.
- [29] Wöhrle, D.; Eskes, M.; Shigehara, K.; Yamada, A., 1993, "A Simple Synthesis of 4,5- disubstitue 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstitued Phthalocyanines", *Synthesis*, 194-196.
- [30] Leznoff, C.C., and Hall, T.W., 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *TetrahedronLetters*, **23**, 3023-3026.
- [31] Cronshaw, C. J. T., 1942, 'Les Phthalocyanines', *Endeavour*, **1**,79-89.
- [32] McKeown. N. B., 1998. 'Phthalocyanine Materials Synthesis', Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge

- [33] **Gregory, P.**, 2000. 'Industrial applications of phthalocyanines', *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 432-437.
- [34] **Özkaya, A.R., Hamuryudan, E., Bayır, Z.A., Bekaroğlu, Ö.**, 2000. 'Electrochemical Properties of Octakis (Hydroxy Ethylthio)-Substituted Phthalocyanines', *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 689-697.
- [35] **Yılmaz, İ., Bekaroğlu, Ö.**, 1996. 'Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines with Four 16-Membered Diazodithia Macrocycles', *Chem. Ber.*, **129**, 967-971
- [36] **Moser, F.H., Thomas, A.L.**, 1983. 'The Phthalocyanine, Manufacture and Applications', **11**, CRC, Boca Raton, Florida
- [37] **Guo, J.J., Wang, S.R., Lia, X., G., Yuan, M., Y.**, 2012. 'The synthesis, photophysical and thermal properties of novel 7-hydroxy-4-methylcoumarin tetrasubstituted metallophthalocyanines with axial chloride ligand', *Dyes and Pigments*, **93**, 1463-1470
- [38] **Alemdar, A., Özkaya, A., R., Bulut, M.**, 2009. 'Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines', *Polyhedron*, **28**, 3788-3796
- [39] **Altun, S., Özkaya, A., R., Bulut, M.**, 2012. 'Peripheral octa-substituted metal-free, cobalt(II) and zinc(II) phthalocyanines bearing coumarin and chloro groups: Synthesis, characterization, spectral and electrochemical properties', *Polyhedron*, **48**, 31-42
- [40] **Odabaş, Z., Orman, E., B., Durmuş, M., Dumludağ, F., Özkaya, A., R., Bulut, M.**, 2012. 'Novel alpha-7-oxy-4-(4-methoxyphenyl)-8-methylcoumarin substituted metal-free, Co(II) and Zn(II) phthalocyanines: Photochemistry, photophysics, conductance and electrochemistry', *Dyes and Pigments*, **95**, 540-552

- [41] Pişkin, M., Durmuş, M., Bulut, M., 2011. 'Highly soluble 7-oxy-3-(4-methoxyphenyl)coumarin bearing zinc phthalocyanines: Synthesis and investigation of photophysical and photochemical properties', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **223**, 37-49
- [42] Zhong, A., Zhanga, Y., Bian, Y., 2010. 'Structures and spectroscopic properties of nonperipherally and peripherally substituted metal-free phthalocyanines: A substitution effect study based on density functional theory calculations', *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **29**, 470-480
- [43] Lokesh, K., S., Adriaens, A., 2013. 'Synthesis and characterization of tetra-substituted palladium phthalocyanine complexes', *Dyes and Pigments*, **96**, 269-277
- [44] Zorlu, Y., Dumoulin, F., Durmus, M., Ahsen, V., 2010. 'Comparative studies of photophysical and photochemical properties of solketal substituted platinum(II) and zinc(II) phthalocyanine sets', *Tetrahedron*, **66**, 3248-3258
- [45] Evren, D., Burat, A., K., Özçeşmeci, İ., Sesalan, B., Ş., 2013. 'Synthesis of novel tetracationic phthalocyanines and investigation of their DNA-binding properties', *Dyes and Pigments*, **96**, 475-482
- [46] Arslanoğlu, Y., Koca, A., Hamuryudan E., 2011. 'The synthesis and electrochemical study of novel phthalocyanines substituted with a crown ether and alkyl chains', *Dyes and Pigments*, **88**, 135-142

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Elazığ'da doğdum. 2004 yılında Elazığ Korgeneral Hulusi Sayın Lisesinden mezun oldum. 2005 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim dalında lisans eğitimime başladım. 2009 yılında lisans programından mezun oldum. 2009 yılında F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programında Tezli Yüksek Lisans programına başladım. Halen Fırat Üniversitesi Kimya bölümünde asistan öğrenci olarak çalışmaktayım.