

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZO GRUPLARI İLE MODİFİYE EDİLMİŞ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ**

DOKTORA TEZİ

Ebru ÖZKAN GARİP

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

EKİM 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZO GRUPLARI İLE MODİFİYE EDİLMİŞ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ**

DOKTORA TEZİ

**Ebru ÖZKAN GARİP
(509102054)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN

EKİM 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509102054 numaralı Doktora Öğrencisi Ebru ÖZKAN GARİP, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “AZO GRUPLARI İLE MODİFİYE EDİLMİŞ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ahmet GÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zehra BAYIR
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tülay BAL
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 15 Ağustos 2020
Savunma Tarihi : 12 Ekim 2020





Eşime ve oğluma,



ÖNSÖZ

Bu çalışmamın başlangıcından itibaren bana her türlü yardım ve desteği sağlayan, çalışmalarım sırasında değerli önerileriyle yol gösteren ve yardımını esirgemeyen saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a,

Laboratuar çalışmalarım süresince her an yanımda bulunup değerli zamanını benim için harcayan bilgi ve birikimleriyle beni aydınlatan başta Doç. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Doç. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ ve Dr. Ilgın NAR'a,

Gerek tez çalışmalarım gereksiz öğrencilik hayatımda bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e, ve bana her konuda destek ve yardımcı olan hepsi birbirinden değerli ve kıymetli Anorganik Kimya Bölümü'nün tüm hocalarına ve çalışanlarına,

Öğrencilik hayatımda ve çalışmalarım sırasında hep yanımda olan, oğlumuzu en iyi şekilde idare ederek manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bana her türlü konuda özveriyle destek olan ve aslında en büyük teşekkürü hakeden sevgili eşim Zafer GARİP'e,

En büyük motivasyon kaynağım, çalışmalarım en keyifli molayı verdiren, bir an önce eve gidip uyumadan görebileyim diye uğraştığım, hayatımdaki en değerlime, canım oğlum Arda GARİP'e,

Beni bugünlere getiren, "Ebru" olmamı sağlayıp her zaman yanımda olan canım annem Fatma ÖZKAN, babam Hasan ÖZKAN, kardeşlerim Duygu ÖZKAN SOBA, Cansu ÖZKAN, Serdar SOBA ve Nisan Ada SOBA'ya,

Her zaman yanımda olan ve manevi destekleriyle beni her zaman motive eden Doç. Dr. Ervin GARİP, Doç. Dr. Banu GARİP, Ada GARİP, Hanife GARİP ve Lütfi GARİP'e,

Tez çalışmalarım sırasında okulda elim ayağım olan, karamsarlığa kapıldığım, yetişemiyorum dediğim anlarda "abla hallederiz, sıkıntı yok" diyerek beni motive eden, her zaman yanımda ve bana yardımcı olan canım kardeşim Berkay AKKOÇ'a,

Kısa zamandır tanıyor olsamda benim için elinden gelen tüm yardımı gösteren ve samimiyetini ve desteğini her zaman hissettiğim Araş. Gör. Ece TÜKENMEZ'e,

Sonsuz teşekkürler...

Ağustos 2020

Ebru ÖZKAN GARİP
(Yüksek Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxv
SUMMARY	xxix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Azo Boyar Maddeler	3
2.1.1 Azo boyar maddelerin adlandırılması	5
2.1.2 Azo boyar maddelerde stereoizomeri	8
2.1.2.1 Geometrik izomeri	8
2.1.2.2 Tautomeri	10
2.1.3 Sentez yöntemleri	11
2.1.3.1 Diazolama tepkimeleri	11
2.1.3.2 Diazonyum bileşikleri	13
2.1.3.3 Diazolandırma reaksiyonlarında teknik yöntemler	13
2.1.3.4 Diazonyum tuzlarının kenetlenme reaksiyonları	14
2.1.4 Azo boyar maddelerin sınıflandırılması	16
2.1.5 Azo boyar maddelerin özellikleri	17
2.1.5.1 Azo boyar maddelerin asidik-bazık özellikleri	17
2.1.5.2 Çözünürlük	18
2.1.5.3 Renklilik	18
2.1.5.4 Spektroskopik özellikler	20
2.1.6 Azo boyar maddelerin kullanım alanları	21
2.2 Ftalosiyantinler	22
2.2.1 Ftalosiyantinlerin adlandırılması	26
2.2.2 Ftalosiyantinlerin fiziksel özellikleri	29
2.2.3 Ftalosiyantinlerin kimyasal özellikleri	31
2.2.4 Ftalosiyantinlerin spektral özellikleri	32
2.2.4.1 UV-Vis spektroskopisi	32
2.2.4.2 NMR spektroskopisi	34
2.2.4.3 FT-IR spektrumları	35
2.2.4.4 Kütle spektrumları	35
2.2.5 Ftalosiyantinlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri	36
2.2.5.1 Fotofiziksel özellikler	36
2.2.5.2 Fotokimyasal özellikler	36
2.2.6 Ftalosiyantinlerin moleküler floresans ve fosforesans spektroskopisi	37

2.2.7 Ftalosiyaninlerin kullanım alanları	41
2.2.7.1 Pigment ve boyar madde	41
2.2.7.2 İnce filmler.....	42
2.2.7.3 Kimyasal sensör yapımı.....	43
2.2.7.4 Sensör yapımı.....	44
2.2.7.5 Katalizör	46
2.2.7.6 Optik veri depolama	47
2.2.7.7 Elektrofotografi	47
2.2.7.8 Elektrokromik görüntüleme	48
2.2.7.9 Non-lineer optik cihazlar	49
2.2.7.10 Fotovoltaik alet yapımı	49
2.2.7.11 Fotodinamik terapi (PDT).....	49
2.2.7.12 Sıvı kristal	52
2.2.7.13 Analiz.....	53
2.2.7.14 Kromatografik ayırma	54
2.2.7.15 Nükleer kimya.....	54
2.2.7.16 Moleküler yarı iletken	54
2.2.8 Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri	54
2.2.8.1 Metallsiz fталosiyanin (H ₂ Pc)sentezi	55
2.2.8.2 Metalli fталosiyanin (MPc) sentezi	56
2.2.8.3 1,3-Diiminoizindolinden metalli ve metallsiz fталosiyaninlerin sentezi	58
2.2.8.4 o-Sianobenzamiddenden metalli ve metallsiz fталosiyaninlerin sentezi..	60
2.2.8.5 Fталonitrilden metalli ve metallsiz fталosiyaninlerin sentezi	60
2.2.8.6 Fталikanhidritten metalli ve metallsiz fталosiyaninlerin sentezi	61
2.2.8.7 Sandviç fталosiyanin (MPc ₂) sentezi.....	63
2.2.8.8 Asimetrik fталosiyaninler ve sentezi	63
2.2.8.9 Mikrodalga yöntemi ile metalli ve metallsiz fталosiyaninlerin sentezi	65
2.2.8.10 Sübstitüe metalli ve metallsiz fталosiyaninlerin sentezi.....	68
2.2.8.11 Naftalosiyaninlerin sentezi.....	69
2.2.8.12 Disübstitüe fталosiyaninlerin sentezi.....	69
2.2.8.13 Oktasübstitüe fталosiyaninler.....	70
2.2.8.14 Subftalosiyaninler (SubPc)	70
2.2.8.15 Süperftalosiyaninler (SuperPc)	71
2.2.9 Fталosiyaninlerde agregasyon	71
2.2.10 Fталosiyaninlerin saflaştırma yöntemleri	72
2.3 Azo Grubu İçeren Çeşitli Yapıların İncelenmesi.....	76
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	85
4. MATERYAL VE YÖNTEM	89
4.1 Kullanılan Maddeler.....	89
4.2 Kullanılan Cihazlar	89
4.3 Deneyisel Çalışmalar ve Karakterizasyonları.....	90
4.3.1 4-Nitroftalimid bileşiğinin (1) sentezi (Young & Onyebuagu, 1990)	90
4.3.2 4-Nitroftalamid bileşiğinin (2) sentezi (Young & Onyebuagu, 1990).....	90
4.3.3 4-Nitroftalonitril bileşiğinin (3) sentezi (Young & Onyebuagu, 1990)	91
4.3.4 2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütill-fenilazo)tiafenol (4) bileşiğinin sentezi	91
4.3.5 4-[2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütill-fenilazo)tiafenoksi]ftalonitril (5) bileşiğinin sentezi	93
4.3.6 2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütill-fenilazo)tiafenoksi sübstitüe kobalt(II) ve çinko(II) fталosiyaninlerin (6 ve 7) sentezi.....	95

4.3.7 2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenol (8) bileşiğinin sentezi.....	98
4.3.8 4-[2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (9) bileşiğinin sentezi	99
4.3.9 2,6-Dimetil-4-(4-tert-butil-fenilazo)fenoksi sübstitüe kobalt(II), bakır(II) ve mangan(III) ftalosiyeninlerin (10, 11 ve 12) sentezi	103
4.3.10 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[(2,6-dimetil-4-(4-tert-bütil fenilazo) fenoksi)]ftalosiyenin (13) bileşiğinin sentezi	106
4.3.11 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[(2,6-dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi)ftalosiyeninatoçinko(II) (14) bileşiğinin sentezi	108
4.3.12 4-Hekziltiyoftalonitril (15) bileşiğinin sentezi.....	111
4.3.13 2(3),9(10),16(17)-Tris(hekziltiyo)-23-[2,6-dimetil-4-(4-tert-butil-fenilazo)fenoksi]ftalosiyenin (16) bileşiğinin sentezi	112
4.3.14 2(3),9(10),16(17)-Tris(hekziltiyo)-23-[2,6-dimetil-4-(4-tert-butil-fenilazo)fenoksi]ftalosiyeninatoçinko(II) (17) bileşiğinin sentezi.....	113
4.3.15 2,6-Dimetil-4-(4-nitro-fenilazo)fenol (18) bileşiğinin sentezi.....	117
4.3.16 4-[2,6-Dimetil-4-(4-nitro-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (19) bileşiğinin sentezi	120
4.3.17 2,6-Dimetil-4-(pentaflorofenilazo)fenol (20) bileşiğinin sentezi.....	122
4.3.18 4-(4-Nitro-fenilazo)-1-naftol (21) bileşiğinin sentezi.....	124
5. BULGULAR VE SONUÇ	127
5.1 Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerin İncelenmesi	127
5.1.1 Agregasyon ölçümleri.....	127
5.1.2 Fotofiziksel özellikler	129
5.1.3 Fotokimyasal özellikler	132
5.2 Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi.....	133
5.3 Yapılan Teorik Çalışmalar	135
6. SONUÇ VE YORUMLAR.....	141
KAYNAKLAR.....	143
EKLER	155
ÖZGEÇMİŞ	179



KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin (Phthalocyanine)
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
MPc	: Metalli ftalosiyanin
NPc	: Naftalosiyanin
IR	: Kızılötesi (Infrared)
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
UV	: Morötesi (Ultraviolet)
VIS	: Görünür bölge (Visible)
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
MALDI	: Matriks Yardımcı Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon
MS	: Kütle spektrumu
HPLC	: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
WORM	: Bir kez yazılıp çok kez okunan (write once read many times)
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
ICI	: Imperial Chemical Industry
OLED	: Organik ışık yayan diyotlar
NLO	: Nonlineer optik
THF	: Tetrahidrofuran
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMF	: N,N-Dimetilformamid
TMS	: Tetrametilsilan
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DBN	: 1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non – 5-ene
HOMO	: En Yüksek Dolu Molekül Orbital
LUMO	: En Düşük Boş Molekül Orbital
ATR	: Zayıflatılmış toplam yansıma
TBAP	: Tetrabutylamonyum perklorat
SCE	: Doymuş kalomel referans
MLCT	: Metalden liganda yük geçisi
LMCT	: Ligandan metale yük geçisi

BQ	: 1,4-benzokinon
SV	: Stern-Volmer denklemi
GCE	: Camsı karbonlu bir çalışma elektrotu
İnd.	: İndirgenme
Yüks.	: Yükseltgenme
MD	: Mikrodalga
PDT	: Fotodinamik Terapi
p-	: Periferel
np-	: Nonperiferel
op-	: Okta süstitüe periferel
onp-	: Okta süstitüe nonperiferel
DMA	: Dimetilamin
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
LB film	: Langmuir-Blodgett filmler
MOS	: Metal oksit yarıiletken
DMAE	: Dimetilaminoetanol
TEA	: Trietanolamin

SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
$\text{\AA}$	: Armstrong (10^{-10} m)
Δ	: Isı
δ	: Kimyasal Kayma (ppm)
γ	: Frekans (cm^{-1})
λ	: Dalga Boyu (nm)
nm	: Nanometre, 10^{-9} m
M	: Molar
ns	: Nanosaniye
β	: Beta
π	: Pi
eV	: Elektrovolt
S_0	: Temel hal enerjisi
T_1	: Triplet hal enerjisi
S_1, S_2	: Elektronik singlet halleri
ε	: Molar sönme katsayısı
K_{SV}	: Söndürücü konsantrasyonu
k_q	: Bimoleküler söndürme sabiti
Φ_F	: Floresans kuantum verimleri
F_{Std}	: Standart Pc'nin floresans eğrilerinin altındaki alanlar
F	: Çalışılan Pc'nin floresans eğrilerinin altındaki alanlar
A_{Std}	: Uyarımdaki standardın ilgili absorbansı
A	: Numunenin ilgili absorbansı
η_{Std}	: Standart için kullanılan çözücülerin kırılma endeksleri
η	: Numune için kullanılan çözücülerin kırılma endeksleri
τ_0	: Doğal veya ışınlı ömürleri
τ_F	: Floresans ömürleri
k_F	: Floresans hız sabiti
I_0	: Söndürücünün yokluğunda floroforun floresans yoğunluğu
I	: Söndürücünün varlığında floroforun floresans yoğunluğu



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Diazo bileşikleri.....	13
Çizelge 2.2 : Molekülün rengine çift bağ sayısının etkisi.	19
Çizelge 2.3 : Metal atomlarının ftalosiyanın merkezlerindeki bağlanışları.....	26
Çizelge 5.1 : Çalışılan Pc'ler (13, 14, 16 ve 17) için THF'de absorpsiyon, uyarma ve emisyon spektrum verileri.	130
Çizelge 5.2 : Çalışılan Pc'ler (13, 14, 16 ve 17)' nin THF'de fotofiziksel ve fotokimyasal parametrelerinin verileri.	131
Çizelge 5.3 : Bileşikler (10-14) 'ün Elektrokimyasal yarımların dalga potansiyelleri ($E_{1/2}$, V vb. SCE).....	134
Çizelge 5.4 : +1, 0, -1 yüklü ZnPc (17)' nin toplam elektronik enerjileri.	140



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Cibacron kırmızısı B.	3
Şekil 2.2 : a) Azobenzen, b) azometan ve c) 1-benzenazonaftalin.	5
Şekil 2.3 : Reaktif kırmızı 195.	6
Şekil 2.4 : Diazo bileşenleri: X= H ise benzidin, X=CH ₃ ise toluidin, X=OCH ₃ ise dianizidin.	6
Şekil 2.5 : 4,4'-Diaminodifenilüre.	6
Şekil 2.6 : Kongorot boyar maddesi.	7
Şekil 2.7 : Direkt siyah 38,30235 boyar maddesi.	7
Şekil 2.8 : Direkt kırmızı 80,3570 boyar maddesi.	7
Şekil 2.9 : 4-((4-(Tert-butil)fenil)diazenil)-2,6-dimetilbenzotiyol.	8
Şekil 2.10 : Azo boyar maddesi.	8
Şekil 2.11 : Monoazo boyar maddelerinde gözlenen E-Z izomerleşmesi (Fotokromizm).	9
Şekil 2.12 : o-Hidroksi azo ve o-amino azo bileşikler.	10
Şekil 2.13 : Azobenzen bileşiğinde tautomeri.	10
Şekil 2.14 : Azo ve hidrazon boyar maddesi.	11
Şekil 2.15 : Chrysodine G azo boyar maddesi.	12
Şekil 2.16 : Azo boyar maddelerinin sentezi.	12
Şekil 2.17 : Diazonyum tuzunun hazırlanma reaksiyonu.	13
Şekil 2.18 : Dimetilamin (DMA) bileşiğine ait kenetlenme mekanizması (Saylam, Seferoglu, & Ertan, 2008).	15
Şekil 2.19 : 4-Fenilazo-N-N-dimetilanilin konjuge asitlerinin pKa değerleri.	17
Şekil 2.20 : 1-Fenilazo-2-naftolün tautomerleri.	18
Şekil 2.21 : Farklı oksokrom gruplar içeren monoazo boyar maddelerin renklerdeki farklılıklar (Aksungur, Arslan & Seferoğlu, 2015).	20
Şekil 2.22 : Metalsiz (1) ve metalli ftalosiyanın (2) yapıları.	24
Şekil 2.23 : Ftalosiyanın molekülünde numaralandırma.	27
Şekil 2.24 : Ftalosiyanın adlandırılmasının özet görünümü.	27
Şekil 2.25 : 2,3,9,10,16,17,23,23-Oktadodesiloksiftalosiyansilisyum(IV)dihidroksi bileşiğinin yapısı.	28
Şekil 2.26 : Metalloftalosiyanın kristal yapılarının şematik gösterimi.	29
Şekil 2.27 : Ftalosiyanın en düşük enerjideki rezonans yapısı.	30
Şekil 2.28 : Metal Pc (kırmızı) ve metalsiz Pc (mavi) UV-Vis spektrumu.	32
Şekil 2.29 : A: MPc elektron geçişleri, B: H ₂ Pc elektron geçişleri.	33
Şekil 2.30 : Uyarılmış singlet ve triplet haller.	38
Şekil 2.31 : Fotoluminesans bir sistemde kısmi enerji diyagramı.	39
Şekil 2.32 : Floresans çeşitleri.	40
Şekil 2.33 : Bakır ftalosiyanın pigmentleri.	41
Şekil 2.34 : Langmuir-Blodgett film.	43
Şekil 2.35 : Langmuir-Blodgett film türleri.	43

Şekil 2.36 : Bir LnPc ₂ 'nin UV-Vis spektrumu a) nötral yeşil hali, b) yükseltgenmiş kırmızı hali, c) indirgenmiş mavi hali.	45
Şekil 2.37 : Elektrokatalizör uygulamasında kullanılan metalli ftalosiyanimler.	46
Şekil 2.38 : Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme.	48
Şekil 2.39 : Lutesyum ftalosiyaninde elektrokromik dönüşümler.	48
Şekil 2.40 : NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanim.	49
Şekil 2.41 : Tip 1 ve Tip 2 mekanizmaları için modifiye Jablonski diyagramı (P= porfirin).	50
Şekil 2.42 : Bazı ikinci jenerasyon fotohissediciler.	51
Şekil 2.43 : Aksiyal pozisyonlarda sübstitüent taşıyan foto algılayıcı ftalosiyanimler.	52
Şekil 2.44 : Düzlemsel ftalosiyanimlerden oluşan makrodiskotik sıvı kristaller.	53
Şekil 2.45 : Sıvı kristal özellik gösteren tetra sübstitüe metallsiz ftalosiyanim.	53
Şekil 2.46 : Metallsiz ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri.	56
Şekil 2.47 : Metalli ftalosiyanimlerin genel sentez yöntemleri.	57
Şekil 2.48 : Tetrasübstitüe ve oktasübstitüe MPC'lerin eldesi.	58
Şekil 2.49 : 1,3-Diiminoizindolinden ftalosiyanim sentezi.	59
Şekil 2.50 : Disübstitüe ftalosiyanim sentezi.	59
Şekil 2.51 : 2,9,16,23-Tetraneopentoksiftalosiyanimatoçinko(II) bileşiği.	60
Şekil 2.52 : o-Sianobenzamiddan ftalosiyanim sentezi.	60
Şekil 2.53 : Ftalonitrilden ftalosiyanim sentezi.	61
Şekil 2.54 : Ftalikanhidritten ftalosiyanim sentezi.	62
Şekil 2.55 : Hekzadekahalojenli ftalosiyanimler.	62
Şekil 2.56 : Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı.	63
Şekil 2.57 : Asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi ve oluşan ürünler.	64
Şekil 2.58 : Yarı simetrik ftalosiyanim sentezi.	64
Şekil 2.59 : Subftalosiyanimlerden asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi.	65
Şekil 2.60 : Ahmad Shaabani'nin yaptığı çalışma (1998 yılı).	66
Şekil 2.61 : Sentezlenen ftalosiyanim reaksiyonlarının şeması.	66
Şekil 2.62 : Mikrodalga yöntemi ile ftalosiyanim sentez şeması.	67
Şekil 2.63 : Ftalonitrilden çözücüsüz olarak ftalosiyanim sentezi.	67
Şekil 2.64 : Ftalik anhidritten çözücüsüz olarak ftalosiyanim sentezi.	68
Şekil 2.65 : Tetrasübstitüsyonlu ftalosiyanimlerin dört izomerinin yapısı.	69
Şekil 2.66 : Naftalonitril türevlerine sahip bazı yapılardan örnekler.	69
Şekil 2.67 : Naftalosiyanim yapısı.	69
Şekil 2.68 : Disübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi.	70
Şekil 2.69 : H ve J agregatlar.	72
Şekil 2.70 : Derişik H ₂ SO ₄ 'de saflaştırılamayan bazı sübstitüe ftalosiyanimler.	75
Şekil 2.71 : Metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerinin elde edilişi.	76
Şekil 2.72 : Paladyum metali ile koordine edilmiş azobenzen komplekslerinin elde edilişi.	77
Şekil 2.73 : (1) Bileşikleri ve metalli ftalosiyanimlerin (1a-d) elde edilişi.	78
Şekil 2.74 : Metalli ve metallsiz asimetrik ftalosiyanimlerin elde edilişi.	79
Şekil 2.75 : 4 - {4-[(4-Iyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi} ftalonitril bileşiğinden MPC sentezlenme reaksiyonları.	80
Şekil 2.76 : 4-[2-Metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril bileşiğinden MPC sentezlenme reaksiyonları.	81
Şekil 2.77 : 4,5 Bis-[2-metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril bileşiğinden oktasübstitüe MPC sentezlenme reaksiyonu.	82
Şekil 2.78 : Tetra sübstitüe azo grubu içeren metalli ve metallsiz ftalosiyanimler.	83

Şekil 2.79 : Triton X-100 agregosyon üzerindeki etkisi.....	83
Şekil 4.1 : 4-Nitro ftalimid sentezi.	90
Şekil 4.2 : 4-Nitroftalamid sentezi.	91
Şekil 4.3 : 4-Nitroftalonitril sentezi.....	91
Şekil 4.4 : 4-Tert-bütilfenildiazonyum tuzunun elde edilişi.	92
Şekil 4.5 : 2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)tiafenol (4) bileşiğinin elde edilişi...92	
Şekil 4.6 : 4 Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 4.7 : 4 Nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu.	93
Şekil 4.8 : 4-[(2,6-Dimetil)-4-(4-tert-bütil-fenilazo)tiafenoksi]ftalonitril (5) bileşiğinin sentez yöntemi.	94
Şekil 4.9 : 5 Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.....	94
Şekil 4.10 : 5 Nolu bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu.	95
Şekil 4.11 : 4-[2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)tiafenoksi]ftalonitril (5) bileşiğinden elde edilen MPc bileşikler (6, 7).	96
Şekil 4.12 : 6 ve 7 Nolu bileşiklerin FT-IR spektrumları.	97
Şekil 4.13 : 6 ve 7 Nolu bileşiklerin UV-Vis spektrumları.	97
Şekil 4.14 : 4-Tert-bütilfenildiazonyum tuzunun elde edilişi.	98
Şekil 4.15 : 2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenol (8) bileşiğinin elde edilişi.....98	
Şekil 4.16 : 8 Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.....	99
Şekil 4.17 : 4-[2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (9) bileşiğinin sentez yöntemi.....	100
Şekil 4.18 : 9 Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.....	100
Şekil 4.19 : 9 Nolu bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu.	101
Şekil 4.20 : 9 Nolu bileşiğin ¹ H NMR spektrumu.....	101
Şekil 4.21 : 9 Nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu.	102
Şekil 4.22 : 9 Nolu bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumu.....	102
Şekil 4.23 : 4-[2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (9) bileşiğinden elde edilen MPc bileşikler (10, 11 ve 12).....	104
Şekil 4.24 : 10, 11 ve 12 Bileşiklerinin FT-IR spektrumları.	104
Şekil 4.25 : 10, 11 ve 12 Bileşiklerinin UV-Vis spektrumları.....	105
Şekil 4.26 : 10, 11 ve 12 Bileşiklerinin MALDI-TOF kütle spektrumları.	106
Şekil 4.27 : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[(2,6-dimetil-4-(4-tert-bütil- fenilazo)fenoksi)]ftalosiyanın (H ₂ Pc) (13) bileşiğinin yapısı.	107
Şekil 4.28 : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[(2,6-dimetil-4-(4-tert-bütil- fenilazo)fenoksi)]ftalosiyanınatoçinko(II) (14) bileşiğinin yapısı.	108
Şekil 4.29 : 13 ve 14 Nolu bileşiklerin FT-IR spektrumları.	109
Şekil 4.30 : 13 ve 14 Nolu bileşiklerinin UV-Vis spektrumları.....	110
Şekil 4.31 : 13 ve 14 Nolu bileşiklerin MALDI-TOF kütle spektrumları.	110
Şekil 4.32 : 4-Hekziltiyoftalonitril (15) sentezi.	111
Şekil 4.33 : 15 Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.....	111
Şekil 4.34 : 15 Nolu bileşiğin EI-MS kütle spektrumu.	112
Şekil 4.35 : 2(3),9(10),16(17)-Tris(2,6-dimetil-4-(4-tert-butyl-fenilazo)fenoksi)-23- (hekziltiyo)ftalosiyanın (16) bileşiği.	113
Şekil 4.36 : 2(3),9(10),16(17)-Tris(hekziltiyo)-23-[2,6-dimetil-4-(4-tert-butyl- fenilazo)fenoksi]ftalosiyanınatoçinko(II) (17).....	114
Şekil 4.37 : 16 ve 17 Nolu bileşiklerin FT-IR spektrumları.	114
Şekil 4.38 : 16 ve 17 Nolu bileşiklerin UV-Vis spektrumları.....	115
Şekil 4.39 : 16 ve 17 Nolu bileşiklerin MALDI-TOF kütle spektrumları.	116
Şekil 4.40 : 16 ve 17 Nolu bileşiklerin ¹ H NMR spektrumları.	116
Şekil 4.41 : 4-Nitrodiazonyum tuzunun elde edilişi.....	117

Şekil 4.42 : 2,6-Dimetil-4-(4-nitro-fenilazo)fenol (18) bileşiğinin elde edilişi.....	118
Şekil 4.43 : 18 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	118
Şekil 4.44 : 18 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	119
Şekil 4.45 : 18 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	119
Şekil 4.46 : 4-[2,6-Dimetil-4-(4-nitro-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (19) bileşiğinin sentez yöntemi.	120
Şekil 4.47 : 19 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	120
Şekil 4.48 : 19 Nolu bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu.	121
Şekil 4.49 : 19 Nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu.	122
Şekil 4.50 : Pentaflorofenildiazonyum tuzunun elde edilişi.....	122
Şekil 4.51 : 2,6-Dimetil-4-(pentaflorofenilazo)fenol (20) bileşiğinin elde edilişi...	123
Şekil 4.52 : 20 Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.	123
Şekil 4.53 : 20 Nolu bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumu.	124
Şekil 4.54 : 4-Nitrofenildiazonyum tuzunun elde edilişi.	124
Şekil 4.55 : 4-(4-Nitro-fenilazo)-1-naftol (21) bileşiğinin elde edilişi.	125
Şekil 5.1 : Farklı konsantrasyonlarda 16 bileşiğinin THF içerisindeki agregasyon davranışları.	128
Şekil 5.2 : Farklı konsantrasyonlarda 17 bileşiğinin THF içerisindeki agregasyon davranışları.	128
Şekil 5.3 : THF içerisinde bileşikler (a) 13; b) 14; c) 16 ve d) 17 için uyarma ve emisyon spektrumları.	130
Şekil 5.4 : Farklı konsantrasyonlarda BQ'nun ilave edilmesiyle 13, 14, 16 ve 17 (1,0 × 10 ⁻⁵ M)'nin THF'de floresans emisyon spektral değişimleri [BQ] = 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 M.	133
Şekil 5.5 : 25 mV s ⁻¹ tarama hızında 0,1 M TBAP içeren THF içinde 10, 11, 12, 13 ve 14' nin dönüşümlü ve kare dalga voltammogramları.....	135
Şekil 5.6 : Bileşikler 16, 17 ve Pc' nin PBE0/TZVP optimize geometrileri.....	137
Şekil 5.7 : Optimize geometri 17' nin elektron yoğunluğu.	138
Şekil 5.8 : Bileşik 17' nin hesaplanan molekül orbitalleri a) HOMO b) HOMO ⁻¹ ..	138
Şekil 5.9 : Bileşik 17' nin hesaplanan molekül orbitalleri a) LUMO b) LUMO ⁺¹ ..	139
Şekil 5.10 : [ZnPc] ⁻¹ (17)' nin bilgisayarlı HOMO moleküler orbitali.	140
Şekil 5.11 : Bileşik 17' nin hesaplanan UV-Vis spektrumları.	140
Şekil A.1 : 4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	155
Şekil A.2 : 4 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	155
Şekil A.3 : 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	156
Şekil A.4 : 5 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	156
Şekil A.5 : 6 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	157
Şekil A.6 : 6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	157
Şekil A.7 : 7 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	158
Şekil A.8 : 7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	158
Şekil A.9 : 8 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	159
Şekil A.10 : 9 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	159
Şekil A.11 : 9 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	160
Şekil A.12 : 9 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	160
Şekil A.13 : 9 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	161
Şekil A.14 : 9 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.....	161
Şekil A.15 : 10 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	162
Şekil A.16 : 10 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	162
Şekil A.17 : 10 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF)spektrumu.....	163
Şekil A.18 : 11 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	163

Şekil A.19 : 11 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.	164
Şekil A.20 : 11 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.	164
Şekil A.21 : 12 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	165
Şekil A.22 : 12 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.	165
Şekil A.23 : 12 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.	166
Şekil A.24 : 13 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.	166
Şekil A.25 : 13 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	167
Şekil A.26 : 13 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.	167
Şekil A.27 : 14 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.	168
Şekil A.28 : 14 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	168
Şekil A.29 : 14 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.	169
Şekil A.30 : 15 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	169
Şekil A.31 : 15 Bileşiğinin EI-MS spektrumu.	170
Şekil A.32 : 16 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	170
Şekil A.33 : 16 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.	171
Şekil A.34 : 16 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.	171
Şekil A.35 : 16 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	172
Şekil A.36 : 17 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	172
Şekil A.37 : 17 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.	173
Şekil A.38 : 17 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.	173
Şekil A.39 : 17 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	174
Şekil A.40 : 18 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	174
Şekil A.41 : 18 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	175
Şekil A.42 : 18 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.	175
Şekil A.43 : 19 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	176
Şekil A.44 : 19 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	176
Şekil A.45 : 19 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.	177
Şekil A.46 : 20 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	177
Şekil A.47 : 20 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.	178



AZO GRUPLARI İLE MODİFİYE EDİLMİŞ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

ÖZET

20. yüzyılın başlarında tesadüfen bulunan ftalosiyaninler, uzun yıllar boyunca boyar madde ve pigment olarak boya ve tekstil endüstrilerinde kullanılmıştır.

Ftalosiyaninler sentezlendiği ilk yıllardan bugüne kadar ticari açıdan önemleri ve sahip oldukları ilginç ve yüksek teknolojik özelliklerinden dolayı evrensel anlamda araştırma odağı olmaktadır.

Sentetik bir tetrapirel türevi olan ftalosiyanin, 1,3 pozisyonlarından aza köprüleri ile birbirine bağlanmış olan dört izoindol ünitesinden oluşmaktadır. Aromatik ve düzlemsel makrosiklik yapılar olan ftalosiyaninler, sahip oldukları kimyasal özellikler bakımından yüksek kararlılığa sahiptirler. Bununla birlikte, geliştirilmiş spektroskopik özellikleri ve esnek yapılarından dolayı pek çok bilim dalı için ilgi çekici özellikler barındırmaktadır. Boyar madde ve katalizör olarak kullanım alanları oldukça geniş olan ftalosiyaninler, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri ve farklı kullanım alanları açısından da ilgi çekmektedir. Yeni ftalosiyaninlerin eldesi amacıyla yapılan çalışmalar gün gittikçe artmaktadır. Özellikle lineer olmayan optik cihazlarda, gaz sensörlerinde, Langmuir-Blodgett filmlerde, sıvı kristallerde, elektrokromik cihazlarda ve önemli bir kanser tedavi yöntemi olan fotodinamik terapide fotoalgılayıcı (fotosensitizer) olarak birçok alanda uygulama alanı bulmaktadır.

Merkezdeki metal atomu ile periferik ve non-periferik konumlarına bağlanan fonksiyonel gruplar değiştirilerek ftalosiyaninlerin uygulama alanlarında çeşitlilik sağlanmakta ve yeni sentezlenen ftalosiyaninlere benzersiz birçok özellik kazandırılmaktadır. Bu bilgilerden yola çıkılarak bu tez çalışmasında farklı azo grupları ile süstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin sentezi üzerine çalışmalar yapılması amaçlanmıştır.

Literatür çalışmalarına bakıldığında azo grupları içeren ftalosiyaninlerin sentezi konusundaki çalışmaların oldukça sınırlı sayıda olduğu gözlemlenmektedir. Azo boyar maddeler, endüstride kullanılan boyar maddelerin %80'ini oluşturmakta yani boyar madde sınıfının en önemli grubunu oluşturmaktadır. Farklı diazo ve kenetlenme bileşenleri kullanılarak çok çeşitli azo boyar madde sentezlenmesi mümkündür. Bu çeşitlilik, geniş bir renk spektrumunda ve farklı özelliklere sahip azo boyar maddelerin sentezlenmesini mümkün kılmaktadır.

Azo boyar maddelerin karakterize edilmesinde ve yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en iyi analiz yöntemlerinden biri olan NMR yöntemi, molekül yapısında bulunan protonların pozisyonlarını ve sayılarını belirterek yapının aydınlatılmasında yardımcı olur. Fakat paramanyetik metal atomu içeren komplekslerde yapı oldukça karmaşık olduğundan yapının tayin edilmesi de oldukça zordur.

NMR yönteminin dışında kütle spektroskopisi, elementel analiz, X-ışını kırınımı teknikleri de azo boyar maddelerin yapılarının aydınlatılmasında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Yapısında süstitüent olarak azo grubu içeren ftalosiyanın türevleri ise uygulama alanlarındaki çeşitlilik bakımından ilgi çeken yapılar arasında yer almaktadırlar. Konjuge yapıları nedeniyle farklı elektronik ve optik özelliklere sahiptirler ve bu özellikler malzeme ve tıbbi uygulamalar için azo yapılarını ilginç kılmaktadır.

Süstitüe ftalosiyanınların sentezlenmesinde genellikle uygulanan yöntem istenilen süstitüentleri içeren dinitril türevlerinin sentezlenmesi ve bunların siklotetramerizasyonundan metali ve metalsiz ftalosiyanınların elde edilmesidir. 4-nitroftalonitril, 4,5-dikloroftalonitril ve bu bileşiklere nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları sonucu alkil, aril, tiyoeter gibi grupların bağlanmasıyla elde edilen farklı ftalonitril türevleri başlangıç maddelerinin hazırlanmasında sıklıkla kullanılan bileşiklerdir.

Bu doktora tezi kapsamında; çok sayıda literatürde bulunmayan azo süstitüe simetrik ve asimetrik, metali ve metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilerek hem azo hem de ftalosiyanın kimyasındaki çalışmalara katkı sağlanmıştır. Ayrıca bu yapıların spektroskopik, optik, elektrokimyasal ve teorik olarak özellikleri incelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında 4-tert-butilanilin, 4-nitroanilin ve pentafloroanilin gibi bileşiklerin diazonyum tuzları elde edilmiş, sentezlenen aril diazonyum bileşikleri ile 2,6-dimetiltiafenol, 2,6-dimetilfenol ve 1-naftol gibi fenol türevlerinin reaksiyon sıcaklığının 0-5 °C’ de kalmasına dikkat edilerek kenetleme reaksiyonları ile 2,6-dimetil-4-(4-tert-bütill-fenilazo)tiafenol (**4**), 2,6-dimetil-4-(4-tert-bütill-fenilazo)fenol (**8**), 2,6-dimetil-4-(4-nitro-fenilazo)fenol (**18**), 2,6-dimetil-4-(pentaflorofenilazo)fenol (**20**) ve 4-(4-nitro-fenilazo)-1-naftol (**21**) bileşikleri elde edilmiştir.

İkinci aşamada; 4-nitroftalonitril (**3**) bileşiği elde edilen **4**, **8**, **18**, **20** ve **21** bileşikleri ile azot atmosferi altında K₂CO₃ varlığında muamele edilerek aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda yeni ftalonitril türevleri olan 4-[2,6-dimetil-4-(4-tert-bütill-fenilazo)tiafenoksi]ftalonitril (**5**), 4-[2,6-dimetil-4-(4-tert-bütill-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (**9**), 4-hekziltiyoftalonitril (**15**) ve 4-[2,6-dimetil-4-(4-nitro-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (**19**) bileşikleri sentezlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise 2-dimetilaminoetanol veya DMF içerisinde azot atmosferi altında yaklaşık 150 °C’ de simetrik veya asimetrik metali ve metalsiz ftalosiyanınlar olarak; 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimetil-4-(4-tert-bütill-fenilazo)tiafenoksi]ftalosiyanınatokobalt(II) (**6**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimetil-4-(4-tert-bütill-fenilazo)tiafenoksi]ftalosiyanınatoçinko(II) (**7**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimetil-4-(4-tert-butill-fenilazo)fenoksi]ftalosiyanınatokobalt(II) (**10**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimetil-4-(4-tert-butill-fenilazo)fenoksi]ftalosiyanınatobakır(II) (**11**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimetil-4-(4-tert-butill-fenilazo)fenoksi]ftalosiyanınatomangan(III)klorür (**12**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimetil-4-(4-tert-butill-fenilazo)fenoksi]ftalosiyanın (**13**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimetil-4-(4-tert-butill-fenilazo)fenoksi]ftalosiyanınatoçinko(II) (**14**), 2(3),9(10),16(17)-tris(hekziltiyo)-23-[2,6-dimetil-4-(4-tert-butill-fenilazo)fenoksi]ftalosiyanın (**16**) ve 2(3),9(10),16(17)-tris(hekziltiyo)-23-[2,6-dimetil-4-(4-tert-butill-fenilazo)fenoksi]ftalosiyanınatoçinko(II) (**17**) bileşikleri sentezlenmiştir.

Son aşama olarak; elde edilen tüm bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektrumu teknikleri kullanılarak karakterize edilmiş, **10, 11, 12, 13, 14, 16** ve **17** nolu bileşiklerinin floresans özellikleri, agregasyon özellikleri, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Çeşitli uygulamalar için agregasyon özelliği göstermeyen ftalosiyaninler son derece önemlidir. Bu çalışma kapsamında iyi çözünürlüğe sahip simetrik olmayan metalsiz (**13, 16**) ve metalli ftalosiyaninlerin (**14, 17**) agregasyon davranışları üzerindeki konsantrasyon etkisi ve fotofiziksel özellikleri THF içerisinde incelenmiş ve bu bileşiklerin agregasyon özelliği göstermediği gözlenmiştir.

13, 14, 16 ve **17** nolu ftalosiyaninlerin THF' de süstitüe edilmemiş ZnPc ile karşılaştırılarak floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri hesaplanmış, 1,4-benzokinon ile floresans söndürölme çalışmaları yapılmıştır.

Ayrıca, komplekslerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi teknikleri ile incelenmiştir. Metalsiz, çinko ve bakır ftalosiyaninler halka-bazlı redoks prosesleri, kobalt ve mangan ftalosiyaninler hem metal hem de halka bazlı redoks prosesleri vermektedir.

Bunların yanında **16** ve **17** nolu bileşiklerin optimize edilmiş geometrisi, elektronik özellikleri ve ultraviyole-görünür spektrumları hesaplamalı çalışmalar kullanılarak incelenmiş ve bulunan teorik sonuçların deneysel verilerle tutarlı olduğu bulunmuştur.



SYNTHESIS OF THE PHTHALOCYANINES MODIFIED WITH AZO GROUPS

SUMMARY

Phthalocyanines, which were found by chance in the early 20th century, were illuminated because they were commercially important. For many years after its discovery, they have been used in the dyeing and textile industries as pigment and dyestuff.

Phthalocyanines are the subject of universal research because of their interesting and high technological properties since the first years of synthesis.

Phthalocyanine which is a synthetic tetrapyrrole derivative, consists of four isoindole units connected to each other by aza-bridges from positions 1,3. Phthalocyanines, which are aromatic and planar macrocyclic structures, have high stability in terms of their chemical properties. However, due to its improved spectroscopic properties and flexible structures, it has interesting features for many disciplines. Phthalocyanines, which are widely used as dyestuffs and catalysts, also attract attention in terms of different usage areas with their physical and chemical properties and their different usage areas. Studies in order to obtain new phthalocyanines are increasing day by day. Phthalocyanines, which are used as photosensitizers in non-linear optical devices, gas sensors, Langmuir-Blodgett films, liquid crystals, electrochromic devices and photodynamic therapy which is an important cancer treatment method, find application in many other fields such as these.

Diversity in the application areas of phthalocyanines is achieved and many unique properties are gained to the newly synthesized phthalocyanines with the metal atoms which take place in the central and different functional groups that binds to peripheral and non-peripheral positions of phthalocyanines. Based on this information, making studies about to synthesis of phthalocyanines substituted with different azo groups is aimed in these thesis.

When the literature studies are examined, it is observed that the studies on the synthesis of phthalocyanines containing azo groups are quite limited. Azo dyestuffs are the most important group in the class of dyestuff and they constitute 80% of the dyestuffs used in the industry. It is possible to synthesize a wide variety of azo dyes by using different diazo and coupling components. This diversity makes it possible to synthesize azo dyes with a wide color spectrum and different properties.

NMR method, which is one of the best analysis methods used to characterize and illuminate the structures of azo dyes, helps to illuminate the structure by specifying the positions and number of protons in the molecular structure. However, it is also very difficult to determine the structure in complexes containing paramagnetic metal atoms since the structure is quite complex.

Besides NMR method, mass spectroscopy, elemental analysis, X-ray diffraction techniques are also widely used to illuminate the structures of azo dyes.

Phthalocyanine derivatives containing azo groups in their structure as substituents are of interest in terms of diversity in application areas. They have different electronic and optical properties because of their conjugated structures, and these properties make these azo structures interesting for material and medicinal applications.

The method generally used to synthesize substituted phthalocyanines is to synthesize dinitrile derivatives containing the desired substituents and to obtain metallophthalocyanines and metal-free phthalocyanines from their cyclotetramerization. 4-nitrophthalonitrile, 4,5-dichlorophthalonitrile and different phthalonitrile derivatives obtained by binding the groups such as alkyl, aryl, thioether to these compounds by nucleophilic substitution reactions are commonly used in the preparation of starting materials.

In the scope of this thesis, synthesized azo-substituted symmetric and asymmetric phthalocyanine compounds are the original compounds which are not found in the literature, therefore they have been contributed to the studies in both azo and phthalocyanine chemistry. In addition, spectroscopic, optical and electrochemical properties of these structures were investigated.

In the first stage of the study, diazonium salts of compounds such as 4-tert-butylaniline, 4-nitroaniline and pentafluoroaniline were obtained. 2,6-dimethyl-4-(4-tert-butyl-phenylazo) thiaphenol (**4**), 2,6-dimethyl-4-(4-tert-butyl-phenylazo)phenol (**8**), 2,6-dimethyl-4-(4-nitro-phenylazo)phenol (**18**), 2,6-dimethyl-4-(pentafluorophenylazo)phenol (**20**), and 4-(4-nitro-phenylazo)-1-naphthol (**21**) diazonium compounds and phenol derivatives such as 2,6-dimethylthiophenol, 2,6-dimethylphenol and 1-naphthol paying attention the reaction temperature is to be remaining at 0-5 °C.

In the second step, 4-nitrophthalonitrile (**3**) was treated with the obtained compounds such as **4**, **8**, **18**, **20** and **21** under nitrogen atmosphere in the presence of K₂CO₃ and the new phthalonitrile derivatives such as 4-[2,6-dimethyl-4-(4-tert-butyl-phenylazo)thiaphenoxy]phthalonitrile (**5**), 4-[2,6-dimethyl-4-(4-tert-butyl-phenylazo)phenoxy]phthalonitrile (**9**), 4-hexylthiophthalonitrile (**15**) and 4-[2,6-dimethyl-4-(4-nitro-phenylazo)phenoxy]phthalonitrile (**19**) were synthesized as a result of aromatic substitution reaction.

In the final stage, symmetrical or asymmetrical metallophthalocyanines and metal-free phthalocyanines compounds such as 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimethyl-4-(4-tert-butyl-phenylazo)thiaphenoxy]phthalocyaninecobalt(II) (**6**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimethyl-4-(4-tert-butyl-phenylazo)thiaphenoxy]phthalocyaninezinc(II) (**7**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimethyl-4-(4-tert-butyl-phenylazo)phenoxy]phthalocyaninecobalt(II) (**10**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimethyl-4-(4-tert-butyl-phenylazo)phenoxy]phthalocyaninecopper(II) (**11**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimethyl-4-(4-tert-butyl-phenylazo)phenoxy]phthalocyaninemanganese(III)chloride (**12**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimethyl-4-(4-tert-butyl-phenylazo)phenoxy]phthalocyanine (**13**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[2,6-dimethyl-4-(4-tert-butyl-phenylazo)phenoxy]phthalocyaninezinc(II) (**14**), 2(3),9(10),16(17)-tris(hexylthio)-23-[2,6-dimethyl-4-(4-tert-butyl-phenylazo)phenoxy]phthalocyanine (**16**) and 2(3),9(10),16(17)-tris(hexylthio)-23-[2,6-dimethyl-4-(4-tert-butyl-phenylazo)phenoxy]phthalocyaninezinc(II) (**17**) were synthesized in 2-dimethylaminoethanol or DMF solutions under nitrogen atmosphere at about 150 °C.

As the last stage; the structures of the all obtained compounds were characterized by using UV-Vis, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and mass spectrum techniques. And the fluorescence properties, aggregation properties, photophysical and electrochemical properties of compounds **10**, **11**, **12**, **13**, **14**, **16** and **17** were investigated.

Phthalocyanines which do not show aggregation properties are extremely important for various applications. In the scope of this study, the effect of concentration on aggregation properties and photophysical properties of non-symmetrical metal-free phthalocyanines (**13**, **16**) and metallophthalocyanines (**14**, **17**) with good solubility were examined in THF and it was observed that these compounds did not exhibit aggregation properties.

Fluorescence quantum yields and fluorescence lifetimes were calculated by comparing the phthalocyanines numbered **13**, **14**, **16** and **17** with unsubstituted ZnPc in THF and fluorescence quenching studies were carried out with 1,4-benzoquinone.

Also, the electrochemical properties of the complexes were investigated by cyclic and square wave voltammetry. Metal free, zinc and copper phthalocyanine give ring-based redox processes, cobalt and manganese phthalocyanine complex give both metal- and ring-based redox processes.

In addition, the optimized geometry, electronic properties and ultraviolet–visible spectras of complexes numbered **16** and **17** were investigated using computational studies and that the theoretical results found to be consistent with the experimental values.



1. GİRİŞ

Yeni teorilerin ortaya çıkması ve koordinasyon bileşiklerinin geniş kullanım alanları olması sebebiyle anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı olan koordinasyon kimyasının temelleri Alfred Werner (1866-1919) ve Sophus Mads Jorgensen (1837-1914) tarafından atılmıştır. Metal iyonu ve elektron verici grubun bağ oluşturarak maddelerin eldesi temeline dayanmaktadır (Huheey, Keiter, & Medhi, 2006).

Koordinasyon bileşiği olan ftalosiyaninler; 20. yüzyılın başlarında tesadüfen bulunmuştur (Braun & Tcherniac, 1907; MacFarland, Hardin, & Lowe, 2000). Yapısının aydınlatılması ise 1930'lu yıllarda gerçekleşmiştir. Prof. Linstead ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ile bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için ilk kez ftalosiyanin (Pc) ismi kullanılmıştır (Thomas, 1990). Klorofil, hemoglobin gibi yaşam için önemli olan maddelerin birer koordinasyon bileşiği olduğu düşünüldüğünde koordinasyon kimyasının birçok bilim dalı ile ortak noktası olduğu ve birbirlerinden yardım alarak gelişmekte olduğu görülmektedir (Moser, F.H. & Thomas, 1983; Thomas, 1990).

Teknolojide fotokopi makinalarında fotoiletken madde, kimyasal sensörlerde hassas element, kanser ve diğer tıbbi uygulamalarda fotodinamik madde, elektrik üretimi için fotovoltaiik hücre elementleri, okuma-yazma disk uygulamalarında, non-lineer optikler, elektrokataliz, sıvı kristal ve Langmuir-Blodgett filmleri gibi daha birçok alanda kullanım alanlarına sahiptirler.

Makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimler nedeniyle organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin az olması veya hiç olmaması, kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır (Cook, Dunn, Howe, Thomson, & Harrison, 1988; Van der Pol ve ark., 1990). Periferel veya non-periferel konumlara farklı süstitüentlerin ilave edilmesi ile konjuge 18- π elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırarak yapının çözünürlüğünü arttırmak mümkündür.

Tekstil endüstrisinde kullanılan bileşikler içerisinde (-N=N-) azo grubu bulunduran, azo boyar maddeler, ilk kez 1862 yılında sentezlenen, sentetik organik bileşiklerdir.

Endüstride kendine geniş yer bulan azo boyalar, özellikle tekstil ve gıda endüstrilerinde kullanılmakta olan tüm boyaların yaklaşık yüzde 60-70' ini oluşturur. Teorik olarak, gökkuşağının barındırdığı renklerin tamamını içeren azo boyaların, sarı-kırmızı tonlarında olan renkleri, mavi-kahverengi tonlarında olanlara göre daha fazla ve yaygın olarak kullanılmaktadır.

Azo boyar maddelerin yapısında yer alan azot atomları sp^2 hibritleşmesi yaparak karbon atomlarına bağlanır. Azo grubu ile bağ yapan karbon atomları aromatik halka, heterosiklik halka veya alifatik zincir yapısında olabilir. Alifatik yapıları olan azo boyar maddelerin renk şiddetlerinin daha az olmasına rağmen renk tonları ise spektrumda çok geniş bir alana sahiptir. Doğal boyar maddelerde yapısal olarak azo grubu bulunmamaktadır ve tamamı sentetik olarak elde edilebilmektedir. Azo boyar maddelerin sentezlerinde reaksiyonun başlaması için kullanılan maddelerin çok sayıda ve çeşitlilikte olması, sulu çözelti içinde basit yöntemlerle reaksiyonların yapılabilmesi gibi özellikleri kolaylık sağlamaktadır.

Moleküldeki azo gruplarının sayısının artmasıyla sentezlenecek olan boyar maddenin saf halde elde edilmesi gittikçe zorlaşmaktadır. Bu duruma en önemli sebep olarak, hem kenetlenmenin meydana gelmesinde pozisyonların çokluğu, hem de her kademedeki gerçekleşme ihtimali olan diazo bozunması verilebilir.

Azo boyar maddelerin kimyasal yapısı ile sahip oldukları renklerin arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Azo grubu içeren renkli boyar maddeler arasında sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahve, siyah renge sahip boyar maddeler yer almaktadır. Boyar madde molekülünde bulunan azo içeren grupların sayısı arttığında renk şiddeti de artmaktadır. Ayrıca, yapıda bulunan benzen grupları yerine naftalin grupları tercih edildiğinde rengin şiddetinin arttığına dair çalışmalar bulunmaktadır. Aynı zamanda boyar madde molekülündeki $-OH$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-CH_3$, halojenler gibi grupların sayısının artırılmasının da rengin şiddetine etkisinin olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte, azo boyar maddenin yapısında sülfato- veya karboksil- grupların olmasının ise renge hiçbir olumlu veya olumsuz etki göstermediği gözlenmiştir (Kurbanova, Mirzaoglu, Ahmedova, Şeker, & Özcan, 1998; Seventekin & Özdoğan, 1998).

Ftalosiyaninlerin periferik veya non-periferik pozisyonlarına azo grubu içeren sübtitüentlerin eklenmesiyle yeni tip bileşiklerin elde edilmesine yönelik çeşitli çalışmalar literatürde mevcuttur.

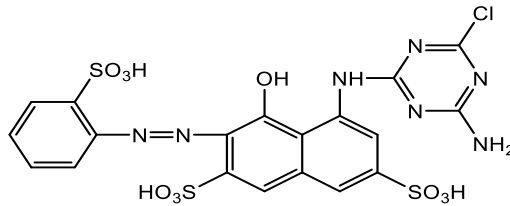
2. GENEL BİLGİLER

2.1 Azo Boyar Maddeler

Boyar maddeler, özellikle boyama, süsleme ve teknolojiye sürekli gelişen yeni kullanım alanları ile ilk çağlardan beri insan hayatında ve kimyada oldukça önemli bir yere sahiptir.

Boyar maddeler sentetik ve doğal boyar maddeler olarak ikiye ayrılmaktadır. Doğal boyar maddeler sentetik boyar maddelere kıyasla daha soluk renklere sahiptirler, bu yüzden kullanım alanları daha azdır. Doğal boyar maddelerin soluk renkli olması, elde edilmelerinin daha zor olmasından dolayı sentetik boyar maddelerin üzerinde daha çok yoğunlaşmıştır. Günümüzde kullanılan boyar maddelerin büyük çoğunluğu ise sentetiktir. Boya olarak bilinen maddeler genellikle anorganik bazlı olup, tekstilde kullanılan boyar maddeler ise organik yapıdadır.

İlk sentetik boyar maddenin sentezi 1856 yılında William Henry Perkin tarafından yapılmıştır. Bu molekülün sentezinden sonra bilim camiasının ilgisi bu alana yönelerek sentetik boyar maddelerin farklı bir çalışma alanı oluşturulmuştur. Adolphvon Bayer tarafından 1880’de Indigo; ilk azo boyar madde olan Bismark kahverengisi ise Martius tarafından 1862’de sentezlenmiş ve üretilmeye başlanmıştır. Bu alana ilginin artmasıyla yeni çalışmalar yapılmıştır, bunlara örnek olarak 1915’te piyasaya çıkan metal kompleks boyaları (Neolan boyalar, Ciba), 1928’de Dandridge tarafından keşfedilen pigment mavisi, ICI firması tarafından 1956 yılında piyasaya çıkarılan ilk reaktif boyaya örnek verilebilir. Reaktif boyaların ilk örneklerinden biri olan Cibacron kırmızısı B’nin molekül şekli (Şekil 2.1)’de verilmiştir (Yaşar, Ülker, & Kahraman, 1988).



Şekil 2.1 : Cibacron kırmızısı B.

Boyar madde sentezi ve bu alana yönelik ilginin artması sayesinde boyar maddelerin boyama özellikleri dışında farklı kullanım alanlarında da kullanılabilmesi ile yeni bir dönemin başlaması sağlanmıştır (Gordon & Gregory, 2012).

Boyar maddelerin çok çeşitli türleri mevcuttur ancak azo boyar maddelerin sayısı, diğer gruplarda yer alan boyaların toplam sayısına eşit olduğundan organik boyar maddelerin en önemli sınıfı olan azo boyar maddeleri, küpe ve kükürt boyar maddeleri dışındaki tüm boyar maddelerin yapısında bulunmaktadır (Çanakçı, 2006; Özcan, 1978).

Azo boyar maddeler, kullanım alanlarının fazla olması, birden fazla renk skalasına sahip olmaları, renk güçlerinin kuvvetli olması, sentezlerinin kolay, kullanılan maddelerin ucuz olması gibi sebeplerden dolayı en fazla kullanılan boyar maddeler grubudur. Azo boyar maddelerin yapısında en az bir veya daha fazla sayıda aromatik halka veya en az bir veya daha fazla sayıda alifatik zincir ve bu aromatik halkaları veya alifatik zincirleri birleştiren kromofor azo grubu ($-N=N-$) içeren organik yapıli bileşikler bulunmaktadır. İçerdikleri azo gruplarının sayısına bağlı mono, bis, tris, tetrakis vb. azo boyar maddeler olarak adlandırılmaktadır. Azo gruplarına farklı aromatik yapıli bileşiklerin bağlanmasıyla ya da yapıda bulunan azo grubunun sayısının değişmesiyle neredeyse bütün renklere sahip bileşiklerin oluşması sağlanabilir. Aromatik azo bileşikleri $Ar_1-N=N-Ar_2$, alifatik azo bileşikleri $R_1-N=N-R_2$, alifatik-aromatik azo bileşikleri ise $R-N=N-Ar$ formülleriyle gösterilir. Aromatik azo bileşiklerinin renk şiddetleri alifatik zincire bağlı azo bileşiklerinin renk şiddetlerinden yüksektir, bu yüzden azo boyar maddelerin oluşturulmasında genellikle aromatik yapılar tercih edilir. Azo boyar maddeleri, azot atomları arasında bulunan çift bağlar ve azot atomu üzerinde yer alan elektron çiftleri gibi durumlardan dolayı cis- ve trans- geometrik izomerlerine sahiptirler. Yapılarında $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-Cl$, $-Br$, $-NO_2$, $-OCH_3$, $-CN$, $-COCH_3$ gibi çok farklı grupları bulundurabilen azo boyar maddelerin renk, haslık, çözünürlük ve erime noktası gibi birçok özellikleri önemli miktarda değişmektedir. Örneğin, $-SO_3H$, $-OH$, $-O(CH_2CH_2O)_n-H$ gibi oksokrom gruplar azo boyar maddelerin birçok çözücüdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır (Zollinger, 1991).

Azo boyar maddelerin sentezlerinin sulu çözelti içerisinde, basit olarak yapılması, ayrıca başlangıç maddeleri bakımından sınırsız alternatiflere sahip olması sayesinde çok fazla sayıda, farklı çeşit ve özelliklere sahip boyar maddeler elde edilebilmektedir.

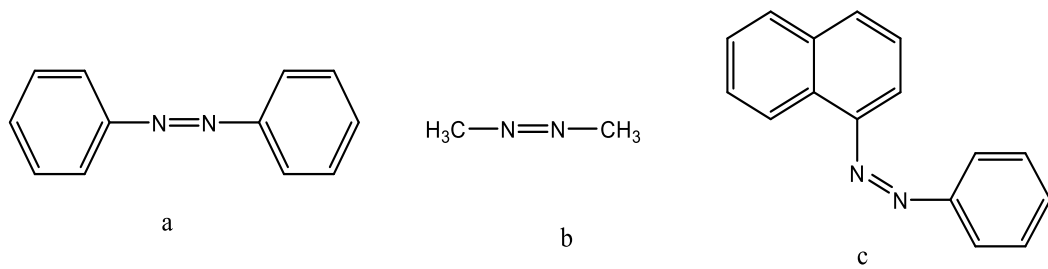
Genellikle renkli katı maddeler olan aromatik azo bileşiklerinin renkleri, yapılarına bağlanan süstitüe grupların cinslerine göre sarı, kırmızı, mor ve mavi arasında değişebilmektedir. Azo bileşiğinin yapısında karboksilik asit ya da sülfanilik asit gruplarının olması renklerinin kalıcılığını arttırır. Ayrıca, molekülde yer alan azo grubu sayısının artmasına bağlı olarak renk daha koyu ve daha mat olmaktadır. Bu nedenle trisazo boyar maddesi diğerlerine oranla daha az bulunmaktadır.

Sentetik renklendiricilerin baskın sınıfını aromatik azo bileşikleri temsil eder (Egli, Peter, & Freeman, 1991). Mürekkep püskürtmeli yazıcılar gibi baskı renklendiriciler ve yüksek teknoloji alanlarında, tekstil ürünleri ve liflerin boyanması gibi çeşitli alanlarda uygulanmasından dolayı boyaların en çok kullanılan sınıfıdır (Catino & Farris, 1985). Azo bileşiklerinin optik veri depolama ve anahtarlama cihazlarında kullanımı cis ve trans izomerlerinin tersine çevrilebilir özellikleri ile sağlanmaktadır (Jeon, Cha, Jeong, Lim, & Jin, 2002; Tian ve ark., 2004). Bu tür optik özellikleri moleküllerin sadece spektroskopik özelliklerine değil, aynı zamanda kristallografik düzenlemelerine de bağlıdır (Biswas & Umapathy, 2000).

2.1.1 Azo boyar maddelerin adlandırılması

Adlandırma amino grubun bağlı olduğu hidrokarbon, diazonyum kelimesi ve son olarak da anyon getirilerek yapılır. Örneğin; -4-tert-bütilfenildiazyumklorür: $C_{10}H_{13}-N_2Cl$, -4-nitro-fenildiazyumklorür : $4-NO_2-C_6H_4N_2Cl$.

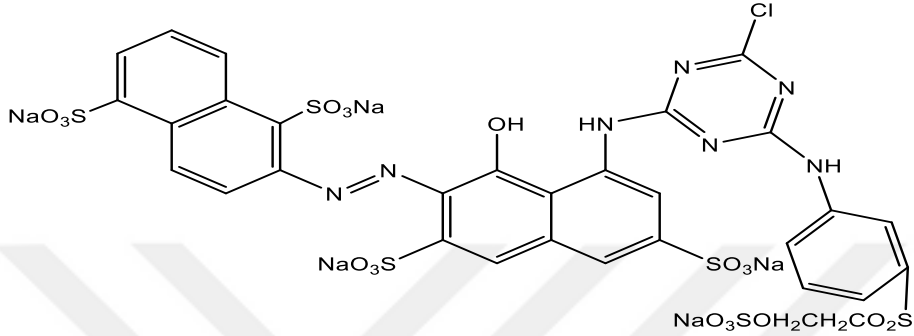
Azo bileşiklerinde ise genel formüller $R-N=N-R'$ şeklindedir. R ve R' aynı grup ise azo ön eki kullanılarak adlandırılır. Örnek olarak;



Şekil 2.2 : a) Azobenzen, b) azometan ve c) 1-benzenazonaftalin.

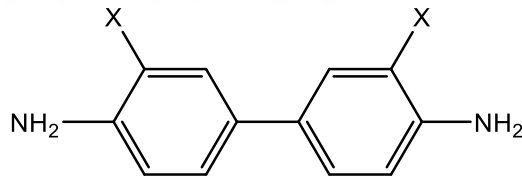
Bunun dışında azo boyar maddeleri, yapılarında sahip oldukları azo grubu miktarına göre de adlandırılırlar. Yapısında bir, iki, üç, dört ve daha fazla azo grubu bulundurmalarına göre sırasıyla mono, bis, tris, poli azo boyar maddeleri olarak adlandırılırlar.

Monoazo boyar maddeler: Dispers boyar maddelerin büyük bir bölümünü oluşturlar. Suda çözünme özelliğine sahip azo boyar maddelerinin kenetlenmeye ilgileri çok az olduğu için bu grupta yer alan madde sayısı azdır. Bir monoazo boyar maddenin kalıcı niteliğe yani substantivite özelliğine sahip olması için genellikle izosiklik halka sistemi vardır. Bunun yanında tiyazol veya imidazol gibi bir halka veya karbamid grubunun varlığı yeterlidir.



Şekil 2.3 : Reaktif kırmızı 195.

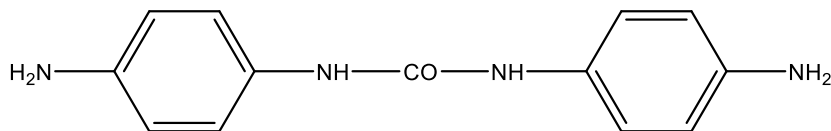
Bisazo Boyar maddeleri: Toluidin, benzidin, dianizidin ve bunun gibi diaminler tetrazolandırılır, ardından naftol veya aminonaftollerden türemiş uygun sülfonik asit gruplarıyla kenetlenerek bu grupta yer alan boyar maddeler sentezlenirler (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 : Diazo komponentleri: X= H ise benzidin, X=CH₃ ise toluidin, X=OCH₃ ise dianizidin.

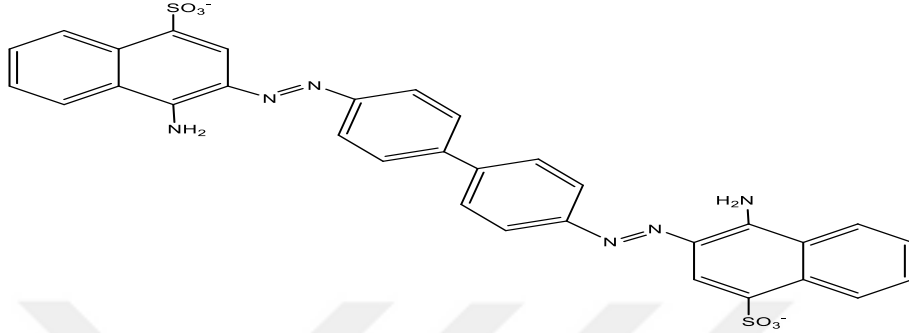
Süstitüentlerin birbirine göre m-pozisyonunda bulunması veya amino gruplarının birbirine göre p-pozisyonunda yer almaması ile koplanır (aynı düzlemdeki) yapı oluşmayacağından oluşan boyar maddenin substantivitesi kaybolur.

Molekül substantivitesi açılmino gruplarının varlığı ile artmaktadır, Örneğin; 4,4'-diaminodifenilüre (Şekil 2.5).



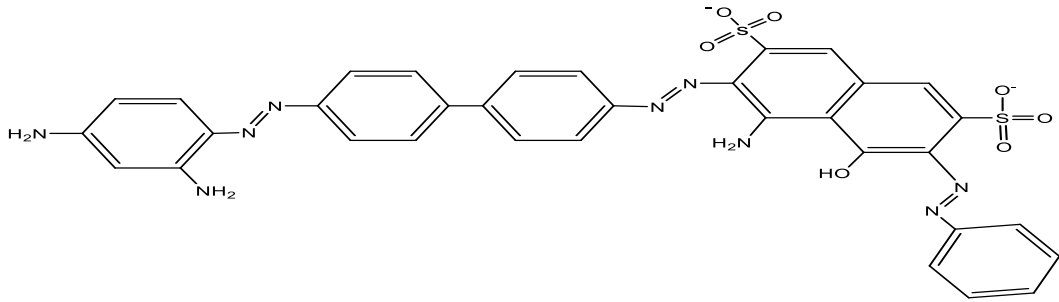
Şekil 2.5 : 4,4'-Diaminodifenilüre.

Kenetlenme bileşenleri olarak aminonaftoldisülfonik, naftolsülfonik, naftoldisülfonik ve aminonaftolsülfonik gibi asitler kullanılabilir. Bu tip asitler kullanıldığında kenetlenme, ortamın asidik olduğu durumlarda amino grubuna, ortamın bazik olduğu durumlarda ise hidroksil grubuna göre orta pozisyonda gerçekleşir (örneğin; Baumwollrot 4B, Baumwollrot 10B ve Kongorot).



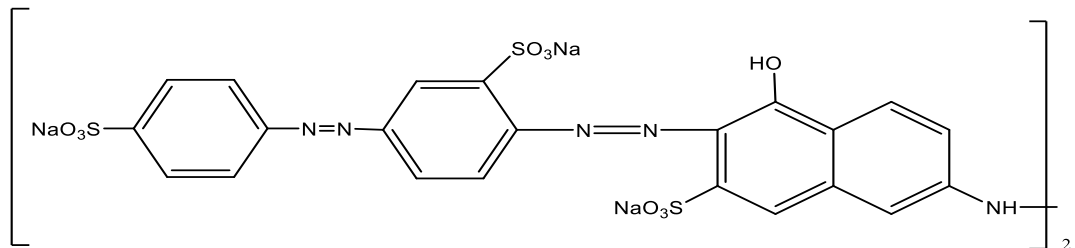
Şekil 2.6 : Kongorot boyar maddesi.

Trisazo boyar maddeler: Bu tip boyar maddelere genellikle kahverengi ve siyah renkli olan Direkt siyah 38,30235 (Carbide Black E) gibi boyar maddeler, çoğunlukla kahverengi, siyah ve mavi renklerde olan Direkt kahverengi 54,31735 gibi boyar maddeler, maviden griye kadar birden fazla rengin dahil olduğu, renk indeksine önemli katkı sağlayan Direkt mavi 71,34140 gibi boyar maddeler örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.7 : Direkt siyah 38,30235 boyar maddesi.

Poliazo boyar maddeler: Direkt kırmızı 80,3570 yapısına sahip bileşikler içerirler.

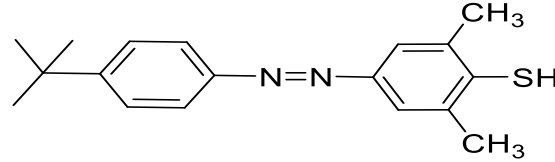


Şekil 2.8 : Direkt kırmızı 80,3570 boyar maddesi.

Ayrıca bir azo boyar maddesi; bileşiğin formülüne, IUPAC Adına (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) ve pratik tanımlama yöntemine göre 3 şekilde tanımlanabilir.

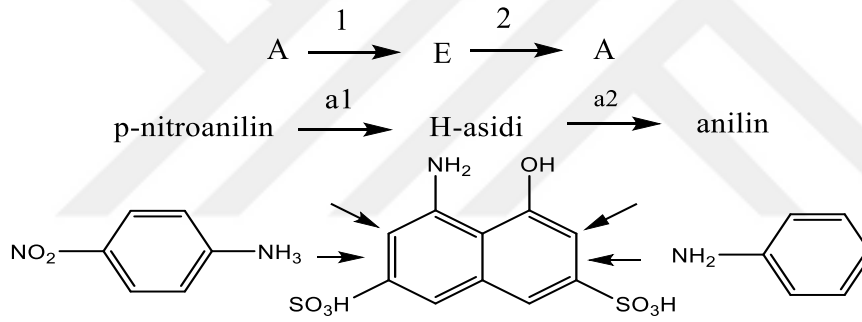
Örnek vermek gerekirse;

- formülü,



Şekil 2.9 : 4-((4-(Tert-butil)fenil)diazenil)-2,6-dimetilbenzentiylol.

- IUPAC adı: 4-((4-(tert-butil)fenil)diazenil)-2,6-dimetilbenzentiylol ve
- pratik tanımlama yöntemi: A; diazo bileşeni, E; kenetlenme bileşiği .



Şekil 2.10 : Azo boyar maddesi.

Dis- ve poliazo boyar maddelerde kenetlenme yönü oklar ile belirtilmekte, reaksiyon sırası okların üzerindeki rakamlar ile gösterilmekte, ortamın şartları ise harfler ile (a: asidik, b: bazik gibi) belirtilmektedir (Kabay, 2002).

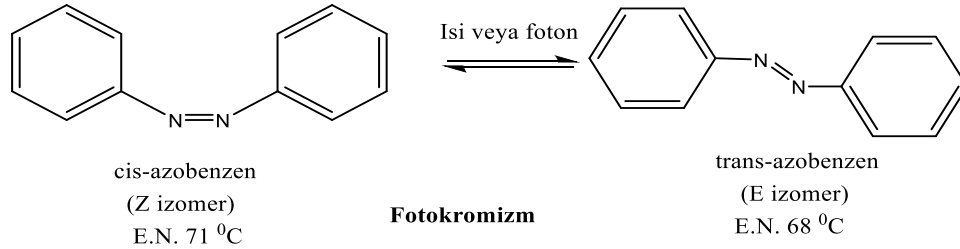
2.1.2 Azo boyar maddelerde stereoizomeri

Azo bileşiklerinde geometrik izomerlik ve tautomerleşme olarak iki çeşit izomerleşme görülmektedir.

2.1.2.1 Geometrik izomeri

Azo boyar maddeler, azot atomları arasında π bağı olmasından dolayı dönme engeline sahiptirler ve bu özelliklerinden dolayı azo bileşikler geometrik izomeri gösterirler. Diarilazo bileşikler olarak adlandırılan bileşiklerin başta gelen spesifik özelliklerinden biri de aromatik bileşiklere bağlı azo gruplarıdır. Bu tür bileşikler

alifatik azo bileşikleri ile kıyaslandığında termik açıdan daha kararlıdır. Diarilazo bileşikleri sterik açıdan incelendiğinde ise azot atomları arasında bulunan çift bağlardan dolayı azobenzenin cis- ve trans- izomerleri (Şekil 2.11) şeklinde olduğu görülmüştür (Başer, 1990).



Şekil 2.11 : Monoazo boyar maddelerinde gözlenen E-Z izomerleşmesi (Fotokromizm).

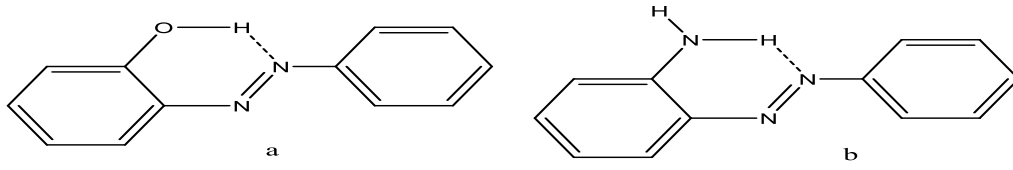
Cis- ve trans- azobenzenlerin ışık absorbe etme, toksisite oranları, dipol momentleri, erime noktaları, çözünürlük oranları, kromotografik özellikleri ve kristal yapıları gibi özellikleri birbirinden farklıdır (Hartley & Le Fevre, 1939).

Azo boyar maddeleri çoğunlukla termodinamik olarak daha kararlı, sterik engelin az olduğu *E*-izomeri şeklinde bulunmak isterler. Dışarıdan bir etki uygulanarak (UV ışığı, ısı vb.) boyar maddenin *E*-izomeri, *Z*-izomerine dönüşebilmektedir. Fotokromizm olarak adlandırılan bu olayla farklı yönelimlere sahip olan *E* ve *Z* izomerleri ile farklı özelliklere sahip bileşikler elde edilebilmektedir. Karanlıkta ise daha az sterik etki nedeniyle trans izomer termodinamik olarak kararlı kılındığından cis izomer (a) trans izomerine (b) tekrar geri dönüşür. Bundan dolayı, bazı durumlarda bu özellik istenmeyen durumlara yol açabilmektedir. Örneğin; dışarıdan bir etki uygulanarak *Z*-izomerine dönüşen ve tekstilde kullanılan *E*-izomerine sahip bir boyar madde, dönüşüm sonrası oluşan farklı renkten dolayı bu izomerin kullanım alanını olumsuz etkilemektedir. Diğer yandan ise azo boyar maddelerde her iki izomerin de farklı renklere sahip olması fotokromik malzemelerin elde edilmesinde bu izomerleşme türünü önemli kılar.

Kontrol edilebilir fotokromik özelliğe sahip bu tür renklendiriciler, arabaların tepe penceresinde, lenslerde ve optik bilgi depolanmasında kullanılmaktadır.

Moleküllerinde azo köprüsüne göre orto pozisyonunda hidroksi (-OH) grubu içeren hidroksi azo boyar maddelerin (*E*) izomeri molekül içi hidrojen bağı yapma özelliği sayesinde (*Z*)-izomerine göre daha kararlıdır. Trans-o-hidroksi azo ve trans-o-amino

azo bileşikleri ise hidroksi ve amino gruplarının azot ile yaptığı molekül içi hidrojen bağı nedeni ile cis- yapısına dönüşmez (Şekil 2.12).

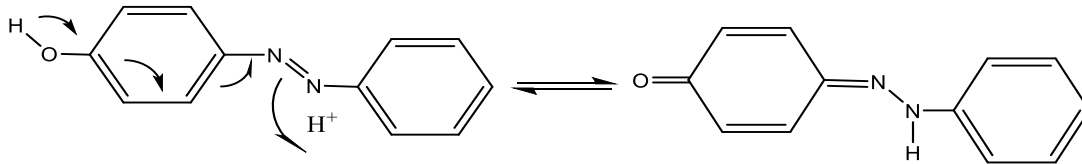


Şekil 2.12 : o-Hidroksi azo ve o-amino azo bileşikleri.

2.1.2.2 Tautomeri

Bir moleküldeki protonun (H^+) yer değiştirerek molekülün farklı bir kısmına eklenmesiyle denge halinde olan iki farklı yapı oluşturmaya tautomeri denir (Şekil 2.13) (Başer, 1990). Azo boyar maddeler içerdikleri fonksiyonel gruplara göre azo/hidrazon, azo/imino ve azonyum/amonyum tautomerileri verebilirler (Ide, Kendi, Özbey, & Ertan, 1994; Özbey ve ark., 1994).

Azo grubu içeren boyar maddelerde genellikle proton tautomerisi gözlenmektedir. -OH grubunun azo grubuna göre orto ve para konumunda olduğu azo boyar maddelerde proton göç ederken O, S, N gibi heteroatomları seçer ve heteroatomlardaki proton ile yer değiştirme meydana gelir.

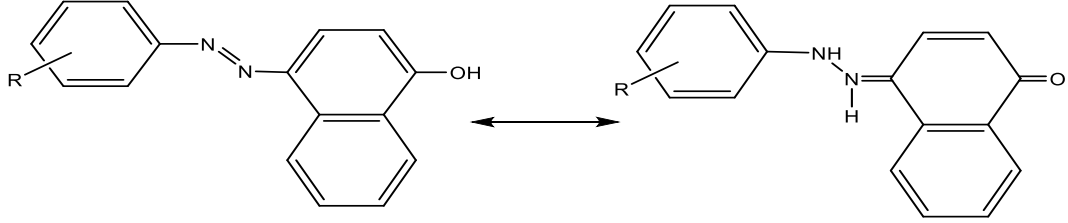


Şekil 2.13 : Azobenzen bileşiğinde tautomeri.

Tautomerik formların varlığı karakteristik spektrumlarından tespit edilebilir. Bununla birlikte, bazı azo boyar maddeler tautomeri yapamazlar ve her tautomerik formun kararlılığı aynı değildir. Elde edilen tautomerlerin renkleri, erime ve kaynama noktaları, absorpsiyon maksimumları farklılık göstermektedir. Böyle farklı özelliklere sahip olmalarından dolayı, sanayide kullanım açısından bir problem yaşanmaması için azo boyar maddelerin tautomerlerinin kararlı formunun belirlenmesi önemlidir (Saylam, Seferoğlu & Ertan, 2008).

Örneğin, portakal rengine sahip boyar maddenin elde edilmesinde 1-naftol ve benzendiazonyumklorür bileşiklerinin kenetlenme reaksiyonu kullanılmıştır. Bir başka açıdan fenilhidrazin bileşiği 1,4-naftakinon (Şekil 2.14) ile yoğunlaştırılmış ve bunun sonucunda aynı portakal renkli boyar madde sentezlenmiştir. Sentezlenmesi

planlanan azo boyar maddesi aşağıda verilmiştir. İki farklı şekilde sentezlenen aynı madde arasındaki dengenin, Şekil 2.14’ te gösterildiği gibi olduğu düşünülmektedir (Çanakçı, 2006).



Şekil 2.14 : Azo ve hidrazon boyar maddesi.

2.1.3 Sentez yöntemleri

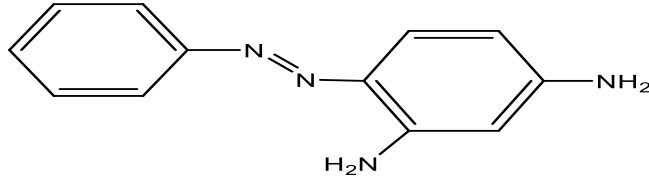
Azo boyar maddelerin eldesinde farklı yöntemler kullanılabilir. Bunlardan biri kenetleme reaksiyonu, nitro grubu içeren bileşiklerin aminlere katılması, nitrolu bileşiklerin indirgenmesi ve amino bileşiklerinin yükseltgenmesi gibi yöntemlerini kapsayan azo grubunun oluşturulması esasına dayanan yöntemdir. Bir diğer yöntem ise korunmuş haldeki amino gruplarının açılması, amino azo bileşiklerinin açılması, fenolik hidroksi gruplarının alkillenmesi veya açılması ve metal-kompleks oluşturulması yöntemlerini içeren azo grubu içeren bileşiklere yan grupların bağlanması yöntemidir.

Yukarıda bahsedilen yöntemlerden en önemli olanı azo grubunun oluşturulmasına dayalı sentez yöntemlerinden olan kenetleme reaksiyonudur. Azo kenetlemesinin yapılamadığı durumlarda ise diğer yöntemlerden uygun olanlar kullanılabilir (Dolaz & Yılmaz, 2006).

Azo boyar maddelerin sentezi diazolama reaksiyonu ve kenetlenme reaksiyonu olmak üzere temel olarak iki adımdan oluşur.

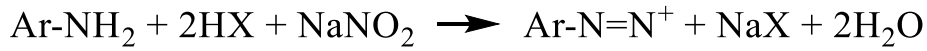
2.1.3.1 Diazolama tepkimeleri

İlk defa 1858 yılında Peter Griess tarafından gerçekleştirilen diazolama reaksiyonunun, endüstrideki ilk uygulaması ise Chrysodine G (Şekil 2.15) isimli boyar maddenin sentezinde 1875 yılında Caro tarafından gerçekleştirilmiştir (Hantzsch & Jochem, 1901).



Şekil 2.15 : Chrysodine G azo boyar maddesi.

Azo boyar maddelerin sentezinin ilk basamağı olan primer aromatik aminlerin diazolanması işlemi, 0-5 °C’de bir mineral asitin nitritlerle reaksiyonu sonucu elde edilir. Diazolama reaksiyonlarında alifatik azo bileşikleri düşük renk kuvvetlerine sahip olması ve patlayıcı özelliklerinden dolayı tercih edilmez.



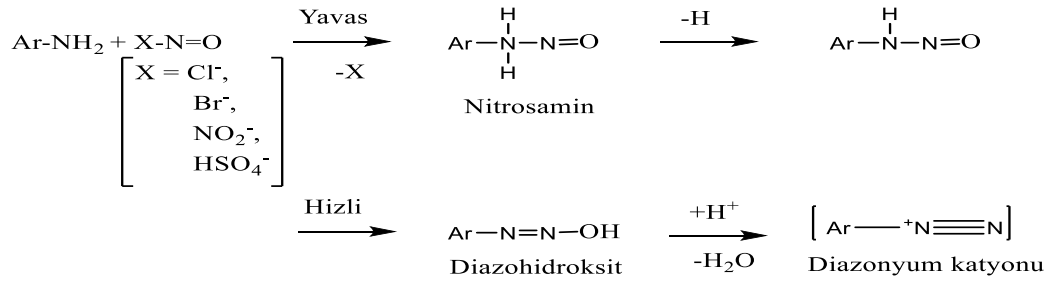
Ar: Aril, X:Cl⁻, Br⁻, HSO₄⁻

Şekil 2.16 : Azo boyar maddelerinin sentezi.

Diazolama işleminde, diğer asitlere göre daha kolay çözünebilen diazonyum tuzları oluşturabildiği için en çok tercih edilen mineral asit HCl’dir. Ancak, zayıf bazik aminlerin diazolama reaksiyonlarında sülfürik asit gibi daha derişik asitler kullanılmaktadır. Bu zayıf bazik aminlerin diazolandırılmasında, amin-amonyum dengesinin reaktif olmayan amonyum iyonlarına kaymasının önüne geçmek için stokiyometrik miktardan daha fazla hidrojen iyonu kullanılması gerekmektedir.

Diazolama tepkimelerinde aminin nitrozolanması en temel basamaktır. İkincil alifatik veya aromatik aminlerin tepkimeleri bu basamakta gerçekleşmezken, birincil aminlerin nitrozaminleri hızlıca diazonyum tuzuna dönüşür. Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değışkenlik gösterir.

Diazyonyum tuzlarının hazırlanmasında, önce amin 2,5-3 kat fazla (genellikle HCl veya H₂SO₄) asitte çözülür ve 0 °C’a kadar soğutulur (Şekil 2.17). Bu karışıma, sürekli karıştırma altında NaNO₂’ in çözeltisi damla damla ilave edilir. Reaksiyon ekzotermik olduğu için sıcaklığın 5 °C’ yi geçmemesine dikkat edilmelidir ki diazonyum katyonu bozunmaya uğramasın, bu yüzden NaNO₂’ in damlatma hızı sıcaklığın artışına göre ayarlanır.



Şekil 2.17 : Diazonyum tuzunun hazırlanma reaksiyonu.

2.1.3.2 Diazonyum bileşikleri

Azo boyar maddelerinin sentezinde önemli bir yeri olan diazo bileşikleri aşağıdaki gibi gruplandırılabilir.

Çizelge 2.1 : Diazo bileşikleri.

Diazo bileşikleri	İçerdiği gruplar
Anilin ve sübstitüe anilinler	metil, klor, nitro, metoksil, etoksil, fenoksil, hidroksil, karboksil, karbonamid ve sülfonik asit
	A=fenilen, naftilen Sübstitüe grup: metil, nitro, kloro, metoksi ve sülfonik asit A=difenil : Sübstitüe grup olarak klorür, karboksilik asit ve sülfonik asit içerebilirler .
Diaminler $\text{H}_2\text{N-A-NH}_2$	$\text{A} = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{B} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$ B = O, S, -NH-, -SO ₂ -, -N=N-, -CH=CH-, -NHCO-, -NH-CO-HN-.
	Heterosiklik aminler ve diaminler
Naftilaminler ve naftilaminsülfonik asitler	Naftiyonik asit, amino ε asit

2.1.3.3 Diazolandırma reaksiyonlarında teknik yöntemler

Doğrudan diazolama:

Sulu HCl ve H₂SO₄ içinde çözülen (veya süspansiyonu hazırlanan) primer aromatik amin solüsyonunun üzerine sulu NaNO₂ ilave edilir. Karışıma eklenen asit oranı ise amin oranına bağlıdır. Bir ekivalent amine karşı 2,5-3 ekivalent asit fazlası reaksiyona katılır ve reaksiyon 0-5 °C aralığında gerçekleştirilir.

Doğrudan olmayan diazolandırma:

Sülfonik ya da karboksilik asit grubu içeren aminlerin seyreltik asitlerdeki çözünürlüğü zordur, bu yüzden doğrudan diazolama yönteminden farklı olarak reaksiyona asit katılırken reaksiyon ortamının soğuk olması önemlidir. Hesaplanan miktarda NaNO_2 çözeltisi reaksiyon kabına ilave edildikten sonra karışım buz banyosunda soğutulur ve sıcaklık kontrol edilerek asit ilave edilir.

Zayıf bazik aminlerin diazolandırılması:

Derişik H_2SO_4 te iyi bir şekilde çözülebilen zayıf bazik karakterdeki aminler kolaylıkla diazolandırılır. Örneğin, NaNO_2 bileşiği ve derişik H_2SO_4 asidinin reaksiyonundan kolayca elde edilebilen nitrosil sülfat asidi sayesinde zayıf bazik aminlerin diazolandırılması yapılabilir.

Organik çözücüler içerisinde diazolandırma:

Suda çözünürlüğü kötü olan ya da hiç çözünmeyen aminler, buzlu sirke (asetik asit) içerisinde veya su ile seyreltilmiş alkol gibi bir solventte çözülebilmektedir. Asit ilave edilmesinden sonra diğer yöntemlerde olduğu gibi reaksiyona devam edilir. Bütün reaksiyonlar sırasında sıcaklık, pH ve konsantrasyon parametrelerine titizlikle dikkat edilmelidir çünkü bu parametreler reaksiyonu etkilemektedir. Diazonyum tuzları sulu çözeltide ve soğuk ortam koşullarında dayanıklı olsa da sıcak ortam koşullarında bozunup gerçekleşecek azot çıkışı ile fenollere dönüşürler (Çanakçı, 2006).

2.1.3.4 Diazonyum tuzlarının kenetlenme reaksiyonları

Kenetlenme reaksiyonlarında, bir diazonyum tuzu uygun bir aromatik veya alifatik kenetleme bileşeni ile birlikte aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri sonucu azo bağı oluşturur. Orta derecede asidik sulu çözeltide gerçekleşen kenetlenme reaksiyonunda elektrofilik özellik gösteren diazonyum, nükleofilik karakterli kenetleme bileşeni ile birleşir. Aromatik primer, sekonder ve tersiyer aminler, naftol ve fenol gibi bileşikler nükleofilik karakterli bileşiklere örnek olarak gösterilebilir.

Diazonyum tuzlarının zayıf elektrofilik özellikte olmaları sebebiyle nükleofilik substrat (kenetlenme bileşeni) olarak $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler tercih edilirler.

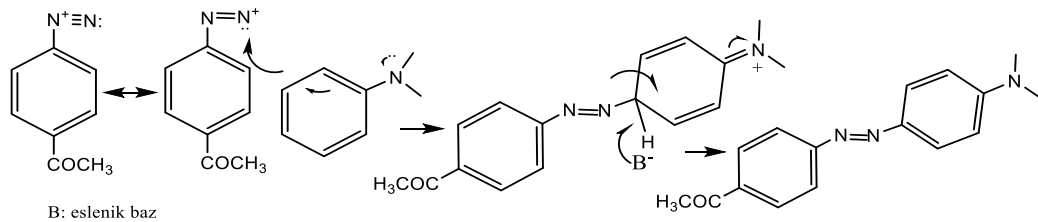
Kenetlenme reaksiyonları sırasında pH önemli bir parametredir, reaksiyon diazo ve kenetlenme bileşenleri için spesifik pH değerlerinde yapılmalıdır. Bu değerler aromatik aminler için pH=4-9, enoller için pH=7-9 ve fenoller için ise pH=9 olduğu yapılan çalışmalar sonucunda literatüre kazandırılmıştır.

Bu yöntem, boyar madde endüstrisinde çok çeşitli tonlarda ve renklerde azo boyar maddesi elde etmek amacıyla kullanılmaktadır.

Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, SN_2 mekanizmaları olarak bilinen elektrofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonunun mekanizmasıyla aynıdır. İlk aşamada elektrofile aromatik bileşik arasında önce bir π kompleksi oluşur, sonra elektrofil kenetlenme bileşeninin elektronca yoğun kısmına bir σ bağı ile bağlanıp ara ürün olarak bir σ -kompleksi oluşturur. Ardından, bağlanmanın gerçekleştiği sp^3 hibritleşmiş karbondaki bulunan hidrojen bir baz yardımı ile kopararak aromatiklik sağlanır. Bu mekanizma, ilk kez Zollinger'in bir seri azo kenetlenme tepkimelerini kinetik açılarından incelemesiyle 1955 yılında doğrulanmıştır (Zollinger, 1991). Kenetlenme bileşeni olarak genellikle üzerinde elektron sağlayıcı gruplar bulunduran aromatik bileşikler ve aktif metilen içeren karbonil bileşikler kullanılır. Böylece kenetlenme bileşeninin elektron yoğunluğunun fazla olduğu konumundan elektrofile olan atağı kuvvetlendirilmiş olur.

Amin türevleri, diamin türevleri, naftilamin, naftilamin sülfonik asitleri, fenol grupları, naftoller, naftol-sülfonik asitleri, aminofenoller, aminofenolsülfonik asitleri, aminonaftolsülfonik asitleri ve heterosiklik kenetlenme bileşenleri (pirol, indol vb.) gibi bileşikler kenetlenme bileşikler olarak sınıflandırılan yapılardır.

Süstituentlerin yönlendirici özelliklerine göre reaksiyon, genellikle kenetlenme bileşeninin para pozisyonunda, bu pozisyonun dolu olması durumunda ise orto pozisyonunda meydana gelir. N,N-dimetil aminin p-süstitüe bir diazonyum tuzu ile kenetlenme mekanizması aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Şekil 2.18 : Dimetilamin (DMA) bileşiğine ait kenetlenme mekanizması (Saylam, Seferoglu, & Ertan, 2008).

2.1.4 Azo boyar maddelerin sınıflandırılması

Azo boyar maddeler moleküllerindeki azo grubu sayısına göre mono-, bis-, tris- ve tetrakis- azo boyar maddeleri olmak üzere 4 kategoride, uygulama alanlarına göre ise anyonik, katyonik, dispersiyon, azo pigment, solvent ve azoik azo boyar maddeler olmak üzere 6 kategoride sınıflandırılabilir.

Anyonik azo boyar maddeler: Yapılarında anyonik grup taşırlar, çok sayıda boyar madde çeşidine sahiptirler. Kuvvetli elektrolit özellikleri sayesinde disosiye olabilen ve asidik ortam oluşturabilen sülfonik asit grupları moleküle anyonik özellik kazandırırken nadiren karboksilik asit grupları da anyonik özellik sağlayabilmektedir. Anyonik azo boyar maddeler boyama yöntemine ve boyanan materyalin cinsine göre kendi içlerinde 5 alt gruba ayrılırlar.

- Asit boyar maddeleri: protein ve poliamit elyafını asidik ortamda boyayan maddelerdir.
- Direkt boyar maddeler: selülozik elyafa karşı subsantivitesi yüksektir.
- Krom boyar maddeleri: asit boyar madde yapısındadır, metal katyonları ile kompleks oluştururlar.
- Metal-kompleks boyar maddeleri: asit boyar madde yapısındadır, metal katyonları ile kompleks oluştururlar.
- Reaktif boyar maddeler: elyafla kimyasal bağ oluşturabilen reaktif grup taşırlar.

Katyonik azo boyar maddeler: Kimyasal yapıları bakımından di- ve -tri aril karbonyum ihtiva eden veya bunların aza analogları şeklinde olan moleküllerinde pozitif yük taşıyan boyar madde sınıfıdır.

Azoik azo boyar maddeler: Elyaf üzerinde sentezlenirler, daha sonra pamuklu materyal üzerine uygulanırlar.

Dispersiyon azo boyar maddeler: Sudaki çözünürlükleri genellikle çok azdır. Yapılarındaki iyonik olmayan ama su ile etkileşim sağlayan -OH veya -NH₂ grupları sayesinde sulu dispersiyon ortamında eser miktarda çözünerek boyama işleminin gerçekleşmesini sağlarlar.

Azo pigment boyar maddeler: Suda çözünmezler ve genellikle bir azo grubu içerirler. Azo yapısında olan boyar maddeler genellikle sarı, turuncu, kırmızı ve kahverengi tonlarındadır, ftalosiyanın ve antrakınon boyar maddeleri ise mavi, mor ve yeşil renklerde dir.

Solvent boyar maddeler: Çözündüğü solventin polaritesine bağı olarak düşük polariteye sahip solventlerde çözüne bilen ve polar solventlerde çözüne bilen olmak üzere iki gruba ayrılabilirler. Sarı, kırmızı ve turuncu renklerde ki boyar maddeler basit yapı lı azo bileşiklerdir.

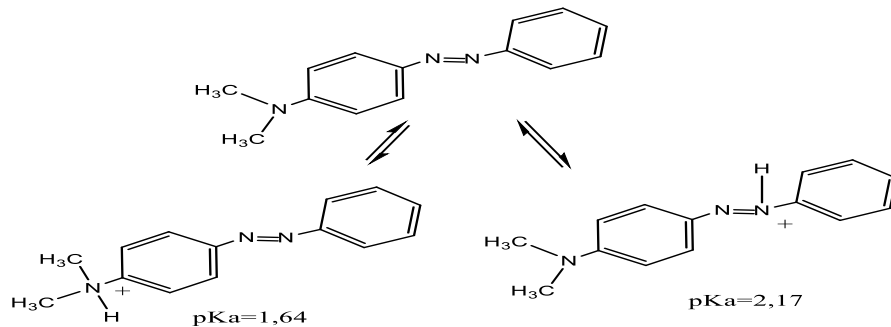
2.1.5 Azo boyar maddelerin özellikleri

Azo boyar maddelerin sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri, asit-baz özellikleri, çözünürlük, renklilik, stereoizomerizm ve spektroskopik özellikleri yapılarında bulunan farklı fonksiyonel ve süstitüe gruplara göre de ğişkenlik gösterebilir.

2.1.5.1 Azo boyar maddelerin asidik-bazik özellikleri

Boyar madde olarak endüstride kullanımlarında, azo bileşiklerinin sahip oldukları de ğişik fonksiyonel gruplara ve süstitüentlere bağı olarak asidik ve bazik özellik göstermeleri çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı farklı renklerde gözle görülebilir bir de ğişime neden olmaktadır. Gözlenen bu de ğişimden yararlanılarak azo boyar maddeler pH indikatörü olarak kullanılabilmektedirler.

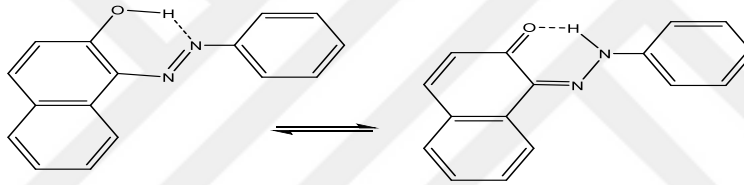
Hem amino grubu (A) hem de azo grubunun β azotu üzerinden (B) protonlanabilen aminoazobenzenlere örnek olarak, 4-fenilazo-N,N-dimetilanilin verilebilir. 4-fenilazo-N,N-dimetilanilin iki konjuge mono aside sahiptir, bu asitlerin pKa de ğerleri azo azotu ile amino azotunun bazik karakterinden kaynaklanmaktadır, azo azotu daha baziktir (Şekil 2.19) (Zenhäusern & Zollinger, 1962).



Şekil 2.19 : 4-Fenilazo-N-N-dimetilanilinin konjuge asitlerinin pKa de ğerleri.

Azo grubu üzerindeki β azotunun protonlanması sonucunda oluşan azonyum formunda görülen molekül içi yük transferi ($n \rightarrow \pi^*$ geçişi) absorpsiyon maksimumunu daha uzun dalga boyuna kaydırmaktadır (batokromik kayma). Aynı zamanda serbest azotun protonlanması ile oluşan katyonik yapı amonyum formu olarak belirtilmektedir ve azonyum formu ile rezonans denge halindedir.

Hidroksiazo bileşiklerinde -OH grubunun konumu ve azo-hidrazontautomeri dengesi hidroksi grubunun asitliğini belirlemektedir. o-Hidroksiazo bileşiklerinde azotautomerin ve hidrazontautomerin molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir (Zolinger, 1961a). Bundan dolayı o-hidroksiazo bileşikleri ve p-izomerlerine göre daha zayıf asittirler. Kolay iyonlaşabilen hidroksi grubu ile oluşabilecek istenmeyen renk değişimlerine bağlı problemleri ortadan kaldırmak amacıyla daha zayıf asidik özellik gösteren o-hidroksiazo bileşikleri ticari olarak tercih edilmektedir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 : 1-Fenilazo-2-naftolün tautomerleri.

2.1.5.2 Çözünürlük

Yapılarında -OH, -NH₂, -COOH, -Cl, -Br, -NO₂, -OCH₃ gibi farklı gruplar içeren azo boyar maddelerin haslık, çözünürlük, renk ve erime noktası gibi birçok özellikleri içerdiği gruba göre değişkenlik göstermektedir. Örneğin, -SO₃H, -OH, -O(CH₂CH₂O)_n-H gibi oksokrom gruplar azo boyar maddenin birden çok çözücüde kolaylıkla çözünebilmesini sağlamaktadır (Langhals, 2004).

Yapılarında hidroksi veya amino grupları içeren azo boyalar içerdikleri gruba göre asidik veya bazik özelliğe sahiptirler. Yapılarında sülf (SO₃H), karboksil (-COOH) grupları gibi asidik karakterli ve amin (NH₂, -NH_xR_y) gibi bazik karaktere sahip gruplar içeren azo boyaların tuzları suda çözünebilmektedir (Başer, 1990).

2.1.5.3 Renklilik

Neredeyse tüm renklere sahip azo boyalar, -N=N- bağının her iki ucuna çeşitli süstitüe aromatik gruplar bağlanmasıyla veya yapısındaki azo grubunun sayısının değiştirilmesiyle elde edilebilirler.

Azo boyalarının yapılarındaki azo grupları ile boyar maddenin rengi arasında doğrudan bir ilişki vardır, yapıdaki azo grubu sayısı arttıkça renk koyulaşır. Bileşiğe renklilik kazandıran yapısal faktörler üç grup altında incelenebilir (Başer, 1990; Özcan, 1978).

Moleküldeki π elektronları ve sayısı: Molekülde hem σ elektronları hem de π elektronu içeren doymamış bileşikler seçimli absorpsiyon yaparak $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini sağladıklarından renkli görünürler. Molekül yapılarında belirli sayıda çift bağ içeren bileşikler yakın UV bölgesinde absorpsiyon yaparlar ve bu yüzden renksizdirler, bileşikteki π elektronu sayısı ne kadar artarsa absorpsiyon daha büyük dalga boyuna doğru kayar. Böylece görünür bölgede seçimli absorpsiyon meydana gelebilir ve cisim renkli görünür.

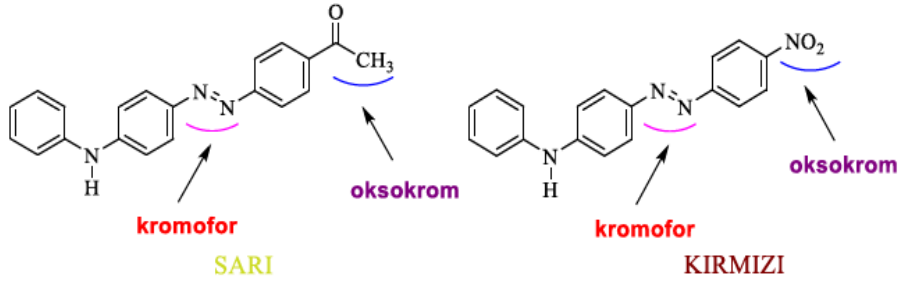
Konjüge çift bağlar: Konjüge çift bağlar delokalize π elektron sistemini meydana getirirler. Yapının çift bağ sayısının artması ile delokalizasyon artar ve absorpsiyon uzun dalga boyuna kayarak renkte değişim olur. Bunun nedeni ise delokalizasyonun artması ile elektronun π bağ orbitalinden (π^*) anti bağ orbitaline çıkarmak için gerekli enerjinin azalmasıdır. Bu da seçimli ışık absorpsiyonunun görünmeyen UV bölgesinden uzun dalga boylu görünür bölgeye (yeşil-siyah bölgesine) kayarak cismin renkli görünmesini sağlar. Çift bağ sayısı ile absorpsiyon dalga boyu arasında doğrusal bir ilişki vardır, örneğin, $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$ molekülünde n sayısının artması ile renkteki değişim Çizelge 2.2’de görülebilir (Başer, 1990).

Çizelge 2.2 : Molekülün rengine çift bağ sayısının etkisi.

Çift Bağ Sayısı	1	2	3	4	5	6	15
Renk	Renksiz	Renksiz	Renksiz	Yeşil	Sarı	Turuncu	Yeşil-Siyah

Kromoforlar ve oksokromlar: Moleküllerin yapısındaki kromofor ve oksokrom grupların varlığı boyar maddelerin renkli olmalarında en önemli etkidir. Kromofor gruplar $-N=N-$, $-C=O-$, $-NO_2$, $-NO$, $-C=C-$, $-CHO$, $-C=N-$ gibi çift bağ ve ortaklanmamış elektron içerirler, oksokrom gruplar ise $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-SH$, $-SO_3H$, $-Cl$, $-Br$ gibi gruplar içerir. Oksokrom grupların varlığı π elektron sisteminde delokalizasyonu arttırarak molekülün absorpsiyonunun daha büyük dalga boyuna kayıp renklilik kazanmasını sağlar.

Örneğin; oksokrom grup olan $-\text{COCH}_3$ ile $-\text{NH}_2$ grupları içeren boyar maddeler renk açısından incelendiğinde $-\text{COCH}_3$ grubu içeren boyar maddenin renginin turuncu, $-\text{NO}_2$ grubu içeren boyar maddenin renginin koyu kırmızı olduğu görülmüştür. Azobenzenin bir türevi olan p-amino azobenzen sarı renkli bir azo boyar maddedir. Bu boyar maddedeki oksokrom grup $-\text{NH}_2$, kromofor grup ise $-\text{N}=\text{N}-$ grubudur.



Şekil 2.21 : Farklı oksokrom gruplar içeren monoazo boyar maddelerin renklerindeki farklılıklar (Aksungur, Arslan & Seferoğlu, 2015).

2.1.5.4 Spektroskopik özellikler

Organik yapıların analizlerinde UV spektroskopi tekniği tek başına yeterli olmasa da diğer karakterizasyon tekniklerinin sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde; aromatik yapılar, çift bağlar, karbonil grupları, azo grupları ve diğer kromofor gruplarının karakterizasyonunda kullanılabilirler (Bekaroğlu, 1972).

Azo boyar maddenin karakterizasyonunda en çok kullanılan yöntem NMR'dır. Bu yöntemde tayin edilmek istenen yapıdaki protonların yerine ve sayısına göre yapı aydınlatılabilmektedir. Paramanyetik özellik gösteren metal içeren komplekslerde yapı karmaşık olduğundan karakterize edilmesi zordur (Bekaroğlu, 1972; Gündüz, 1999).

Bu yöntemlerin dışında kütle spektroskopisi, elementel analiz, X-ışını kırınımı metotları da azo boyar maddelerin yapılarının aydınlatılmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bekaroğlu, 1972; Erdik, 1993).

Azobenzen türevleri, UV spektrumlarında iki çeşit bant göstermektedir. Ultraviyole bölgesinde bulunan ilk bant fenil halkasının elektronlarının uyarılmasıyla, ikinci bant ise, $-\text{N}=\text{N}-$ grubundaki π elektronlarının uyarılmasıyla görünür bölgede meydana gelir. Ultraviyole-görünür bölgede yer alan bu bantların şiddetleri ve absorpsiyon yoğunluğu, ortamın polaritesine bağlı olduğu gibi fenil halkası üzerindeki

sübstitüentlerin yapısına ve bağlandığı pozisyona da bağlıdır. Sübstitüentin yapısından ve pozisyonundan en çok görünür bölgede bulunan bant etkilenmektedir.

Kromofor ve oksokrom gruplar görünür bölgede absorpsiyon yapabilme kabiliyeti sağlar. R-N=N-R kromofor grubu ve R grubunun alkil veya aril grubu olması, oksokrom grupların varlığı, sayısı ve çeşidi bu absorpsiyon dalga boyunu artırır.

Başka bir örnek olarak, çözücü polaritesinin artması spektrumda gözlenen bantları daha uzun dalga boyuna (batokromik) kaymasına sebep olur.

Buradaki geçişler genellikle $\pi-\pi^*$ geçişleridir. Azobenzendeki azot atomunun p-elektronları $n-\pi^*$ geçişi sonucu zayıf absorpsiyon bantları (360-450 nm) gösterirler.

Yasaklı olan $n-\pi^*$ geçişinin sonucunda azobenzenin görünen rengi oluşur, bu yasaklı $n-\pi^*$ geçişi ise p orbitalinin n orbitaline çok yakın olması ve aynı atomda bulunmalarından dolayı gözlenir (Platt, 1951). -N=N- grubunun benzen halkasına farklı sübstitüe grupların bağlanmasından $n-\pi^*$ geçiş enerjisi etkilenmektedir (Zolinger, 1961b).

Farklı sübstitüent gruplara göre batokromik etkinin $\text{NO}_2 > \text{COOH} > \text{OH} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3$ şeklinde olduğu yapılan çalışmalar sonucunda kanıtlanmıştır (Issa, Temerk, & Mahmoud, 1973).

Azobenzen türevlerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında -N=N- gerilme bantları, $1460-1550 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenir. Bu bant azo bileşiklerinin çoğunda ya gözlenmez ya da çok zayıf olarak gözlenir. Simetrik azo bileşiklerinde ise bu bant hiç gözlenmez. Trans azobenzenlerin FT-IR spektrumlarında -N=N- gerilmesi, $1380-1420 \text{ cm}^{-1}$ arasında Ar-NH₂ bileşiklerinin C-N gerilme bantları $1280-1330 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir. Burada asimetrik gerilme titreşimlerinin bantları yüksek frekansta simetrik gerilme titreşim bantları ise düşük frekanstadır. Fenolik bileşiklerin O-H gerilmesi, hidrojen bağının olduğu durumlarda, geniş bir bant olarak $3600-3650 \text{ cm}^{-1}$ arasında, hidrojen bağının olmadığı durumlarda $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin bir pik olarak gözlenir (Pavia, Lampman, Kriz, & Vyvyan, 2008).

2.1.6 Azo boyar maddelerin kullanım alanları

Azo grubu ihtiva eden bileşikler ve kompleksleri, çok yönlü moleküller olup çok çeşitli endüstrilerde kullanım alanlarına sahiptir. Özellikle, sahip oldukları güçlü renklerinden dolayı uzun zamandan beri boyar madde ve pigment olarak kullanılan

azo boyar maddeleri (Gup, Giziroglu & Kırkan, 2007), tekstil, kağıt, plastik, boya endüstrilerinde, indikatör olarak kimyasal analizlerde ayrıca, mürekkep olarak matbaacılıkta ve hücre boyanması amacıyla biyolojik araştırmalarda kendine yer bulmaktadır.

Son zamanlarda ise azo boyar maddeler, gelişen teknoloji ile birlikte diğer uygulama alanlarının dışında optik malzemeler, elektronik malzemeler, görüntüleme teknolojisi, biyoteknoloji, anti-kanser tedavisi, gıda, ilaç, kozmetik, kemosensörler gibi geniş uygulama alanına sahip yüksek teknoloji uygulamaları için de sıklıkla kullanılmaktadır (Saylam ve ark., 2008).

Azo kromoforu ($-N=N-$) içeren boyar maddelerin en önemli avantajları; yüksek ısısal kararlılığa sahip olmaları, basit ve ucuz bir şekilde elde edilebilmeleri ve uygulama amacına göre kolay süstitüe edilebilir olmalarıdır (Hunger, 2002).

Bunların dışında, ligand olarak kullanıldığında, geçiş metalleri ile koordinasyon sayısı farklı kararlı kompleksler oluşturabildikleri için inorganik ve koordinasyon kimyasında eser metal analizlerinde de kullanılabilirler (Florence, 1974).

2.2 Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerin orijinal adı çeşitli ftalik asit türevlerinden sentezlendiklerini belirtmek amacıyla Yunanca'da mineral yağı anlamına karşılık gelen 'naphtha' ve koyu mavi anlamındaki 'cyanine' kelimelerinin birleşiminden oluşur, ayrıca tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılmaktadırlar (Moser, F.H. & Thomas, 1983). Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyeninler (Pc), dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünü olup, 18 π elektron sistemine sahip düzlemsel bir makro halka içermektedir (Lever & Leznoff, 1996).

Ftalosiyeninler sentezlendiği ilk yıllardan bugüne dek gösterdikleri ilginç ve yüksek teknolojik özelliklerinden dolayı evrensel araştırma konusu olmuşlardır. Doğada gözlenebilen ve insan sağlığı açısından önemli bir yere sahip olan B12 vitamini, vücutta oksijenin taşınmasında görevli hemoglobin ve bitkilerde güneş ışığının kullanılması ile enerji üretilmesini sağlayan klorofil A gibi porfirinler ile benzerlik gösteren sentetik bir tetrapirel türevi olan ftalosiyeninler, zamanla özelliklerinin farkedilmesiyle birlikte porfirinlere üstünlük sağlamıştır. Günümüzde ise üzerinde en

çok çalışılan ve araştırma yapılan koordinasyon ve makrosiklik bileşiklerinden biri olmuşturlardır.

Porfirinler, ftalosiyaninler, porfirazinler ve tetrabenzoporfirinler tetrapirel türevleridir (Lever & Leznoff, 1996; Stillman & Nyokong, 1989). Ftalosiyaninleri porfirin yapısından ayıran en önemli özellik sahip olduğu dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur (Stuzhin & Ol'ga, 1996). Porfirinde bulunan metin grupları, ftalosiyaninlerde, azo köprüleriyle yer değıştirmiştir.

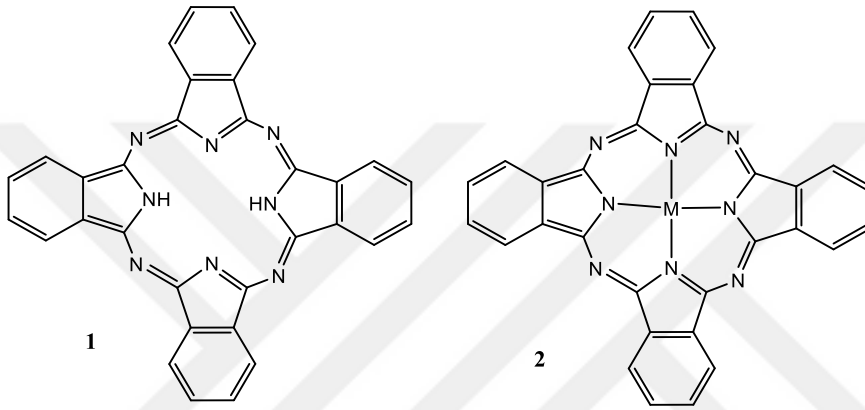
Braun ve Tcherniac tarafından ilk kez 1907 yılında farkedilen ftalosiyanin aslında bir yan ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıkta, ftalimid ile asetik asitten reaksiyonundan o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak mavi renkli bir bileşğin oluşması ile ftalosiyanin kimyasının ilk adımı atılmıştır (Braun & Tcherniac, 1907). Metalsiz ve süstitüe grup içermeyen bu ftalosiyaninin yapısı Robertson'un X-ışını difraksiyonu (Linstead & Robertson, 1936; J M Robertson & An, 1935, 1937) ve Linstead'ın geniş araştırmaları sonucu yaklaşık 25 yıl sonra belirlenebilmiştir (Byrne, Linstead, & Lowe, 1934; Dent & Linstead, 1934).

Braun ve Tcherniac'ın keşfinden 20 yıl sonra Fribourg Üniversitesinde görevli De Diesbach ve Von der Weid bakır(I)siyanür (CuCN) ile o-dibromobenzenin piridin içinde ısıtılmasıyla %23 verimle mavi renkli ticari ismi Monastral Fast Blue olan CuPc yapısını sentezlemişler ve bu ürünün oldukça kararlı olduğuna dair çalışmalar yürütmüşlerdir (Cronshaw, 1942; De Diesbach & Von der Weid, 1927; Moser, F.H. & Thomas, 1983). Bu bileşik ile yapılan araştırmalarda asidik-bazik ortamlardaki ve ısı ortamındaki kararlılığı ilgi çekmiştir. CuPc'nin endüstriyel üretimine ise 1935 yılında ICI (Imperial Chemical Industries) Şirketi tarafından başlanmış sonraki yıllarda Farbein Industrie ve Du Pont Şirketleri gibi şirketler de bu maddeyi endüstriyel olarak elde etmeye başlamıştır. Sahip oldukları parlaklık, kimyasal ve ısı dayanıklılığı gibi özellikleri sayesinde endüstriyel alanda kendine yer bulan ftalosiyaninler; boya, baskı mürekkebi, plastik ve tekstil gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır (Bestmann & Houben, 1982).

1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinin araştırmacıları olan Dandringe ve Dunsworth ftalimid sentezi sırasında oluşan mavi-yeşil renkli bir safsızlığın reaktörün camındaki çatlaktan sızarak ortamdaki demir gövdenin demiriyle reaksiyona girdiği ve çok kararlı ve pigment özelliği taşıyan bir ürün olduğunu belirlemiş ve bu özellikleri

sayesinde boya endüstrisinde kullanılarak ilk patentin alınmasını sağlamıştır (Akkoç, 2019; Kulaç, 2006).

Yapılan tüm sentezlere ve incelemelere rağmen yapının “ftalosiyanin” olarak isimlendirilmesi ancak 1933 yılında Linstead tarafından kullanılmıştır (Akkoç, 2019; Moser, F.H. & Thomas, 1983). Linstead 1929-1939 yılları arasında ftalosiyaninler üzerine yaptığı çalışmalarla molekülün yapısını açıklamakla birlikte farklı metal içeren ftalosiyaninler için de yöntemler geliştirmiştir (Byrne ve ark., 1934; Dent & Linstead, 1934; Dent ve ark., 1934; Linstead, 1934; Linstead & Lowe, 1934a, 1934b).



Şekil 2.22 : Metalsiz (1) ve metalli ftalosiyaninlerin (2) yapıları.

Makrosiklik bileşikler olan ftalosiyaninlerin (Pc) kendilerine has sentez metotları, sahip oldukları özellikleri ve geniş uygulama alanları ile araştırmacıların dikkatlerini üzerine çekmesiyle ftalosiyanin kimyası bilimi oluşmuştur.

Ftalosiyaninler ile ilgili yapılan çalışmaların çoğu özellikle metalli ftalosiyaninler üzerinedir. Koordinasyon sayısı dört olan makrosiklik halkanın periferik pozisyonlarındaki süstitüent gruplar ftalosiyanin halkasının merkezine metal iyonunun bağlanmasına yatkındır. Metalsiz Pc halkasının merkezindeki iki hidrojen atomu yetmişten fazla farklı element ile yer değiştirerek metalli ftalosiyaninler elde edilebilir.

Makrosiklik halkanın merkezine 70’ ten fazla elementin koordine kovalent bağlarla farklı pozisyonlarda bağlanabiliyor olması, periferik veya non-periferik konumlardaki süstitüentlerin değiştirilebilirliği, aromatik yapıda olması, asit, alkali, ısı ve nem gibi dış etkenlere karşı oldukça kararlı olması ftalosiyaninlerin değişik kimyasal, fiziksel ve spektral özellikler göstermelerine imkan sağlamıştır (Akkoç, 2019; Eren, 2016).

Genellikle ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların sübstitüsyon ürünleri ile metal tuzlarının reaksiyonlarından elde edilen ftalosiyanimler, kimyasal ve termal olarak dayanıklı, elektriksel ve optik davranışlara sahip bileşiklerdir. Yüksek koordinasyon sayılı metallerin olduğu yapılar kare piramit, kare düzlemsel ve oktahedral şeklinde olabilmektedir.

Ftalosiyanimlerin periferel pozisyonlarına hacimli grupların sübstitüsyonu ile organik solventlerdeki çözünürlüğü artırılabilir, bu yüzden tetra ve oktasübstitüe ftalosiyanimler ile ilgili daha çok çalışılmıştır. Tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin çözünürlükleri oktasübstitüentlerden daha fazladır.

Ftalosiyanimlerin yüksek kararlılıklarının açıklanmasında; molekül yapısının aromatiklik göstermesi ve merkezdeki koordine kovalent bağların olması önemli yer tutmaktadır. Ftalosiyanimler, havada 400-500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya maruz kalmazlar. Ortamdaki kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklı olan ftalosiyanimlerin makrosiklik halkasında ftalik asit veya ftalimide parçalanma yoluyla bozunma olur. Günümüzde ise sentezlenmiş olan sübstitüe ftalosiyanimlerin bozunma sıcaklıkları 150 °C'ye kadar düşebilmektedir (Lever & Leznoff, 1996).

Uzun yıllar boyunca boyar madde olarak kullanılan ftalosiyanimlerin, yeniden düzenlenmeye uygun olmaları ve düzenlenme sonucu sahip oldukları özellikleri sayesinde yarı iletken materyaller, moleküler elektronikler, elektrokromik gösterge cihazları, fotovoltaiik ve solar hücreler, gaz sensörler, likit kristal malzemeler, Langmuir-BIodgett filmleri, non-lineer optik malzemeler, OLED (organik ışık yayan diyotlar) ekranlar, güneş pilleri, optik veri depolama ve fotodinamik kanser terapisi gibi ileri teknoloji alanlarında (Kobayashi, Kondo, Nakajima, & Osa, 1990; Lever & Leznoff, 1996; C. Leznoff & Hall, 1982; Toupance, Bassoul, Mineau, & Simon, 1996) geniş uygulamalara sahip olması kimya ve diğer temel bilimler için vazgeçilmez olmalarını sağlamaktadır (Lever & Leznoff, 1965, 1996).

Çizelge 2.3 : Metal atomlarının ftalosiyanin merkezlerindeki bağlanışları.

Ftalosiyanin	Metal Atomu	Yükseltgenme Basamağı	Kısaltma
I. Tip Ftalosiyaninler	H, Li, Na, K	1+	H ₂ Pc, Li ₂ Pc, Na ₂ Pc, K ₂ Pc
	Be, Mg, Mn, Ni, Ba, Cu, Zn, Ca, Ag, Cd, Pt, Au, Pb	2+	BePc, MgPc, CaPc, MnPc, NiPc, CuPc, ZnPc, AgPc, CdPc, BaPc, PtPc, AuPc, PbPc
	Cr, Fe, Co Al, P, Sc, Ga, Y, Rh, Pd, As In, La, Gd,	2+, 3+	CrPc, FePc, CoPc AlPc, PPc, ScPc, GaPc, AsPc, YPc, RhPc, PdPc, InPc, LaPc, PrPc, NdPc, SmPc, EuPc, GdPc, TbPc,
	Pr, Sm, Nd, Eu, Tm, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Tl, Bi, B	3+	DyPc, HoPc, ErPc, TmPc, YbPc, LuPc, TlPc, BiPc, BPc (1 aksiyal)
	Si, Ge, Zr, Nb, Ru, Sn, Hf, Os, Ir, Th, Pa	4+	SiPc, GePc, ZrPc, NbPc, RuPc, SnPc, HfPc, OsPc, IrPc, ThPc, PaPc (2 aksiyal)
	Ti	3+, 4+	TiPc (=O veya 2 aksiyal)
	V	3+, 4+	VPc (=O veya 2 aksiyal)
	Re	3+, 4+	RePc (1 veya 2 aksiyal)
	Tc	4+	TcPc (?)
	Hg	4+	HgPc (2 aksiyal ya da oligomerler)
	U	4+, 6+	UPc (2 aksiyal)
	Mo	4+, 5+	MoPc (=O veya 2 aksiyal)
	Sb	4+, 5+	SbPc (1 veya 2 aksiyal)
	Ta	5+	TaPc (2 aksiyal)
	W	2+, 5+	?
II. Tip Ftalosiyaninler	Sc, Y, Pr, Dy, Nd, Eu, Gd, Tb, Ho, Sm, Er, Tm, Yb, Lu, Tl	3+	ScPc ₂ , YPc ₂ , PrPc ₂ , NdPc ₂ , SmPc ₂ , EuPc ₂ , GdPc ₂ , TbPc ₂ , DyPc ₂ , HoPc ₂ , ErPc ₂ , TmPc ₂ , YbPc ₂ , LuPc ₂ , TlPc ₂
	Zr, Ce, Hf, Th, Pa, Np, Am, Ti	4+	ZrPc ₂ , CePc ₂ , HfPc ₂ , ThPc ₂ , PaPc ₂ , NpPc ₂ , AmPc ₂ , TiPc ₂

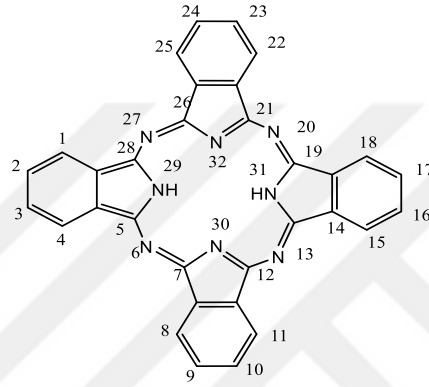
2.2.1 Ftalosiyaninlerin adlandırılması

Ftalosiyaninlerin klasik adlandırılması, merkezdeki metal katyonundan sonra, yapıdaki sübstitüentin adı eklenerek yapılabilir. Ftalosiyaninler için geliştirilen adlandırma sistemi sayesinde çok sayıda ftalosiyanin türevleri gerekli kısaltmalar yapılarak ve molekül yapısı hakkında fikir verecek şekilde adlandırılabilirler.

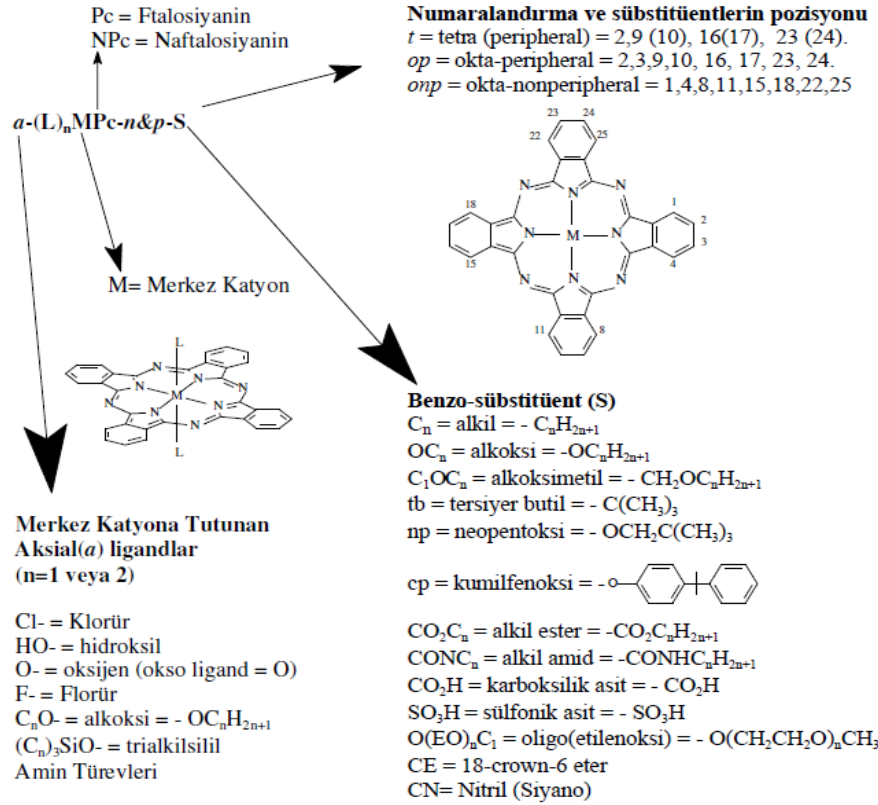
Örneğin; metalsiz ftalosiyeninler “serbest baz ftalosiyenin”, “dihidrojen ftalosiyenin” (H_2Pc) veya “ftalosiyenin” (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli ftalosiyeninlerde (MPc) ise merkezde bulunan katyon ftalosiyenininden önce getirilerek kısaltma yapılabilir (örneğin, $CuPc$).

Fakat IUPAC, adlandırmanın kısa olmasını tercih etmektedir.

Ftalosiyenin halkası Şekil 2.23’ deki gibi kabul edilmiş numaralandırma sistemi ile gösterilmiştir. Bu makrosiklik sistemde dört benzen halkası üzerinde 16 tane uygun yer vardır.



Şekil 2.23 : Ftalosiyenin molekülünde numaralandırma.



Şekil 2.24 : Ftalosiyeninlerin adlandırılmasının özet görünümü.

“t” simgesi ile gösterilen kısaltma ise dört farklı izomerden oluşan periferel tetrasübstitüe ftalosiyanınları ifade eder. Örneğin, metallsız tetra-terciyer-butil ftalosiyanın $H_2Pc-t-tb$ diye kısaltılır. Ftalosiyanın makrohalkasına bağlanan gruplar adlandırmada ftalosiyanıninden sonra kısaltılarak belirtilebilir.

The chemical structure shows a central silicon atom (Si) coordinated by four nitrogen atoms (N) in a macrocyclic arrangement. The silicon atom is also bonded to two hydroxyl groups (OH). The four nitrogen atoms are part of four phenyl rings, each substituted with an R group. A long alkyl chain is attached to one of the R groups, represented as $-R = -S-(CH_2)_{16}-$.

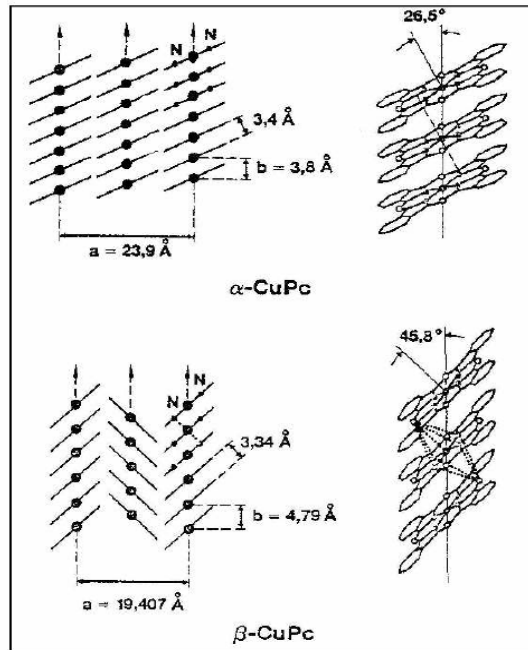
28

2.2.2 Ftalosiyanın fiziksel özellikleri

Fiziksel özellikler olarak bakıldığında renk ve yüksek kararlılık ftalosiyanınlar için en önemli özellikler olarak karşımıza çıkmaktadır. Pc' lerin merkez atomlarının çeşitlendirilebilmesi, farklı süstitüe grupların aromatik yapıya bağlanma şekilleri ve içerdği gruplara göre karakteristik özellikleri bu kompleks bileşiklerin fiziksel, kimyasal ve spektral özelliklerinin değışiklik göstermesini sağlamaktadır (Özkan, 2011).

Kimyasal ve kristal yapısına göre ftalosiyanınların renkleri çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaininde süstitüe gruplardaki klor atomlarının sayısının artması rengin maviden yeşile doğru kaymasına sebep olur. Üretim şekillerine göre birçok kristal yapıly ftalosiyainler gözlenmiştir (Akkoç, 2019; Özkan, 2011).

Ticari açıdan ise ftalosiyainler α -formu, β -formu ve x-formu olmak üzere 3 kristal yapıya sahiptir. Şekil 2.26' da kristal şekilleri görölmektedir.



Şekil 2.26 : Metalloftalosiyainlerin kristal yapılarının şematik gösterimi.

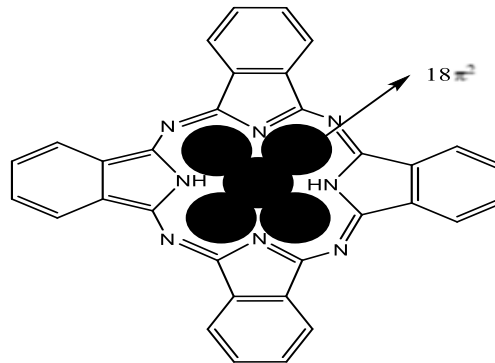
Bu yapıların renkleri, kararlılıkları ve çözünürlükleri birbirinden farklılık göstermektedir. Daha kararlı olan β -formu en çok bilinen yapıdır. α -formu ise yüksek sıcaklıklara ısıtılma ya da polar özellik gösteren çözücüler ile muamele edilme gibi yöntemlerle kolayca β -formuna dönüşebilir. α -formu öğütölerek x-kristal yapısı da oluşturulabilir.

Bu 3 kristal yapı içerisinde α -formu ve β -formu daha önemlidir. β -formu termodinamik açıdan α -formundan daha karardır ve metal atomu iki komşu molekülün azot atomuyla olmak şartıyla oktahedral yapıya sahiptir. α -formunda ise istiflenmiş sistemler söz konusudur. Üst üste istiflenmenin daha sık bir şekilde meydana geldiği ftalosiyanın moleküllerini içermektedir.

Metalsiz ftalosiyanınlarla yapılan çalışmalarda ftalosiyanın molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğu belirlenmiştir. Metal eklenmesiyle molekülün yapısı D_{4h} simetrisine dönüşmektedir (Lever & Leznoff, 1996; Stillman & Nyokong, 1989).

Bazı metalli ftalosiyanınlar kare düzlem yapıdadır. Su veya amonyak gibi çeşitli moleküllerin aksel olarak merkez metal atomuna bağlanmasıyla, beş koordinasyonlu (piramidal) yapıya veya altı koordinasyonlu (oktahedral) sistemlere dönüşür. İki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzleme yerleşirken, Sn^{+2} , Pb^{+2} gibi daha büyük çaplı metaller makrohalkanın içine sığmamaktadır (Iyechika, Yakushi, Ikemoto, & Kuroda, 1982). Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyanınların oluşturulmasında (-2) değerlikli metal ile merkez metal karşılanırken ortamda bulunan anyonlar tarafından geriye kalan bağlar doldurulur.

Ftalosiyanınlarda, porfirinler gibi 16 atomu 18π elektronik yapısıyla “Hückel” kuralına göre aromatik özellik göstermektedir (Brewis ve ark., 1998). Makrosiklik halkanın içerdiği 18π elektron sistemi Ultraviyole görünür bölgede 400–700 nm arasında çok şiddetli bir bant verir. En düşük rezonans yapısına sahip ftalosiyanın molekülünün yapısı Şekil 2.27’ de verilmiştir.



Şekil 2.27 : Ftalosiyanınların en düşük enerjideki rezonans yapısı.

Havada 400-500 °C’ ye kadar önemli derecede bozunmayan ve vakum altında metal komplekslerinin büyük bir bölümünün 900 °C’ den önce dekompoze olmadığı ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur (Lawton, 1958).

Kristallenebilen ftalosiyaninlerin, kristal şekilleri, metal iyonları, periferel ve eksenel pozisyonadaki süstitüentleri değıştirilerek yarı-iletken ve metalik iletken özellik göstermeleri sağlanmaktadır.

2.2.3 Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyaninler o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilmektedirler. Ftalosiyaninlerin uygun reaksiyon koşullarının sağlanması için karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba doğrudan bağlı olması ve karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ olması gerekmektedir.

Ftalosiyaninler dört iminoizoindol grubundan oluşan oldukça gergin bir yapıya sahiptirler. Periyodik tablodaki metal iyonlarının neredeyse tamamı ile ftalosiyanin halkasının merkezindeki serbest iki hidrojen atomunun yer değıştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir (Bekaroğlu, 1996).

Ftalosiyaninlerin sentezinde metal iyonunun template etkisi daha yüksek verimde ürün elde edilmesini sağlar, bu yüzden metalli ftalosiyaninlerin verimi daha yüksektir. Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez metal iyonunun çapının ftalosiyanin halkasının oyuk çapıyla uygunluğu yapının kararlılığı açısından önemlidir. Metalli ftalosiyaninlerde metalin çapı molekülün merkezindeki boşluğun çapı ile uyumluysa kararlı bir molekül oluşmaktadır. Boşluk çapı 1.35 Å'dan büyük veya küçük olan metal iyonları boşluktan kolayca ayrılabilir.

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere genel olarak iki grupta toplanabilirler. Genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyaninlerin dahil olduğu elektrovalent ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Metalli ftalosiyanin seyreltik asitler, sulu alkol veya su ile muamele edildiğinde metal iyonu merkez boşluğundan ayrılır ve metallsiz ftalosiyanin oluşur. Merkezde lityum içeren ftalosiyaninler alkol içerisinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ortama katıldığında ortamdaki tuzun katyonu ile lityum yer değıştirilerek yeni bir ftalosiyanin elde edilmiş olur.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri ise elektrovalent olanlara göre daha karardır, kinolin, 1-klornaftalen gibi bazı organik çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı kovalent ftalosiyaninler ise vakum altında inert ortamda, 400-500 °C sıcaklıkta bozunmadan süblime olabilirler.

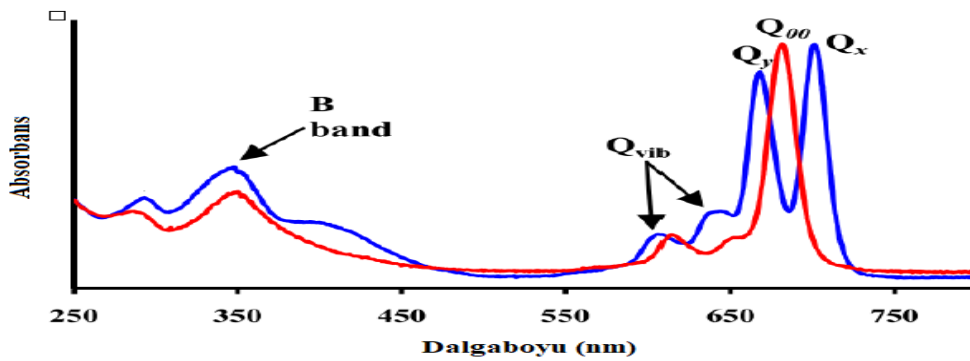
Genel olarak suda çözünmeyen ftalosiyanın periferik pozisyonlarına eklenen kristal haldeki moleküller arası etkileşimleri azaltan süstitüe gruplar (Lever & Leznoff, 1996; Rosenthal & Ben-Hur, 1989; Snow, 2012) ve sülfonik asit veya karbonik asit gibi asitlerle organik solventlerdeki (özellikle polar olmayan solventler) çözünürlükleri belirgin şekilde artmaktadır (Darwent, Douglas, Harriman, Porter, & Richoux, 1982). Bu şekilde elde edilen ftalosiyanın izomer karışımları oluşabilmekte ve saflaştırılma sırasında izomerlerin ayrılması çok zor ve hatta mümkün olmamaktadır.

Ftalosiyanın kimyasal ve termal açıdan oldukça kararlı, kuvvetli asit ve kuvvetli bazlara karşı dayanıklı yapılardır. Sadece nitrik asit, dikromat, potasyum permanganat veya seryum tuzları gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle ftalik asit veya ftalimide dönüşerek makrohalka bozunmasına uğrarlar. Benzen halkalarına triflorometil, trikolorometil gibi flor içeren süstitüentler, nitro, siyano grupları, fenilsülfonil gibi elektronegatif gruplar ilave edilerek ftalosiyanın dayanıklılığı artırılabilir (Wöhrle, Meyer, & Wahl, 1980). Ftalosiyanın nitrik asitte bozundukları için nitrolanamazlar ama kolaylıkla sülfolanırlar (J M Robertson & An, 1935).

2.2.4 Ftalosiyanın spektral özellikleri

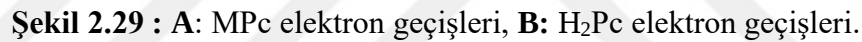
2.2.4.1 UV-Vis spektroskopisi

π elektronlarınca zengin ve renkli maddeler olan ftalosiyanın UV-Vis spektrumunda çeşitli karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan ölçümlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri kaynaklıdır ve sırasıyla 720-500 nm arasında Q bandları ve 420-320 nm aralığında B (Soret) bandlarıdır.



Şekil 2.28 : Metal Pc (kırmızı) ve metalsiz Pc (mavi) UV-Vis spektrumu.

Q-bandı absorpsiyonu π - π^* geçişiyle en yüksek dolu molekül orbitalden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül orbitale (LUMO) doğru olur (Wöhrle ve ark., 1980).



UV-Vis spektrumlarının çözücü konsantrasyonuna ve polarite değişimine bağlı olarak bant şiddetlerinde ve konumlarında değişiklikler gözlemlenebilir.

33

iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına, çözücünün cinsine, çözücü konsantrasyonuna, süstitüent gruplara ve elektronik konfigürasyona bağlı olarak spektrumda farklılıklara sebep olabilir.

Örneğin; metalli ftalosiyanınların kloroform içinde alınan spektrumlarında monomerik ftalosiyaninden kaynaklanan 675-710 nm aralığında şiddetli bir bant, 640 nm’de bir omuz ve 610 nm’de zayıf bir bant gözlenir. Metanol gibi polar çözücüler içerisinde alınan ölçümlerde ise 670-680 nm civarındaki Q bandının şiddeti oldukça azalmakta 630-640 nm civarındaki omuz şeklinde görülen bant ise agregasyon sonucu şiddetlenmektedir (Leznoff, 1989).

Periferal pozisyondaki süstitüe gruplar Q-bandının konumunu etkilemezler, yalnızca benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına sebep olan gruplardan dolayı etkilenebilirler. Naftalosiyanınların (NPC) Q-bandları 90 nm, antrosiyanınkiler ise 170 nm kadar kırmızıya kaydırır (Kobayashi & Isoda, 1993).

Periferal olmayan amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo gibi elektron verici süstitüe gruplar ise elektronik spektrumda absorpsiyon bantlarını daha uzun dalga boylarına kaydırmıştır (Cook ve ark., 1988).

2.2.4.2 NMR spektroskopisi

Ftalosiyanınların çözünürlük özelliği kazanması ile NMR ölçümlerinin yapılabilmesi mümkün kılınmıştır. Ftalosiyanınların ^1H -NMR spektrumlarında düzlemsel yapıdaki 18π elektron sisteminin etkisiyle geniş diyamanyetik halka akımı gösterdiği bilinir.

Metalsiz ftalosiyanınların ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS (tetrametilsilan)’den daha kuvvetli alana yani eksi ppm bölgesine yayvan kayması bilinen en ilginç özelliğidir (Gürek, 1996).

Ftalosiyanınlerde aromatik halkaların pikleri düşük alanda (8-10 ppm aralığında) görülür, yapıya ilave edilen aksiyel konumda yer alan grupların protonları ise protonların mesafesine ve pozisyonuna bağlı olarak yüksek alana kaymaktadır.

NMR spektrumlarında ftalosiyanın halkasının merkezinde yer alan metal atomları da önemlidir. Paramanyetik atomların NMR spektrumu vermediği bilinmektedir, bu sebepten dolayı paramanyetik özellik gösteren metal atomunun yer aldığı ftalosiyanın bileşikler de NMR spektrumu vermezler. Tetra süstitüe ftalosiyanınler izomer karışımları içerirler, spektrumlar hem izomer türüne göre farklılık gösterirken hem de

geniş pikler verirler. Okta süstitüe ftalosiyaninler de ise tek izomer olduğundan keskin pikler içermektedirler.

2.2.4.3 FT-IR spektrumları

Ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları detaylı olarak incelendiğinde makrosiklik halkanın çok büyük olmasından dolayı fazla sayıda band gözlenmiş ve gözlenen bu bandların karakterizasyonu zorlaşmıştır (Hamuryudan, Merey, & Bayir, 2003). Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları birbirine çok benzerdir ve aralarında nasıl bir fark olduğu tam olarak bilinmemektedir. 3280 cm^{-1} 'de zayıf bir (-NH) bandı olarak gözlenen ve metalsiz ftalosiyaninin iç kısmındaki -NH titreşimlerinden kaynaklanan bandın varlığı bilinen önemli bir farktır. Farklı metal içeren ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında 2 spektrum arasında gözlenen fark, aynı metal içeren ftalosiyaninlerin α ve β formlarının FT-IR spektrumları arasındaki farktan azdır. Ftalosiyanin bileşiklerinin spektrumlarında karakteristik aromatik C-H gerilmeleri ($3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ civarında), -C=C- gerilmeleri ($1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ civarında) gözlenmektedir. Ftalosiyanin bileşiklerinin karakterizasyonunda FT-IR spektrumlarının bilinen en önemli avantajı ise çeşitli süstitüent gruplarla modifiye ftalonitril başlangıç maddelerinin FT-IR spektrumlarında gözlenen karakteristik-C $\equiv$ N gerilmesine ait $2200\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ civarındaki keskin piklerin ftalosiyanin oluşumundan sonra kaybolmasıdır.

2.2.4.4 Kütle spektrumları

Ftalosiyaninler gibi makrohalkalı bileşikler için kütle spektrumları yapı tayininde sık kullanılan bir yöntemdir. Ftalosiyaninlerde en çok tercih edilen kütle spektrometresi cihazı MALDI-TOF iken metalli ftalosiyaninlerde en çok $[M]^+$ ve $[M+H]^+$ molekül iyon pikleri gözlenmektedir. Metalin cinsine göre bazı durumlarda metalli ftalosiyaninlerin (Mn^{+2} ve Mg^{+2}) analizleri yapılırken metal atomlarının ayrıldıkları gözlenirken, eğer Zn^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Cu^{+2} ve Ni^{+2} gibi metaller merkezde yer alıyor ise metalin halkadan ayrılması gözlenmemiştir. Ayrıca ftalosiyanin halkasına bağlı bazı grupların da ayrılarak parçalanma ürünleri olarak gözlenebilmesi mümkündür (Altun, 2011).

2.2.5 Ftalosiyaninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri

2.2.5.1 Fotofiziksel özellikler

Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü (Φ_F , τ_F)

Moleküller tarafından absorplanan ışık, kimyasal olaylar yanında floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylara, moleküller arası enerji aktarımına ve benzeri birçok olaya neden olmaktadır. Floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylar için yayılan ışık şiddetinin absorplanan ışık şiddetine oranı olarak tanımlanan kuantum verimi (Φ_F) genellikle 1'den küçüktür ve karşılaştırmalı yöntemle belirlenebilir (Denklem (2.1) (Ogunsipe ve ark., 2003).

$$\Phi_F = \Phi_{F(Std)} (F A_{Std} \eta^2 / F_{Std} A \eta_{Std}^2) \quad (2.1)$$

$\Phi_{F(Std)}$ standart bileşiğin floresans kuantum verimidir. F_{Std} ve F sırasıyla standart Pc ve çalışılan Pc'nin floresans eğrilerinin altındaki alanlardır. A_{Std} ve A , standart bileşiğin ve numunenin ilgili absorbansıdır ve η_{Std} ve η , sırasıyla standart ve numune için kullanılan çözücülerin kırılma endeksleridir. Floresans kuantum verimi ölçümlerinde, çinko ftalosiyanin (ZnPc) standart olarak alınır. Hem standart hem de numune aynı dalga boyunda uyarılır. Doğal veya ışınlı ömürleri (τ_0) Strickler-Berg denklemini kullanan PhotochemCAD programı kullanılarak hesaplanır (Du, Fuh, Li, Corkan, & Lindsey, 1998). Moleküllerin floresans ömürleri, Denklem (2.2) kullanılarak hesaplanabilir:

$$\Phi_F = \tau_F / \tau_0 \quad (2.2)$$

Burada τ_F molekülün floresans ömrünü, τ_0 ise numunenin doğal radiatif ömrünü belirtmektedir. Floresans ömürleri ayrıca PhotoChemCAD programı kullanılarak da hesaplanabilir.

2.2.5.2 Fotokimyasal özellikler

Benzokinon ile floresans sönmüleme (quenching)

Benzokinon ölçümleri enerji transferi için kullanılmaktadır. Işığı absorplayan ftalosiyanin bileşiği enerjisinin bir kısmını benzokinon molekülünün enerji seviyelerine aktarır, çünkü ftalosiyaninin HOMO enerji seviyesi ile benzokinonun LUMO enerji seviyesi birbirine çok yakındır. Bu durum floresans ölçümlerindeki emisyon azalması olarak görülmektedir (Köksoy, Durmuş, & Bulut, 2015).

Her bir BQ konsantrasyonunda incelenen moleküllerin floresans spektrumları kaydedilerek Stern-Volmer (SV) denklemi ile BQ konsantrasyonuna bağlı floresans yoğunluğundaki değişiklikler hesaplanır (Rose, 1964).

$$I_0 / I = 1 + K_{SV} [BQ] \quad (2.3)$$

buradaki I_0 ve I , sırasıyla söndürücünün yokluğunda ve varlığında floroforun floresans yoğunluklarıdır. $[BQ]$, söndürücünün konsantrasyonu ve K_{SV} , bimoleküler söndürme sabitinin (k_q) ve τ_F 'nin ürünü olan Stern-Volmer sabitidir ve Denklem (2.4)'te verilmiştir:

$$K_{SV} = k_q \times \tau_F \quad (2.4)$$

I_0 / I oranları (4) eşitliğine göre $[BQ]$ 'ya karşı hesaplanmış ve çizilmiştir, ve K_{SV} eğimden belirlenir.

2.2.6 Ftalosiyanınlerin moleküler floresans ve fosforesans spektroskopisi

Moleküler floresans ve fosforesans spektroskopisi güvenilirliği, seçimliliğinin iyi olması ve yüksek duyarlılığı sayesinde klinik kimya, biyofizik, çevre, biyokimya ve DNA zinciri ile ilgili yapılan çalışmalar gibi geniş uygulama alanına sahiptir. Ayrıca bu spektroskopi türlerinde nicel ve nitel analiz yapılması mümkündür, moleküllerin uyarılmasıyla ortaya çıkan yayımların spektrumundan ve yayın şiddetinden yararlanılarak ilaç maddelerinin analizi, metal iyonlarının analizi, biyolojik örneklerde bazı amino asitlerin tayini ve bazı biyokimyasal bileşiklerin tayini gibi ölçümler yapılabilir.

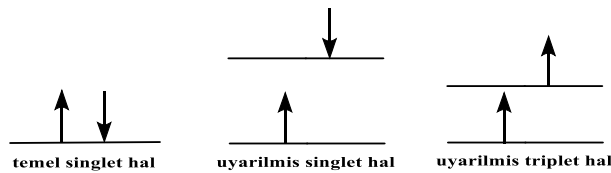
Floresans ve fosforesans spektroskopisi, ışın fotonlarının soğurulmasıyla meydana gelen uyarılmadan dolayı daha genel bir terim olan Fotoluminesans Spektroskopisi olarak adlandırılır. Sistemler arası geçiş sırasında uyarılan bir singlet sistemden temel halde bulunan bir diğer singlet sisteme geçiş oluyorsa ve bu sırada ışınlama kesildiği anda yayılan ışın da sonlanıyorsa Floresans olayı meydana gelmektedir. Fakat geçiş olayı uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki bir singlet sisteme doğru oluyorsa ve ışınlama kesilse bile ışın yayılmaya devam ediyorsa Fosforesans olayı oluşmaktadır.

Elektronik geçişlerde, floresans için spin değişikliği söz konusu değilken, fosforesansta spinde değişiklik olur, bu yüzden floresansta ışın yayım süresi $\sim 10^{-9}$ - 10^{-8} s, fosforesans yayım süresi ise floresanstan daha uzun $> 10^{-1}$ s 'dir. Floresansta,

uyarılmış halde kalma süresi, uyarılmaya denk gelen absorpsiyon pikinin molar absorptivitesi ile ters orantılıdır. Bir molekülün, ışın yayımı olmaksızın daha düşük seviyedeki bir enerjiye geçmesi gibi molekül içi gerçekleşen olayların tanımlanması “İç dönüşüm” olarak ifade edilir. Çözeltiden floresans olduğu durumlarda, her zaman uyarılmış bir elektronik halin en düşük titreşim seviyesinden bir geçiş durumu söz konusu olduğu için bu durumlarda iç dönüşüm gözlemlenir. Dış dönüşüm veya çarpışarak sönme ise uyarılmış durumdaki bir elektronik halin sönümlenmesi, uyarılmış haldeki bir molekül ile çözücünün veya diğer çözünenlerin arasında oluşan etkileşim ve enerji aktarılmasını içermesi durumudur. Düşük sıcaklık ve viskozite gibi tanecikler arası çarpışma sayısını azaltan koşulların varlığı floresansını artırır.

Çoğunlukla aromatik yapıli moleküllede oluşan floresans için bilinen ilk floresans özellikli molekül kinin’dir. Bunun dışında karbonil grupları, polien grupları veya konjüge dienler de floresans özelliğı gösterirken piridin, pirol, tiyofen ve furan gibi basit heterosiklik halkalar floresans yapmazlar (Gündüz, 1999). Çözücünün cinsine, pH’a ve maddenin kimyasal yapısına göre emisyon spektrumlarında değışiklikler gözlenebilir.

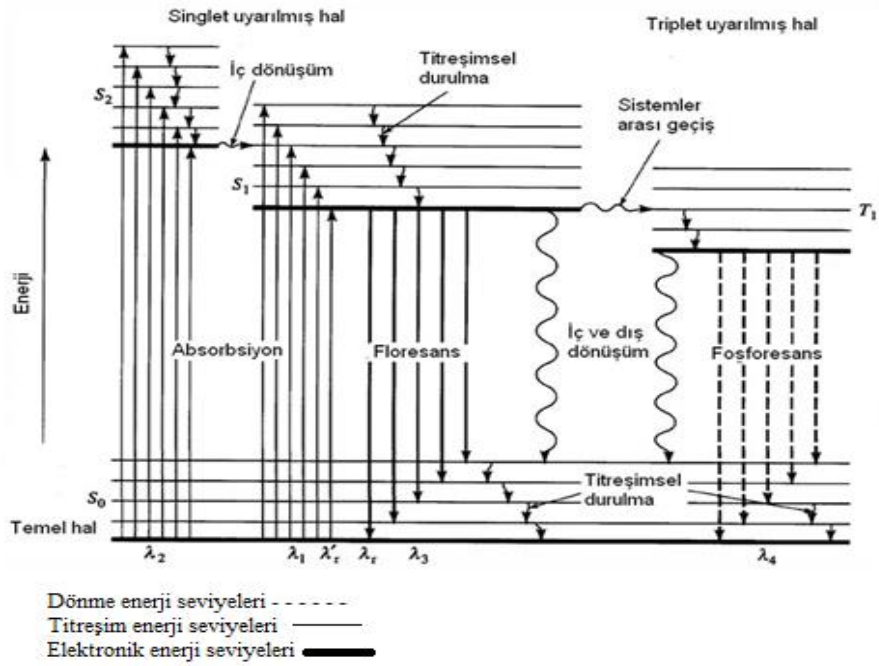
Pauli dışarlama prensibine göre bir orbital üzerinde iki elektrondan daha fazla elektron bulunamaz ve bu iki elektronun da zıt spinli olması gerekir. Spin eşleşmesinden dolayı net bir manyetik alan oluşamayacağından molekülle “diamanyetik”, eğer sistemde spin eşleşmesi yoksa eşleşmemiş elektronları içeren serbest radikallerin sahip olduğu manyetik momentinden dolayı bir manyetik alan oluşmakta ve buradaki serbest radikaller ise “paramanyetik” olarak adlandırılmaktadır. Bir molekülde bulunan bir çift elektrondan biri uyarılarak daha yüksek bir enerji seviyesine çıkarsa temel haldeki elektron ve uyarılmış elektronun zıt spinli olduğu bir singlet veya iki elektronun spinlerinin paralel yönde olduğu bir triplet hal meydana gelir (Şekil 2.30).



Şekil 2.30 : Uyarılmış singlet ve triplet haller.

Jablonski diyagramı aşağıda verilmektedir. Bu diyagramda fotolüminesans molekülünün kısmi bir enerji seviyesi ayrıca tüm enerji dönüşümleri ve geçişleri gösterilmiştir (Şekil 2.31).

En altta yer alan koyu yatay çizgi, singlet halde bulunan molekülün temel hal enerjisini (S_0) göstermektedir. Bu temel hal oda sıcaklığında bir çözelti içinde bulunan moleküllerin neredeyse hepsinin enerjilerini gösterir. En üst seviyede yer alan koyu çizgiler ise üç uyarılmış elektronik halin temel titreşim hallerinin enerji seviyelerini belirtmektedir. Sol tarafta bulunan iki adet çizgi elektronik singlet hallerini S_1 ve S_2 'yi gösterir. Sağ tarafta yer alan tek çizgi ise birinci elektronik triplet halinin enerjisini (T_1) gösterir.



Şekil 2.31 : Fotolüminesans bir sistemde kısmi enerji diyagramı.

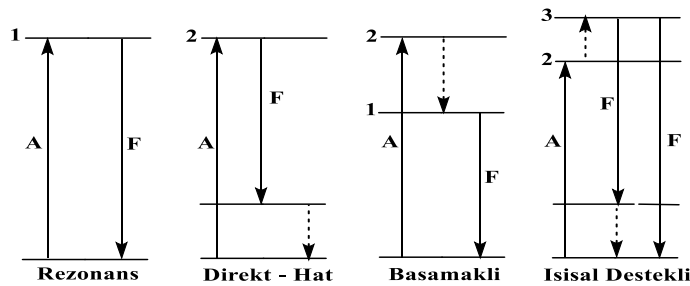
Dört elektronik hal ile ilişkili titreşim enerji seviyeleri ince yatay çizgilerle gösterilmiştir. Molekülün uyarılması, bir tanesi daha uzun dalga boyunda (S_0 'dan S_1 'e) ve diğeri ise daha kısa dalga boyundaki (S_0 'dan S_2 'ye) iki ışın bandının absorpsiyonu ile oluşabilir. Molekülün uyarılma işlemi, çok sayıda olan uyarılmış titreşim seviyelerinden herhangi birine dönmesi ile sonuçlanır. Bunun yanında multiplisitede değişmeyi gerektiren ve olma olasılığı çok düşük olan triplet hale doğrudan uyarılma herhangi bir şekilde belirtilmemiştir. Bu tip gerçekleşmesi çok düşük olasılıklı olan geçişler *yasaklanmış geçiş* olarak adlandırılır. Fotonun soğurulmasıyla uyarılma 10^{-14} - 10^{-15} s gibi bir zaman içerisinde çok hızlı ve çok kısa bir sürede gerçekleşir. Uyarılmış molekülün temel hale dönüşü floresans, fosforesans ve titreşim geçişleri, sistemler arası geçiş, iç dönüşüm, dış dönüşüm, ön ayrışma gibi ışımasız, ısı, kinetik geçişler olmak üzere birden fazla şekilde gerçekleşir.

Uyarılmış halin ömrünün en aza indirildiği geçiş şekli temel hale dönüş sırasında olur. Örneğin, floresans geçiş hızının ışımasız durumlardakine göre daha hızlı olduğu zamanlarda, moleküllerin büyük çoğunluğu floresans geçişiyle temel hal seviyesine dönerler. Bir diğer açıdan bakıldığında ise ışımasız durumlarda geçiş daha hızlı olduğu zaman floresans çok düşük şiddetle gerçekleşir veya floresans hiç olmaz.

Bazı moleküllerde gözlenebilen floresansta uyarıcı olarak 250 nm'den daha uzun dalga boyuna sahip ışınlar kullanılır. Kısa dalga boyuna sahip yüksek enerjili ışınların kullanımı durumunda ise uyarılmış türlerde ayrışmalar veya fotobozunmalar meydana gelebileceği için floresans verimi düşecektir. Floresans daha düşük enerjiye sahip olan $\pi^* - \pi$ ve $\pi^* - n$ geçişlerinden oluştuğu için yüksek enerji uygulanması durumunda moleküllerin $\sigma^* - \sigma$ geçişlerinden floresans oluşumu çok zordur.

4 çeşit floresans türü mevcuttur, bunlar:

- Rezonans floresans: Atomik floresans spektroskopisinde nicel analizler için tercih edilen bu floresansta yayılan ışıma ile absorplanan ışıma aynı dalga boyundadır.
- Direkt hat floresansı: uyarılmış enerji seviyesindeki atom ışıma yaparak ilk uyarılmanın gerçekleştiği enerji seviyesine dönmek yerine daha yüksek bir enerji seviyesine dönmesi sonucu oluşur.
- Basamaklı floresans: ışıma yapmadan uyarılmış enerji seviyesindeki atom daha düşük bir enerji seviyesine geçer ve ardından temel enerji seviyesine dönerken yaydığı floresans türüdür.
- Termal destekli floresans: uyarılmış enerji düzeyindeki atomun yüksek enerjili taneciklerle çarpışmalar sonucu daha yüksek enerjiye sahip uyarılmış bir seviyeye çıkması ve temel hale veya temel halin üzerindeki bir enerji seviyesine dönmesi ile oluşan floresanstır.



Şekil 2.32 : Floresans çeşitleri.

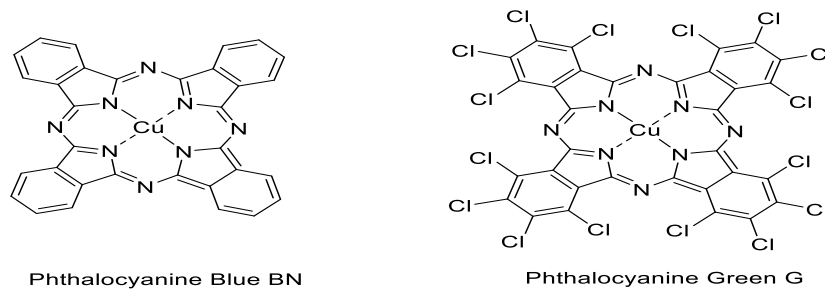
2.2.7 Ftalosiyaninlerin kullanım alanları

Ftalosiyaninlerin sahip oldukları güzel, mavi ve yeşil renkleri, olağanüstü kimyasal kararlılıkları ve ışığa karşı oldukça dayanıklı olmaları gibi özellikleri onlara ticari anlamda daha kaliteli bir ürün olmalarını sağlamaktadır. Aşağıda bazı kullanım alanlarından bahsedilmektedir.

2.2.7.1 Pigment ve boyar madde

1900'lü yıllarda bir maddenin sentezi ile ilgili yapılan çalışmalar sırasında tesadüfen elde edilen ftalosiyaninler pigment ve boyar madde olarak büyük ölçüde kullanılmaktadır. Scottish Dyes şirketi tarafından reaksiyon sonunda beyaz renkli ürünün oluşması beklenirken oluşan mavi renkli bu maddenin keşfi yapılmıştır. 1935 yılında ilk kez ticari ismi Manastır Mavisi olan ve tesadüf olarak elde edilen bakır ftalosiyanin endüstriyel olarak üretilmeye başlanmış ve sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle CuPc pigmentinin daha parlak olması sağlanmıştır (Şekil 2.33). Bu ftalosiyaninlerin matlaşmasını önlemek için halojenlenmiş ftalosiyanin yapıları kullanılmıştır (Zhou, Josse, Göpel, Öztürk, & Bekaroğlu, 1996). Suda çözünebilen ftalosiyanin boyalar yapılarında sülfonik asit içerirler ve bu tip ftalosiyaninler tekstilde, mürekkep püskürtmeli baskılarda, kağıtlar için doğrudan boya ve pamuk boyama için reaktif boyalarda kullanılabilirler. Bu özelliklerden dolayı çözünürlüğü arttırmak için birden fazla sülfü grubunun süstitüe edildiği bakır ftalosiyanin türevleri üretilmiştir (Brewis ve ark., 1998). Tekstil alanında kullanım için ise kalıcı boyalar olarak suda çözünür sülfolanmış ftalosiyanin boyalar bulunmuştur (Thomas, 1990).

Ftalosiyaninler ve türevleri pigment ve boyar madde olarak tekstil sektörü dışında baskı mürekkeplerinde, kâğıt ve deri boyamasında, metal ve lastik yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmakta ve gün geçtikçe endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere yeni tip ftalosiyanin türevleri sentezlenmektedir.



Şekil 2.33 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri.

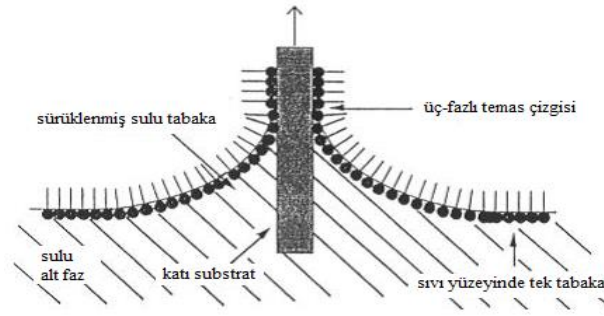
2.2.7.2 İnce filmler

İnce filmler genellikle yaklaşık olarak 1 µm kalınlığa sahip tabakalardır ve optik kaplamalarda ve elektronik yarı-iletken cihazlarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar hafızasında kullanım için ise ferromanyetik özellikli ince filmler kullanılmaktadır. İnce film yapımında çeşitli teknikler kullanılabilmektedir, bunlar vakum altında ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodgett teknikleridir.

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), katı malzemelerin yüksek saflıkta ve performansta elde edilmesinde kullanılan atmosfer basıncında, düşük basınçta ve ultra yüksek vakumda yapılabilen bir prosestir. Düz yüzeylerin üzerinde ince filmlerin oluşturulduğu yöntem ise spin kaplama olarak bilinmektedir. Kolloidal süspansiyon yapısında olan sol-jeller, katı oluşturabilme özelliğine sahip jellerdir. Sol-jel esaslı malzemeler seramik üretiminde, optik, elektronik, uzay ve sensör gibi alanlarda da kullanılabilmektedir.

Değişik kalınlıklarda ve tanecik boyutlarında ftalosiyanın ince filmleri hazırlanabilmektedir. Yüksek çözünürlüğe sahip X-ray difraksiyonu ile ince filmlerin yapısal değişimleri incelenebilmektedir. Ftalosiyanın ince filmlerinin yapımında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır.

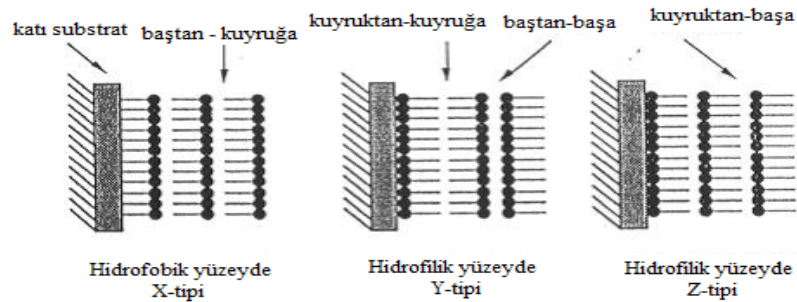
Hava/su ara yüzeyinde ince ve düzenli tekli tabakalar oluşturabilen polimerler, yağlar ve suda çözünmeyen diğer maddeler ile elde edilen ve Langmuir-Blodgett (LB) filmler olarak bilinen bu tip filmler düzenli çoklu tabakalar şeklinde katı üzerine aktarılabilmekte ve yüzlercesini içeren tekli tabakalardan çoklu yapılar üretilebilmektedir. Bu teknikte temiz bir su yüzeyine amfifilik moleküller içeren çözelti yayılmakta ve çözücü uçurulmaktadır. Ardından, kalan moleküller ara yüzeyde düzenli tekli tabakalar halinde yönlenmelerini sağlayacak şekilde bir bariyer yardımıyla sıkıştırılmaktadırlar. Suyun ara yüzeyine dik bir şekilde daldırılan katıya elde edilen tabakalar transfer edilmektedirler (Şekil 2.34) (Petty, M.C., 1996, Mukhopadhyay, S. ve ark., 1994, Roberts, G.G, 1990).



Şekil 2.34 : Langmuir-Blodgett film.

Yayılan filmin yapısı, ara fazın bileşimi ve sıcaklık, kullanılan katının yapısı, katının üzerinde filmin oluşturulma süresi gibi çeşitli durumlar LB filmlerin cinsine etki eden önemli faktörlerdir.

Aynı madde üzerinde farklı türlerde (X-tipi, Y-tipi ve Z-tipi gibi) LB filmler oluşturulabilmektedir (Şekil 2.35). X-tipinde tekli tabakalar aşağı doğru yönlenmekte, en yaygın olarak gözlemlenen Y-tipinde tekli tabakalar katı üzerinde hem aşağı hem de yukarı doğru yönlenmekte ve Z-tipinde ise tekli tabakalar sadece yukarı doğru yönlenmektedir. Bu teknikte hava/su ara yüzeyinde kararlı tekli tabakalar oluşturabilmek için çözünürlük ve amfifilik derecesi oldukça önemlidir. Bu yüzden LB film yapımında süstitüe olmayan ftalosiyeninler organik çözücülerde çözünmedikleri için kullanılamazlar.



Şekil 2.35 : Langmuir-Blodgett film türleri.

2.2.7.3 Kimyasal sensör yapımı

Isıya ve kimyasallara dayanıklı olan ftalosiyeninler gelişmekte olan birçok farklı alanda kullanılabilmektedir, bunlardan biri de kimyasal sensör yapımıdır. Tek veya çoklu kristal tabakalar halinde sensörlerde kullanılan ftalosiyeninler ve metal kompleksleri azot oksit gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algılaması açısından yüksek etkilere sahiptirler (Zhou ve ark., 1996; Zyskowski & Kennedy, 2000). Gelişmiş özellikli sensörlerin imalatı için Pc filmler ve azot oksit üzerine çalışmalar

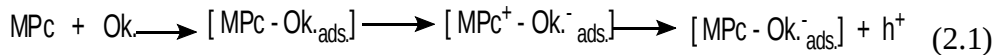
yapılmaya devam edilmektedir. Ancak, MPc ile oksitleyici olmayan gazlar arasındaki etkileşimin zayıf olması sebebiyle bu gazlarla ilgili yapılan çalışmalar sınırlıdır.

2.2.7.4 Sensör yapımı

Ftalosiyanimler farklı gruplar ile çeşitlendirilebilir. Bu sayede Pc'lerin elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli koşullarda değiştirilebilme durumu söz konusu olmaktadır ve sonuç olarak sensör uygulamalarında tercih edilen malzemeler olarak önem kazanmaktadırlar. Ayrıca bu değişimlerin oda sıcaklığında gerçekleşiyor olması ftalosiyanimler için büyük bir avantajdır (Grimes, Dickey, & Pishko, 2006). En çok çalışılan sensörler indirgen veya yükseltgen ortamlarda iletkenlik özellikleri üzerinde değişiklik yapılabilen kimyasal dirençli ftalosiyanimlerdir ve genellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde kullanılmaktadırlar. Farklı metal atomları ve farklı süstitüe gruplar kullanılarak değişik özellikli ftalosiyanimlerin sentezi ile hassas malzemelerde kullanılabilecek ve bu amaçla test edilen bileşik sayısında artış sağlanmaktadır. Özellikle double-decker ftalosiyanimler yarı iletkenlikleri, geniş elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları sayesinde fizikokimyasal özelliklerinde çevrede oluşabilecek küçücük bir değişiklikte bile kolayca ölçüm yapılabilmesini sağlaması nedeniyle sensör uygulamaları için çok uygun bileşiklerdir.

Dirençli gaz sensörler

Geçen doğru akımın iletkenliğini ölçen dirençli gaz sensörler, silikon, cam veya alüminyum üzerindeki mikroelettrotlar yüzeyinde düzlemsel bir halde oluşturulmuş ftalosiyanim filmlerini içerirler. İlk olarak yapılan çalışmalar sırasında yalıtkan özellikli metal ftalosiyanimler tercih edilmiştir (Leznoff, 1989). Bu tip metalli ftalosiyanimlerin iletkenliği, elektron verici veya alıcı gazların varlığında oda sıcaklığında değişmektedir fakat yaklaşık 20 dakika gibi oldukça yavaş bir yanıtlanma sürelerine sahiptir. Ftalosiyanimlerin iletkenliği yükseltgen gazlarla arttırılabilir. İlk önce gaz, adsorplanmış yapılarla yer değiştirir, ardından film bu yerdeğiştirmiş yapıyı adsorplar ve ftalosiyanim ile elektron alıcı gaz arasında yük transfer komplekslerinin oluşması sağlanır ve oluşan film matriksi tarafından boşluklar meydana getirilerek boşluklar sayesinde iletkenlik arttırılmış olur (Lever & Leznoff, 1996).

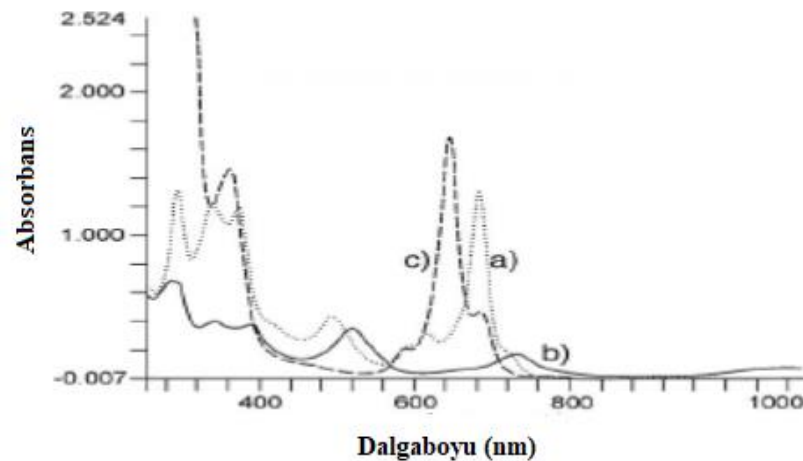


Ftalosiyenin esasına dayanan dirençli sensörlerin oda sıcaklığında çalışılabilmesi ve farklı organik yarı iletkenlere sahip ftalosiyeninlerin hazırlanabilmesi gibi özelliklerinden dolayı inorganik metal oksit yarıiletkenlere (MOS) göre daha avantajlıdır. Ancak MPC'lerin elektriksel ölçümleri zorlaştıran düşük iletkenliklere sahip olması ve iletkenliğin tekrar oluşabilmesi için istenen sürecin uzun olması gibi olumsuz durumlardan dolayı bu tip özellikli ftalosiyeninlerin sayısı azalmaktadır.

Optik gaz sensörler

Optik gaz sensörlerin yapımında, ftalosiyenin ince filmlerinin elektron alıcı veya verici gazlarla muamele edilmesiyle UV-Vis spektrumlarında meydana gelen değişimlerden yararlanılmaktadır (Campbell & Collins, 1995; Capone, Mongelli, Rella, Siciliano, & Valli, 1999; Hu ve ark., 1999)

Gazların sebep olduğu bu değişimler nadir toprak elementlerinin bisftalosiyeninlerinde daha belirgin olarak gözlemlenmektedir. Bu tür bisftalosiyeninlerin ince filmleri NO_x , NH_3 , SO_2 , CO , Br_2 ve Cl_2 gibi gazlardan etkilenmektedir (Souto, Aroca, & DeSaja, 1994; Souto, Rodríguez-Méndez, de Saja-González, & De Saja, 1996). Örneğin amonyak gibi elektron verici gazlar Q bandını daha kısa dalga boyuna kaydırarak film renginin maviye dönmesini sağlarlar. NO_x gazı gibi elektron alıcı gazlar ise Q bandını daha yüksek dalga boyuna kaydırarak filmin renginin yeşilden kırmızıya dönmesine neden olmaktadır. Spektrumlar gerçek hallerine belirli bir süre sonra dönmektedirler (Şekil 2.36).



Şekil 2.36 : Bir LnPC_2 'nin UV-Vis spektrumu a) nötral yeşil hali, b) yükseltgenmiş kırmızı hali, c) indirgenmiş mavi hali.

Elektrokimyasal sensörler

Elektrokimyasal sensörlerin gelişmesinde elektrot yüzeylerin organik filmler ile gösterdikleri kimyasal modifikasyonu önemli bir aşama olmuştur (Cattrall, 1997). Elektrotların ftalosiyeninler ile modifiye edilmesi pek çok organik, inorganik veya biyolojik bileşiğin saptanmasında önemli ölçüde olumlu sonuçlar vermiştir. Bu sebepten dolayı CoPc gibi bazı ftalosiyeninlerin redoks sistemlerinde gösterdikleri elektrokatalitik aktivite yeterlidir.

Kütle sensörleri

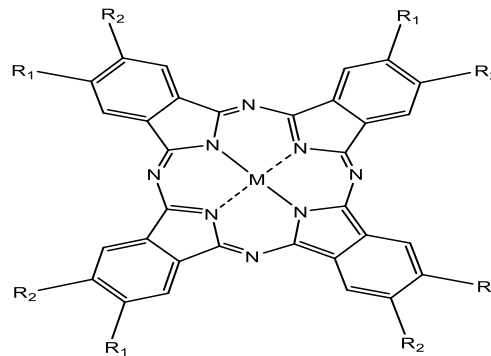
Avrupa'daki bir araştırma merkezi tarafından tasarlanmakta olan yeni bir kütle sensörü birkaç mm uzunluğunda ve birkaç mikron genişliğinde bir seri esnek kolun mono veya bisftalosiyeninlerle kaplanması esasına dayanır. Bu yöntem ile elde edilen kütle sensörlerinde birçok gaza karşı hassasiyetin artacağı tahmin edilmektedir.

2.2.7.5 Katalizör

Metaller ile koordine olabilen ftalosiyeninler eğer içerdikleri metal atomları redoks-aktif özelliğine sahipse, metalin sahip oldukları özelliklere göre kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilir. Reaksiyonların çoğu, çözelti fazında metalli ftalosiyenin katalizörünü içeren homojen katalitik sistemlerdir. Bunun yanı sıra, kullanılan katalizörün geri kazanımını sağlaması ve bu işlemin kolay olması sebebiyle katı faz içerisinde MPc'nin yer aldığı heterojen işlemler de genellikle kullanılmaktadır (Thomas, 1990).

Lever ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada reaksiyon sırasında sıklıkla kullanılan ve pahalı olan platin metali içeren elektrotların yerine kullanılabilmesi amacıyla metal içeren ftalosiyenin ile pirolitik grafitin kaplanması açıklanmaktadır (Thomas, 1990).

$M = \text{Mg, Zn, Cu, Ni, Pd, Co, Fe, Dy, Sn, Pb, In, Ga, Ti, Mn, V, Pt; } R_1=R_2=H$
 $M = \text{Co; } R_1=R_2=CN$
 $M = \text{Co; } R_1=SO_3H; R_2=H$
 $M = \text{Co; } R_1=R_2=OC_4H_9$
 $M = \text{Co, Cu; } R_1=C(CH_3)_3; R_2=H$
 $M = \text{Cu; } R_1=NH_2; R_2=H$
 $M = \text{Lu; } R_1=R_2=OC_5H_{11}$



Şekil 2.37 : Elektrokatalizör uygulamasında kullanılan metalli ftalosiyeninler.

Kristal yapılı FePc ya da CoPc'ler, ham petrolde yer alan ve katalizörün bozulmasına sebep olan tiyollerin ortamdaki uzaklaştırılmasını sağlayan yükseltgen özellikli katalizör olarak kullanılmaktadır. Merox Yöntemi olarak bilinen bu işlemin daha da iyileştirilmesi amacıyla MPc'ye çözünmeyen bir polimer bağlanmakta ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılmaktadır. Metalli ftalosiyanınların kendi kendine yükseltgenmesi söz konusu olmadığı için yükseltgenme reaksiyonları zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanınlar için çok önemlidir (Thomas, 1990).

2.2.7.6 Optik veri depolama

Optik sistemlerde bilgilerin depolanması veya geri çağırılabilir olması çok önemlidir. Optik veri depolama da bu işlemler için yapılmaktadır. Disketlerde ve bantlarda manyetik olarak bilgiler depolanır. Yüksek miktarlarda veri depolanabilirliği ve ölçütlerinin artması müzik ve bilgisayar endüstrilerinde heyecanlı bir gelişim kaynağı olmuş ve bu alanlarda büyük kolaylıklar sağlamıştır.

Ftalosiyanınlar sahip oldukları kararlılıkları ve yarı iletken lazer çeşitleri için uygun özelliklere sahip olmalarından dolayı uzun süreli optik veri depolaması için bir kez yazılabilen ve birden fazla okunabilen (WORM) diskler için ilgi çekici malzemeler olmuşlardır (Emmelius, Pawlowski, & Vollmann, 1989). Ftalosiyanınlar ince film haline getirilir, noktasal lazer ısıtma ile süblimleştirilir ve ortaya çıkan delikler üzerinde okuma ve yazma işlemleri gerçekleştirilebilmektedir (Moussavi, De Cian, Fischer, & Weiss, 1988).

2.2.7.7 Elektrofotografi

Işığın ve elektriğin kopya üretiminde kullanıldığı teknoloji elektrofotografi teknolojisi. Kopyalama tekniğinin bölümlerinde ftalosiyanınlar önemli ölçüde kullanılmaktadır. Özellikle tercih edilen ftalosiyanın yapıları ise titanyum, galyum ve alüminyum ftalosiyanın türevleridir.

Daha önceleri elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olan selenyum metali kullanılmaktaydı. Zor üretim koşulları ve toksikliğin fazla olmasından dolayı organik fotoiletken yapılar üzerine çalışmalar artmıştır. Bu özelliğe sahip titanyum ftalosiyanınlar ardından titanil(oksotitanyum) ftalosiyanınlar önemli bir yere sahip olmuş son zamanlarda ise galyum ve alüminyum içeren ftalosiyanın türevleri ortaya

çıkıştır. Sahip oldukları yüksek foto duyarlılık sayesinde kısa dalga boylarında oldukça avantajlı kullanıma sahiptirler.

2.2.7.8 Elektrokromik görüntüleme

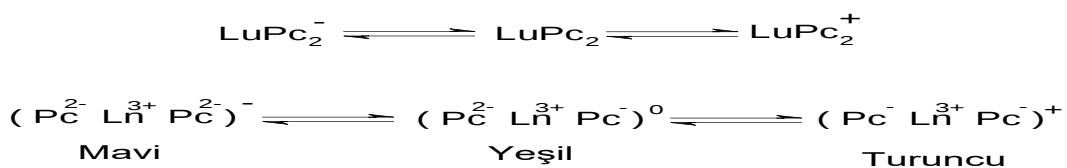
Ftalosiyanın komplekslerinin kimyasal ve termal kararlılık, iletkenlik ve redoks aktiflik gibi değiştirilebilen özelliklere sahip olmaları uygulama alanlarının geliştirilebilmesine olanak sağlamaktadır. Bunlardan biri de elektromik görüntülemedir. Bir elektrik alan uygulandığında eğer malzemede renk değişimi oluşuyorsa ve bu reaksiyon çift yönlü ise elektrokromizmden bahsedilebilir (Şekil 2.38).



Şekil 2.38 : Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme.

Elektrokromik malzemeler binalarda kullanılan pencere camlarında geçen ışığın ve ısının miktarının kontrolünde, otomobil endüstrisinde farklı hava şartlarında ayna renginin değişebiliyor olmasında, görüntü panolarında, güneş gözlüklerinde, saat ekranlarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan elektrokromik ftalosiyanınlar olarak lantanit bisftalosiyanınlar bu alanda tercih edilmektedirler.

Bu komplekslerin sentezlenmeleri yeşil nötral LnPc_2 ürünü elde edilir. Elde edilen bu yapıdan nötral mavi bir ürün olan LnHPc_2 formülündeki ürüne geçilebilir. Bisftalosiyanın indirgenmesiyle oluşan ürün $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ 'nin sandviç yapısında olmasından ve ftalosiyanın halkalarının sahip olduğu π -elektron sistemlerinin etkileşimlerinden dolayı spektral, elektrokimyasal, manyetik, elektrokromik ve yapısal açıdan oldukça ilginç özellikler sağlamaktadır. Bir LnPc_2 'nin elektrokromik dönüşümleri aşağıda verilmiştir (Moussavi ve ark., 1988).

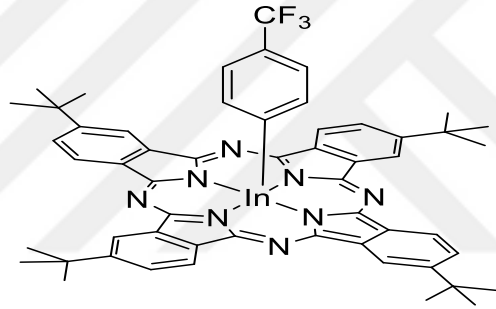


Şekil 2.39 : Lutesyum ftalosiyaninde elektrokromik dönüşümler.

2.2.7.9 Non-lineer optik cihazlar

Işığın lineer olmayan ortamdaki hareketlerinin incelenmesinde non-lineer optikten faydalanılır. Optik sensörlerin ve insan gözünün lazerin şiddetli ışık kaynağından korunması için NLO özellik gösteren porfirinler, ftalosiyaninler, fullerenler gibi organik bileşikler ve organometalik bileşikler; nonlinearlik özelliklerinin fazla olması, hızlı cevaplama süreleri, geniş bir cevap verme bant spektrumları ve kolay elde edilebilme özelliklerine sahip olmaları ile lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında uygun adaylar olarak araştırılmıştır (Şekil 2.40) (Maiman, 1960).

Nonlinear optiklerin çeşitlendirilmesi ve gelişimi ile elektronik bilgisayarların limitleri aşılmıştır. Organik malzemelerin optik non-lineeritesinin π elektronlarından kaynaklı olduğu göz önünde bulundurulduğunda organik özellikli lineer olmayan optik malzemeler inorganik malzemelere göre daha hızlı cevap verebilirler.



Şekil 2.40 : NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanin.

2.2.7.10 Fotovoltaik alet yapımı

Yüksek konsantrasyonlu camsı filmler ve bu filmlerin içerisinde ftalosiyaninlerin serbest bir şekilde dağılma davranışlarının incelenmesi optik çalışmaların temel noktasıdır. Ftalosiyanin ile yarı iletken madde bir araya gelerek karma maddeler oluşturur, bu oluşumun açıklanması ve özelliklerin keşfedilmesi fotovoltaik aletler için çok önemlidir. Özellikle ardışık çok tabakalı yapılar ileri ki çalışmaların yapılabilmesi için oldukça önemlidir (Piechocki, Simon, Skoulios, Guillon, & Weber, 1982).

2.2.7.11 Fotodinamik terapi (PDT)

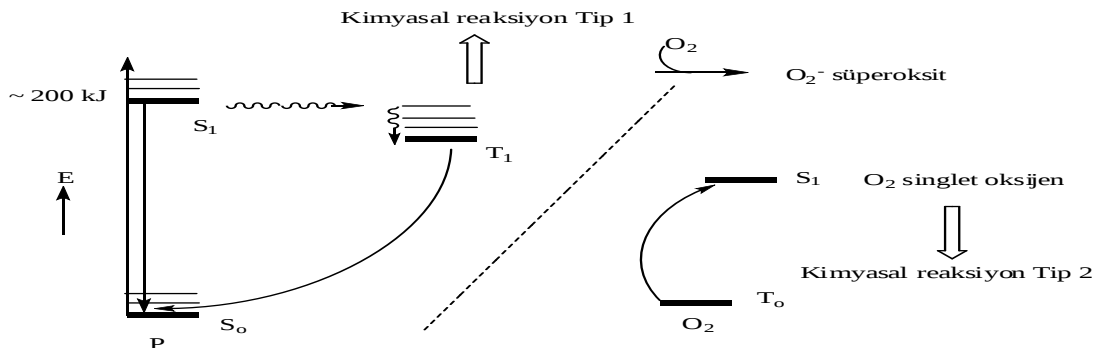
Kimyasal bir madde ile ışığın veya tek başına ışığın birlikte gösterdiği etkiler uzun yıllardır bilinmektedir. Fotodinamik etkinin keşfedilmesiyle bu alanda çeşitli araştırmalar yapılmış ve etkin özellikler gösterebilecek fotohissediciler üzerine çalışmalar yapılmaya devam edilmektedir.

Fotodinamik terapi kanser için cerrahi müdahaleye alternatif, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde kullanılabilen Tıp alanında devrim niteliğinde olan bir tedavi yöntemidir. Bu yöntemde fotouyarıcı olarak kullanılan ftalosiyaninler tümör dokusunun etrafına yerleşir, oksijenli ortamda belirli bir dalga boyundaki lazer ışınıyla aktif hale gelerek singlet oksijeni oluşturur, tümörlü dokuyu yok eder (Baumgartner ve ark., 2006). Uyarılan singlet oksijen temel haldeki oksijen spinlerine kıyasla farklı yönlerde iki adet elektron içerir ve temel hal enerjisinden daha yüksek enerjiye sahiptir fakat daha kısa ömürlüdür. PDT’de kullanılan ilaç (fotouyarıcı) kolay sentezlenebilmeli, etkin fotodinamik özelliğe ve fotostabiliteye sahip olmalı, toksik etki yalnızca ışık varlığında açığa çıkmalı, hasta hücrelere seçiciliği fazla olmalıdır. Sağlıklı olan hücrelerden kısa bir zaman içerisinde arındırılabilmelidir.

PDT’ de kullanılan ışık önemlidir ve genellikle dokuya daha derinden etki edebilen görünür spektrumun kırmızı bölgesi tercih edilmektedir.

PDT diğer yöntemler ile kıyaslandığında yan etkiye sebep olmamaktadır fakat fotouyarıcı, radyoterapi sağlıklı hücreye de yerleşebileceği için hasta uygulamadan sonra belirli bir süre karanlıkta kalmalıdır.

Oksijenli moleküllerin direk ışıqla uyarılması sonucu oluşan düşük verimli singlet oksijenin uygulamalarda kullanımı zordur. Molekülün uyarımı için iki tip oksidatif mekanizma (Tip 1 ve Tip 2) bulunmaktadır. Tip 1’de oksijen ve fotohissedici etkileşime girer, hidrojen atomunu transfer ederek radikaller oluşturur; Tip 2’de ise fotouyarıcının triplet uyarılmış halinden dioksijen molekülünün triplet ($3g$) temel haline enerji transfer edilerek singlet oksijen ($1g$) elde edilmektedir (Şekil 2.41).

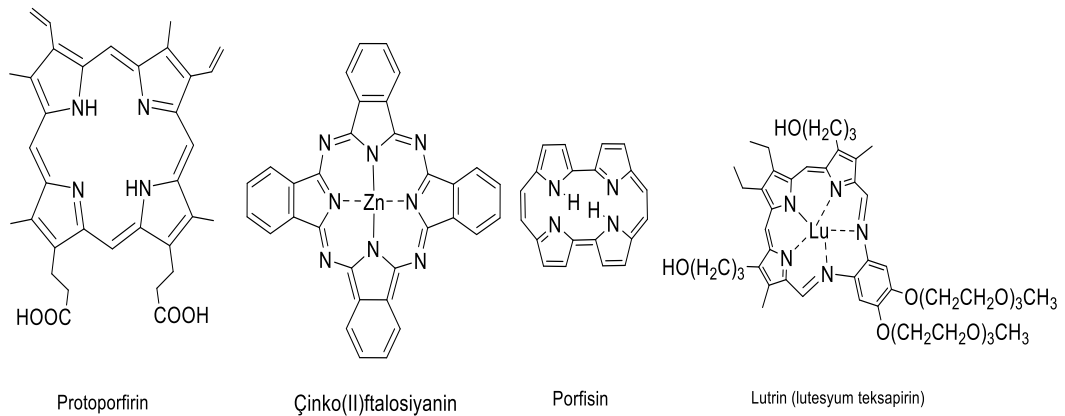


Şekil 2.41 : Tip 1 ve Tip 2 mekanizmaları için modifiye Jablonski diyagramı (P= porfirin).

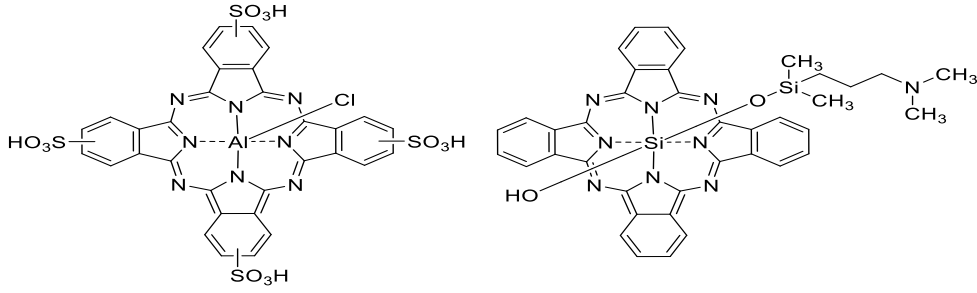
PDT’de genellikle aromatik kararlılıkları ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri sebebiyle porfirin tipi malzemeler kullanılmaktadır.

PDT’de kullanılan ilk maddeler Hematoporfirin çeşitleri olan fotofirin, fotohem ve fotosan gibi birinci jenerasyon bileşikleridir. İkinci jenerasyon fotohissediciler ise porfirin yapılı bileşikler, ftalosiyaninler, porfisinlerden ve teksapirinler oluşmaktadır (Şekil 2.42). Görünür dalga boyu aralığında porfirin ve ftalosiyaninler tarafından absorplanmış ışınların olması sebebiyle bu tedavi yöntemi uygulanan hastaların bir müddet güneş ışınlarından korunmaları gerekmektedir. Bu duruma çözüm olarak çeşitli çalışmalar yapılarak izotiyosiyanat grupları içeren fotouyarıcılar sentezlenmiş ve kanserli dokuya uygun seçilen antikor ile fotouyarıcı birbirine bağlanarak direk tümör hücrelerini hedef almakta ve onları yok etmektedir, böylelikle sağlıklı hücrelerde fotouyarıcı bulunmadığı için güneş ışığına çıkmalarına bir engel kalmamaktadır.

Ftalosiyaninlerin fotodinamik kanser terapisinde fotouyarıcı etki göstermeleri merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Ftalosiyaninlerin agregasyon eğilimleri ise fotouyarıcı madde etkisini azaltmaktadır. Bunun için germanyum, silikon ya da kalay ftalosiyaninlere periferik pozisyonlarından hacimli gruplar eklenerek veya aksiyal pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanarak agregasyona eğilimleri ortadan kaldırılmaktadır (Şekil 2.43). PDT’te kullanılacak fotouyarıcıların çözünürlüğü fazla olmalıdır. Suda çözünürlükleri damar yoluyla uygulama ve hedef doku üzerine taşınması için önemlidir. Hidrofobik uyarıcılar suda çözünebilir maddeler aracılığıyla taşınabilirler (Kořinek, Dēdic, Svoboda, & Hála, 2004; Niedre, Patterson, & Wilson, 2002; Skoog, Holler, & Nieman, 1998). Bu amaçlar son zamanlarda fotouyarıcı olarak kullanım amaçlı asimetrik süstitüe ftalosiyaninler üzerine çalışmalar yapılmaktadır.



Şekil 2.42 : Bazı ikinci jenerasyon fotohissediciler.



Şekil 2.43 : Aksiyal pozisyonlarda süstitüent taşıyan foto algılayıcı ftalosiyanınlar.

2.2.7.12 Sıvı kristal

Sıcaklık değişimleriyle meydana gelen hal değişimlerine göre iki farklı erime noktasına sahip olan opak renkli fazlar sıvı kristal faz olarak adlandırılmaktadır. Bu maddeler sahip oldukları uzun ve ince molekül yapıları ile diğer sıvılardan ayrılırlar ve ayrıca hem katının hem de sıvının fizikokimyasal özelliklerine sahiptirler. 1960’larda sıvı kristal içinden geçirilen ışığın elektriksel bir yük uygulaması ile özelliklerinin değiştiği bulunmuştur, ve bu özellik ile görüntü oluşturma üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler kalite-kontrol cihaz ekranlarında, bilgisayar ekranları üretiminde, çeşitli dijital malzemelerde, havacılık sanayinde kullanılan maddelerde, otomotiv sektörü gibi daha birçok sektörde kullanılmaktadırlar.

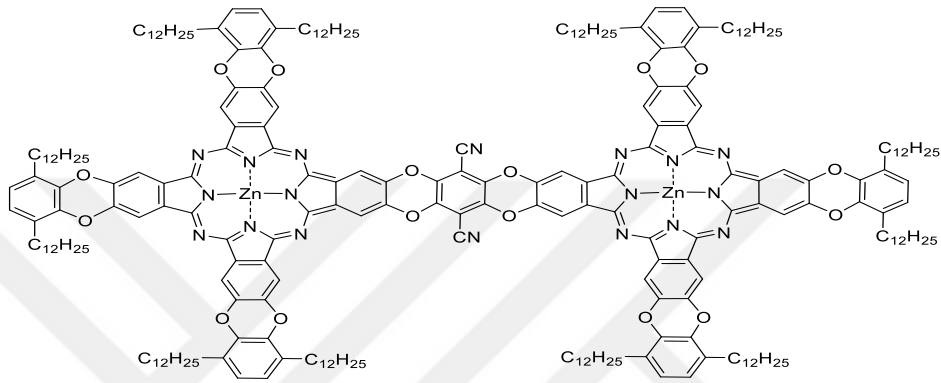
Sıvı kristal ftalosiyanınlar tek boyutlu iletken olma özelliği taşıdıkları için bu maddelere olan ilgi gittikçe artmaktadır.

Periferal konumlara çeşitli gruplar bağlanarak ftalosiyanınların termotropik sıvı kristal özellik kazanması sağlanabilir. Ftalosiyanınlar çeşitli metal atomlarıyla komplekslerin kararlı yapıda elde edilebilmesine olanak sağlarlar. Sekiz adet dodesiloksimetil bileşiği ile süstitüe metalsiz veya metalli ftalosiyanınlar belirli sıcaklık aralığında mezofaz özellik göstermektedir (Souto ve ark., 1996).

Geniş sıcaklık aralığında (200 °C) mezofazlar oluşturan ftalosiyanın türevleriyle oluşturulan sıvı kristallerden kolon şeklinde olanlar, 300-800 nm aralığında kuvvetli emilim yaparlar ve düşük HOMO-LUMO barajlarına (1,5-2,0 eV) sahiptirler ve bu yüzden ilgi çekmektedirler (Brewis ve ark., 1998; Liu, Pan, Fox, & Bard, 1997; Piechocki ve ark., 1982). Elektronların delokalize olmasını sağlayan merkezdeki π -orbitalleri komşu yapıların girişim yapma eğilimini, molekül kümelerinin kendiliğinden düzenlenmesini ve tek boyutlu yarı-iletken bir tel üzerinden bilginin geçişini sağlamakta ve kolon eksenleri boyunca yük taşınmasını arttırmaktadır.

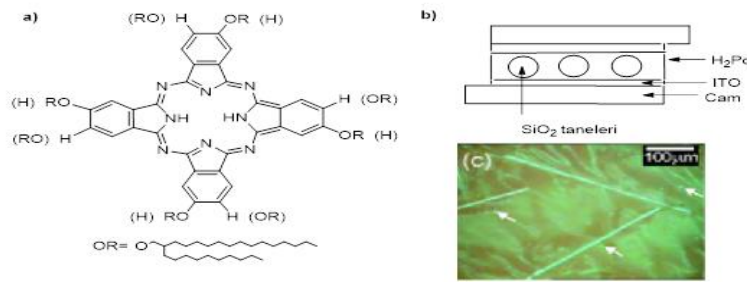
Moleküllerdeki alifatik zincirler, yarı iletken telin etrafını yalıtkan bir kılıf şeklinde sarmaktadırlar.

Kolon şeklindeki oluşumu arttırmak için merkez metal atomunun çinko olarak seçildiği non-periferik dodesil grupları taşıyan sıcaklık aralığının 100 °C ile 300 °C bozunma sıcaklıklarının arasında olduğu hekzagonal şekilli kolonlar halinde mezofazlar oluşturabilen çinko ftalosiyanın dimeri ve trimeri ısıtılır (Şekil 2.44) (Makhseed, Bumajdad, Ghanem, Msayib, & McKeown, 2004).



Şekil 2.44 : Düzlemsel ftalosiyanimlerden oluşan makrodiskotik sıvı kristaller.

Tetra süstitüe metallsiz ftalosiyanimler ($H_2Pc(OC_{14,10})_4$) (Şekil 2.45a), dikdörtgen kolonlar şeklindeki sıvı kristalden 333 K’de hekzagonal kolon fazına ve 453 K’de izotropik faza geçiş yapabilirler (Deibel ve ark., 2006). Kolon şeklindeki sıralanmanın tespiti ilk olarak molekül izotropik faza geçiş sıcaklığına kadar ısıtılması, ardından oda sıcaklığında soğumaya bırakılmasıyla yapılır.



Şekil 2.45 : Sıvı kristal özellik gösteren tetra süstitüe metallsiz ftalosiyanim.

2.2.7.13 Analiz

Poliaromatik hidrokarbonların çoğu kanser yapıcıdır. Ftalosiyanimler pamuk üzerine reaktif boyama yöntemiyle bağlanabilir. Bu tip ftalosiyanim boyalar hidrokarbon maddeleri kolaylıkla adsorplayabilirler. Su kirliliklerinin analiz edilmesinde bu özelliklere sahip ftalosiyanimlerden faydalanılmaktadır.

2.2.7.14 Kromatografik ayırma

Ftalosiyeninlerin aromatik bileşikler adsorplama özellikleri yüksektir, bu yüzden silika jel ftalosiyeninlerle kaplanır, böylelikle kromatografik ayırma yönteminde kullanılacak sabit faz elde edilmiş olur. Aromatik bileşiklerin kromatografi yöntemiyle ayrılması bu tip sabit fazlar kullanılarak yapılabilir.

2.2.7.15 Nükleer kimya

Pc'ler nükleer kimya alanında iyonlaştırıcı radyasyona karşı yüksek derecede kararlı bir yapıda olmalarından dolayı bu alanda geniş kullanım alanına sahiptirler. MPc'ler nötronlarla ışınlanır ve bu ışınlanmadan merkez metal atomuna sahip radyonükleoidler (^{99}Mo , ^{60}Co , ^{64}Cu gibi) elde edilebilir. Bu nükleoidler ftalosiyeninle şelatlaşmaz, karışım sülfürik asitte çözülerek suda çöktürme işleminin ardından süzülür ve MPc'den ayrılır.

2.2.7.16 Moleküler yarı iletken

Normalde saf haldeki ftalosiyeninler yalıtkandır ve 2 eV'luk bant aralığına sahiptirler. Ancak, komşu atomların π -sistemine sahip ve birbirleriyle etkileşim içinde olan ftalosiyenin makrohalkasının küçük boyutlarda kümeler şekline gelme yatkınlıkları vardır. İstenen iyi bir iletkenlik özelliği (π - π etkileşimi) için gerekli kümeleşme yeteneğine sahip olma özellikleri, elektrokimyasal ve kimyasal yollarla iletkenlik ya da değerlik bandına boşluk veya ilave elektron eklenmesiyle sağlanmaktadır. Elektronik malzemelerin üretimi için moleküler yarı iletkenlik özelliğine sahip olmak önem kazanmaktadır.

2.2.8 Ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri

Ftalosiyeninlerin ilk keşiflerinden günümüze kadar sürekli çalışmalar yapılmakta bu araştırmalar ise ftalosiyeninlerin yeni kullanımları hakkında bilgi ve haberler vermektedir.

Ftalosiyeninlerin yapılarından dolayı sentez yöntemlerinin karışık olabileceği düşünülebilir fakat en iyi ve verimli şekilde ftalosiyenin yapılarını sentezleyebilmek için birçok sentez yöntemi vardır. Bu yöntemlerle elde edilen ftalosiyeninlerin verimi sübstitüe gruplara ve merkez atomuna bağlı olarak değişebilmektedir.

Ftalosiyenin bazı sentez yöntemlerinde kararlı ara ürünler oluşabilmektedir ancak sentez yolları için belirgin bir tepkime mekanizması öne sürülememiştir.

Metal içeren (metalli) ve metal içermeyen (metalsiz) ftalosiyenler benzer yapılardaki reaksiyon başlatıcı maddeleri, siklotetramerizasyon reaksiyonu ve metalin template etkisi ile elde edilebilmektedir.

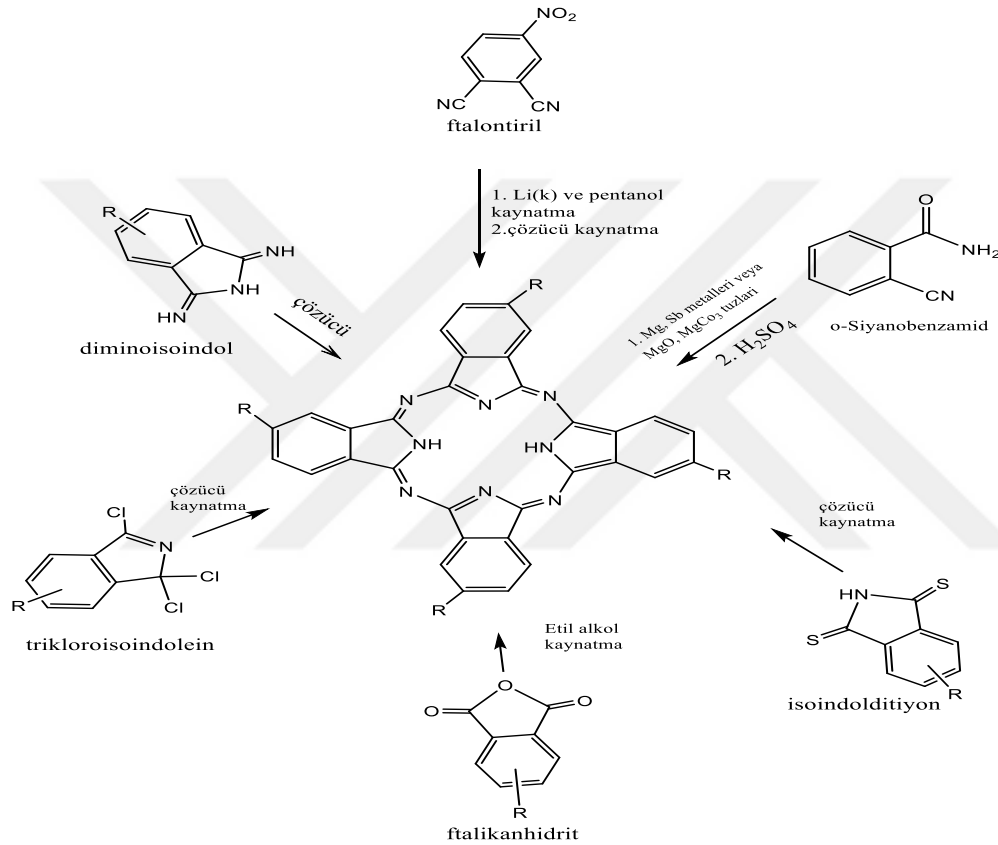
2.2.8.1 Metalsiz ftalosiyenin (H₂Pc)sentezi

Ftalosiyenin sentezi için çeşitli ftalik asit türevleri kullanılabilir fakat endüstriyel olarak ftalik anhidritin kullanılması ekonomik koşullar açısından daha uygundur. Laboratuvar ortamında ise daha saf ürünler elde edebilmek için genellikle 1,2-disiyanobenzen (ftalonitril) tercih edilmektedir.

H₂Pc'yi ftalonitrilden yola çıkarak sentezlemek için çözücü ortamında veya çözücüsüz ortamda çeşitli siklotetramerizasyon yöntemleri vardır (Şekil 2.46) (Moser & Thomas, 1983). Hidrojen verici solventler (2-(dimetilamino)etanol ya da pentan-1-ol vb.) genellikle reaksiyonlarda kullanılır. Amonyaklı ortamda ftalonitrilden diiminoizindolin oluşumu başlar. Diizoiminoindolin ise H₂Pc'yi oluşturur (Bestmann & Houben, 1982). Ağırlıkça 4:1 oranında olan ve indirgeyici bir madde olan hidrokinonda eritilen ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de metalsiz Pc'ler hazırlanabilmektedir. Ancak ortamda bulunan eser miktarda metal iyonu bile MPc safsızlığı oluşmasına sebep olabilir (Thompson ve ark., 1993). Benzer şekilde ürün verimini artırmak için 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN), DBU ya da anhidroz NH₃ gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazı katalizörler de kullanılabilir. Bu bazı ftalonitrilin çözücü içinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir (Wöhrle, Eskes, Shigehara, & Yamada, 1993). Metalsiz ftalosiyenlerin eldesinde periyodik cetvelin toprak alkali ve alkali grubunda yer alan metaller kullanılır. Asitlere karşı hassas olan toprak alkali ve alkali metallerini içeren ftalosiyenler, asidin protonuyla yer değiştirirler. Asitle muamele sonucu ortamdaki metal iyonu kopar ve yerine asit protonları geçer. Bu özelliklerinden dolayı H₂Pc sentezinde kullanılabilen bir diğer yöntem de pentanol içerisinde lityum metalinin çözünmesi ve ardından lityum metalinin çözeltisine (lityumpentanolat çözeltisi) ftalonitrilin eklenerek kaynatılması ve Li₂Pc'nin hazırlanmasıdır. Elde edilen bu Li₂Pc'nin sulu asit çözeltisi ortamında demetalizasyonu sonucu H₂Pc'ler hazırlanabilir (McKeown, Chambrier, & Cook, 1990).

Çözücüsüz ortamda H₂Pc hazırlanması ise 200 °C’ de eriyik fazda ftalonitril indirgeyici madde (hidrokinon vb.) ile gerçekleşir.

Bunların dışında H₂Pc sentezinde kullanılabilen ve yüksek verimle gerçekleşen yöntem olarak organik çözücülerde çözünen ve alkali ve toprak alkali metalleri içeren elektrokovalent metalli ftalosiyanın (2) komplekslerinden metalin çıkarılması yöntemidir. Bu yöntem metalsiz Pc' lerin eldesinde kullanılan en verimli yöntemdir (Kobayashi & Lever, 1987; Leznoff, 1989).



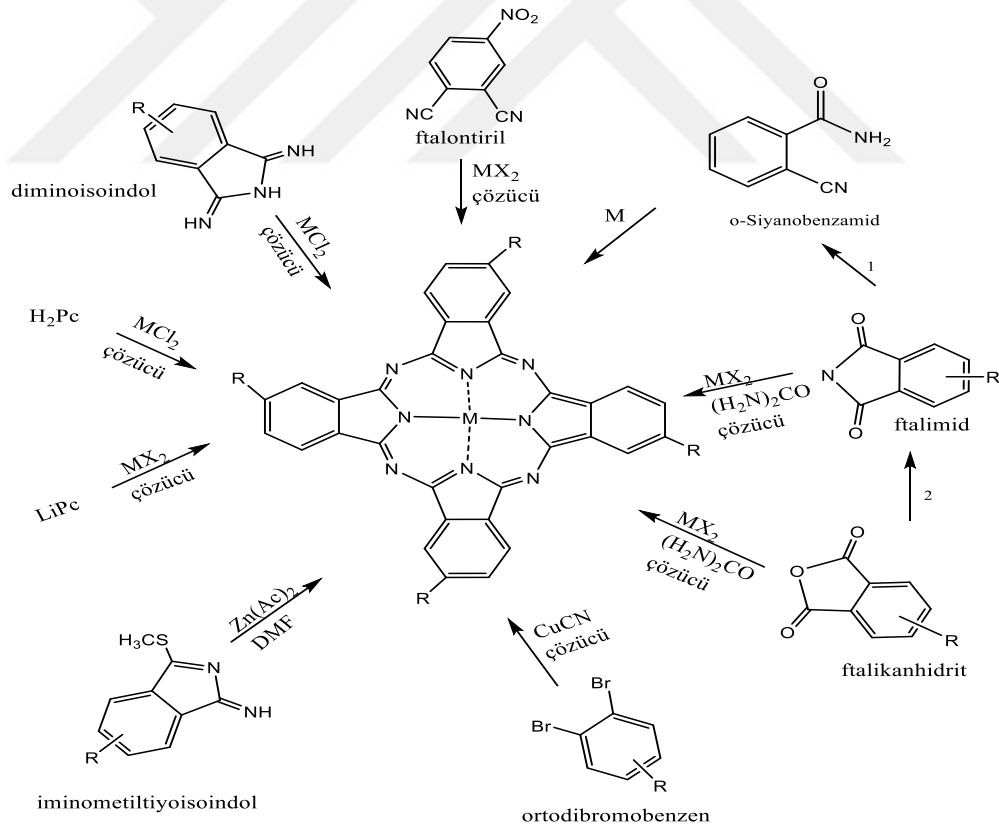
Şekil 2.46 : Metalsiz ftalosiyanın sentez yöntemleri.

2.2.8.2 Metalli ftalosiyanın (MPc) sentezi

Elektrovalent ve kovalent olmak üzere metalli Pc'ler çoğunlukla iki çeşittir. Metalli ftalosiyanınlar, template (yönlendirici) etkili metal atomu kullanılarak diiminoisoindolinin veya ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile kolaylıkla sentezlenebilir (Şekil 2.47). Reaksiyon aşamasında geçiş metali kullanılırsa ortamdaki sülfürik asit varlığı bile metali ortamdan uzaklaştıramaz. Reaksiyon şartları makrosiklik halkaya bağlanan metale olduğu kadar halkanın periferik konumlarındaki sübstituent grupların türüne bağlı olarak da değişir. Bundan başka metal ftalosiyanın

bir azot kaynağı (üre gibi) ve bir metal tuzu varlığında ftalimid ya da ftalik anhidritten yola çıkılarak da elde edilebilir.

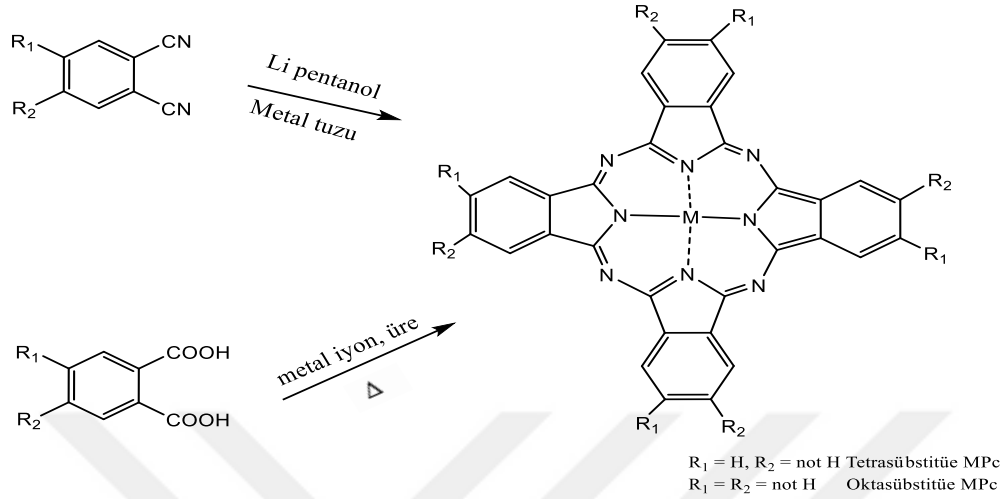
Ayrıca, Li_2Pc veya H_2Pc ile uygun bir metal tuzunun reaksiyonu veya metalli ftalosiyanın merkezinde yer alan metalin uygun reaksiyon koşulları sağlanarak başka bir metal atomu ile yer değiştirmesi de MPc sentezlenmesi için kullanılabilen diğer yöntemlerdir. H_2Pc 'nin organik çözücüler içindeki düşük çözünürlüğünden dolayı metallemenin tamamlanması için yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücüler (kinolin, klornaftelen vb.) tercih edilmelidir. Etanol ve aseton içerisinde Li_2Pc kompleksinin çözünürlüğünün iyi olması MPc'lerin eldesinde kullanılması için daha avantajlı olmasını sağlamaktadır. Çözünürlüğü kötü olan metalli ftalosiyanın, metal ile iyonun yer değiştirme reaksiyonu ile kolayca elde edilir. Bu sentez yöntemlerinin tümünün ortak özelliği ise, reaksiyon sıcaklıklarının yüksek olması ve reaksiyonların birçok basamak üzerinden ilerleyebilmesidir (Akkoç, 2019; Kulaç, 2006; Özkan, 2011).



Şekil 2.47 : Metalli ftalosiyanın genel sentez yöntemleri.

Oluşan ftalosiyanınlar periferel veya non-periferel pozisyonlarda farklı gruplar içerebilirler.

Mono-sübstitüe ve di-sübstitüe ftalonitrillerin ya da ftalik asit gibi diğer başlangıç maddelerinin sübstitüe türevleri kullanılarak da simetrik sübstitüe ftalosiyenin sentezlenmesi mümkündür (Şekil 2.48).



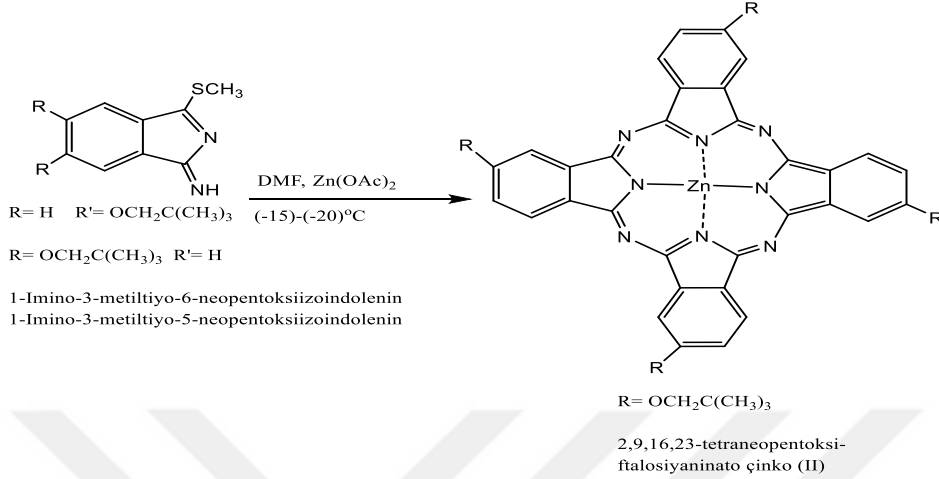
Şekil 2.48 : Tetrasübstitüe ve oktasübstitüe MPc’lerin eldesi.

Aşağıda metalli ve metalsiz ftalosiyenin bazı elde ediliş yöntemleri ve aşamalarından bahsedilmektedir.

2.2.8.3 1,3-Diiminoizindolinden metalli ve metalsiz ftalosiyenin sentezi

Ftalonitrillerin, oda sıcaklığında, sodyum metoksit ortamında metanoldeki çözeltisinden amonyak gazı geçirilmesiyle 1,3-diiminoizindolin elde edilebilmektedir. 1,3-diiminoizindolin bileşiği sıcak formamid içinde $NiCl_2$ varlığında yüksek bir verimle metalli ftalosiyenler elde edilmiştir (Moser, & Thomas, 1983). Yine 1,3-diiminoizindolin bileşiğinin hidrojen verici bir reaktifle ısıtılması sonucunda %34 veya %45 verimle metalsiz ftalosiyenler elde edilmiştir (Şekil 2.49, Yöntem 3A). Ardından 1,3-diiminoizindolin bileşiğinin 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde kaynatılmasıyla %85 verimle (Leznoff, 1989) metalsiz ftalosiyenin sentezlenmiştir (Şekil 2.49 Yöntem 3B). Bu yöntemle 5,6-bis(etoksimetil)-1,3-diiminoizindolinin başlangıç maddesi olarak kullanılmasıyla %80 verimle bir oktasübstitüe ftalosiyenin olan 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(etoksimetil)ftalosiyenin sentezlenmiştir (Leznoff, 1989).

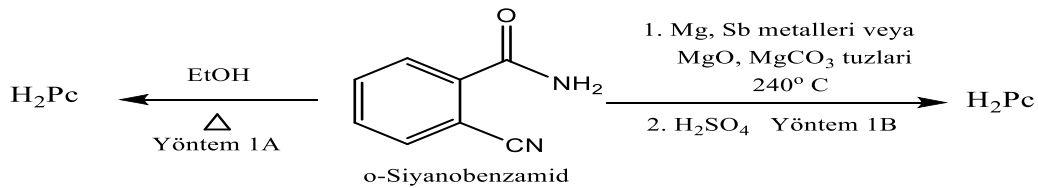
15 °C/-20 °C) reaksiyonu ile %5-11 verimle 2,9,16,23-teraneopentoksiftalosiyanimatoçinko elde edilmiştir (Şekil 2.51) (Leznoff, Greenberg, Khouw, & Lever, 1987).



Şekil 2.51 : 2,9,16,23-Tetraneopentoksiftalosiyanimatoçinko(II) bileşiği.

2.2.8.4 o-Siyanobenzamidden metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin sentezi

Ftalosiyanimler ilk kez o-siyanobenzamid'in etanol içinde kaynatılmasıyla düşük verimle mavi renkli bir bileşik olarak sentezlenmiştir (Şekil 2.52, Yöntem 1A). Yine Linstead ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada o-siyanobenzamid, antimon metali, magnezyum ve magnezyum tuzları (magnezyum karbonat ve magnezyum oksit vb.) ile 230 °C üzerinde ısıtılarak önce metalli ftalosiyanim ve ardından soğuk derişik H_2SO_4 ile muamele etmesi sonucu %40 verimle metallsiz ftalosiyanim elde edilmiştir (Şekil 2.52, Yöntem 1B) (Byrne ve ark., 1934).



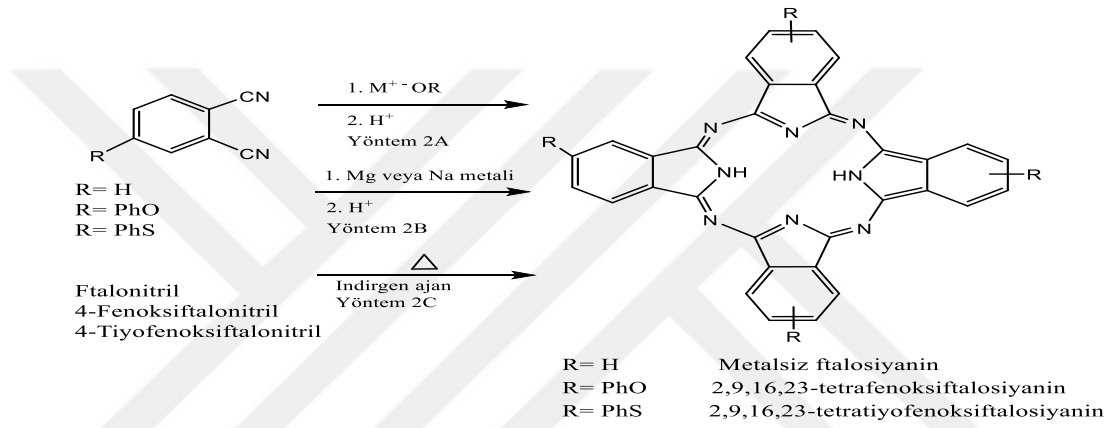
Şekil 2.52 : o-Siyanobenzamidden ftalosiyanim sentezi.

2.2.8.5 Ftalonitrilden metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin sentezi

Metallsiz ftalosiyanim sentezinde farklı başlangıç maddeleri de kullanılabilmesine rağmen en çok tercih edilen başlangıç maddesi ftalonitrildir. Ftalonitrilin 135-140 °C'de n-pentanol veya hidrojen verici diğer alkoller içinde Na veya Li metalleriyle reaksiyonu sonucu yüksek verimde disodyum ftalosiyanim elde edilmektedir. Elde edilen disodyum ftalosiyanim bileşiğinin derişik H_2SO_4 direkt olarak muamelesiyle

metal uzaklaştırılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilebilmektedir (Şekil 2.53, Yöntem 2A). Aynı yöntemle, ftalonitrilin 2-N,N-dimetilaminoetanol içerisinde amonyak gazı ile muamelesi sonucu asitle etkileştirmeye gerek olmadan %90 verimle metalsiz ftalosiyaninler elde edilebilir.

Yine yüksek verimle metalsiz ftalosiyanin elde etmek için kullanılabilen bir diğer yöntem ise ftalonitril çözeltisinin standart şartlarda UV ışığı ile bir ön ısıtılması ve siklotetramerleşmede DBN (1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene) veya DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) gibi oldukça etkili kuvvetli bazlarla reaksiyona sokulmasıdır (Lever & Leznoff, 1996).



Şekil 2.53 : Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi.

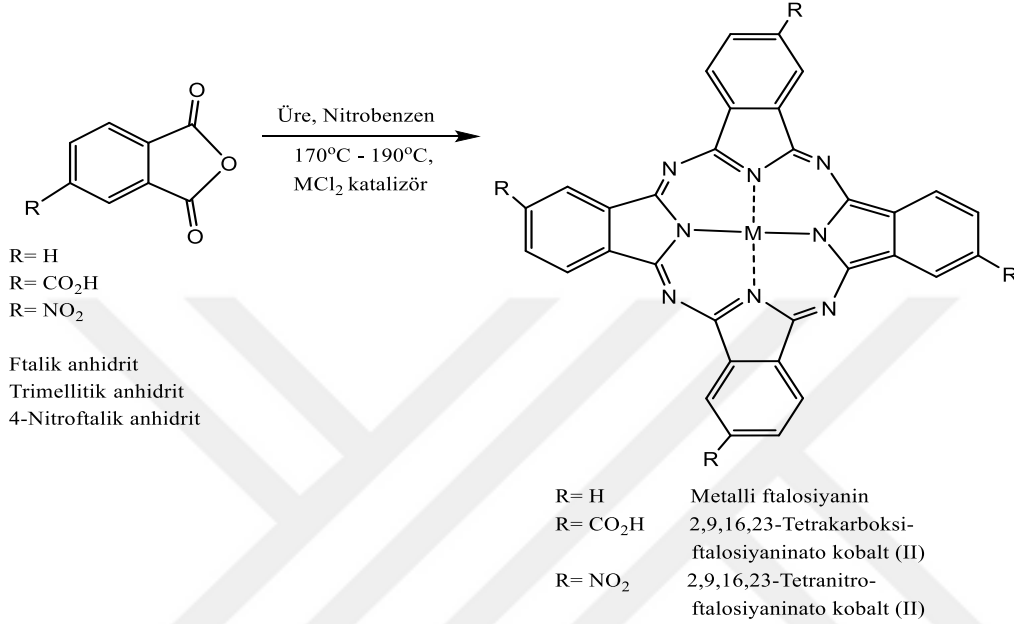
Ftalonitrilin magnezyum veya sodyum metali ile 200 °C' nin üzerinde bir sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilen MPc' nin derişik H_2SO_4 ile muamelesi ile H_2Pc elde edilmiştir (Şekil 2.53, Yöntem 2B). Ayrıca, süstitüe ftalonitrillerin 4,4'-dihidroksibifenil, tetrahidropiridin veya hidrokinon kullanılarak 180 °C' de reaksiyonu ile süstitüe metalsiz ftalosiyaninler elde edilebilmektedir (Şekil 2.53, Yöntem 2C) (Byrne ve ark., 1934).

Yukarıda belirtilen bütün metodlarda başlangıç maddesi olarak ftalonitriller kullanılmasına rağmen farklı reaksiyonlar ve farklı ara ürünler üzerinden reaksiyonlar yürümektedir.

2.2.8.6 Ftalikanhidritten metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi

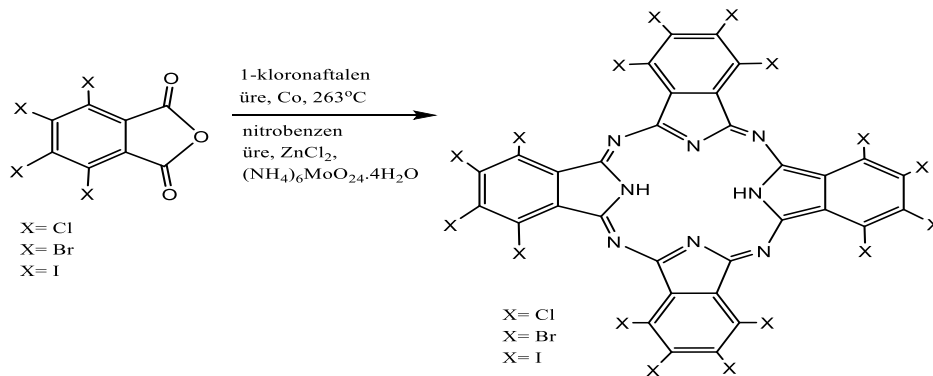
Bu yöntemde reaksiyonu başlatıcı madde olarak ftalik anhidrit kullanılabileceği gibi ftalik asit, ftalimid veya ftalamid de kullanılarak çeşitli metalli ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir (Şekil 2.54) (Boston & Bailar, 1972; Metz, Schneider, &

Hanack, 1984). Trimelitik anhidrit veya 4- nitroftalik anhidrit 170-190 °C’ de metal tuzu (CoCl_2), üre, katalizör olarak amonyum molibdat ile nitrobenzen içinde reaksiyonu sonucu 2,9,16,23-tetrakarboksiftalosiyanimato-M ya da 2,9,16,23-tetranitroftalosiyanimato-M yüksek verimde elde edilebilir (Şekil 2.54) (Leznoff, 1989).



Şekil 2.54 : Ftalikanhidritten ftalosiyanim sentezi.

Ayrıca bu yöntemle, perhalosüstitüe ftalikanhidritlerin 1-kloronaftalen, üre, kobalt klorür ile 263 °C’de ya da nitrobenzen çinko klorür, amonyum molibdat ile reaksiyonu sonucunda metalli ftalosiyanimler yerine yüksek verimle hegzadeka halojenli metalsiz ftalosiyanimler elde edilmiştir (Şekil 2.55) (Bonderman, Cater, & Bennett, 1970). Tüm bu belirtilen durumlardan dolayı bu yöntem süstitüent yönlendirmeli H_2Pc eldesi olarak kategorize edilmektedir.

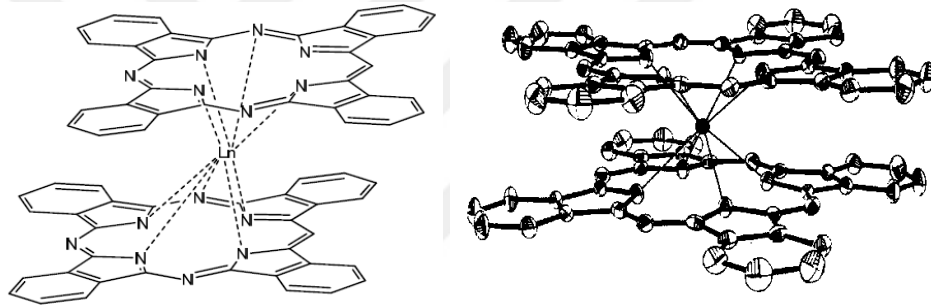


Şekil 2.55 : Hekzadekahalojenli ftalosiyanimler.

2.2.8.7 Sandviç ftalosiyanin (MPc₂) sentezi

Sandviç Pc'ler, kalay veya yüksek koordinasyon sayısına çıkabilen metallerin tuzları (indiyum, lantanitler, titanyum vb.) ile ftalonitrilin 350 °C gibi bir sıcaklığa ısıtılarak iki ftalosiyanin halkasının birbirine bağlanmasıyla sentezlenebilirler. Kuvvetli bağlı Pc halkaları ve kararlı nötral radikal hallerinin etkileşiminden dolayı farklı elektronik özelliklere sahiptirler. Bu kompleks yapılar ftalonitrilin türevlerinden, uygun lantanit asetat tuzlarının DBU gibi kuvvetli baz ortamında erime reaksiyonu ile hazırlanırlar ve sandviç ftalosiyaninler olarak adlandırılırlar (Odabaş ve ark., 2007; RA, 2001). Ham ürün H₂Pc, M₂Pc₃ (üçlü ftalosiyanin kompleksi) ve MPc₂, içermektedir.

Yapılan X ışını difraksiyonu çalışmalarında sandviç tipli, metal olarak lantanit iyonu (M³⁺) içeren Pc halkalarındaki izoindol azotların koordine bağlarının sayısının 8 olduğu gözlenmiştir (Şahin, 2014).



Şekil 2.56 : Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı.

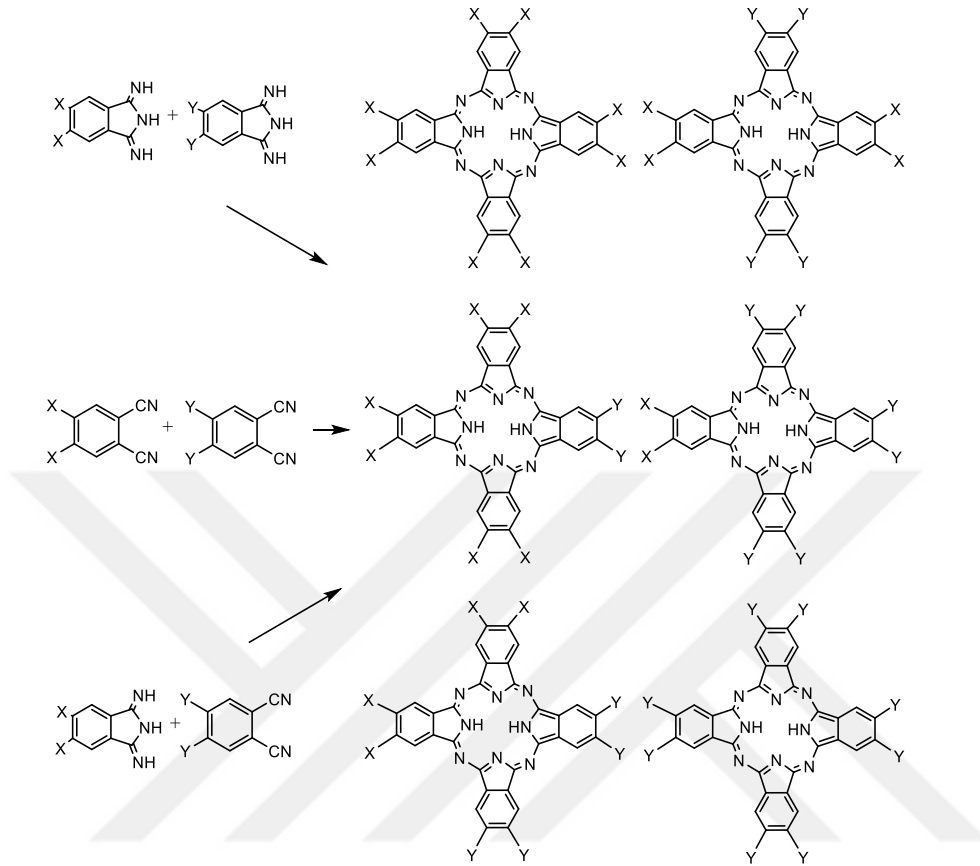
2.2.8.8 Asimetrik ftalosiyaninler ve sentezi

Dört tane benzen halkasından oluşan ftalosiyaninlerde halkaya bağlı sübstitüent gruplardan dört tanesi aynı olduğunda simetrik, sübstitüent gruplardan en az biri farklı olduğunda ise asimetrik ftalosiyaninler olarak adlandırılır.

Asimetrik ftalosiyaninler, asimetrik sübstitüe ftalonitrillerden veya iki farklı ftalonitrilden sentezlenebilir. Asimetrik monosübstitüe ftalonitriller dört yapısal izomer karışımı olarak tetrasübstitüe ftalosiyaninleri oluşturur. Asimetrik ftalosiyaninlerin sentezleri oldukça zordur ve genel olarak bilinen 4 sentez yöntemi vardır:

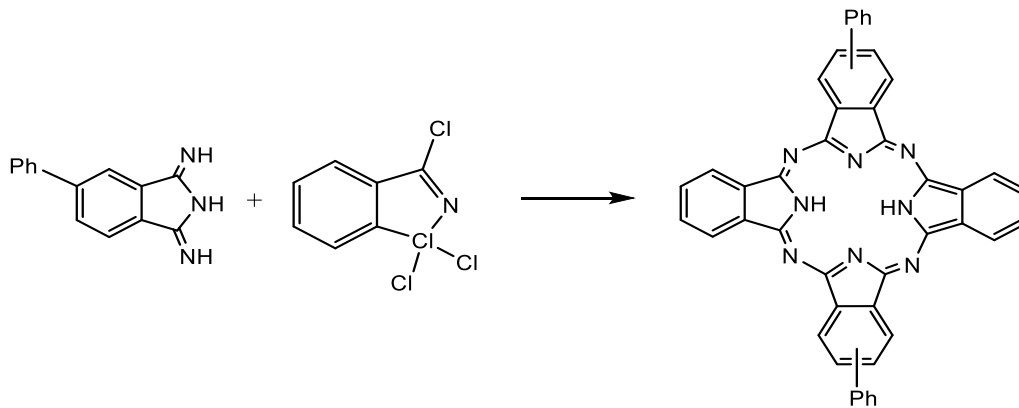
1.İstatistiksel kondenzasyonu izleme metodu: Bu yöntemde iki farklı sübstitüe grup içeren ftalonitrilin ve iminoisoindolinin 1:3 gibi farklı oranlarda karıştırılarak siklotetramerizasyonu ile asimetrik ftalosiyaninler elde edilebilir. Tepkime sonunda oluşan ürün karışımı altı farklı ftalosiyaninden oluşmaktadır (Şekil 2.57) (Clarkson,

Hassan, Maloney, & McKeown, 1996) ve elde edilen bu karışımdaki yapıları kromatografik yöntemlerle ayırmak çok zordur.



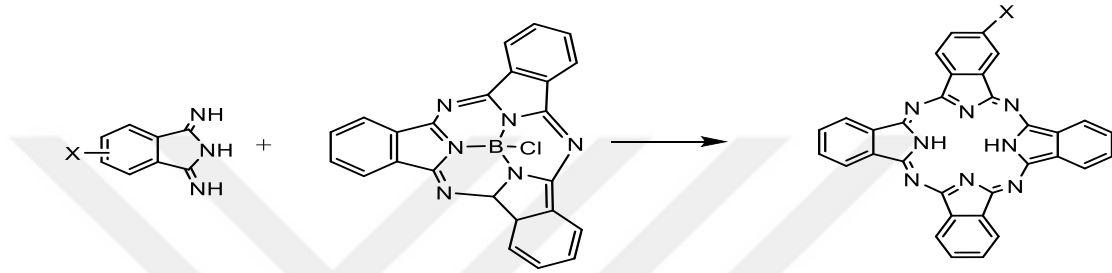
Şekil 2.57 : Asimetrik ftalosiyanınların sentezi ve oluşan ürünler.

2.1,3,3-trikloroizoindolin ve isoindolindiiminden reaksiyonu metodu: Bir iminoizoindolin ile 1,3,3-trikloroizoindolinin reaksiyonu sonucunda yarı simetrik bir ftalosiyanın elde edilir. 5-fenil-1,3diiminoizoindolin, sodyum metoksit bazı ve hidrokinon, trietilamin gibi bir asit reseptör varlığında oda sıcaklığında, 1,3,3-trikloroizoindolin ile reaksiyonu sonucunda difenilftalosiyanın elde edilir (Şekil 2.58).



Şekil 2.58 : Yarı simetrik ftalosiyanın sentezi.

3.Subftalosiyaninlerin genişleme metodu: Bu yöntemde bor halojenürler ile ftalonitrilin kondenzasyonu sonucu üç ftalonitril grubu ile halka oluşturan bor atomu subftalosiyanin olarak adlandırılan makrosiklik bir yapı elde edilir (Meller & Ossko, 1972). Elde edilen subftalosiyanin farklı süstitüe grup içeren iminoizindolinin fazlasıyla, α -klornaftalen: dimetilsülfoksit (1:2) karışımında, uygun sıcaklıklarda karıştırılarak asimetrik ftalosiyanin oluşur (Dabak, Gül, & Bekaroğlu, 1994; Kasuga, Idehara, Handa, & Isa, 1992; Kobayashi ve ark., 1990; Musluoglu, Gürek, Ahsen, Gül, & Bekaroğlu, 1992).



Şekil 2.59 : Subftalosiyaninlerden asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi.

4.Polimer destek metodu: Bu yöntemde ftalonitril grubu fonksiyonel grup içeren bir polimer zincirine bağlanır ve bir diğer fonksiyonel grup içeren ftalonitril ile kondenzasyonu sonucu asimetrik ftalosiyaninler sentezlenebilir.

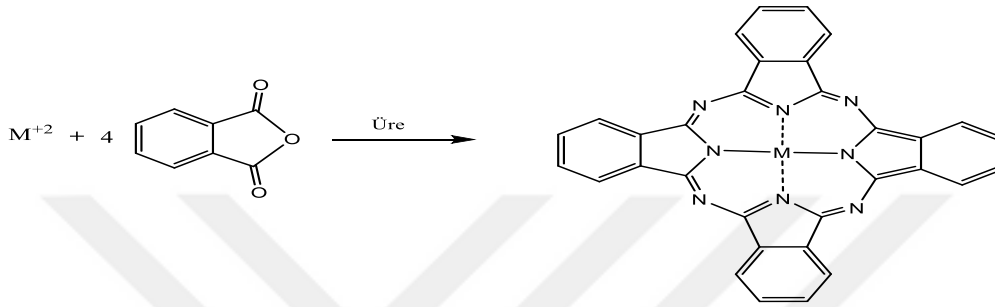
Asimetrik ftalosiyanin sentezinde başlangıç maddelerinin birbirlerine göre oranı ayarlanarak eldesi planlanan asimetrik ftalosiyanin yüksek bir verimle üretilebilir.

Bunların dışında asimetrik süstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde tek bir ürün elde edebilmek için çalışmalar yapılmış fakat en az iki ftalosiyanin olduğu gözlenmiştir ve bu ftalosiyaninlerin ayrılmasında kromatografik yöntemlerden yararlanılmaktadır. Bu yüzden asimetrik ftalosiyanin sentezinde farklı süstitüent grupların seçimi sentezlenen çözünür ftalosiyaninlerin farklı kromatografik özelliklere sahip olmaları için önemlidir.

2.2.8.9 Mikrodalga yöntemi ile metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi

Ftalosiyanin bileşiklerinin bilinen klasik sentez yöntemlerinin dışında yeni yöntemler için çok çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda hedeflenen daha ucuz, daha kısa süreli, daha kolay, yüksek saflıkta ve daha verimli yöntemlerle ftalosiyanin türevlerinin sentezlenmesidir. Geliştirilen yöntemlerden biri reaksiyonların daha kısa sürede ve verimli gerçekleşmesini sağlayan 1980'li yıllarda ortaya çıkan mikrodalga

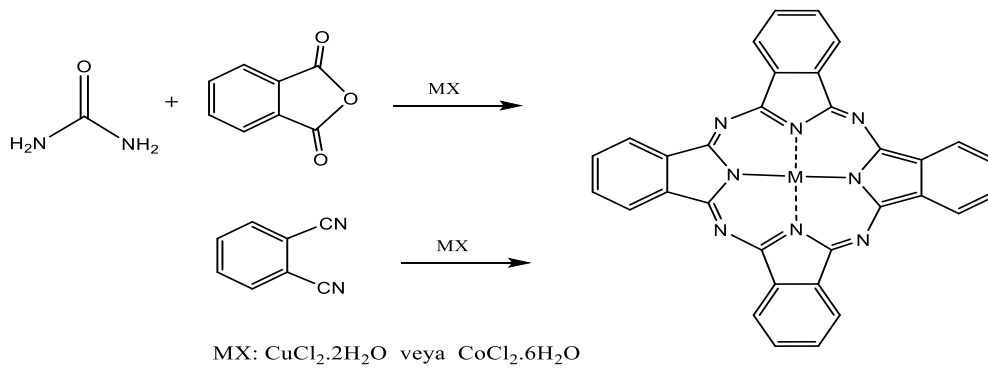
(MD) enerjisi kullanılarak yapılan tepkimelerdir (Ahaabani, Bahadoran, Bazgir, & Safari, 1999; Shaabani, 1998). Genellikle çözücüsüz ortamda gerçekleşen bu reaksiyonlar daha temiz koşullarda olduğundan temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girmektedirler ve saflaştırılmaları daha kolaydır. Sahip oldukları bu özellikler hem sanayiide hem de bilimin birçok alanında kullanımı ve uygulama alanı bulan ftalosiyaninler ile ilgili yapılan çalışmaların artması ve çeşitlendirilmesi açısından büyük kazanımlar sağlamaktadır.



Şekil 2.60 : Ahmad Shaabani'nin yaptığı çalışma (1998 yılı).

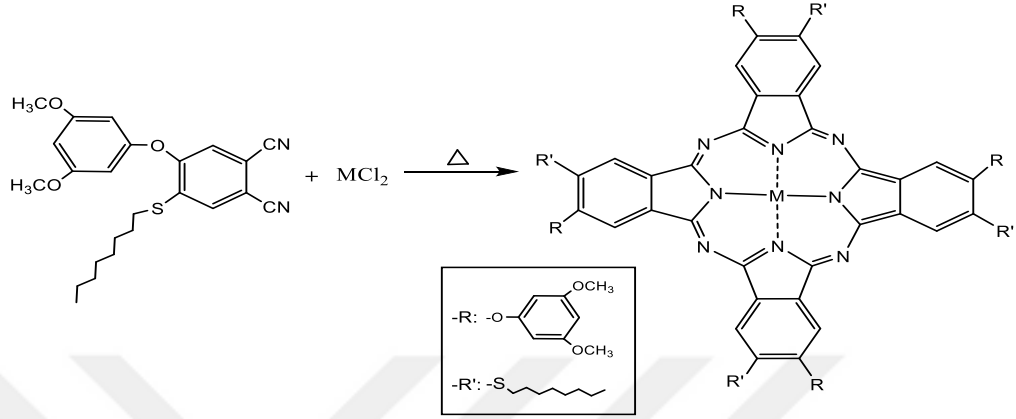
Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı çalışmada bakır, kobalt, nikel ve demir metalleri varlığında çözücüsüz ortamda mikrodalga enerjisi ile süstitüent içermeyen ftalosiyaninler sentezlenmiştir ve bu çalışma bu yöntemle yapılan ilk yayınlardan biridir (Shaabani, 1998). Şekil 2.60' da gerçekleşen reaksiyon verilmiştir.

Dariusz Bogdal ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada ise ftalonitril ve ftalik anhidrit başlangıç maddelerinden yola çıkılarak bakır ve kobalt tuzları varlığında gelişmiş bir mikrodalga fırın kullanılarak ftalosiyaninler elde edilmiş ve klasik yöntemlerle elde edilen ftalosiyanin türevlerinin sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Şekil 2.61' de gerçekleştirilen sentezleri görülmektedir (Burczyk, Loupy, Bogdal, & Petit, 2005).



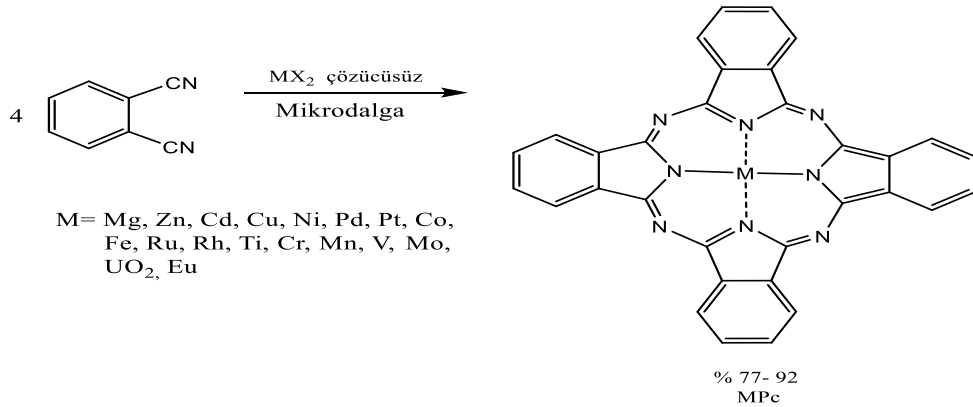
Şekil 2.61 : Sentezlenen ftalosiyanin reaksiyonlarının şeması.

Yapılan bir diğer çalışmada fenol ve tiyol gruplarını içeren ftalonitril bileşiklerini sentezlenmiş ve bu bileşiklerden de farklı sübstitüe ftalosiyanın bileşiklerini 8-10 dakika gibi bir sürede mikrodalga yardımıyla sentezlenmiştir. Reaksiyon verimleri ise yaklaşık %70-80 oranındadır. Şekil 2.62’ de sentezlenen ftalosiyanın görülmektedir.

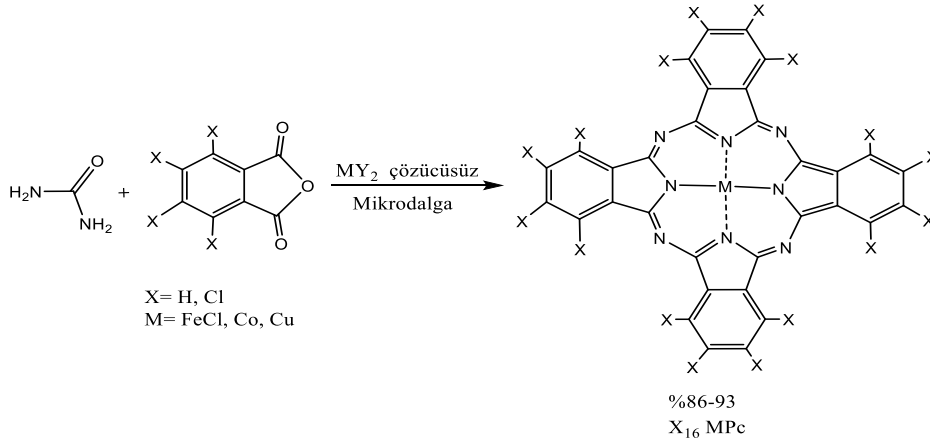


Şekil 2.62 : Mikrodalga yöntemi ile ftalosiyanın sentez şeması.

Bir diğer çalışmada 2001 yılında Didier Villemin ve arkadaşları tarafından uygun miktardaki ftalonitril bileşiklerinin hidrat metal tuzları ile öğütülmesi ve çözücü kullanmadan homojen bir karışım oluşturularak hem ev tipi bir mikrodalga fırın hem de modifiye edilmiş bir mikrodalga fırın içerisinde sübstitüentsiz metalli ftalosiyanınlar sentezlenmiştir (Villemin ve ark., 2001). Yine bu çalışmada, ftalik anhidrit, üre ve hidrat metal tuzlarının ve uygun metal tuzlarının çözücüsüz ortamda modifiye mikrodalga fırın kullanılarak bazı metalli dodekakloro ftalosiyanınlar sentezlenmiştir. Şekil 2.63’ te ftalonitril bileşiğinden metalli sübstitüentsiz ftalosiyanın bileşiği görülmektedir. Şekil 2.64’ te de bazı metalli dodekakloro ftalosiyanınların sentezi görülmektedir.



Şekil 2.63 : Ftalonitrilden çözücüsüz olarak ftalosiyanın sentezi.



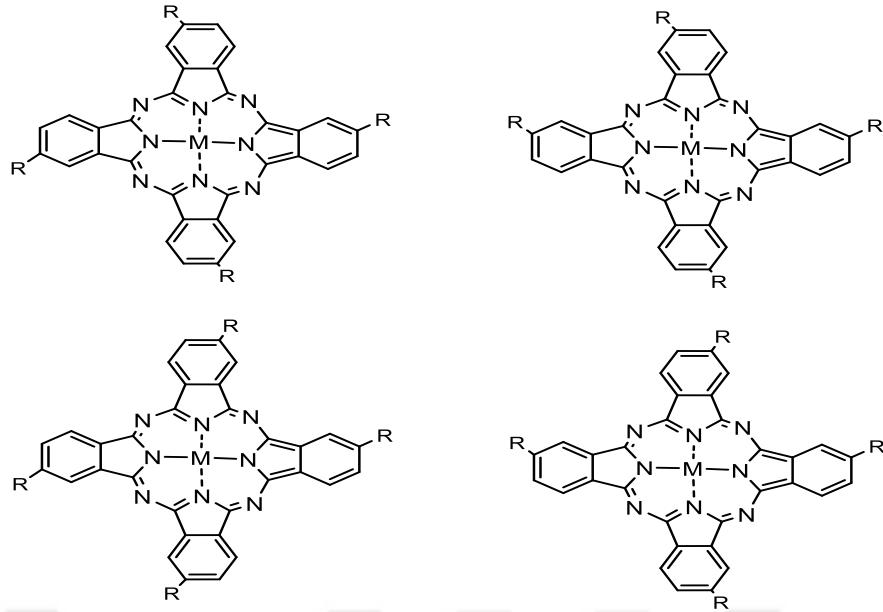
Şekil 2.64 : Ftalik anhidritten çözücüsüz olarak ftalosiyanin sentezi.

Metalsiz ftalosiyaninlerin oluşumu kalıp etkisini sağlayan metalin olmaması sebebiyle genellikle çok azdır.

2.2.8.10 Sübstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi

Sübstitüe olmayan ftalosiyaninlerin çözünürlüğü derişik H_2SO_4 dışında çok düşüktür, ftalosiyaninleri kolayca saflaştırabilmek, spektral, fiziksel ve kimyasal ve özelliklerinin incelenebilmesi için farklı gruplarla sübstitüe ederek ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü arttırmak gerekmektedir. Bunun için en çok tercih edilen yöntem başlangıç maddelerine mono, di, tri, tetra sübstitüe gruplar ilave edilerek ftalosiyaninlerin sentezlenmesidir.

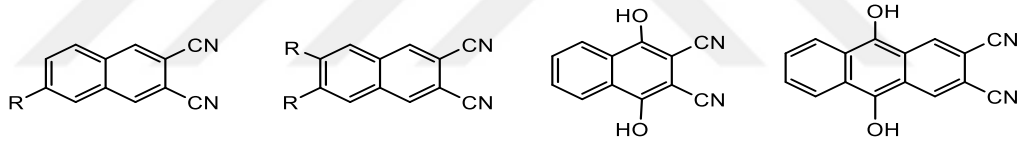
Periferal pozisyonlarında tetra sübstitüe gruplar içeren ftalosiyaninler son zamanlarda yapılan çalışmalarda tercih edilmektedir. Ftalosiyaninlerde periferal veya non-periferal pozisyonlara bağlanan tetra sübstitüe gruplar, saflaştırılma aşamasında problemler yaşanmasına neden olmaktadır. Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerde dört farklı izomer oluşmakta (Şekil 2.65) ve bu ürünlerin saflaştırma aşamasında birbirinden ayırmak çok zordur. HPLC ve NMR gibi teknikler kullanılarak bu tip ftalosiyaninlerin izomer karışımı içerdiği belirlenmiştir (Bekaroğlu, 1996; Hanack, Schmid, & Sommerauer, 1993; Kasuga ve ark., 1997; Leznoff ve ark., 1987; Rodríguez-Morgade & Hanack, 1997; Sommerauer, Rager, & Hanack, 1996).



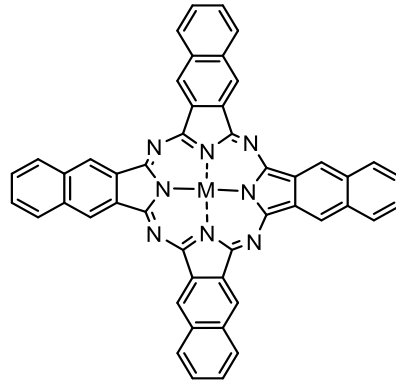
Şekil 2.65 : Tetrasübstitüsyonlu ftalosiyanın dört izomerinin yapısı.

2.2.8.11 Naftalosiyanın sentezi

Şekil 2.66' daki başlangıç maddeleri kullanılarak sübstitüe naftalosiyanın sentezlenebilir (Lever & Leznoff, 1996; Leznoff, 1989).



Şekil 2.66 : Naftalonitril türevlerine sahip bazı yapılardan örnekler.

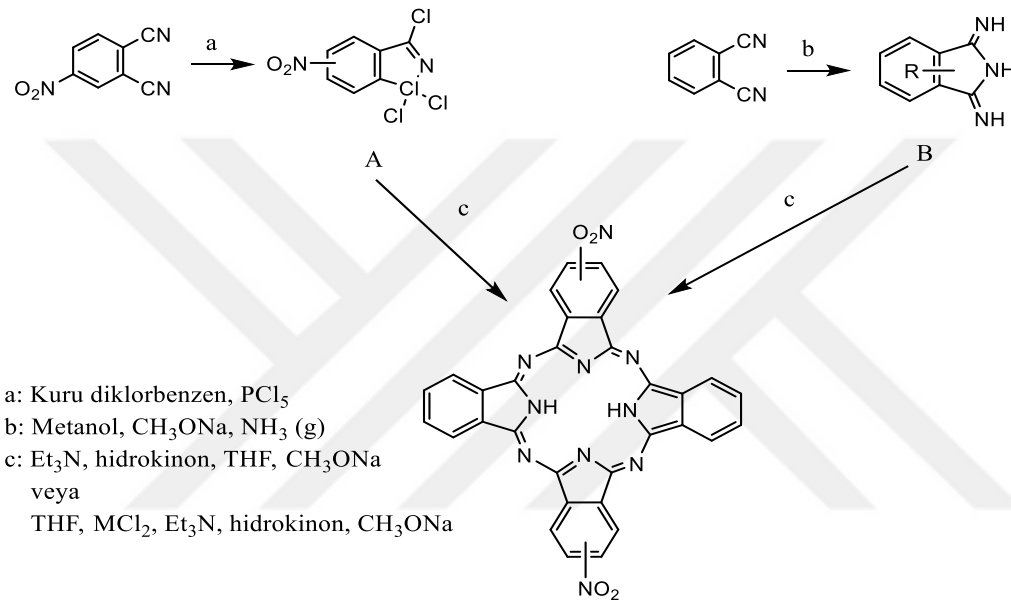


Şekil 2.67 : Naftalosiyanın yapısı.

2.2.8.12 Disübstitüe ftalosiyanın sentezi

Di-disübstitüe ftalosiyanınlar (Crosswise-dissubstitued), farklı gruplar içerebilmelerinden dolayı biyolojik aktivite ve tıptaki uygulamaları açısından ilgi çekmektedir.

Yapıda yer alan gruplar uzun alkil grupları, kuaterner amonyum veya karboksilat tuzu gibi suda çözünmeyi sağlayan gruplar olabilir. 4-nitroftalonitril susuz diklorbenzen ve PCl_5 içinde trikloroisindolein türevine dönüştürülür. Farklı grup içeren ftalonitril ise metanol/sodyum metoksit ve amonyak gazı ile birlikte diiminoisindole dönüştürülür. Elde edilen bu iki bileşikten (2:2) disüstitüe ftalosiyeninler sentezlenir (Şekil 2.68) (Wöhrle ve ark., 1993). Bu yöntemle oldukça kararlı ftalosiyenin polimerleri de çok yüksek sıcaklık koşulları sağlanarak elde edilebilir (Meng, Abu-Yousef, Hlil, & Hay, 2000).



Şekil 2.68 : Disüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

2.2.8.13 Oktasüstitüe ftalosiyeninler

4,5-disüstitüe ftalonitrilden sentezlenen non-periferal veya periferal konumlarında sekiz tane süstitüent içeren ftalosiyeninlerdir. Oktasüstitüe ftalosiyeninlerin çözünürlükleri molekül kütlelerinin ve katı hal kararlılıklarının yüksek olması sebebiyle daha düşüktür (Durmuş & Nyokong, 2007).

2.2.8.14 Subftalosiyeninler (SubPc)

Ftalonitril ile bor triklorürün reaksiyonu sonucu oluşan SubPc'ler düzlemsel değildir, ve 14π elektron sistemine sahip olan mor renkli aromatik yapıli makrosiklik bileşiklerdir. Büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları ve lineer olmayan optik özelliklerinden dolayı ışığa duyarlı cihazlarda kullanılabilir (Akkoç, 2019; Özkan, 2011; Tolbin & Tomilova, 2011; Zyskowski & Kennedy, 2000).

2.2.8.15 Süperftalosiyaninler (SuperPc)

SuperPc'ler uranil atomu ile ftalonitrilden oluşan 5 izoindolin birimine sahip 22 π elektron sistemli makrosiklik yapılardır. SuperPc'ler yaklaşık 914 nm'de absorpsiyon gösterirler ve bu özellikleri sayesinde fotodinamik terapide ve güneş pillerinde kullanılabilirler (Furuyama, Ogura, Yoza, & Kobayashi, 2012).

SuperPc'lerdeki azot atomlarının uranil atomu ile oluşturduğu bağ uzunluğunun 2.5-2.6 Å olması sebebiyle halka diğer Pc türevlerine göre daha gergindir ve bu yüzden kolaylıkla halka küçülmesine uğrayarak metalsiz veya metalli ftalosiyaninlere dönüşebilirler (Day, Marks, & Wachter, 1975).

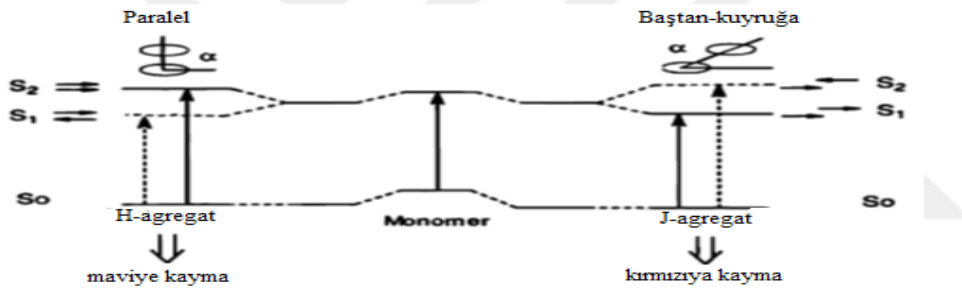
2.2.9 Ftalosiyaninlerde agregasyon

Bir sıvı içerisinde iki veya daha çok sayıda ftalosiyanin halkası arasında moleküler arası çekim oluşur (non-kovalent veya kimyasal bağlarla), bu çekim kuvvetleri sonucunda yan yana veya üst üste istiflenmeler meydana gelir ve böylelikle ftalosiyaninlerin en çarpıcı özelliklerinden biri olarak bilinen agregasyon oluşur. Bu etkilerle oluşan kümeler agregat olarak adlandırılır.

Çözelti içindeki ftalosiyaninler 350 nm civarında B bandı (Soret bandı) ve 670 nm civarında Q bandı olmak üzere absorpsiyon spektrumlarında iki ana bant içerir. Serbest baz Pc'lerde Q bandındaki dejenerasyon sonucu Q bandı 655 ve 690 nm civarında iki şiddetli banda ayrılır. Buradaki geçişlerin kaynağının Pc gibi ($\pi \rightarrow \pi^*$) ligand bazlı olduğunu destekleyen teoriyi merkez metal atomunun bu pozisyonundaki bantlara olan etkisinin az olması kuvvetlendirmektedir (Gouterman, 1959). Bu moleküllerin maksimum floresans emisyonu az miktarda Stokes kayması gösterir (Gouterman, 1961). Ftalosiyaninler su içerisinde dimer oluşturmaya yatkındırlar, büyük hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğiliminden dolayı daha yüksek sıralanmış kümeler oluştururlar (Hush & Woolsey, 1971). Disagregasyonu kolaylaştırmak için katyonik misel içine alması (Darwent, 1980) veya bazı çözücülerin (metanol, etanol, piridin, dimetilsülfoksit vb.) ilave edilmesi (Darwent ve ark., 1982) yöntemleri bilinmektedir. Yığın şeklinde veya sarmal konformasyonda bulunabilen, karşılıklı iki düzlemsel makro halkadan oluştuğuna inanılan dimerlerin absorpsiyonu Q-bandının molar ekstinsiyon katsayısında fark edilebilir bir düşüş meydana getirir. Uyarma teorisi ile bu spektral davranış açıklanabilir (Kasha, Rawls, & El-Bayoumi, 1965). Dimerik ftalosiyaninlerin absorpsiyonu agregasyon özelliği gösteren

monomerlerin absorpsiyonundan daha yüksek enerji seviyesinde olur fakat yasaklı kırmızıya kayabilir. Kırmızıya kayma ise kompleks ortamında gözlenen söndürme fenomeni ile açıklanabilir. Hidrofilik sübstitüe ftalosiyaninlerin istiflenmesi düzlemde dik şekilde olur ve agregasyonun oluşması için bu itici kuvvet su ile temas etmemeye meyilli ve hidrofobik karakterdedir. Bu yapılarda daha kısa dalga boyuna kayan (hipokromizm) absorpsiyon piki ile agregasyonun varlığı anlaşılır. Dimerik agregasyonun denge sabiti yaklaşık 10^{-5} - 10^{-7} M⁻¹ arasındadır ve metale bağlıdır. Metallerin agregasyonu Cu>H>Fe>Vo>Zn>Co>Al olarak sıralanmaktadır (Lever & Leznoff, 1996).

Moleküler agregatlar, monomerlere göre farklı absorpsiyon spektrumlarına sahiptirler. Bu yüzden soğurma bandlarında oluşan kaymalar incelenerek agregatların istiflenme şekli yorumlanabilir. Yan yana dizilen moleküller ile oluşan agregatlar J tipi, karşı karşıya gelecek şekilde dizilerek oluşan agregatlar ise H tipi olarak bilinmektedir.



Şekil 2.69 : H ve J agregatlar.

Dizilimleri farklı olan H ve J agregatlarının karakterizasyonu için UV-Vis Spektrometresi, Floresans ve floresans mikroskop teknikleri kullanılır.

2.2.10 Ftalosiyaninlerin saflaştırma yöntemleri

Metalsiz ve metalli ftalosiyanin (H₂Pc ve MPc) türevleri fiziksel özelliklerine bağlı olarak bazı özel saflaştırma yöntemleri ile saflaştırılabilirler, aşağıda ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında kullanılan en yaygın yöntemler ve yaşanan bazı güçlükler verilmiştir (Lever & Leznoff, 1996; Moser & Thomas, 1983).

Ftalosiyaninler, derişik sülfürik asit ile hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ilavesiyle çöktürülmesi yöntemiyle saflaştırılabilirler (Barrett, Bradbrook, Dent, & Linstead, 1939). Fakat, bu yöntem kuvvetli asitlere ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmayan daha çok organik molekül özelliği gösteren sübstitüe ftalosiyaninlere uygulandığında

derişik sülfürik asit içinde çözünmenin molekülün parçalayabilme durumu ortaya çıkabileceğı için fazla kullanılan bir yöntem değildir.

Amino grupları ile süstitüe ftalosiyeninler, derişik hidroklorik asit içinde çözelti haline getirilir ve sulu-baz çözeltileri ile yeniden çöktürölerek saflaştırılabilirler. Fakat bu yöntemde derişik HCl içerisinde çözünölüşirme işlemleri aşamasında ortamda bulunan ve amino grubu içeren safsızlıklar da ftalosiyenin ile birlikte çözünöbilmekte ve böylelikle amino süstitüe ftalosiyeninlerin saflaştırma işlemleri gerçekleştirilememektedir.

Süstitüe grup içeren veya içermeyen metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin saflığı kromatografik yöntemlerle belirlenebilmektedir. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırma işlemleri 2 çeşittir. Bunlar;

- ftalosiyenin herhangi bir organik çözücöde çözölerek alümina dolgu maddesi kullanılan kolon üzerinden kolon kromatografisi yapılması ve ardından kristallendirme veya çözücünün buharlaştırılması yöntemi ile saflaştırma,
- ftalosiyenin herhangi bir organik çözücöde çözölerek silikajel dolgu maddesi kullanılan kolon üzerinden yapılan kolon kromatografisinin normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanması ve ardından çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirme yöntemi ile saflaştırılmasıdır.

Ftalosiyeninlerin genellikle agregasyona bağılı istiflenmeleri TLC ve kolon kromatografisinde bantların iç içe girmesine sebep olmakta ve uygulanan maddelerin ilerlemesini zorlaştırmaktadır.

TLC ile yapılan denemelerde tek bir nokta saflaştırılmış ftalosiyenin, süstitüe olmayan ftalosiyenin ve diğler ftalosiyeninleri bir arada gösterebilir, bu nedenle kolon kromatografisindeki saf bir bant veya TLC’de ki tek bir nokta ile ftalosiyeninlerin saflığı belirlenemez, bu yöntemlerin yanında kütle spektroskopisi, NMR yöntemleri gibi diğler spektroskopik metotlardan da yararlanarak maddenin saflığı desteklenebilir.

Polar çözücölerde çözünöbilen süstitüe ftalosiyeninlerin alümina kolondan kromatografik yöntemle ve kristalizasyonla saflaştırılması en çok tercih edilen yöntemdir (Tai ve ark., 1993). Ftalosiyenin çözünlölüğü moleküldeki süstitüe gruba bağılı olarak örneğinin, ftalosiyeninlerin periferel konumlarına sülfonil, karboksil (Kobayashi, Shirai, & Hojo, 1984) veya amino grupları (Deskacheau, Bundina, Mekhryakova, Kaliya Ol, & Lukyanets, 1981) ilave edilerek arttırılabilir. Kısmen

çözünebilen ftalosiyaninler ise ekstraksiyon veya kristallendirme yöntemleri ile saflaştırılabilmektedir.

Jel geçirgenlik kromatografisi yöntemiyle, bu yöntemle binükleer ftalosiyaninler ile mononükleer ftalosiyaninler birbirinden ayrılabilir. Ancak saflaştırma işlemi yapılırken düşük molekül ağırlığına sahip safsızlıkların polimerik yapılı ftalosiyaninler ile çapraz bağlanması sonucu kolonları tıkkama ihtimalleri olmaktadır. Bu yüzden saflaştırılacak ftalosiyanin türevleri kolon kromatografisi gibi bir yöntemden geçirilerek ilk önce temizlenmelidir ardından jel geçirgenlik kromatografisi yöntemi uygulanmalıdır.

Çözünürlükleri düşük olan sübstitüe ftalosiyaninler ise farklı çözücüler ile yıkanarak saflaştırılabilir.

Bu yöntemde çözünebilen safsızlıklar çözücü yıkama yöntemi kullanılarak çözünmeyen sübstitüe ftalosiyaninlerden uzaklaştırılabilir, ancak çözünmeyen safsızlıklar ortamda kalabilir. Çözünürlüğü çok iyi olan sübstitüe ftalosiyaninlerde bu yöntem kullanılarak çözünebilen safsızlıklar uzaklaştırılabilir, bu yöntem uygulanmadan önce ilk olarak çözünmeyen diğer safsızlıklar ortamdan uzaklaştırılmalıdır.

Son zamanlarda pek çok ftalosiyaninden çözünmeyen veya polimerik safsızlıkların uzaklaştırılmasında, ftalosiyanini bir miktar çözebilen DMF, DMSO, kinolin, metanol ve diğer uygun çözücüler gibi çözücülerde ftalosiyanin bir miktar çözülerek hızlı bir şekilde alümina veya silikajel dolgulu kolon içerisinden geçirilmesi yöntemi uygulanmaktadır. Çözünürlüğü çok iyi olan ftalosiyaninlerde ekstraksiyon işlemi saflaştırma yöntemi olarak tercih edilmektedir (Lever & Leznoff, 1996).

Çözünmeyen safsızlıklar ise çözünebilir ftalosiyaninlerin farklı çözücülerle ekstrakte edilmesi ve ardından ortamdaki çözücünün buharlaştırılarak veya ekstrakte edilen sübstitüe ftalosiyanin yeniden kristallendirilerek ortamdan uzaklaştırılabilir. Bu yöntemde çözünebilen sübstitüe ftalosiyaninler veya ftalosiyanin içeren safsızlıklar ortamda kalabilir, bu yüzden bu yöntemin uygulanması sırasında kromatografik metodlardan da (kolon kromatografisi ve jel geçirgenlik kromatografisi) yararlanılması gerekmektedir.

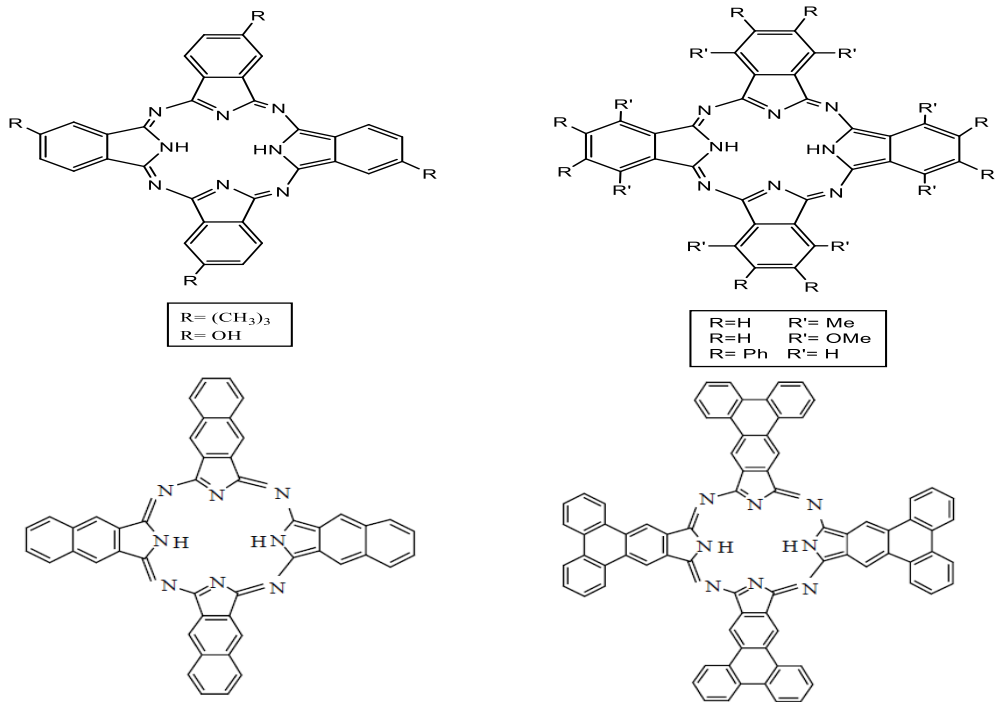
Süblimasyon yöntemleri ile, sübstitüe grupların büyüklüğüne göre agregasyonun engellendiği ftalosiyaninlerin saflaştırılmalarında süblimasyon yöntemi tercih edilmektedir.

Yüksek molekül ağırlıkları ve sübstitüe gruplar arasındaki oluşan dipol etkileşimlerden dolayı sübstitüe ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında süblimasyon yöntemi kullanılamamaktadır.

Bu yüzden bazı okta-sübstitüe ftalosiyaninler (alkil zincirli türevleri) süblimasyonla saflaştırılmazken 2,9,16,23-tetra-ter-bütilftalosiyaninler gibi bazı tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerde süblimasyon yöntemi ile saflaştırılabilirler (Lever & Leznoff, 1996).

Şekil 2.71' teki çözünmeyen ftalosiyaninler derişik sülfürik asitte çözme ve çöktürme ya da süblimasyon ile saflaştırılamadıklarından su ve organik çözücülerle yıkanarak saflaştırma yapılabilir.

Tüm bu yöntemlerin haricinde yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) teknikleri de ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında kullanılmaktadırlar. TLC yöntemi ile çok küçük miktarlardaki ftalosiyaninler ayrılabilir ancak bu yöntemin madde kaybının çok olması gibi bir dezavantajı vardır. HPLC yöntemi ile sübstitüe ftalosiyaninlerin saflaştırılmasından verimli sonuçlar elde edilememiştir (Lever & Leznoff, 1996; Moser & Thomas, 1983).

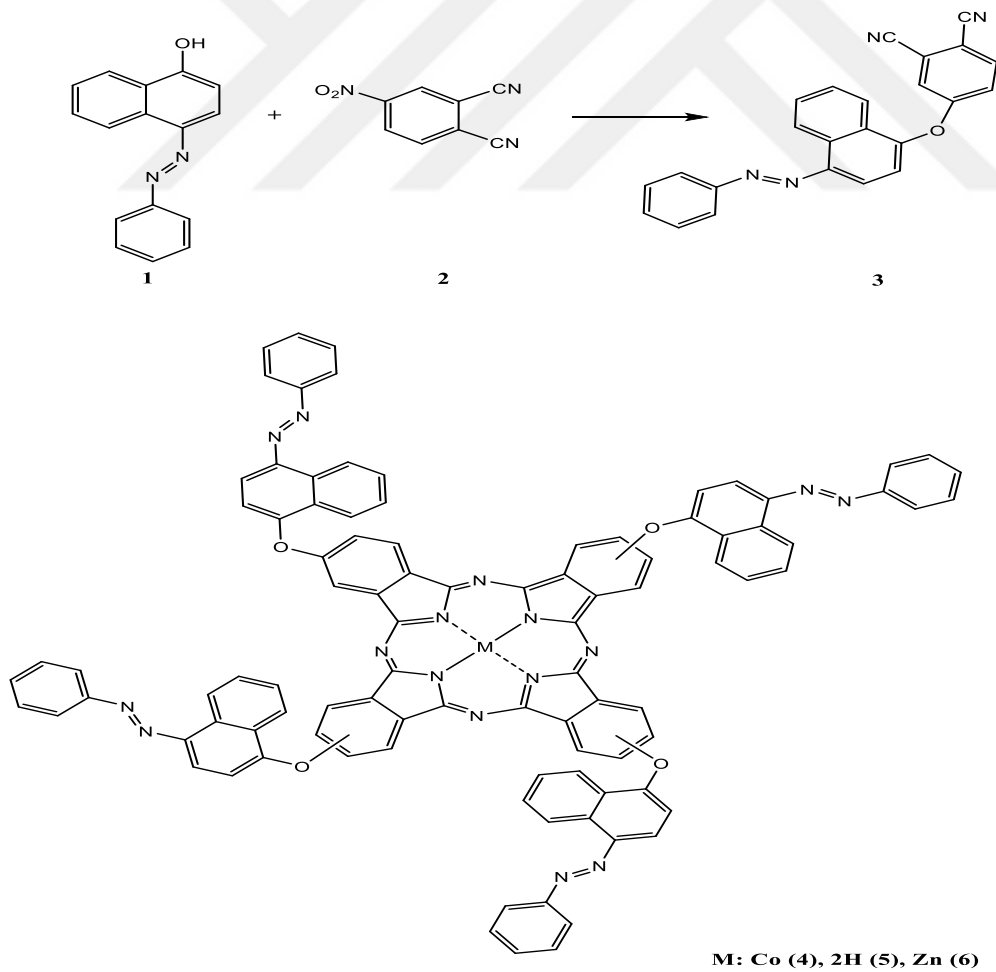


Şekil 2.70 : Derişik H₂SO₄'de saflaştırılamayan bazı sübstitüe ftalosiyaninler.

2.3 Azo Grubu İçeren Çeşitli Yapıların İncelenmesi

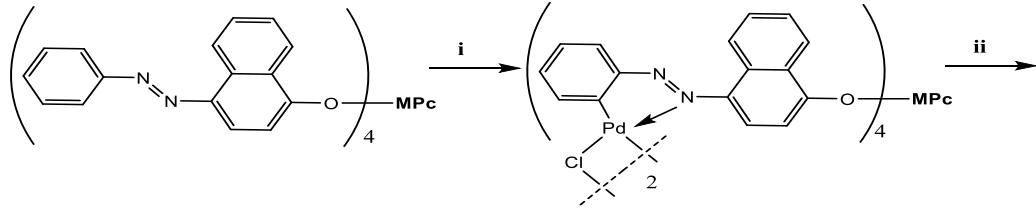
Yapısında süstitüent olarak azo grubu içeren ftalosiyanin türevleri ise uygulama alanlarının çeşitliliği sebebiyle farklı gruplar içeren yapılarının araştırılması ve sentezlenmesi açısından dikkat çekmektedir. Daha önceden yapılan ve azo grubu içeren moleküller üzerine yapılan çalışmalara örnek olarak verilebilecek bazı azolama reaksiyonlarına ve ftalosiyaninlere aşağıda yer verilmektedir.

Ahmet Gül ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada periferel pozisyonlarında dört adet fenilazonaftiloksi gruplarının yer aldığı metalli ve metallsz ftalosiyanin bileşikleri elde edilişi ve karakterizasyonları ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır. İlk olarak 4-nitroftalonitril bileşiğinin 4-[(Z veya E)-fenilazo]-1-naftol ile kuru DMF içerisinde reaksiyona sokulmuş ve fenilazonaftiloksi ile süstitüe edilmiş ftalonitril bileşiği sentezlenmiştir. Ardından sentezlenen ftalonitril bileşiğinden metalli ve metallsz ftalosiyanin bileşikleri elde edilmiştir (Yenilmez, Okur, & Gül, 2007).



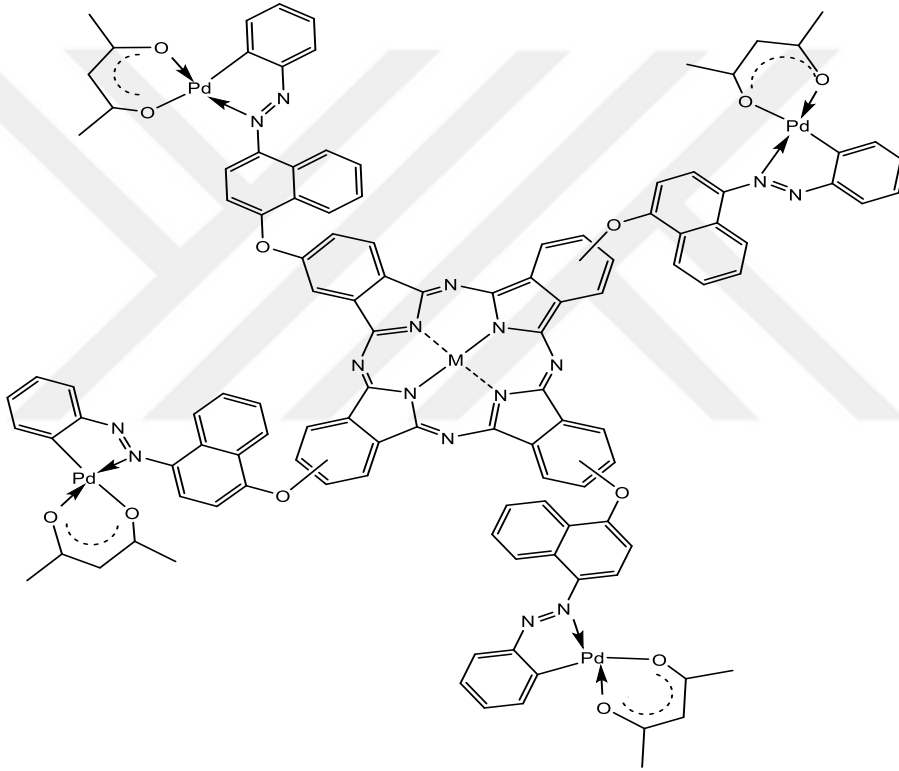
Şekil 2.71 : Metalli ve metallsz ftalosiyaninlerinin elde edilişi.

Yukarıdaki çalışmanın ikinci adımında ise, paladyum metali ile koordine edilmiş azobenzen kompleksleri sentezlenmiştir. Metalli ftalosiyeninler MeOH/benzen içerisinde oda sıcaklığında siklo paladyum metali ile koordine edilmiş oligomerine dönüştürülmüştür (Yenilmez ve ark., 2007).



M: Co (4), Zn (6)

M: Co (7), Zn (8)

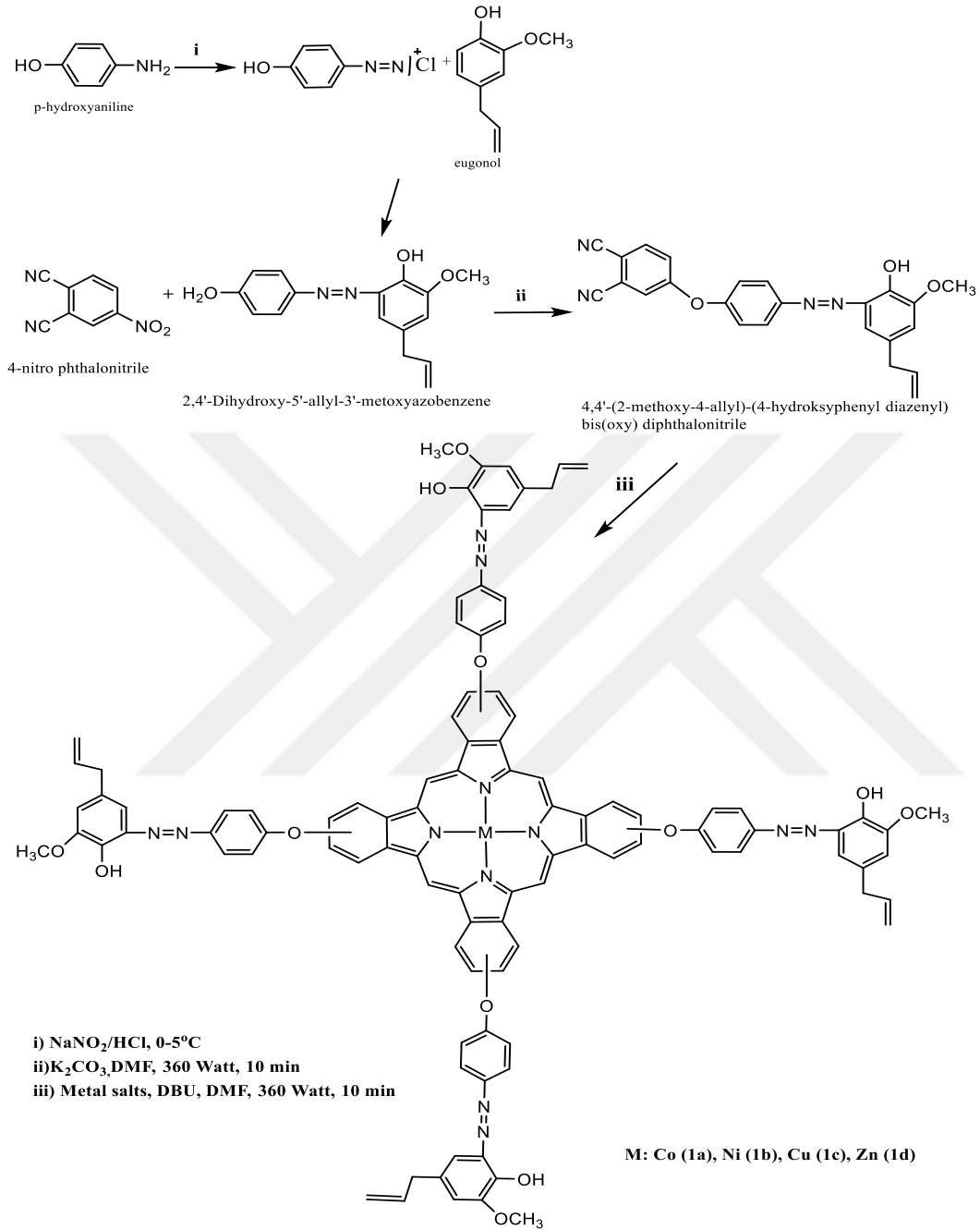


M: Co (9), Zn (10)

Şekil 2.72 : Paladyum metali ile koordine edilmiş azobenzen komplekslerinin elde edilişi.

Selami Şaşmaz ve grubunun yaptığı bir çalışmada ise eugenol ünitesi içeren azo bileşikler ile süstitüe metalik ftalosiyeninlerin mikrodalgada sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle 4, 2'dihidroksi-5'-allil-3'-metoksiazobenzen; eugenol (4-allil-2-metoksifenol) çözeltisi ve hazırlanan diazonyum çözeltisi ile elde edilmiştir. Elde edilen bileşik ile 4-nitroftalonitril bileşiği mikrodalgada kuru DMF içerisinde sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin ardından,

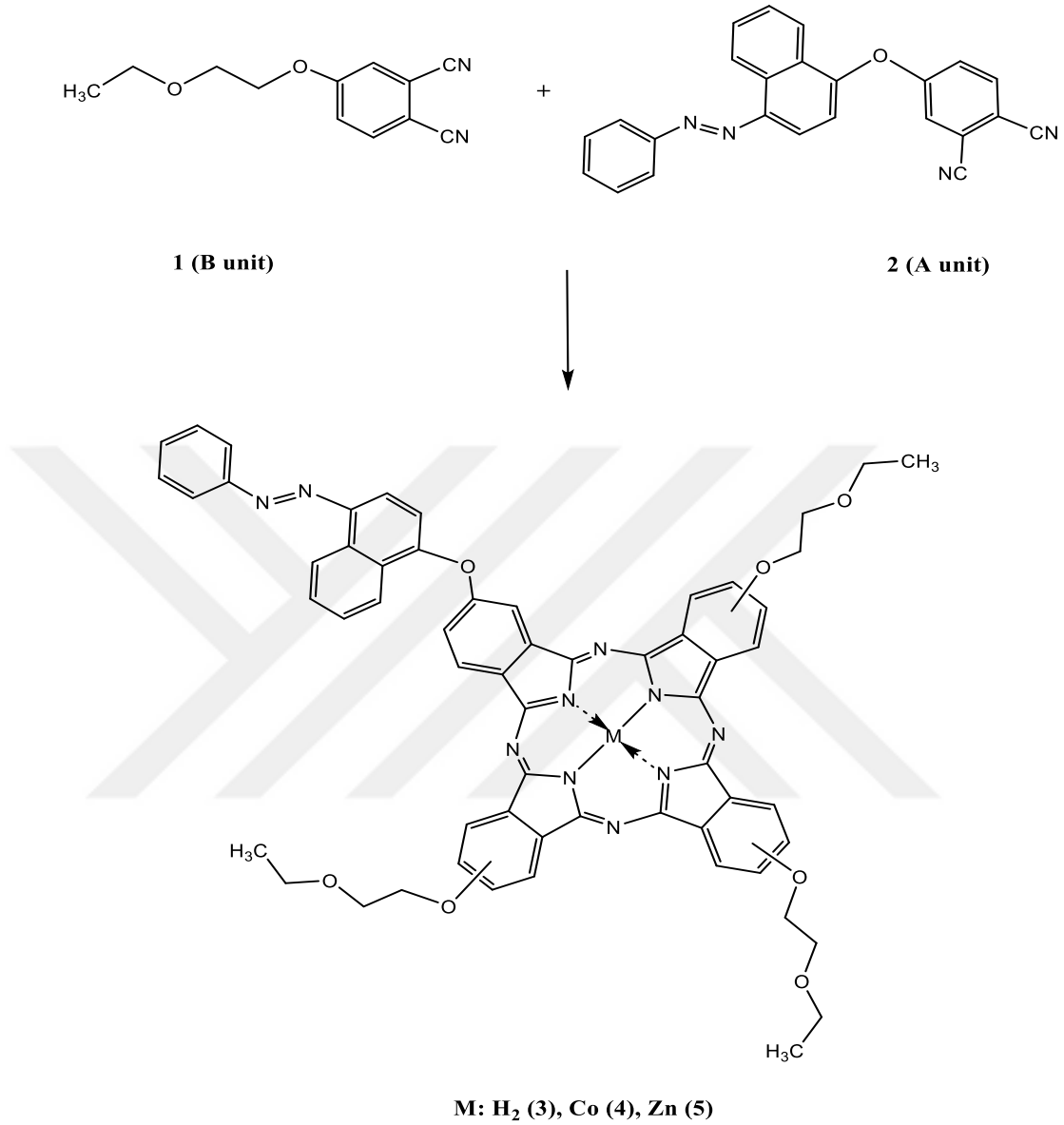
elde edilen 4-(feniltiyo)ftalonitril bileşiğinden metalli ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiştir (Kantar, Mert, & Şaşmaz, 2011).



Şekil 2.73 : (1) Bileşikleri ve metalli ftalosiyeninlerin (1a-d) elde edilişi.

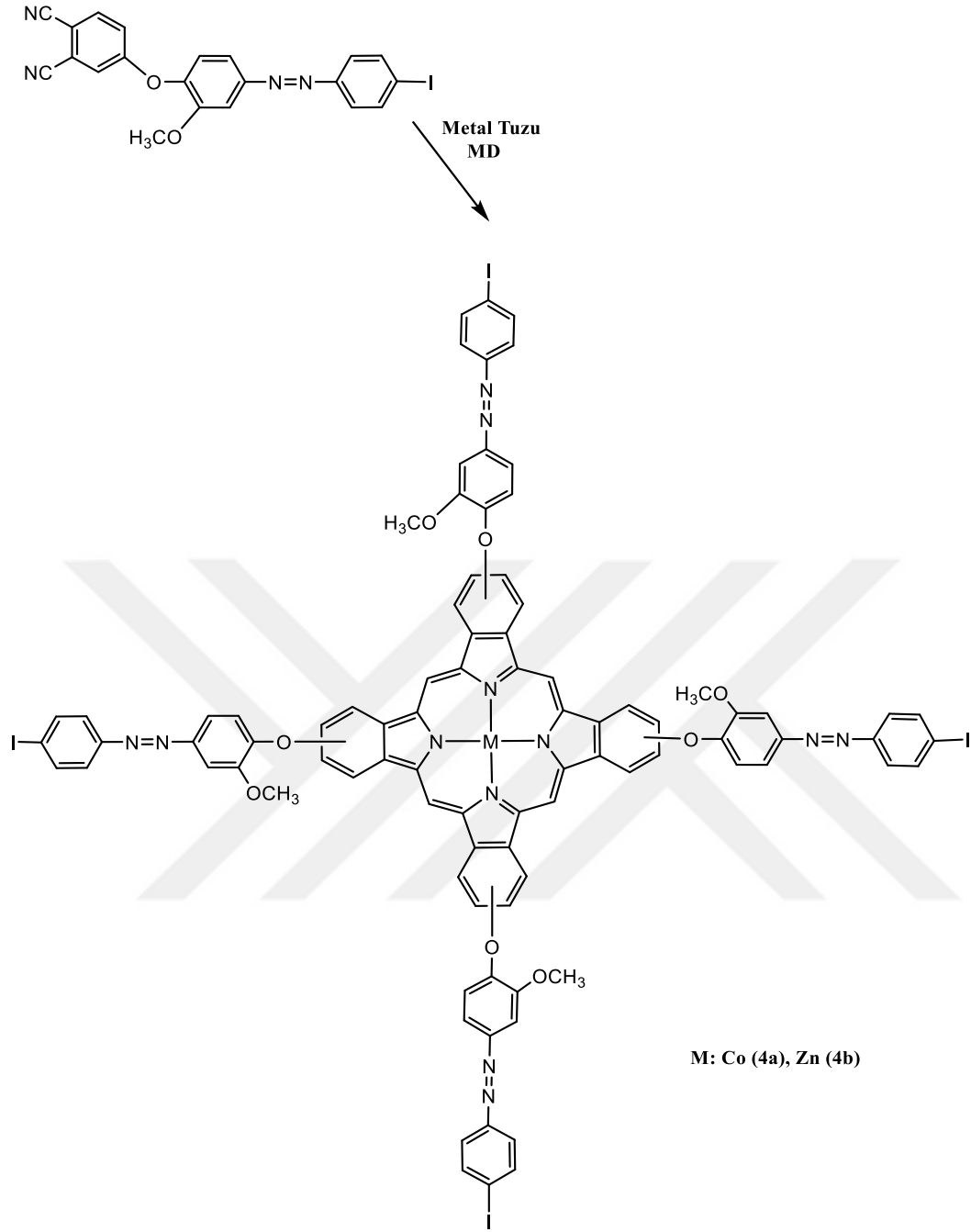
Ahmet Gül ve grubu tarafından yapılan bir diğer çalışmada 4-(2-etoksi)ftalonitril ile 4-[(Z/E)-fenilazo]-1-naftil}oksiftalonitrilin n-pentanol içerisinde lityum varlığında kondenzasyonu ile metallsiz asimetrik ftalosiyeninlerin elde edilişi açıklanmaktadır. Elde edilen metallsiz ftalosiyenin kuru DMF içerisinde uygun metal tuzları ile

metallenmesiyle istenen metalli ftalosiyeninler elde edilmiştir (Yenilmez, Okur, & Gül, 2007).



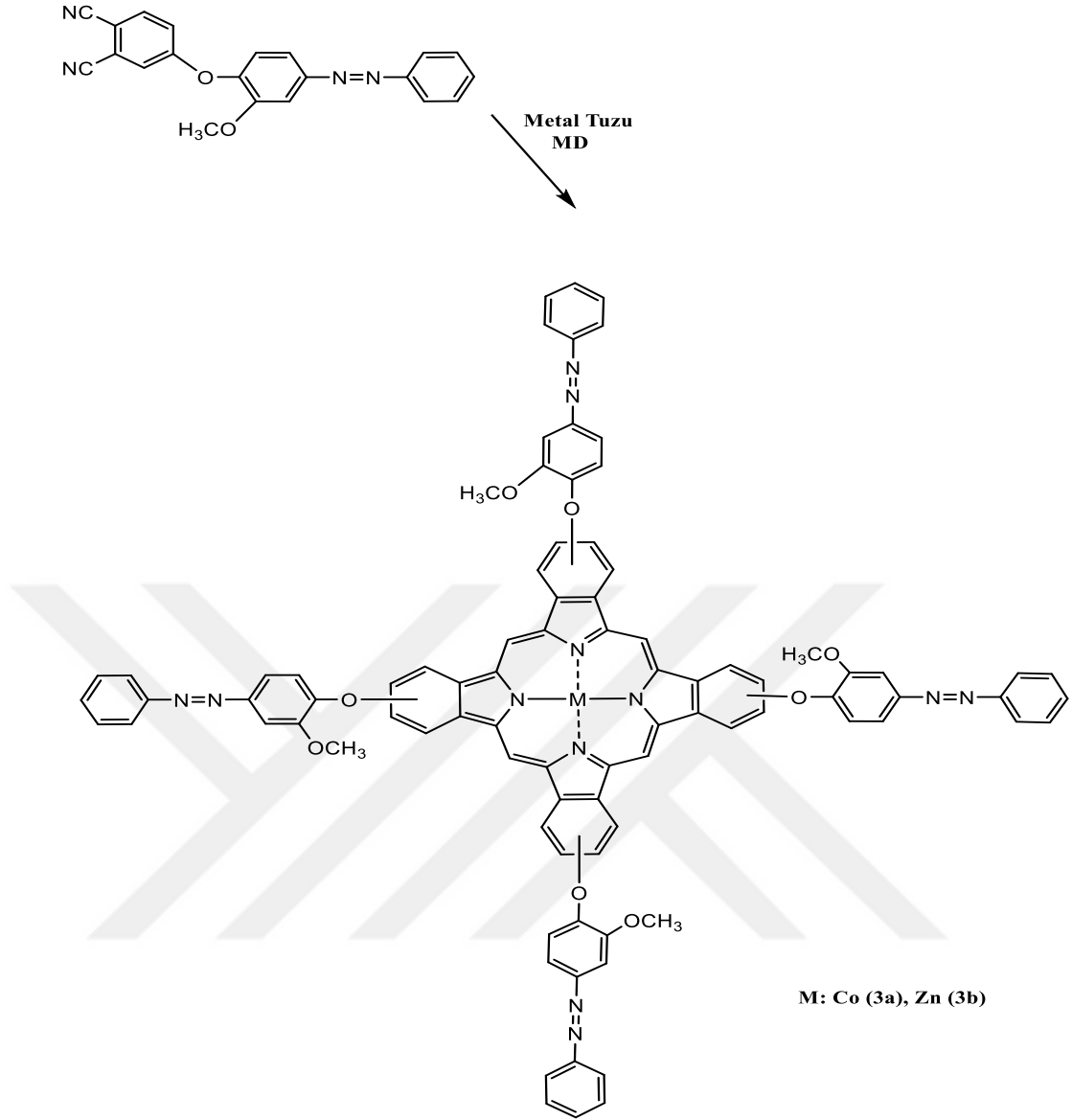
Şekil 2.74 : Metalli ve metallsiz asimetric ftalosiyeninlerin elde edilişi.

Selami Şaşmaz ve grubu tarafından yapılan bir tez çalışmasında ise mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak iyot içeren ftalosiyeninlerin sentezi, karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve agregasyon özellikleri incelenmiştir. İlk aşamada iyot atomu içeren bazı yeni ftalosiyenin bileşikler mikrodalga yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Eşdeğer miktarda ayrı ayrı $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , azo grubu içeren ftalonitril türevleri ile mikrodalga tüpüne konularak DMF içerisinde DBU ilavesiyle mikrodalga içerisinde reaksiyon gerçekleştirilir (Baki, 2013).



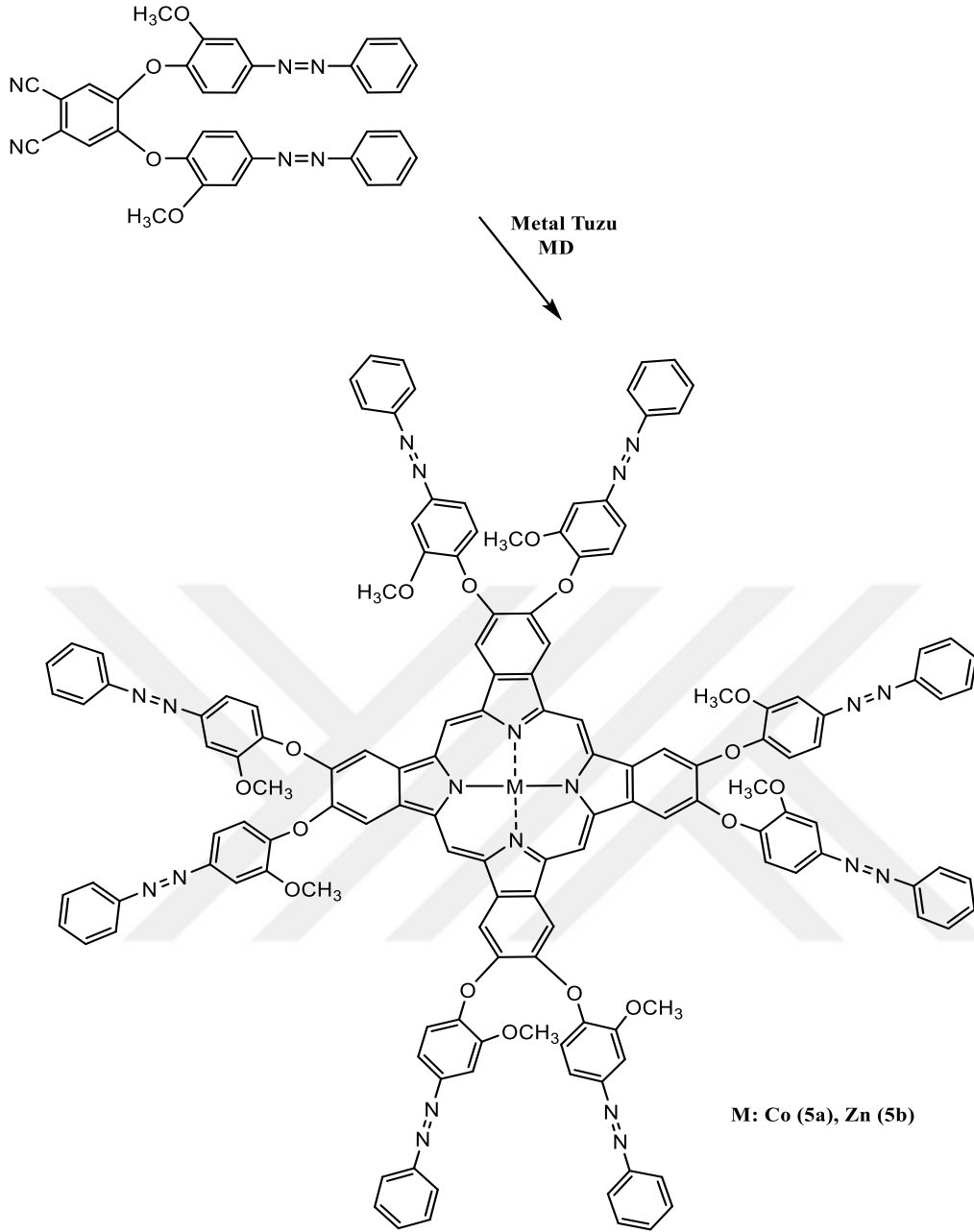
Şekil 2.75 : 4 - {4-[(4-Iyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi} ftalonitril bileşiğinden MPc sentezlenme reaksiyonları.

Aynı çalışmanın devamında 2-metoksi-4-(fenilazo)fenoksi grupları taşıyan yeni ftalonitril türevleri hazırlanmış. Bu bileşiklerin kobalt ve çinko tuzlarıyla mikrodalga içerisinde reaksiyonu sonucunda yeni tetra ve okta süstitüe ftalosiyenin türevleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin agregasyon davranışları incelenmiştir (Baki, 2013).



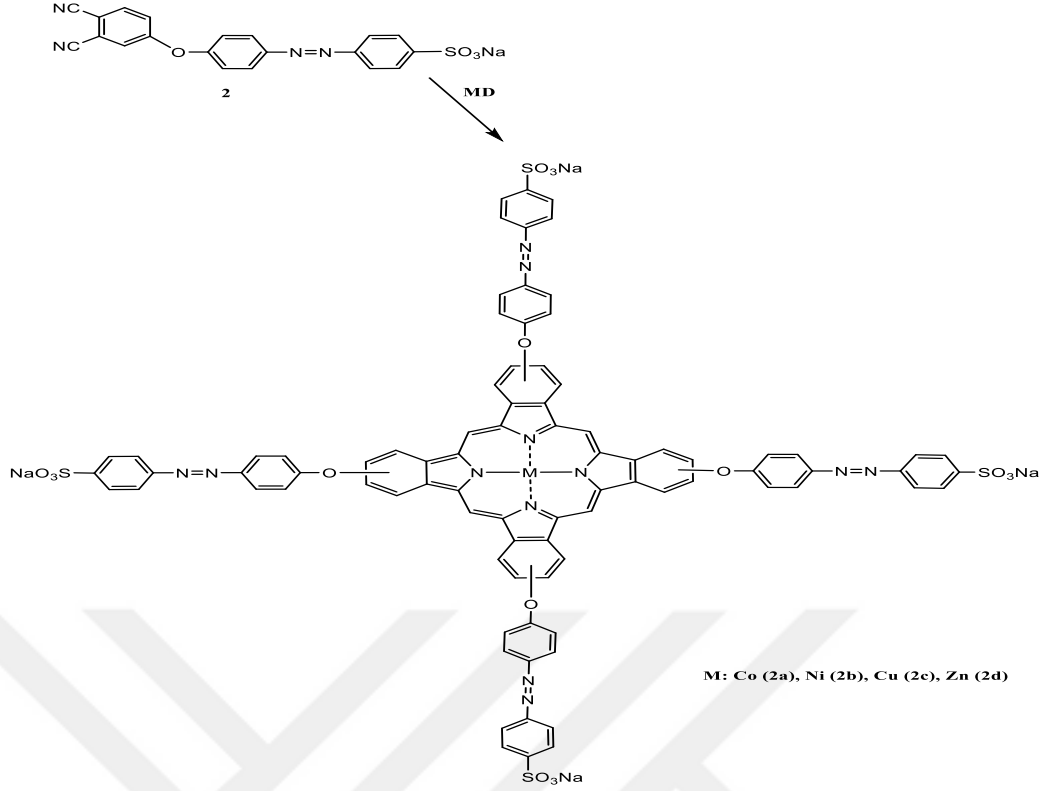
Şekil 2.76 : 4-[2-Metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril bileşiğinden MPc sentezlenme reaksiyonları.

Çalışmada çinko ftalosiyeninlerin konsantrasyon artışına karşı Q bandındaki değişim incelenmiştir. Polaritenin artmasıyla agregasyon artışının kobalt içeren ftalosiyenlerde çinko içeren ftalosiyenlerden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi ise kobalt atomunun paramanyetik yapısı ile açıklanmıştır. Ayrıca, polarite artışıyla çinko içeren okta sübstitüe ftalosiyenlerin çözeltilerinde azo gruplarının geometrileri sayesinde tetra sübstitüe ftalosiyenlerden daha hacimli olmasından dolayı okta sübstitüe ftalosiyenlerin daha az agregasyona uğradıkları sonucuna varılmıştır (Baki, 2013).

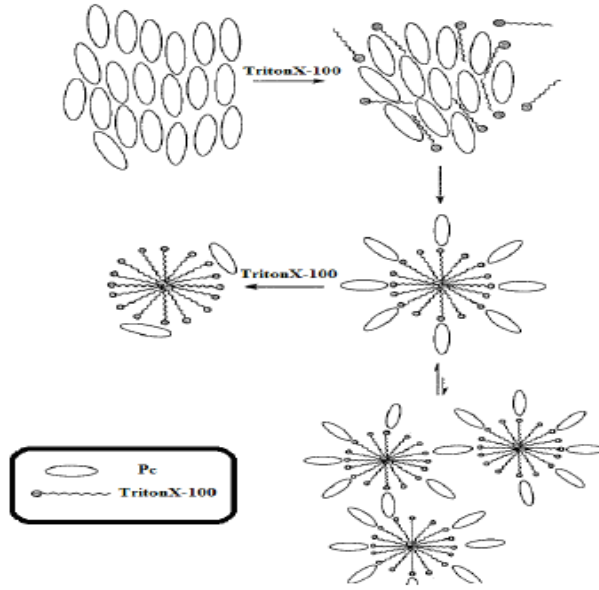


Şekil 2.77 : 4,5 Bis-[2-metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril bileşiğinden oktasüstitüe MPc sentezlenme reaksiyonu.

Aynı grubun yaptığı bir başka çalışmada azo grupları içeren suda çözünebilen ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu ve spektroskopik özellikleri incelenmiş ve agregasyon çalışmaları yapılmıştır. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin agregasyon çalışmaları çözücü polaritesine bağlı olarak agregasyon derecesini anlayabilmek için farklı çözücülerde UV-Vis spektrumları alınarak yapılmıştır. Bu çalışmada sulu çözeltilerde agregasyon kırıcı bir ajan olan Triton X-100 kullanılmıştır (Atacı, 2012).



Şekil 2.78 : Tetra süstitüe azo grubu içeren metalli ve metallsiz ftalosiyaninler.



Şekil 2.79 : Triton X-100 agregosyon üzerindeki etkisi.

Yukarıdaki çalışmada, ftalosiyanin bileşiklerinin agregasyona uğradığının diğer bir kanıtı olarak bu bileşiklerin floresans spektrumları gösterilmiştir. Elde edilen floresans spektrum verilerine göre süstitüent olarak azo grubu içeren ftalosiyanin bileşiklerinin floresans emisyon şiddetini düşürdüğünü göstermektedir (Atacı, 2012).



3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyanın ileri materyaller olarak artan önemi ve kullanımı, merkezi metal iyonunu, periferel, non-periferel veya eksenel pozisyonlardaki süstitüentleri değıştirmek, Pc molekülünün planlanan ilginç özelliklerine ulaşmak için kimyacılar üzerinde çekici bir güç yaratmıştır (Kurt, 2014; Özçeşmeci, Gül, & Hamuryudan, 2016; Özçeşmeci M., 2014; Özçeşmeci, Nar, & Hamuryudan, 2014; Uzunmehmetoğlu ve ark., 2017).

İstenilen süstitüentleri içeren daha önce sentezlenmemiş ftalosiyanın siklotetramerizasyon ile sentezlenmesinde uygun dinitril türevleri kullanılmaktadır.

Boyar maddeler genellikle organik bileşiklerden sentezlenir ve azo, indigo, antrakinin, triarilmetan, metin, ftalosiyanın gibi içerdikleri fonksiyonel gruplar ve bunların kullanıldığı uygulamalar ile sınıflandırılır.

Azo boyar maddeler, boyar madde sınıfının en önemli grubunu oluşturmaktadır. Farklı diazo ve kenetlenme bileşenleri kullanılarak çok çeşitli azo boyar madde sentezlenmesi mümkündür. Bu çeşitlilik, geniş bir renk spektrumunda ve farklı özelliklere sahip azo boyar maddelerin sentezlenmesini mümkün kılmaktadır.

En az bir konjuge kromofor azo (-N=N-) grubundan oluşan azo boyar maddesi, tekstil elyaflarının boyanması, farklı malzemelerin renklendirilmesi, lazerler, sıvı kristal ekranlar, elektrooptik cihazlar, mürekkep püskürtmeli yazıcılar, biyolojik-tıbbi çalışmalar gibi çeşitli alanlarda en yaygın kullanılan boya sınıfıdır (Catino & Farris, 1985; Egli ve ark., 1991; Gregory, 2012; Kocaokutgen, Gür, Soylu, & Lörnecke, 2004; Song, Chen, Wu, & Tian, 2004). Konjuge yapıları nedeniyle, azo bileşikleri genellikle Pc'lerin zayıf absorpsiyon yaptığı 400-650 nm' de güçlü absorpsiyon gösterirler (Egli ve ark., 1991; Hunger, 2002). Diazonyum tuzları, diazotizasyon adı verilen bir reaksiyonla elde edilir ve hem sentezlerde başlangıç maddeleri olarak hem de azo boyarmaddeleri için reaktifler olarak çok önemlidir. Azo bileşiklerinin sentezi için mevcut birçok yöntem vardır, ancak en önemlisi, aromatik diazo bileşimini, bağlama (coupling) reaktifi olarak bilinen başka bir molekül ile reaksiyona sokmaktır.

İnorganik bileşiklerin önemli bir sınıfı olan ftalosiyanimler ve diazonyum bileşikleri üzerine yapılan çalışmalar uzun yıllardır ilgi çekici olarak devam etmektedir. Azo boyar madde birimlerini içeren fatalosiyanimlerin sentezi konusundaki çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu tez kapsamında bu iki önemli grubun kombinasyonu sonucunda oluşacak yeni bileşiklerin sentezlenmesi, elde edilen yapıların karakterizasyonu, spektroskopik, optik, fotofiziksel, fotokimyasal, elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi planlanmıştır. Böylece hem azo boyar madde hem de ftalosiyanim kimyasındaki çalışmalara yeni bir bakış açısı kazandırılarak katkı sağlanmış olacaktır.

Çalışmanın ilk aşamasında 4-tert-butilanilin, 4-nitroanilin ve pentafloroanilin gibi bileşiklerin diazonyum tuzları elde edilmiş, sentezlenen aril diazonyum bileşikleri ile 2,6-dimetiltiafenol, 2,6-dimetilfenol ve 1-naftol gibi fenol türevlerinin reaksiyon sıcaklığının 0-5 °C' de kalmasına dikkat edilerek kenetleme reaksiyonları ile **4, 8, 18, 20 ve 21** bileşikleri elde edilmiştir.

İkinci aşamada; elde edilen **4, 8, 18, 20 ve 21** bileşikleri ile 4-nitroftalonitril (**3**) bileşiği azot atmosferi altında K₂CO₃ varlığında muamele edilerek aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda yeni ftalonitril türevleri olan **5, 9, 15 ve 19** bileşikleri sentezlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise 2-dimetilaminoetanol veya DMF içerisinde azot atmosferi altında yaklaşık 150 °C' de azo süstitüe simetrik veya asimetrik metali ve metalsiz ftalosiyanimler **6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16 ve 17** bileşikleri sentezlenmiştir.

Son aşama da karakterize edilen ftalosiyanim bileşikleri üzerinden floresans çalışmaları yapılmış, agregasyon özellikleri, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ve ayrıca hesaplamalı yöntemler üzerinden teorik çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışmadaki simetrik olmayan metalsiz ftalosiyaniminin (**16**) ve çinko metal türevi (**17**) tetrahidrofuran, kloroform, diklorometan ve dimetilformamid içerisindeki çözünürlükleri oldukça yüksektir. **16 ve 17** Nolu ftalosiyanimlerin agregasyon davranışları üzerindeki konsantrasyon etkisi ve fotofiziksel özellikleri THF içerisinde incelenmiştir. Ayrıca elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi teknikleri ile incelenmiştir.

Çeşitli uygulamalar için agregasyona uğramamış ftalosiyanimler son derece önemlidir. THF içerisinde çalışılan konsantrasyonlarda agregasyon özellikleri incelenmiştir. Çalışılan ftalosiyanimler (**10-14, 16 ve 17**) THF'de süstitüe edilmemiş ZnPc ile

karşılaştırılmış floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri karşılaştırılmıştır. **10-14, 16** ve **17**'nin floresansları için 1,4-benzokinon ile söndürölme çalışmaları yapılmıştır.

Komplekslerin elektrokimyasal özellikleri de incelenmiştir. Metalsiz (**13**), çinko (**14**) ve bakır (**11**) ftalosiyanınler halka-bazlı redoks prosesleri, kobalt (**10**) ve manganez (**12**) ftalosiyanın kompleksi, hem metal hem de halka bazlı redoks prosesleri vermektedir.

Periferal pozisyonlarda azo ve alkiltiyo gruplarını içeren A₃B tipi simetrik olmayan Pc komplekslerinin (**16** ve **17**) optimize edilmiş geometrisi, elektronik özellikleri ve ultraviyole-görünür spektrumları yoğunluk fonksiyonel ve zamana-bağlı yoğunluk fonksiyonel teorileri kullanılarak hesaplandı. Bileşiklerin en kararlı geometrisi gaz fazında ve THF çözeltisinde incelendi. Frekans hesaplamaları ise optimize edilmiş geometride yapıldı. Yapıların elektronik özelliklerini tanımlamak için UV-Vis, MEP ve HOMO-LUMO enerjileri hesaplandı. Hesaplanan sonuçların deneysel verilerle tutarlı olduğu bulundu.

Bu tez kapsamında literatürde bulunmayan yeni azo süstitüe ftalosiyanın bileşiklerinin eldesi, karakterizasyonu, agregasyon, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi ile hem azo boyar maddeler hem de ftalosiyanın kimyasındaki çalışmalar açısından önemli katkı sağlanacağı düşünülmektedir.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Maddeler

Sülfürik asit, nitrik asit (dumanlı), ftalimid, etil alkol, amonyak, THF, DMF, SOCl_2 , NaHCO_3 , 4-tert-bütil-anilin, HCl , NaNO_2 , üre, katı sodyum asetat, 2,6-dimetiltiafenol, diklorometan, hekzan, K_2CO_3 , MgSO_4 , CoCl_2 , 2-dimetilaminoetanol, aseton, etil asetat, CHCl_3 , DMSO, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, metanol, 2,6-dimetilfenol, CuCl_2 , MnCl_2 , lityum metali, pentanol, asetik asit, hekzantiyol, 4-nitro-anilin, pentafloroanilin, 1-naftol, alümina, 4-hekziltiyoftalonitril, d_6 -aseton, d_6 -kloroform.

4.2 Kullanılan Cihazlar

FT-IR: Perkin-Elmer Spektrumu Tekli FT-IR Spektrometre (ATR özelliğine sahip)

UV-Vis: Scinco SD 1000 diyot dizi Spektrofotometre

^1H NMR: Agilent VNMRS 500 MHz Spektrometre

^{13}C -NMR: Agilent VNMRS 500 MHz Spektrometre

Floresans: Perkin-Elmer LS55 Floresans Spektrofotometre

MS: Perkin-Elmer Clarus 500 GC-MS ve Bruker Microflex MALDI-TOF kütle spektrometre

Elektrokimyasal ölçümler: Gamry Reference 600 galvanostat / potentiostat ve doymuş kalomel referans (SCE) elektrotları

Erime noktaları: Büchi Erime Noktası B-540

Tüm geometri optimizasyonlar: ORCA 4.1 kuantum kimya paketi

Molekül orbital enerjileri: (EHOMO ve ELUMO) DFT yöntemi

DFT hesaplamaları: PBE0 fonksiyonel (Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1996) ve def-TZVP temel seti (Weigend & Ahlrichs, 2005) (Scalmani e ark., 2006; Treutler & Ahlrichs, 1995)

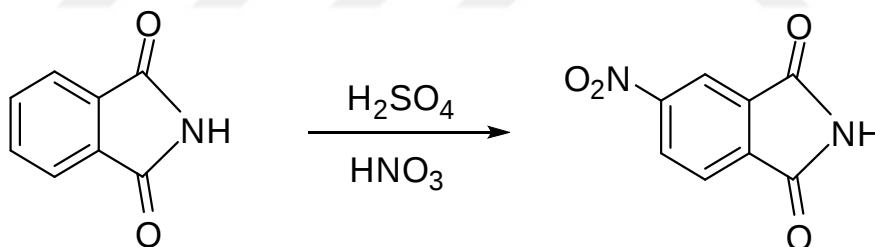
Optimize edilmiş geometrinin yapısını çizmek ve HOMO ve LUMO resimlerini görselleştirmek: Avogadro programı (Hanwell ve ark., 2012).

4.3 Deneysel Çalışmalar ve Karakterizasyonları

4.3.1 4-Nitroftalimid bileşiğinin (1) sentezi (Young & Onyebuagu, 1990)

200 mL Sülfürik asit ve 50 mL nitrik asit (dumanlı) karışımı buz banyosuna koyularak soğutulur. 40 g (0,272 mol) ftalimid karışımının sıcaklığı 10-15 °C arasında olacak şekilde porsiyonlar halinde karışıma ilave edilir. Elde edilen karışım yarım saat buz banyosu içerisinde karıştırılır, ardından sıcaklık yaklaşık 35 °C' ye yükseltilerek sarı taneciklerin çözünmesi sağlanır. Reaksiyon karışımı 1 saat bu koşullar altında karıştırılır ve 0 °C' ye soğutulduktan sonra buzlu su içerisine dökülerek çöktürülür. Çöken madde sarı renkli 4-nitroftalimiddir. Çökelti süzülür ve asidik ortamın nötralleşmesi için saf su ile yıkanır. 850-900 mL etanolden kristallendirilir. Elde edilen parlak sarı renkli kristaller süzülür. Etil alkol (soğuk) ile yıkanır ve 80-90°C' de vakumda kurutulur.

Verim: 36,5 g (% 70), **E.N.** 195 °C, C₈H₄N₂O₄.

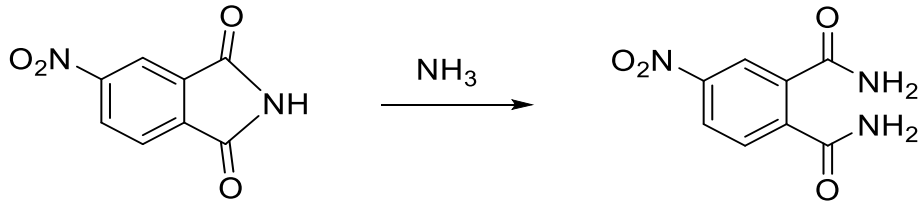


Şekil 4.1 : 4-Nitro ftalimid sentezi.

4.3.2 4-Nitroftalamid bileşiğinin (2) sentezi (Young & Onyebuagu, 1990)

%32'lik 168 mL Amonyak içerisinde 30 g 4-nitroftalimid 1 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Elde edilen çözelti süzülerek soğuk saf su ve ardından THF ile yıkanır. Reaksiyon ortamında bulunan sarı renkli madde 4-nitroftalimid bileşiğidir. Reaksiyon karışımının beyaz renge dönüşmesi 4-nitroftalamid oluştuğunu göstermektedir.

Verim: 24 g (% 73), **E.N.** 197 °C, C₈H₇N₃O₄.

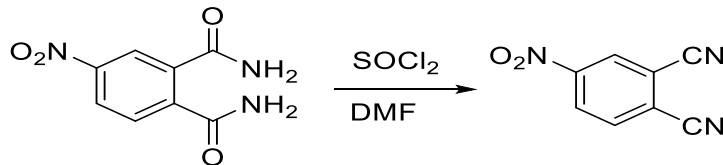


Şekil 4.2 : 4-Nitroftalamid sentezi.

4.3.3 4-Nitroftalonitril bileşiğinin (3) sentezi (Young & Onyebuagu, 1990)

70 mL kuru DMF buz banyosu içerisindeki üç boyunlu bir balona koyulur ve 0°C' ye azot altında soğutulur. 7,3 mL SOCl₂ reaksiyon sıcaklığı 5 °C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ortama eklenir. Ardından azot gazı kesilir ve balonun ucuna CaCl₂ borusu takılır. Renk sararmaya başlar. Reaksiyon karışımına porsiyonlar şeklinde 10 g (0,048 mol) 4-nitroftalamid sıcaklık 0-5°C arasında kalacak şekilde ilave edilir ve 1 saat karıştırılır. İlave işleminin ardından reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 saat karıştırılır. Ardından reaksiyon sonlandırılarak karışım yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Beyaz renkli çökelti ürün filtreden süzülür. Saf suyla ardından sonra % 5' lik 250 mL NaHCO₃ çözeltisiyle yıkanır. En son yine saf suyla yıkanarak 110-120 °C' de vakum altında kurutulur.

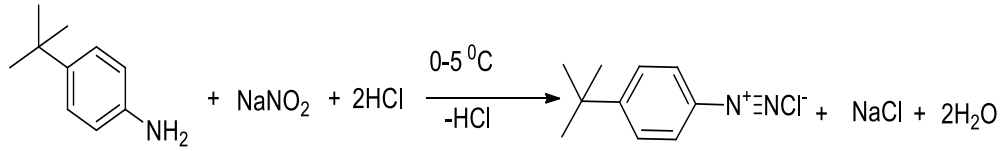
Verim: 7,4 g (% 90), **E.N.** 141 °C, C₈H₃N₃O₂.



Şekil 4.3 : 4-Nitroftalonitril sentezi.

4.3.4 2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)tiafenol (4) bileşiğinin sentezi

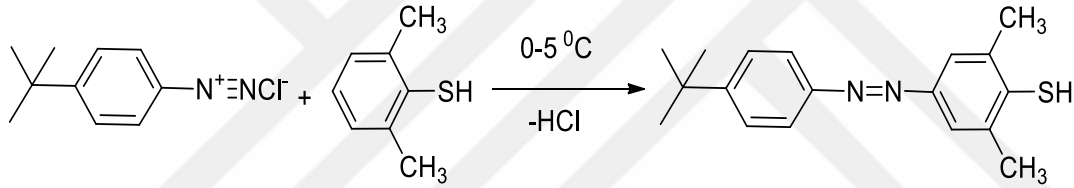
4-Tert-bütil-anilin (0,5 mL; 3,09 mmol), %37' lik HCl çözeltisi (0,7 mL; 8,44 mmol) ve 10 mL saf su bir beher içerisinde 0-5°C' de karıştırıldı. Ardından NaNO₂ (0,22 g; 3,19 mmol) 3 mL Saf su içerisinde çözülerek reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Bu sırada reaksiyon sıcaklığının 0-5°C' de kalmasına dikkat edildi. Yaklaşık 30 dakika sonra diazolama işlemi sonlandırıldı. Reaksiyon karışımındaki fazla nitrit üre ile giderilerek katı sodyum asetat ile tamponlama gerçekleştirildi (Kocaokutgen ve ark., 2004).



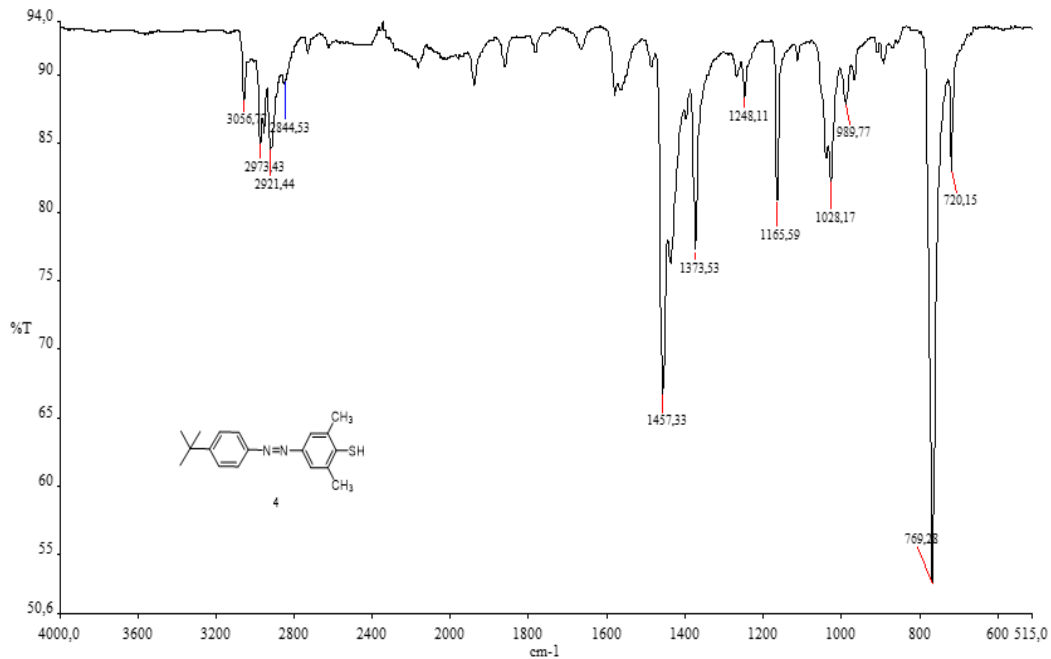
Şekil 4.4 : 4-Tert-bütilfenildiazonyum tuzunun elde edilişi.

2,6-Dimetiltiafenol (0,427 g; 3,09 mmol) 4-tert-bütilfenildiazonyum tuzu çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığının 0-5 °C’ de kalması sağlandı. Reaksiyon 2 saat karıştırıldıktan sonra sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilerek CH₂Cl₂ fazı kristallendirmeye bırakıldı.

Verim: 0,50 g (% 54), **E.N.**=103 °C. **FT-IR**, ν (cm⁻¹): 3057 (aromatik CH), 2973-2844 (alkil CH), 1457 (N=N); **¹H NMR** (CDCl₃) δ : 7,12 (s, 2H, Ar-H), 7,10 (d, 2H, Ar-H), 7,01 (d, 2H, Ar-H), 3,73 (s, H, -SH), 2,23 (s, 6H, CH₃), 1,57 (s, 9H, CH₃) ppm; **Elementel analiz** C₁₈H₂₂N₂S; **Teorik:** C, 72,44; H, 7,43; N, 9,39; S, 10,74. **Pratik:** C, 72,70; H, 7,44; N, 9,42.65; S, 10,76 %.

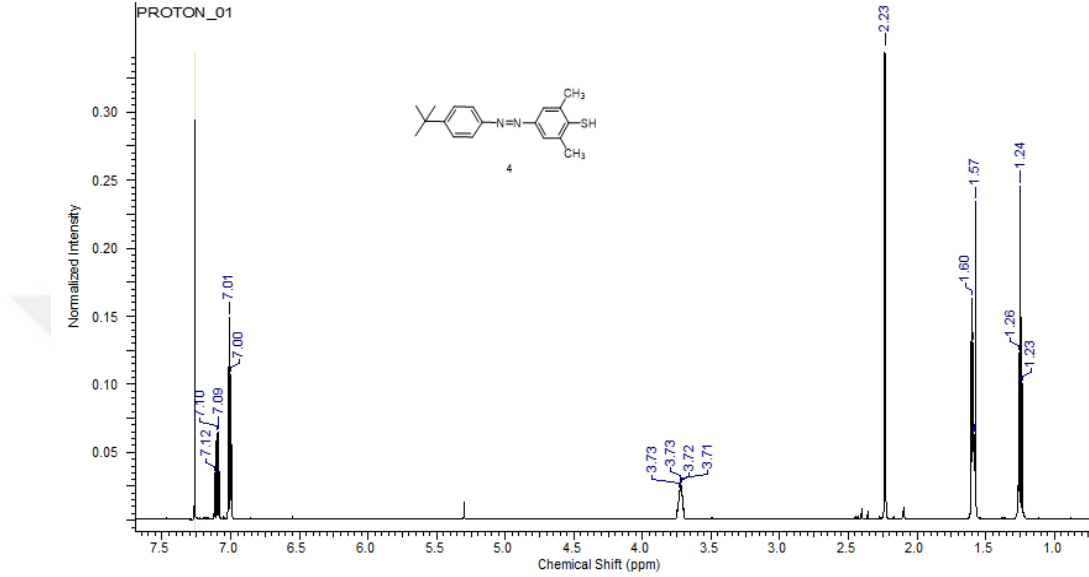


Şekil 4.5 : 2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)tiafenol (**4**) bileşiğinin elde edilişi.



Şekil 4.6 : 4 Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.

Bu bileşiğe ait FT-IR spektrumuna bakıldığında azoboyar maddelerin yapılarında karakteristik olan -N=N- gruplarına ait pikler 1457 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 3057 cm^{-1} 'de aromatik (-CH) piki, $2973\text{-}2844\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik (-CH) piki gözlenmiştir. Ayrıca $2600\text{-}2550\text{ cm}^{-1}$ civarında S-H bağlarına ait zayıf piklerin gözlenmesi yapıyı desteklemektedir.



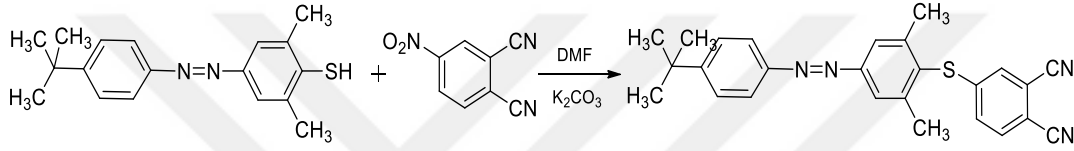
Şekil 4.7 : 4 Nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu.

4 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumunda karakteristik pik olarak 3,73 ppm -SH grubuna ait protonlar gözlenmiştir. Bunun dışında spektruma bakıldığında 7,12-7,01 ppm aralığında aromatik protonlara ait pikler ve 2,23-1,57 ppm aralığında alifatik protonlara ait pikler gözlenmiştir.

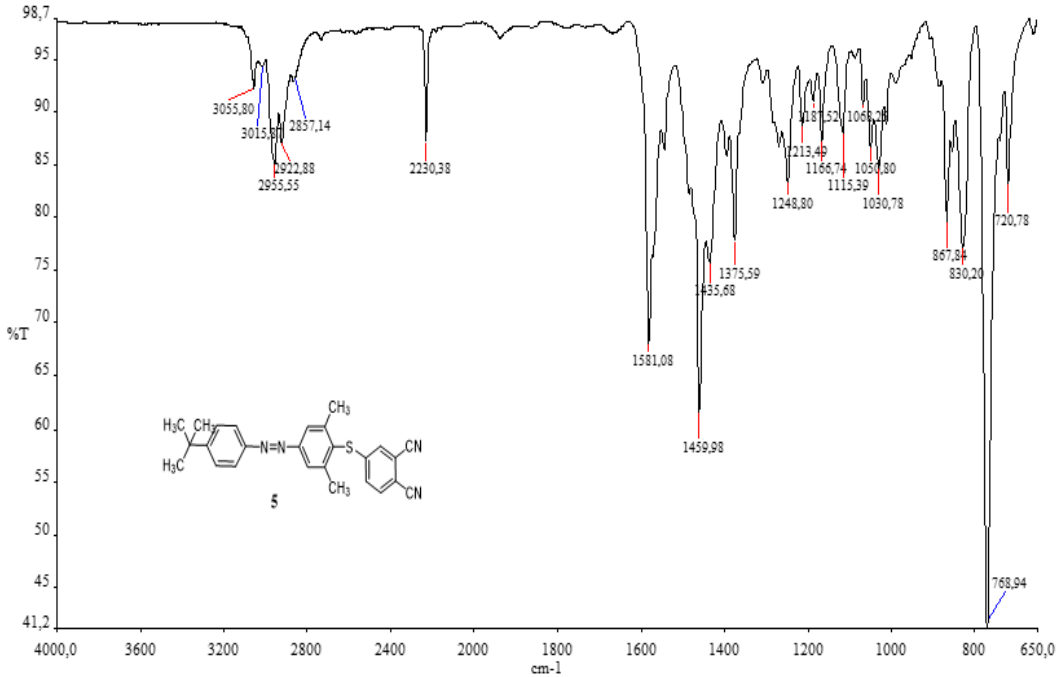
4.3.5 4-[2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)tiafenoksi]ftalonitril (5) bileşiğinin sentezi

4-(2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)tiafenol (4) (0,500 g; 1,680 mmol) ve 4-nitroftalonitril (3) (0,290 g; 1,680 mmol) 15 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. 0,470 g (3,360 mmol) susuz K_2CO_3 porsiyonlar halinde reaksiyon karışımına iki saat süre içerisinde eklendi. Reaksiyon 3 gün boyunca $50\text{ }^\circ\text{C}$ ' de azot gazı altında karıştırıldı. Ardından karışım 200 mL buzlu su içerisine döküldü. Elde edilen yağimsı ürün diklorometan (3x200 mL) ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonucu organik fazlar birleştirilip MgSO_4 ile kurutuldu ve diklorometan vakum altında uzaklaştırıldı. Madde yürütücü olarak Hekzan/THF (3:1) karışımı ile sabit faz olarak silikajelin kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Verim: 0,31 g (% 43). **FT-IR,** ν (cm⁻¹): 3055 (aromatik CH), 2955-2857 (alkil CH), 2230 (C≡N), 1460 (N=N); ¹³C **NMR** (C₃D₆O) δ : 146,96 (aromatik C), 143,88 (aromatik C), 143,16 (aromatik C), 134,29 (aromatik C), 133,98 (aromatik C), 133,98 (aromatik C), 130,92 (aromatik C-H), 129,63 (aromatik C-H), 129,17 (aromatik C-H), 128,18 (aromatik C), 126,89 (aromatik C-H), 126,89 (aromatik C-H), 123,20 (aromatik C-H), 123,20 (aromatik C-H), 121,48 (aromatik C-H), 121,48 (aromatik C-H), 116,17 (aromatik C), 115,61 (C≡N), 115,22 (C≡N), 110,73 (aromatik C), 29,25 (alifatik C), 28,94 (CH₃), 28,94 (CH₃), 28,94 (CH₃), 20,71 (CH₃), 20,68 (CH₃) ppm; **Elementel analiz** C₂₆H₂₄N₄S; **Teorik:** C, 73,55; H, 5,70; N, 13,20; S, 7,81. **Pratik:** C, 73,30; H, 5,68; N, 13,16; S, 7,79 %.



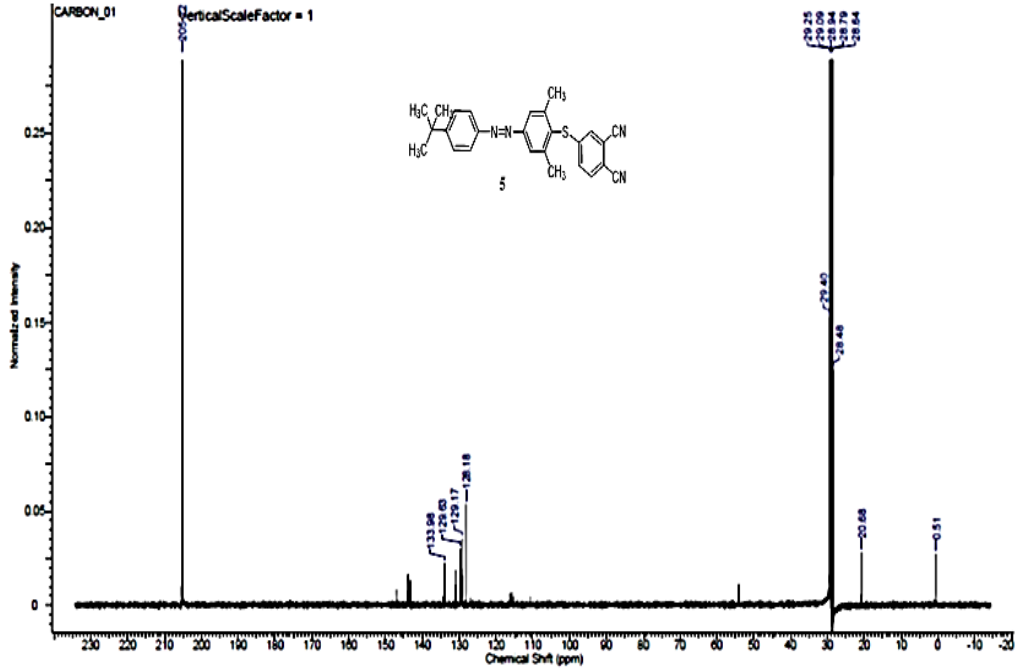
Şekil 4.8 : 4-[(2,6-Dimetil)-4-(4-tert-bütil-fenilazo)tiafenoksi]ftalonitril (5) bileşiğinin sentez yöntemi.



Şekil 4.9 : 5 Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.

5 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumuna bakıldığında 2,6-dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)tiafenol (4) bileşiğinin spektrumunda bulunan 2600-2550 cm⁻¹ civarındaki S-H pikinin ve 1500 cm⁻¹ civarında gözlenen NO₂ grubuna ait gerilim titreşimlerinin kaybolması ve yaklaşık 2230 cm⁻¹ de ftalonitril grupları için karakterize olan C≡N

piklerinin varlığı bileşiklerin oluştuğunun en önemli göstergesidir. Yine bu bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde aromatik CH gerilim titreşimleri 3055 cm^{-1} aralığında, alifatik C-H gerilim titreşimlerinin $2955\text{-}2857\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve N=N gruplarına ait pikler ise 1460 cm^{-1} aralığında görülmektedir.



Şekil 4.10 : 5 Nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

5 Numaralı bileşikte 26 karbon atomu bulunmaktadır. 5 bileşiğinin $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda belirgin pikler $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait 115,61 ve 115,22 ppm' de görülmektedir. Diğer pikler ise aromatik C atomları için sırasıyla 146,96; 143,88; 143,16; 134,29; 133,98; 133,98; 130,92; 129,63; 129,17; 128,18; 126,89; 126,89; 123,20; 123,20; 121,48; 121,48; 116,17 ve 110.73 ppm aralığındaki ve 29,25-20,68 ppm aralığında gözlemlenen alifatik C pikleridir.

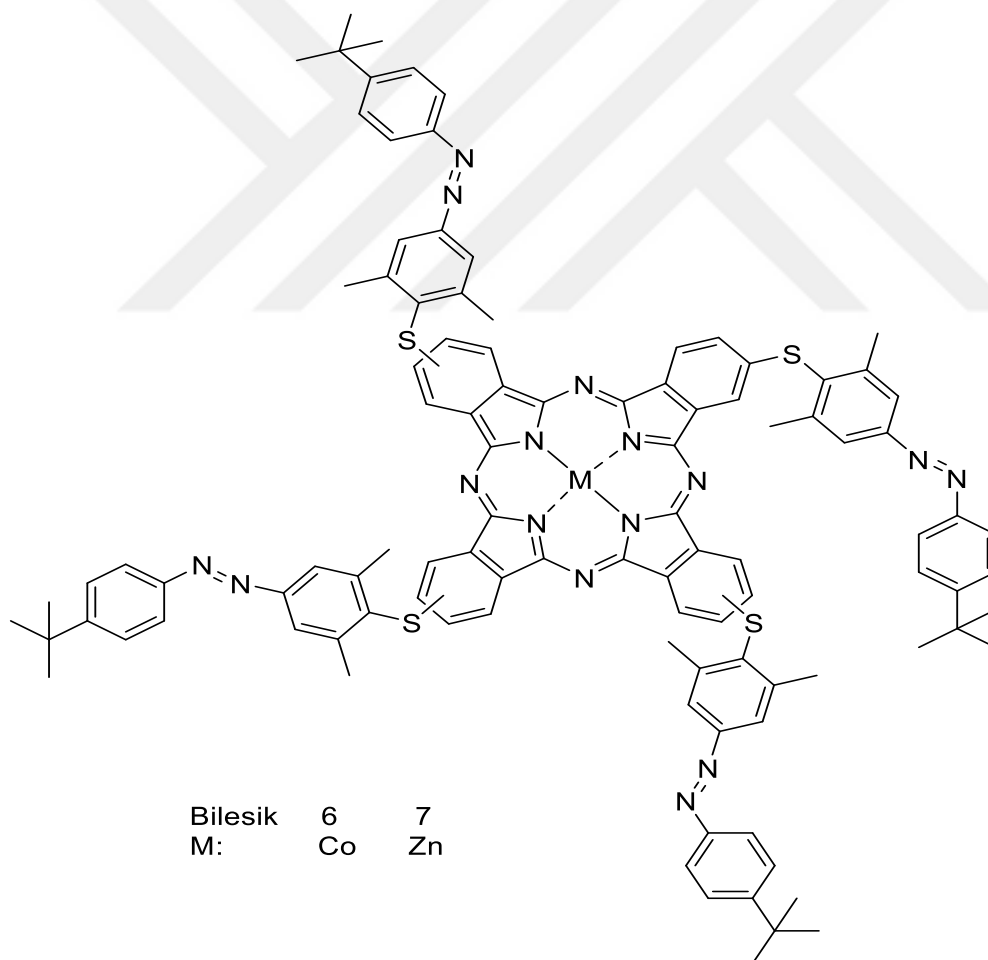
4.3.6 2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)tiafenoksi süstitüe kobalt(II) ve çinko(II) ftalosiyanınların (6 ve 7) sentezi

Kapalı bir tüp içerisinde 0,100 g (0,24 mmol) 4-[2,6-dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)tiafenoksi]ftalonitril (5) ve 0,06 mmol susuz metal tuzu (0,008 mg CoCl_2 ve 0,011 mg $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) kuru 2 mL 2-dimetilaminoetanol içerisinde $150\text{ }^\circ\text{C}$ ' de azot atmosferi altında 24 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli (Co ve Zn) reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve 20 mL buzlu su karışımına dökülerek çökmesi sağlandı. Katı ürün süzüldü ve defalarca saf su ile yıkandı.

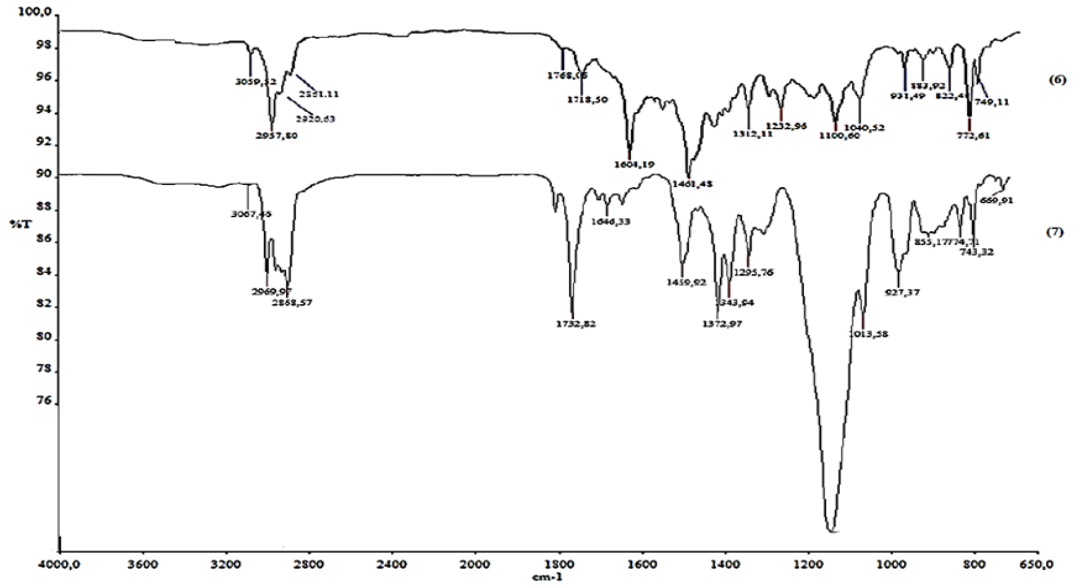
6 Bileşiğı etanol, aseton, etil asetat ve hekzan ile yıkanarak saflaştırıldı. **7** bileşiğı ise etanol ve metanolle yıkandı. Daha sonra ürün yürütücü olarak THF/CHCl₃ (1:50) karışımının ve silikajelin dolgu olarak kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Elde edilen ürünler CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF ve DMSO' da çözünmektedir.

Kobalt (II) ftalosiyenin (6) : C₁₀₄H₉₆CoN₁₆S₄ **Verim:** 0,03 g (% 32), **E.N.**> 200 °C; **FT-IR**, ν (cm⁻¹): 3059 (aromatik CH), 2957-2861 (alkil CH), 1461 (N=N), 1232-1030 (C-S-C); **UV-Vis** (THF): λ_{max} , nm 322 (B bandı), 676 (Q bandı).

Çinko (II) ftalosiyenin (7): C₁₀₄H₉₆N₁₆S₄Zn **Verim:** 0,02 g (% 17), **E.N.**> 200 °C; **FT-IR**, ν (cm⁻¹): 3067 (aromatik CH), 2970-2869 (alkil CH), 1460 (N=N); **UV-Vis** (THF): λ_{max} , nm 341 (B bandı), 696 (Q bandı).

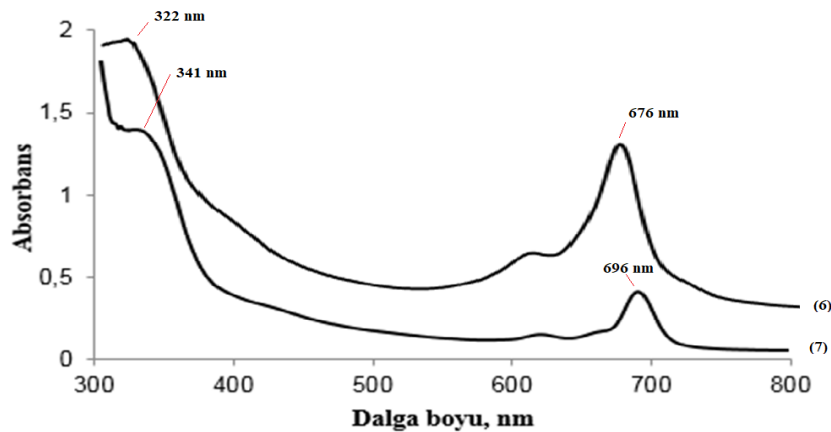


Şekil 4.11 : 4-[2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütill-fenilazo)tiafenoksi]ftalonitril (5) bileşiğinden elde edilen MPc bileşikleri (6, 7).



Şekil 4.12 : 6 ve 7 Nolu bileşiklerin FT-IR spektrumları.

Ftalonitril grupların siklotetramerizasyonu ile sentezlenen ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarında ftalonitril bileşiklerinin karakteristik $C\equiv N$ pikinin kaybolması molekülün yapısının uygunluğu açısından önemlidir. **6** ve **7** Bileşiklerinin FT-IR spektrum değerleri incelendiğinde $2230-2235\text{ cm}^{-1}$ ' deki $C\equiv N$ piklerinin kaybolduğu gözlenmiş ve ftalosiyanın bileşiklerinin olduğu anlaşılmıştır. Ftalosiyanın bileşiklerinin FT-IR spektrumların da 3059 ve 3067 cm^{-1} aralıklarında aromatik -CH gerilim bantları, $2970-2855\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik -CH gerilim bantları, yaklaşık 1460 cm^{-1} civarında ise beklenen azo gruplarına ait pikler gözlenmiştir. Tüm ftalosiyanın bileşiklerinin FT-IR spektrumları önerilen yapıları desteklemektedir.



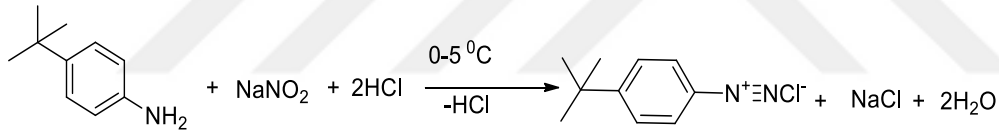
Şekil 4.13 : 6 ve 7 Nolu bileşiklerin UV-Vis spektrumları.

Ftalosiyanın bileşiklerinin oluştuğunun en iyi göstergesi onların UV-Vis spektrumlarıdır. UV-Vis spektrumlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan $600-700$

nm arasındaki (Q bandı) ve 320-400 nm arasındaki (B Bandı) olmak üzere iki adet karakteristik pik verirler. Bu çalışmadaki metalli ftalosiyeninler (6 ve 7)' nin THF içerisindeki UV-Vis spektrumlarında Q bandları sırasıyla 676 nm ve 696 nm civarında gözlenmiştir. Q bandında 600-700 nm arasında belirgin şekilde gözlenmekte olan tek ve keskin piklerin varlığı metalli ftalosiyeninlerin oluştuğunu kanıtlamaktadır. 6 ve 7 bileşiklerinin B bantları da beklenildiği gibi 322 nm ve 341 nm 'lerde belirgin şekilde görülmektedir.

4.3.7 2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenol (8) bileşiğinin sentezi

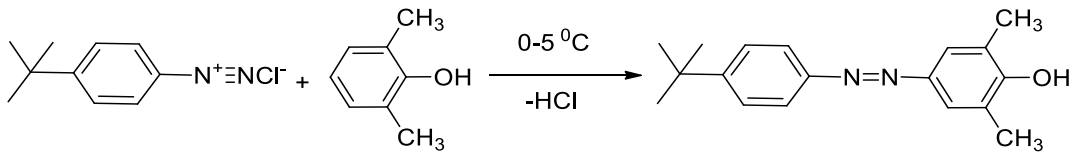
Bir beher içerisinde (3 mL; 3,09 mmol) 4-tert-bütil-anilin, (4,2 mL; 8,44 mmol) %37' lik HCl çözeltisi ve 60 mL saf su 0-5 °C' de karıştırıldı. Başka bir kap içerisinde 18 mL saf su içerisinde çözülen NaNO₂ (1,32 g; 3,19 mmol) reaksiyon sıcaklığının 0-5 °C' de kalmasına dikkat edilerek damla damla karışıma ilave edildi. Yaklaşık 30 dakika kadar sonra diazolama işlemi sonlandırılarak ortamdaki fazla nitrit, üre ile giderildi. Katı sodyum asetat ile tamponlama işlemi gerçekleştirildi (Kocaokutgen ve ark., 2004).



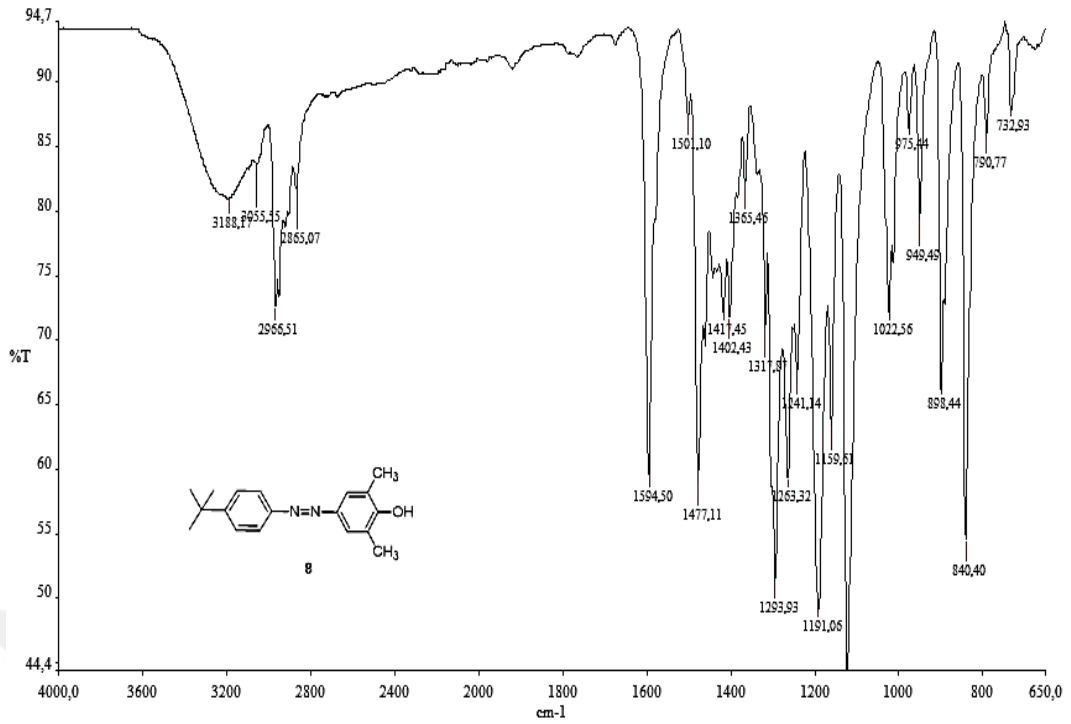
Şekil 4.14 : 4-Tert-bütilfenildiazonyum tuzunun elde edilişi.

2,6-Dimetilfenol (2,562 g; 3,09 mmol) 4-tert-bütilfenildiazonyum tuzu çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığının 0-5 °C' de kalmasına dikkat edildi. Reaksiyon 2 saat karıştırıldıktan sonra sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilerek CH₂Cl₂ fazı kristallendirmeye bırakıldı.

Verim: 0,47 g (% 54); **FT-IR,** ν (cm⁻¹): 3188 (-OH), 3056 (aromatik CH), 2967-2865 (alkil CH), 1477 (N=N); **Elementel analiz** C₁₈H₂₂N₂O; **Teorik:** C, 76,60; H, 7,80; N, 9,93. **Pratik:** C, 77,79; H, 7,92; N, 9,91 % (Kocaokutgen ve ark., 2004).



Şekil 4.15 : 2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenol (8) bileşiğinin elde edilişi.



Şekil 4.16 : 8 Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.

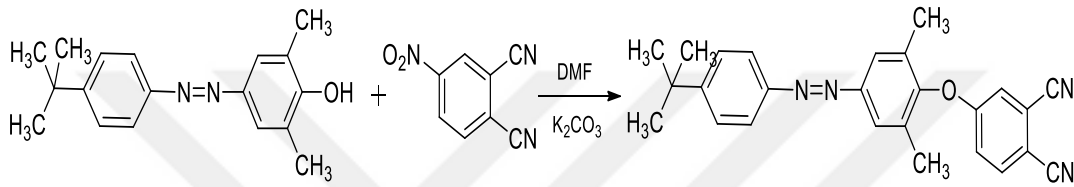
8 Bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında karakteristik N=N gruplarına ait piklerin 1457-1499 cm^{-1} aralığında, -OH gerilme titreşimlerine ait yayvan piklerin 3188 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilim titreşimleri 2967-2865 cm^{-1} aralığında, aromatik C-H gruplarına ait gerilim titreşimleri ise 3056 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir ve yapıyı desteklemektedir.

4.3.8 4-[2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (**9**) bileşiğinin sentezi

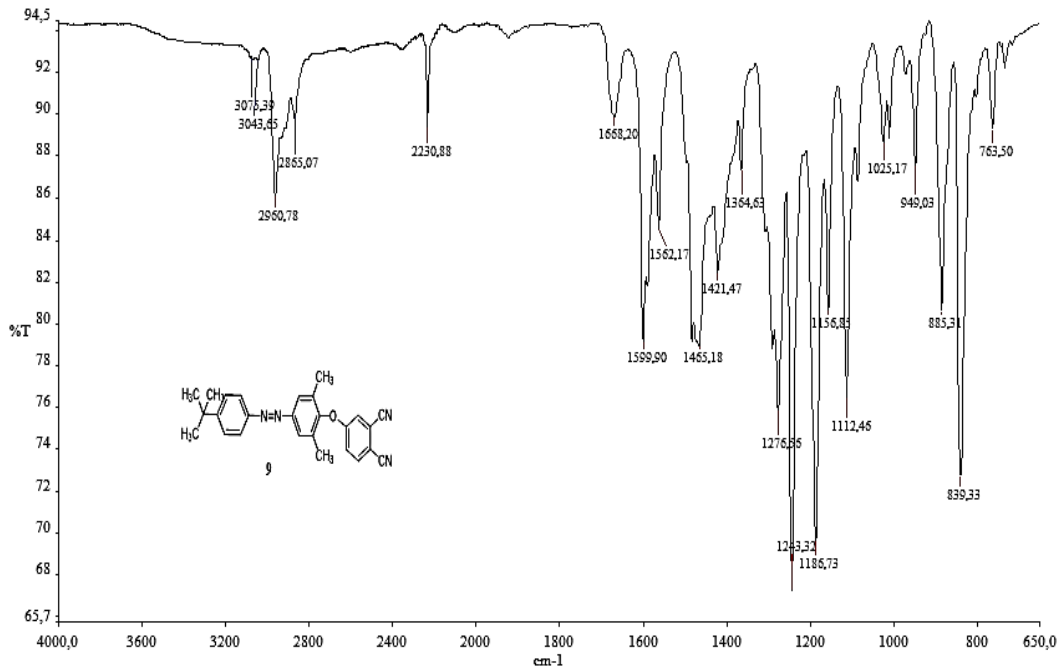
2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenol (**8**) (0,815 g; 2,888 mmol) ve 4-nitroftalonitril (0,500 g; 2,888 mmol) 25 mL kuru N,N-dimetilformamid içerisinde çözüldü. 0,597 g (4,332 mmol) susuz K_2CO_3 reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde iki saat süre ile ilave edildi. Reaksiyon 3 gün boyunca oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında devam etti. Reaksiyon karışımı 400 mL buzlu-su içerisine döküldü. Çökelti süzüldü ve nötralleşene kadar saf suyla yıkandı. Etanolden kristallendirme işlemi yapılarak saflaştırıldı.

Verim: 0,554 g (47%); **E.N.:** 145 °C; **Elementel analiz** $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$; **Teorik:** C, 76,45; H, 5,92; N, 13,72%. **Pratik:** 76,41; H, 5,90; N, 13,69 %; **FT-IR**, ν (cm^{-1}): 3075–3043 (Ar-CH), 2961–2865 (alifatik-CH), 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1465 (N=N), 1243 (C-O-C); **^1H NMR** (d_6 -aseton) δ : 8,05 (d, 2H, Ar-H), 7,89 (d, H, Ar-H), 7,79 (d, H, Ar-H), 7,66 (d,

2H, Ar-H), 7,60 (s, 2H, Ar-H), 7,39 (d, H, Ar-H), 2,26 (s, 6H, CH₃), 1,40 (s, 9H, CH₃) ppm; ¹³C NMR (d₆-aseton) δ: 160,70 (aromatik C), 154,88 (aromatik C), 151,56 (aromatik C), 150,50 (aromatik C), 149,80 (aromatik C), 149,80 (aromatik C), 136,23 (aromatik C-H), 131,99 (aromatik C-H), 126,20 (aromatik C-H), 123,66 (aromatik C), 122,46 (aromatik C-H), 122,46 (aromatik C-H), 120,26 (aromatik C-H), 120,26 (aromatik C-H), 119,98 (aromatik C-H), 119,98 (aromatik C-H), 117,73 (aromatik C), 115,53 (C≡N), 115,09 (C≡N), 108,62 (aromatik C), 30,59 (alifatik C), 29,40 (CH₃), 29,40 (CH₃), 29,40 (CH₃), 15,51 (CH₃), 15,51 (CH₃) ppm; **UV-Vis** (THF): λ_{max}, nm (log ε), 333 (5,12), 442 (3,56); **MS (MALDI-TOF)**: m/z 408,412 [M]⁺.



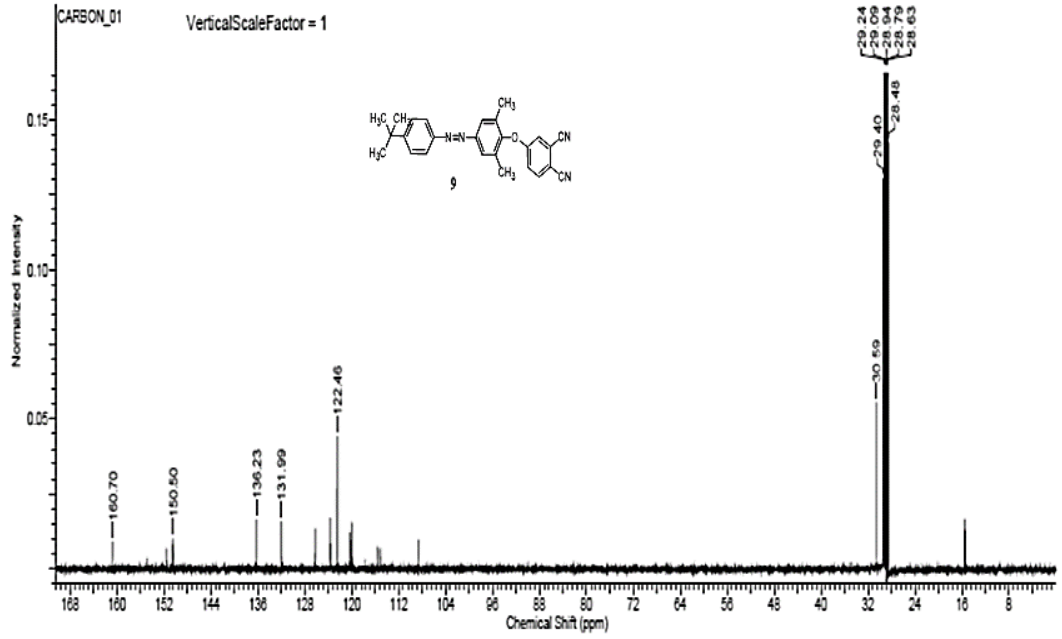
Şekil 4.17 : 4-[2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (**9**) bileşiğinin sentez yöntemi.



Şekil 4.18 : 9 Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.

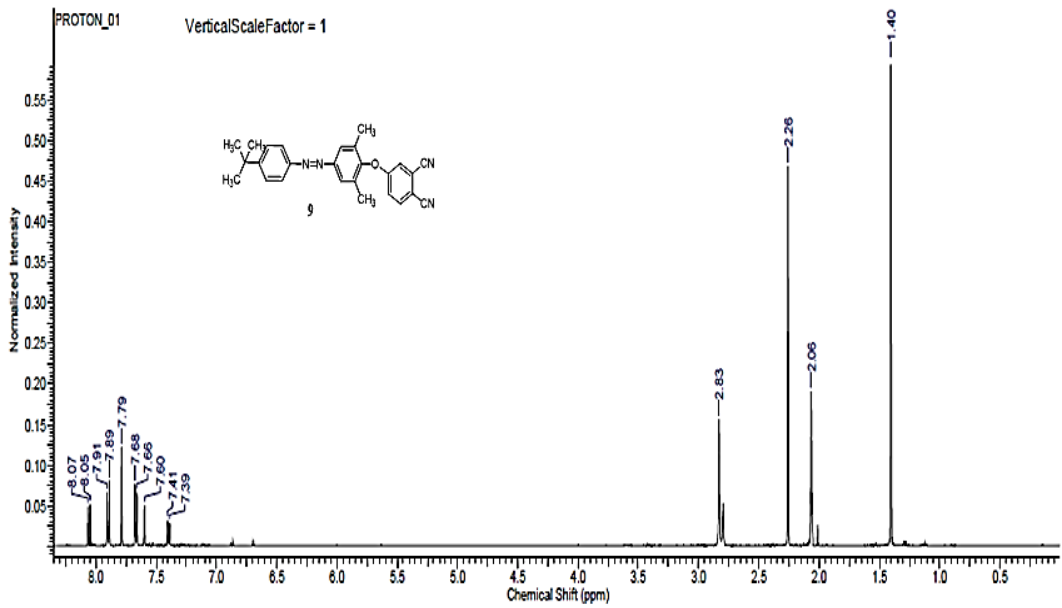
9 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde reaksiyonda kullanılan **8** bileşiğinin karakterizasyonunda gözlemlenen 3188 cm⁻¹ deki -OH pikinin kaybolması, NO₂ gerilim titreşimlerinin olmayışı ve yaklaşık 2230 cm⁻¹ de ftalonitril grupları için karakterize olan C≡N piklerinin varlığı ftalonitril bileşiğinin oluştuğunun en önemli göstergesidir. FT-IR spektrumları incelendiğinde aromatik C-H gerilim

titreşimleri 3075-3043 cm^{-1} aralığında, alifatik C-H gerilim titreşimlerinin 2961-2865 cm^{-1} aralığında ve N=N gruplarına ait pikler ise 1465 cm^{-1} 'de görülmektedir.



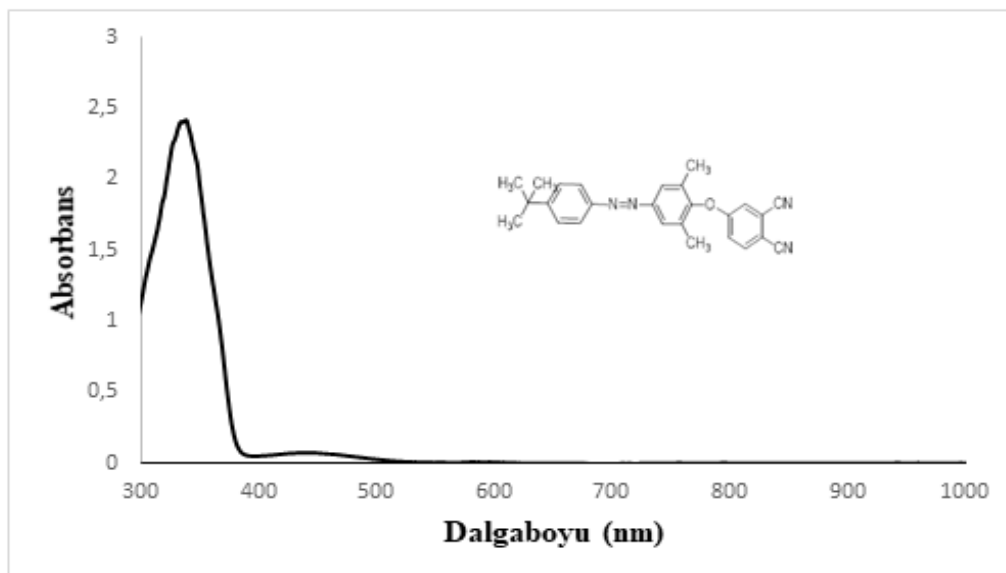
Şekil 4.19 : 9 Nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

d_6 -Aseton içindeki 9 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu, sırasıyla 160,70; 154,88; 151,56; 150,50; 149,80; 136,23; 131,99; 126,20; 123,66; 122,46; 120,26; 119,98; 117,73 ve 108,62 ppm' de aromatik karbon atomlarının varlığını gösterdi. Bu spektrumda nitril karbonların belirgin pikleri 115,53 ve 115,09 ppm'de ortaya çıktı. Alifatik karbon ve CH_3 karbonları sırasıyla 30,59; 29,40 ve 15,51 ppm' de gözlemlendi.



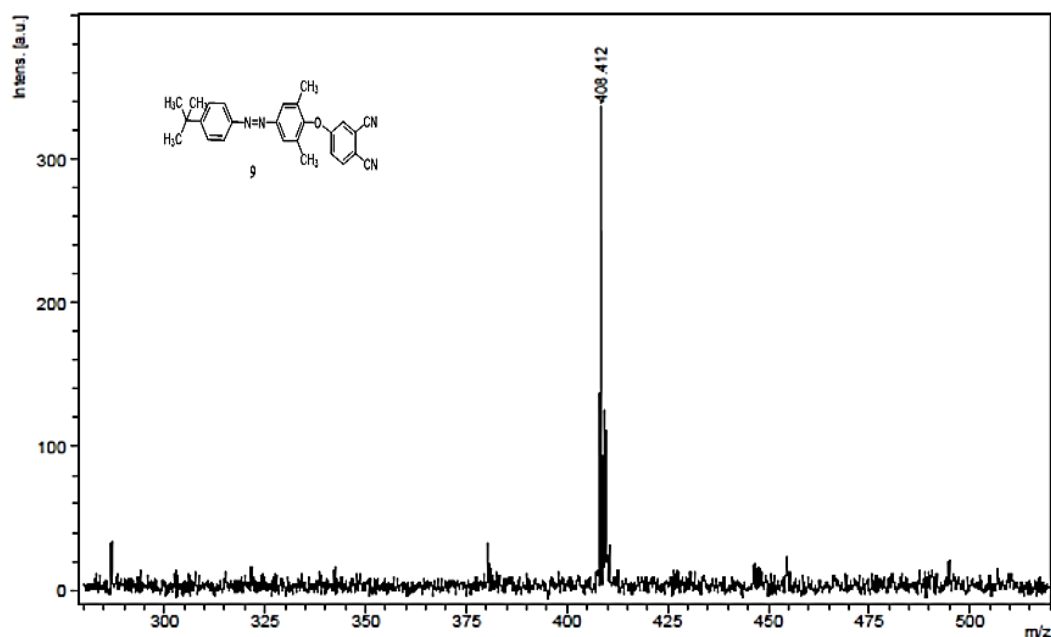
Şekil 4.20 : 9 Nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu.

9 Bileşiğinin d_6 -aseton içindeki ^1H NMR analizinde, aromatik protonlar sırasıyla 8,05; 7,89; 7,79; 7,66; 7,60; 7,39 ppm' de dublet, dublet, dublet, dublet, singlet ve dublet olarak ortaya çıktı. CH_3 protonları sırasıyla 2,26 ve 1,40 ppm' de singlet olarak gözlemlendi.



Şekil 4.21 : **9** Nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu.

Sentezlenen **9** bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumuna bakıldığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikin 442 nm' de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikin ise 333 nm' de olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.22 : **9** Nolu bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumu.

9'un MALDI-TOF kütle spektrumunda, m/z 408,412 $[M]^+$ 'da karakteristik moleküler iyon pikinin varlığı önerilen yapıyı doğruladı.

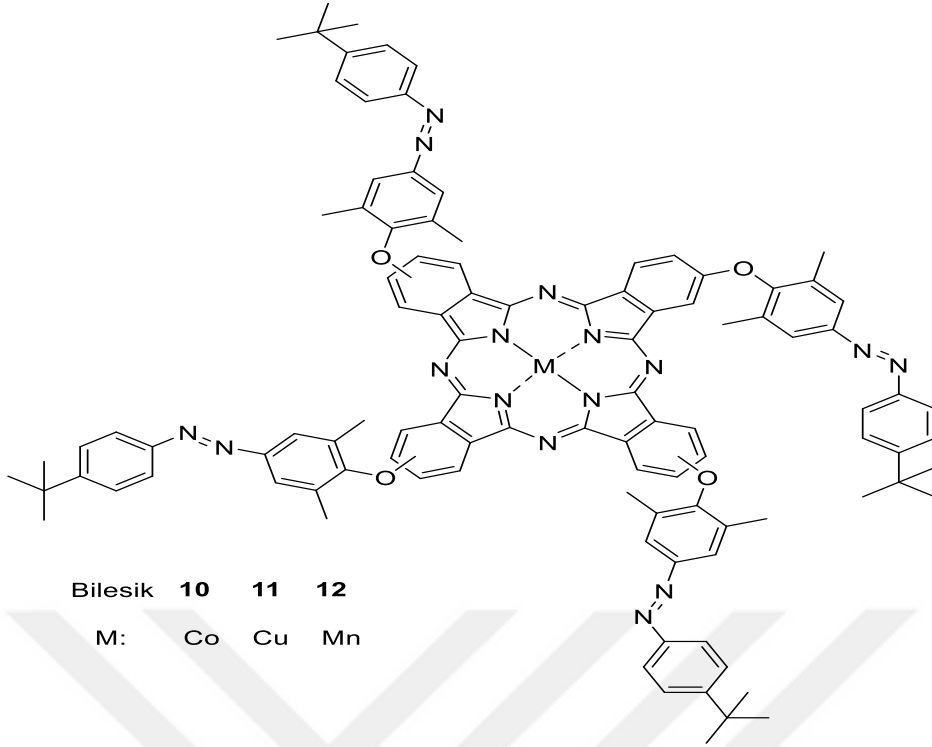
4.3.9 2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi sübstitüe kobalt(II), bakır(II) ve mangan(III) ftalosiyeninlerin (10, 11 ve 12) sentezi

Kapalı bir tüp içerisinde 0,100 g (0,245 mmol) 4-[2,6-dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (**9**) ve 0,061 mmol susuz metal tuzu (7,92 mg susuz CoCl_2 , 8,20 mg CuCl_2 ve 7,68 mg MnCl_2) 24 saat boyunca 150 °C'de 2 mL 2-dimetilaminoetanol içerisinde azot atmosferi altında karıştırıldı. Yeşil renkli karışımlar (Co, Cu ve Mn) ftalosiyeninler oda sıcaklığına soğutuldu. 100 mL buzlu-su karışımına dökülerek çökmesi sağlandı. Katı ürün süzüldü, defalarca saf su ve ardından hekzan, etanol ve metanolle yıkanarak saflaştırıldı. Son olarak saf ürün yürütücü olarak THF'in kullanıldığı alüminyum oksit sabit fazlı kolon kromatografisi ile elde edildi.

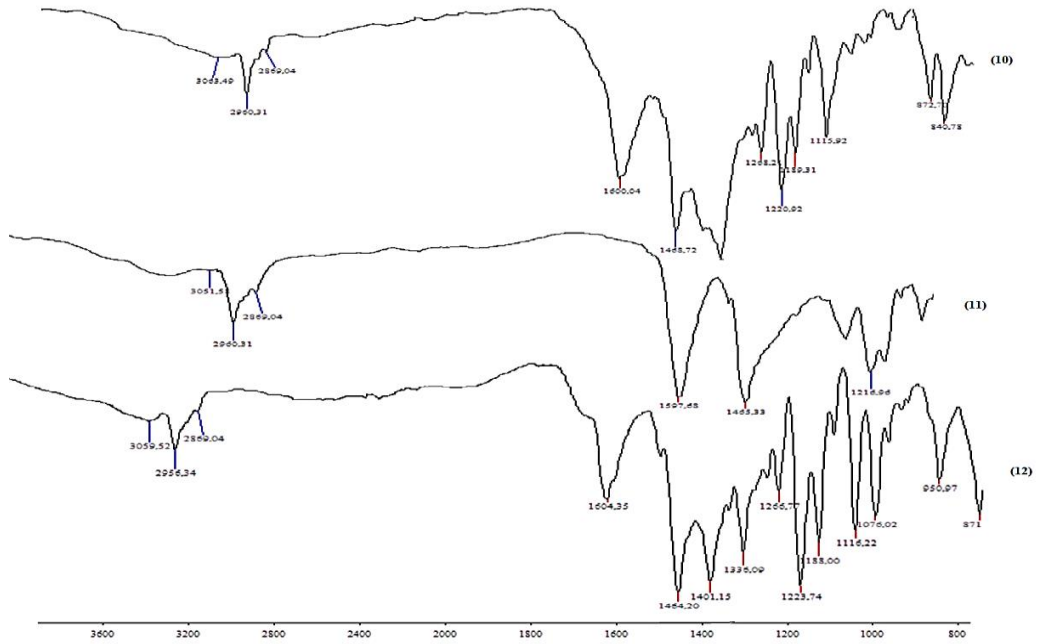
Kobalt (II) ftalosiyenin (10): Elde edilen ürün CHCl_3 ve THF' de çözünmektedir. **Verim:** 0,032 g (% 31), **E.N.**> 200 °C; **Elementel analiz** $\text{C}_{104}\text{H}_{96}\text{N}_{16}\text{O}_4\text{Co}$; **Teorik:** C, 73,78; H, 5,72; N, 13,24%. **Pratik:** 74,04; H, 5,73; N, 13,25%; **FT-IR**, ν (cm^{-1}): 3063 (aromatik CH), 2960-2869 (alkil CH), 1469 (N=N), 1220 (C-O-C); **UV-Vis** (THF): λ_{max} , nm (log ϵ) 342 (5,16), 667 (4,38); **MS (MALDI-TOF):** m/z 1692,0 $[M]^+$.

Bakır (II) ftalosiyenin (11): Elde edilen ürün CHCl_3 , THF, DMF ve DMSO' da çözünmektedir. **Verim:** 0,036 g (%35), **E.N.**> 200 °C; **Elementel analiz** $\text{C}_{104}\text{H}_{96}\text{N}_{16}\text{O}_4\text{Cu}$; **Teorik:** C, 73,58; H, 5,70; N, 13,20%. **Pratik:** C, 73,83; H, 5,69; N, 12,99%. **FT-IR**, ν (cm^{-1}): 3051 (aromatik CH), 2960-2869 (alkil CH), 1465 (N=N), 1217 (C-O-C); **UV-Vis** (THF): λ_{max} , nm (log ϵ) 339 (5,17), 680 (4,51); **MS (MALDI-TOF):** m/z 1697,548 $[M]^+$.

Mangan (III) ftalosiyenin (12): Elde edilen ürün CHCl_3 , THF, DMF ve DMSO' da çözünmektedir. **Verim:** 0,028 g (% 27), **E.N.**> 200 °C; **Elementel analiz** $\text{C}_{104}\text{H}_{96}\text{ClN}_{16}\text{O}_4\text{Mn}$; **Teorik:** C, 72,44; H, 5,61; N, 13,00%. **Pratik:** C, 71,73; H, 5,61; N, 12,86%. **FT-IR**, ν (cm^{-1}): 3059 (aromatik CH), 2956-2869 (alkil CH), 1401 (N=N), 1223 (C-O-C); **UV-Vis** (THF): λ_{max} , nm (log ϵ) 344 (5,16), 498 (3,43), 723 (4,79); **MS (MALDI-TOF):** m/z 1724,321 $[M]^+$.



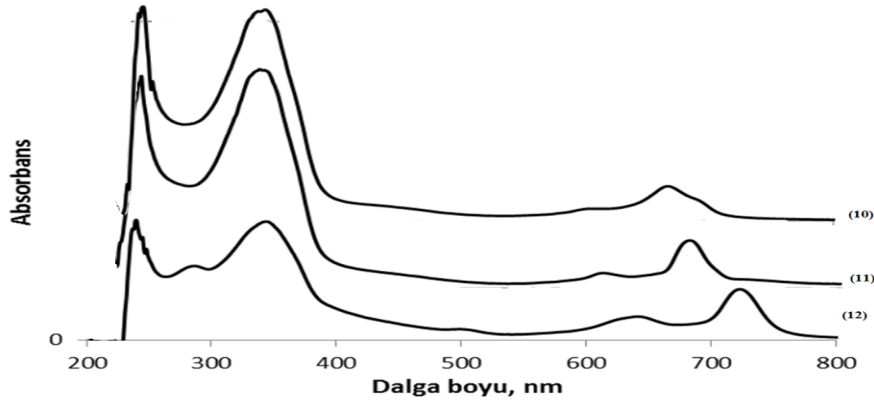
Şekil 4.23 : 4-[2,6-Dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (9) bileşiğinden elde edilen MPc bileşikleri (10, 11 ve 12).



Şekil 4.24 : 10, 11 ve 12 Bileşiklerinin FT-IR spektrumları.

Ftalonitril grupların siklotetramerizasyonu ile sentezlenen ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumlarında ftalonitril bileşiklerinin karakteristik $C\equiv N$ pikinin kaybolması molekülün yapısının uygunluğu açısından önemlidir. (10, 11 ve 12) bileşiklerinin FT-IR spektrum değerleri incelendiğinde $2230-2235\text{ cm}^{-1}$ ' deki $C\equiv N$ piklerinin

kaybolduğu gözlenmiş ve ftalosiyanin bileşiklerinin oluştuğu anlaşılmıştır. Ftalosiyanin bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında $3065-3050\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında aromatik -CH gerilim bantları, $2950-2870\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik -CH gerilim bantları, $1401-1470\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise beklenildiği gibi azo gruplarına ait pikler gözlenmiştir. Tüm ftalosiyanin bileşiklerinin FT-IR spektrumları önerilen yapıları desteklemektedir.



Şekil 4.25 : 10, 11 ve 12 Bileşiklerinin UV-Vis spektrumları.

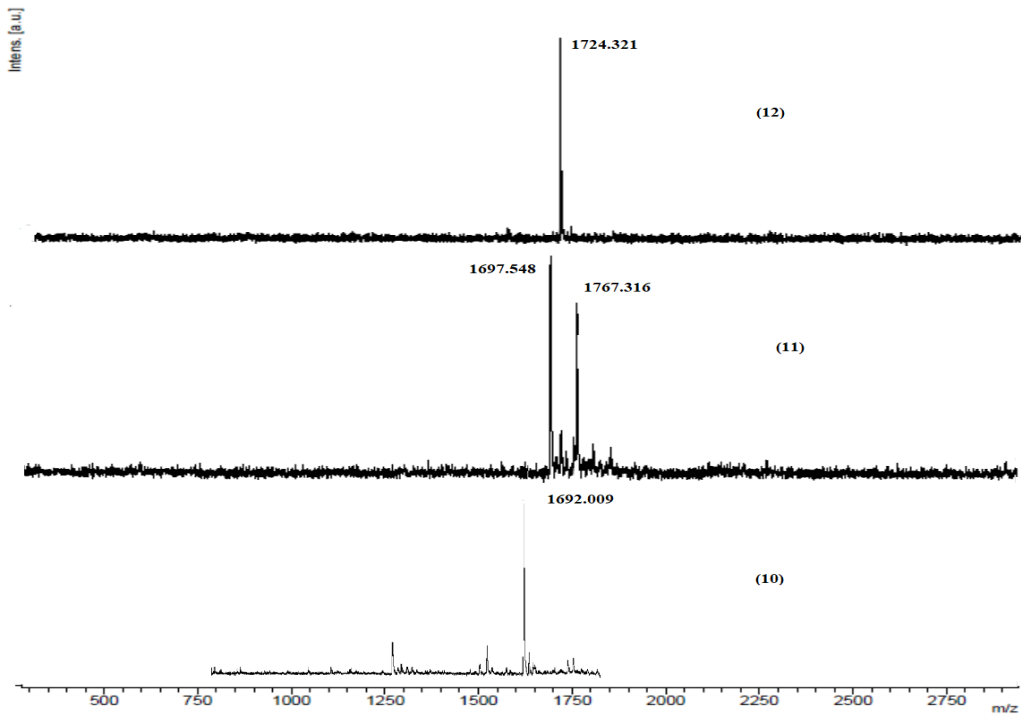
Ftalosiyanin bileşiklerinin oluştuğunun en iyi göstergesi onların UV-Vis spektrumları incelendiğinde ise mangan ftalosiyanin (12) dışındaki diğer metalli ftalosiyaninlerin THF çözeltilerinde UV-Vis spektrumlarında Q bandı 665-690 nm civarında gözlenmiştir. Mn ftalosiyaninde ise Q bandı 723 nm’de gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanin bileşikleri (10, 11 ve 12)’nin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında 660-730 nm aralığında Q bantları 320-360 nm aralığında ise B bantları belirgin şekilde görülmektedir ve azo gruplarının güçlü absorpsiyonu ile örtüşmüştür. Her spektrumda yaklaşık 340 nm’de görünen güçlü bir absorpsiyon bandı, kromofor sistemin azo gruplarının varlığını göstermektedir.

Elektronik spektrumlar genellikle ftalosiyanin bileşiklerinin yapısını doğrulamak için kullanılır. UV-Vis absorpsiyon spektrumunda simetrik 10-12 kompleksleri için Q-bant absorpsiyonları merkezdeki farklı metallere dolayısıyla farklı sonuçlar vermiş ve CoPc < CuPc < MnPc sırasıyla artmıştır. MnPc (12) 'nin Q-bandı, diğer metalo ftalosiyaninlerin (10 ve 11) Q-bandı ile karşılaştırıldığında, 43-56 nm arasında kırmızıya kaymıştır. Pc ile kompleks içindeki Mn'nin yükseltgenme derecesi +3 iken diğer metalli Pc'lerin (10, 11) ise yükseltgenme derecesi +2' dir. Ayrıca, 498 nm' de 12 için gözlemlenen absorpsiyon bandı bir yük transfer absorpsiyonu olarak

yorumlanmıştır (ftalosiyenin → metal, LMCT) (Fukuda, Yamamoto, & Kobayashi, 2013; Lever ve ark., 1981; Obirai & Nyokong, 2005).

UV-Vis spektrumlarında ftalosiyeninler için karakterize olan piklerin istenilen bölgelerde ve değerlerde varlığı bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.26’ da verilen bileşikler için alınan kütle spektrumlarında M^{+1} moleküler iyon pikleri tespit edilmiş ve diğer spektral verilerle de yapıların oluştuğu desteklenmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumlarından ftalosiyenin bileşiklerine ait moleküler iyon pikleri **10** için m/z 1692,000 $[M]^+$ ‘de, **11** için m/z 1697,548 $[M]^+$ ‘de, **12** için m/z 1724,321 $[M]^+$ ‘de gözlenmiştir.



Şekil 4.26 : **10**, **11** ve **12** Bileşiklerinin MALDI-TOF kütle spektrumları.

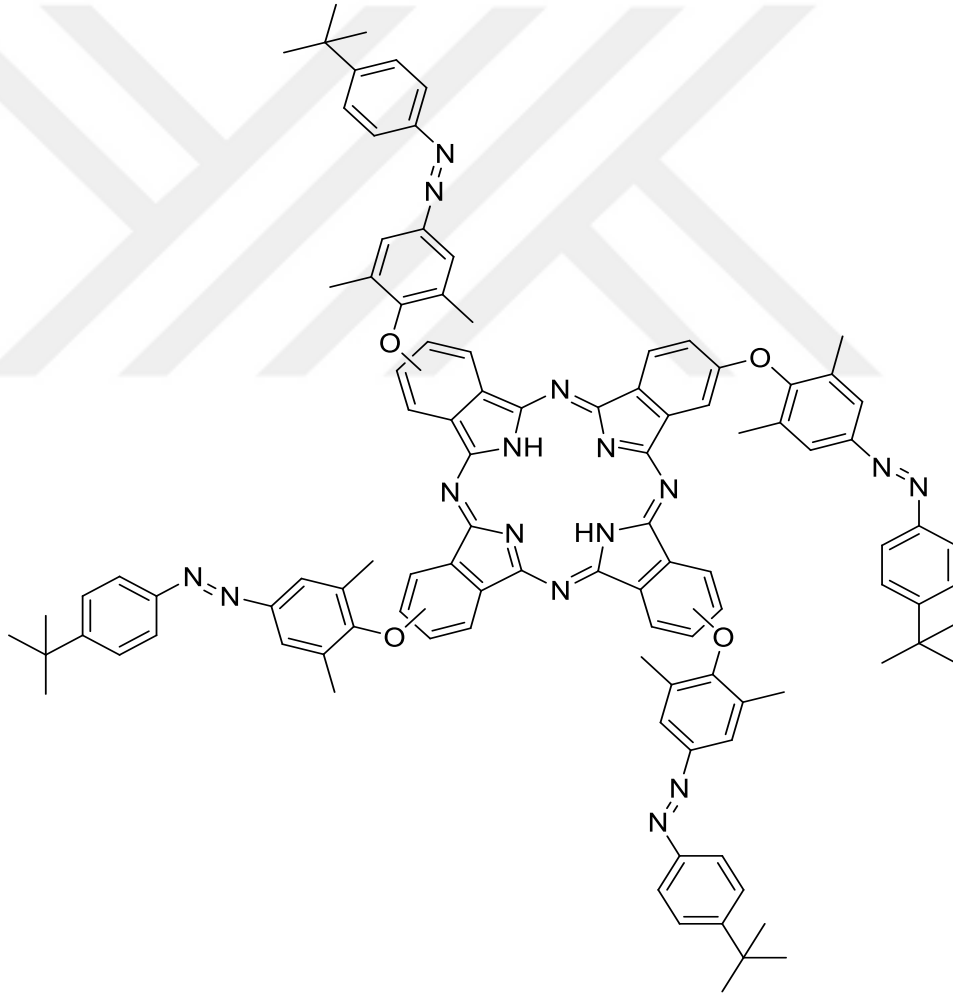
Elde edilen **10**, **11** ve **12** bileşiklerin oluştuğu elde edilen spektrumlarla da desteklenmiştir.

4.3.10 **2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[(2,6-dimetil-4-(4-tert-bütil fenilazo) fenoksi)]ftalosiyenin (13) bileşiğinin sentezi**

0,020 g (2,882 mmol) Lityum metali 6 mL pentanol içerisine porsiyonlar halinde ilave edilerek 90 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Karışıma 0,900 g (2,202 mmol) 4-[2,6-dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (**9**) bileşiği eklenerek sıcaklık 145 °C’ ye çıkarıldı. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında kapalı bir tüp içerisinde 5 saat

boyunca karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli ürün oda sıcaklığına soğutuldu. 200 mL buzlu su karışımına dökülerek çökmesi sağlandı. Ardından asetik asit ile protonlama işlemi yapılarak lityum ftalosiyanın metallsiz ftalosiyanine dönüştürüldü. Yeşil renkteki ürün süzüldü, defalarca saf su ve ardından etanol ve metanolle yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün CHCl_3 ve THF’ de çözünmektedir.

Verim: 0,486 g (% 54), **E.N.** > 200 °C; **Elementel analiz** $\text{C}_{104}\text{H}_{98}\text{N}_{16}\text{O}_4$; **Teorik:** C, 76,35; H, 6,04; N, 13,70%. **Pratik:** 76,21; H, 6,02; N, 13,03%; **FT-IR**, ν (cm^{-1}): 3288 (N-H), 3059 (aromatik CH), 2958-2868 (alkil CH), 1466 (N=N), 1210 (C-O-C); **UV-Vis** (THF): λ_{max} , nm ($\log \epsilon$) 343 (5,16), 670 (4,96), 701 (4,97); **MS (MALDI-TOF):** m/z 1636,036 $[\text{M}]^+$.



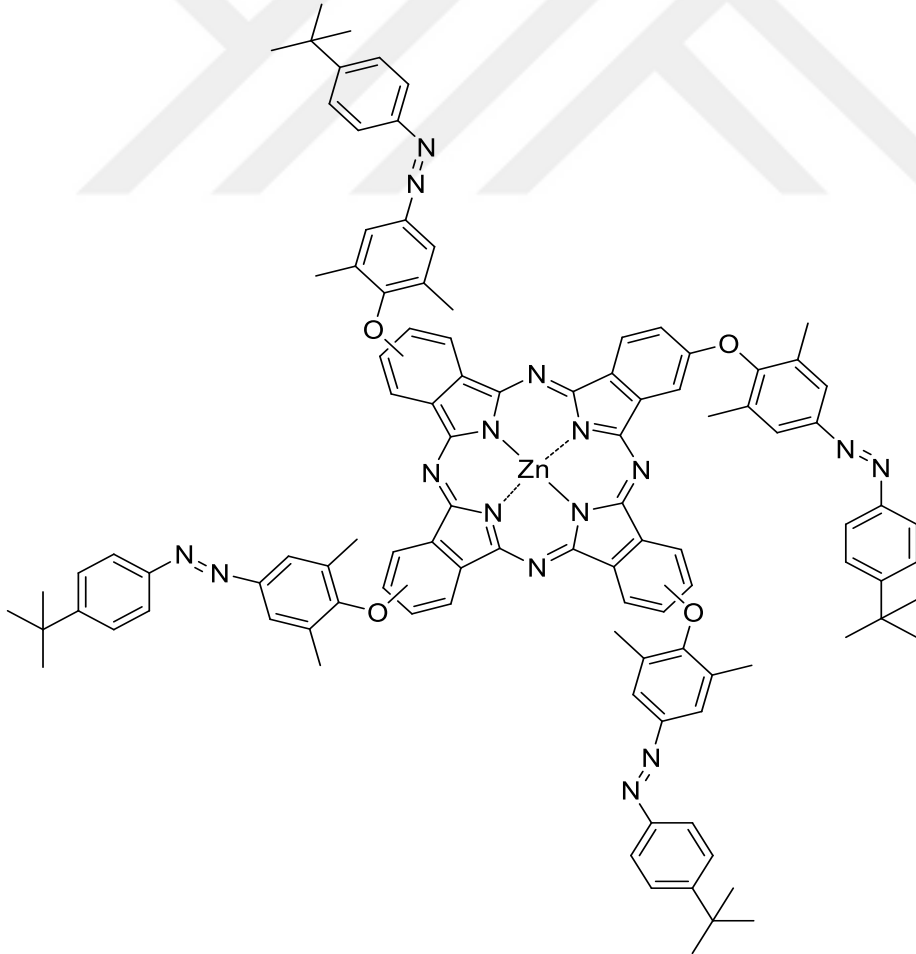
Şekil 4.27 : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[(2,6-dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi)]ftalosiyanın (H_2Pc) (**13**) bileşiğinin yapısı.

13 Bileşiğinin karakterizasyonu amacıyla incelenen spektrumları **14** bileşiğinin spektrumları ile birlikte değerlendirilmiştir.

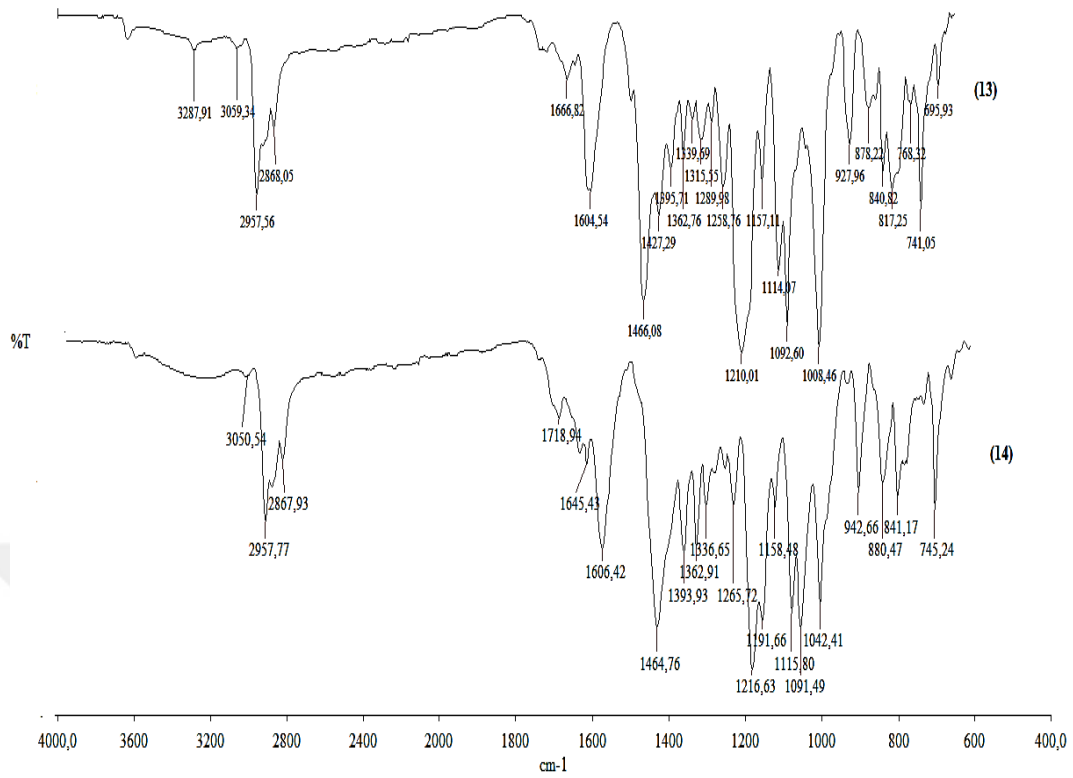
4.3.11 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[(2,6-dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi)ftalosiyanimato]çinko(II) (14) bileşiğinin sentezi

Kapalı bir tüp içerisinde (0,100 g; 0,061 mmol) metallsiz ftalosiyanın (13) bileşiği ve (11,19 mg; 0,061 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 2 mL 2-dimetilaminoetanol içerisinde 24 saat boyunca 150 °C' de azot atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. 200 mL buzlu su karışımına dökülerek çökmesi sağlandı. Çöken yeşil renkli ürün süzüldü ve ardından su, hekzan, sıcak etanol ve metanol ile defalarca yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün CHCl_3 , THF, DMF ve DMSO' da çözünmektedir.

Verim: 0,047 g (46%); **E.N.** > 200 °C; **Elementel analiz** $\text{C}_{104}\text{H}_{96}\text{N}_{16}\text{O}_4\text{Zn}$. **Teorik:** C, 73,51; H, 5,69; N, 13,19%. **Pratik:** 74,07; H, 5,70; N, 13,23%; **FT-IR**, ν (cm^{-1}): 3051 (Ar-CH), 2958–2869 (alkil-CH), 1465 (N=N), 1216 (C-O-C); **UV-Vis** (THF): λ_{max} , nm (log ϵ) 349 (5,17), 679 (5,16); **MS (MALDI-TOF):** m/z 1700,052 $[\text{M}]^+$.

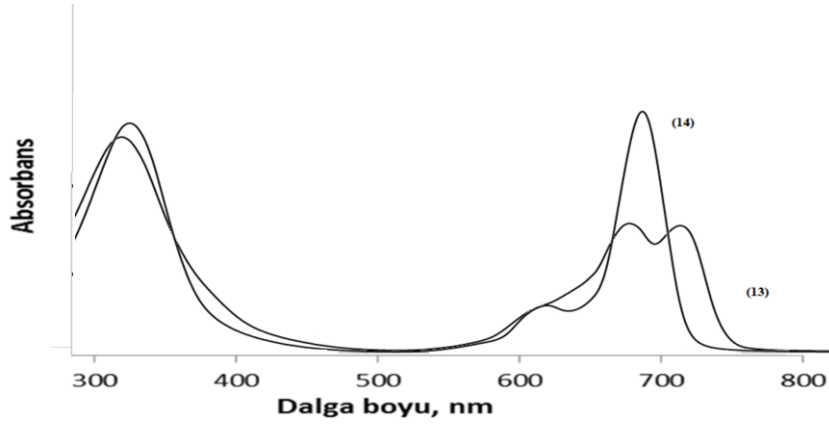


Şekil 4.28 : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[(2,6-dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi)ftalosiyanimato]çinko(II) (14) bileşiğinin yapısı.



Şekil 4.29 : 13 ve 14 Nolu bileşiklerin FT-IR spektrumları.

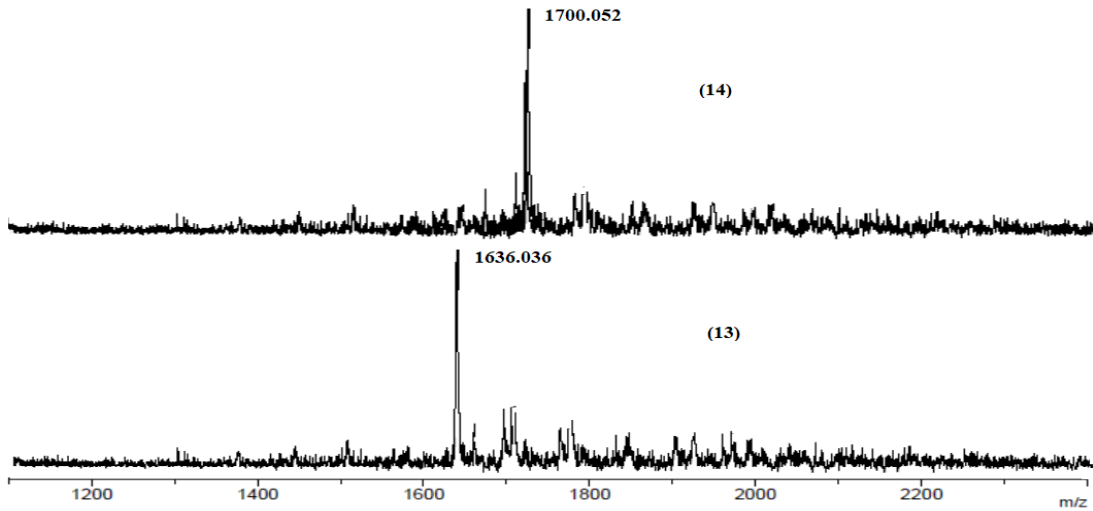
Ftalonitril gruplarında yaklaşık 2230 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin ftalosiyanın bileşiklerinde FT-IR spektrumlarında gözlenmemesi beklenir. **13** ve **14** Bileşiklerinin FT-IR spektrum değerleri incelendiğinde sentez aşamasında yer alan 4-[2,6-dimetil-4-(4-tert-bütil-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (**9**) bileşiğinde gözlenen 2230 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ piklerinin kaybolduğu gözlenerek ftalosiyanın bileşiklerinin olduğu anlaşılmıştır. **13** ve **14** bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında 3059 ve 3051 cm^{-1} 'de aromatik -CH gerilim bantları, $2960\text{-}2865\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik -CH gerilim bantları, 1465 cm^{-1} civarında beklenen azo gruplarına ait pikler gözlenmiştir. **13** Bileşiği metal içermediğinden dolayı merkezinde yer alan -NH gruplarına ait metallsiz ftalosiyanınler için karakterize olan -NH gerilme titreşim pikleri 3288 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu metallsiz ftalosiyanıninden (**13**) yola çıkılarak elde edilen **14** nolu bileşiğin FT-IR spektrumunda 3288 cm^{-1} civarındaki molekül içerisindeki karakterize -NH piklerinin kaybolması metalli ftalosiyanıninden (**14**) elde edildiğinin ayrıca bir göstergesidir. Tüm ftalosiyanın bileşiklerinin FT-IR spektrumları önerilen yapıları desteklemektedir.



Şekil 4.30 : 13 ve 14 Nolu bileşiklerinin UV-Vis spektrumları.

Ftalosiyanin bileşiklerinin oluştuğunu anlamak için kullanılan en iyi karakterizasyon yöntemi olan UV-Vis spektrumlarına bakıldığında 13 ve 14 bileşikleri için THF içerisinde alınan ölçümlerde 660-701 nm aralığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan Q bantları belirgin şekilde görülmektedir. Metallsiz ftalosiyaninler D_{2h} simetrisine sahiptir, bu yüzden metallsiz ftalosiyaninlerin Q bandı kendi içinde ikiye yarılarak omuz şekli oluşturur. 13 Nolu metallsiz ftalosiyanin için alınan UV-Vis spektrumunda 670 ve 701 nm’lerde yarılmış iki absorpsiyon piki belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir.

Sentezlenen her iki ftalosiyanin bileşiğinin UV-Vis spektrumlarında 343 nm ve 349 nm’de ftalosiyanin bileşikleri için karakterize B bantları da belirgin şekilde görülmektedir.



Şekil 4.31 : 13 ve 14 Nolu bileşiklerin MALDI-TOF kütle spektrumları.

Şekil 4.31’de verilen bileşikler için alınan kütle spektrumlarında M^{+1} moleküler iyon pikleri tespit edilmiş ve diğer spektral verilerle de yapıların oluştuğu desteklenmiştir.

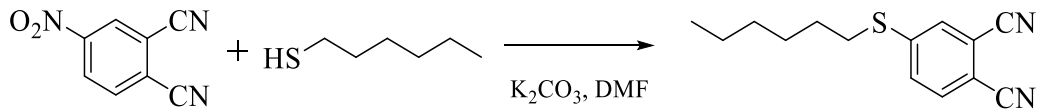
MALDI-TOF kütle spektrumlarından ftalosiyenin bileşiklerine ait moleküler iyon pikleri gözlenmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumları bileşikler **13** için m/z 1636,036 $[M]^+$ 'de, **14** için m/z 1700,052 $[M]^+$ 'de moleküler piklerini vermiştir.

Elde edilen spektral verilerin tümü sentezlenen yapıları desteklemektedir.

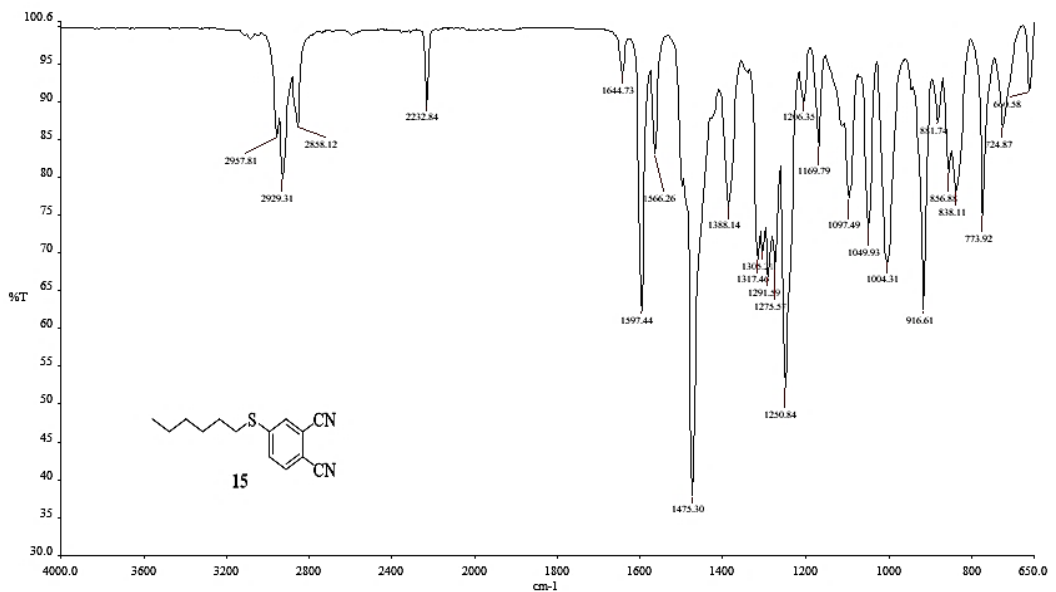
4.3.12 4-Hekziltiyoftalonitril (**15**) bileşiğinin sentezi

4-Nitroftalonitril (1,55 g, 6,25 mmol) ve hekzantiyol (6,25 mmol) 50 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. 1,725 g (12,5 mmol) Susuz K_2CO_3 iki saat içerisinde porsiyonlar halinde reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon 2 gün boyunca azot altında oda sıcaklığında devam etti. Karışımı 200 mL buzlu-su karışımına döküldü. Elde edilen ürün nötralleşene kadar saf su ile yıkandı. Ardından 3x100 mL oranında kloroform ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilip $MgSO_4$ ile kurutuldu, ortamdaki kloroform vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen madde etanol ile kristallendirildi. Ürün $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF, aseton, DMF ve DMSO gibi birçok organik çözücude çözünmektedir.

$C_{14}H_{16}N_2S$; E.N.: 69 °C. Verim: 0,64 g (42%). FT-IR, ν (cm^{-1}): 2233 (C $\equiv$ N), 2958-2858 (alkil-tiyo), 1251 (C-S-C). EI-MS m/z = 358,22 $[M+Na]^+$.

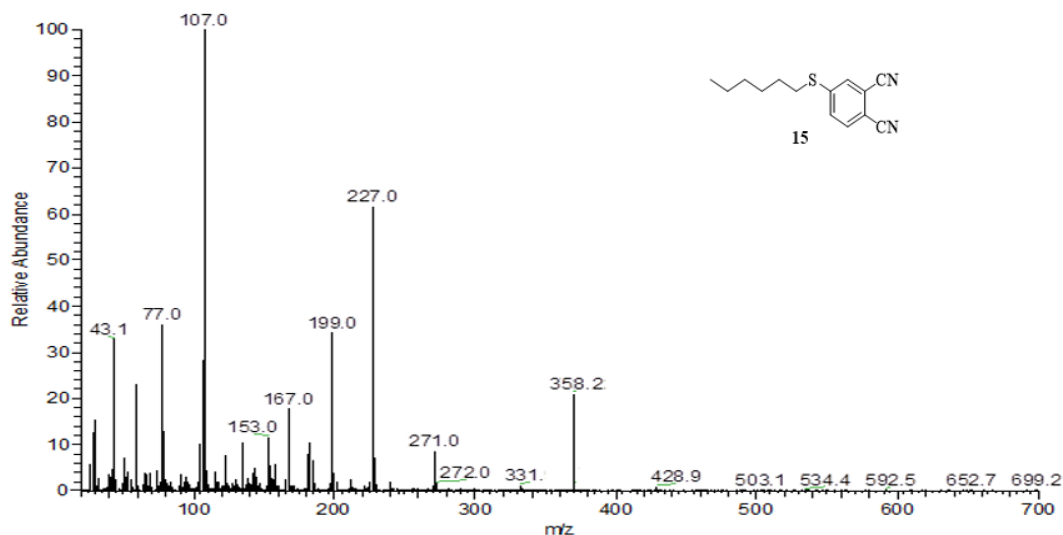


Şekil 4.32 : 4-Hekziltiyoftalonitril (**15**) sentezi.



Şekil 4.33 : 15 Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.

15 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde 2233 cm^{-1} 'de ftalonitril grupları için karakterize olan $\text{C}\equiv\text{N}$ pikleri, yapıdaki alifatik -SH pikleri ise $2958\text{-}2858\text{ cm}^{-1}$ de, C-O-C gruplarına ait pikler ise 1251 cm^{-1} de gözlenmiştir.



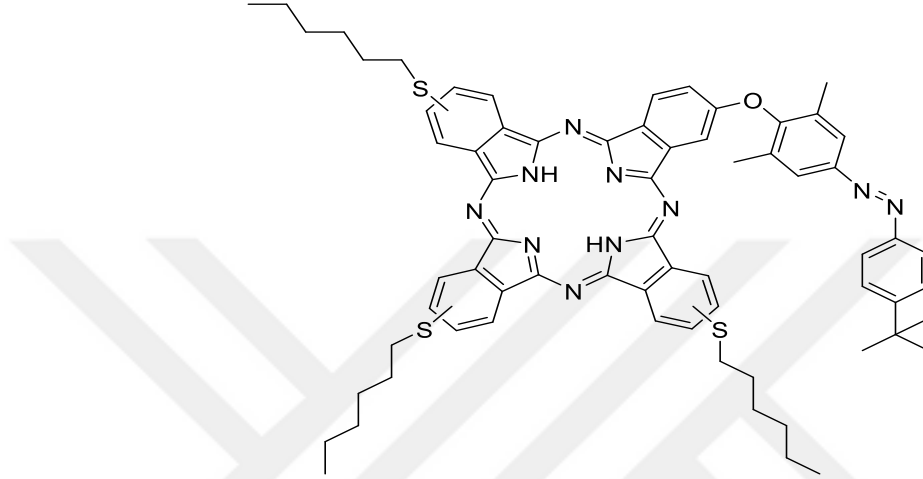
Şekil 4.34 : 15 Nolu bileşiğin EI-MS kütle spektrumu.

15 Bileşiğinin alınan EI-MS kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{Na}]^+$ moleküler iyon piklerinin varlığı tespit edilmiş ve $358,22\text{ }[\text{M}+\text{Na}]^+$ gözlenmiştir.

4.3.13 2(3),9(10),16(17)-Tris(hekziltiyo)-23-[2,6-dimetil-4-(4-tert-butil-fenilazo)fenoksi]ftalosiyenin (16) bileşiğinin sentezi

0,006 g (0,8 mmol) Lityum 10 mL n-pentanol içerisinde 15 dakika boyunca $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta karıştırıldı. Karışıma 0,296 g (1,2 mmol) 4-(hekziltiyo)ftalonitril (15) ve 0,163 g (0,4 mmol) 4-[2,6-dimetil-4-(4-ter-butil-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (9) bileşikler eklenerek sıcaklık $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkartılır. Reaksiyon karışımı 5 saat boyunca azot altında kapalı bir tüp içerisinde karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli ürün oda sıcaklığına soğutuldu. 100 mL buzlu-su karışımı içerisinde çöktürüldü. Ardından 2 mL asetik asit ilave edilerek protonlama işlemi yapılarak metalsiz ftalosiyenin elde edildi. Yeşil renkteki ürün süzüldü, defalarca saf su ve ardından metanol ve etanol ile yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün, durağan faz olarak alümina dolgulu kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saflaştırma aşamasında, yürütücü olarak kloroform kullanılarak hekziltiyo grupları içeren simetrik tetrasüstitüe ftalosiyenin birinci fraksiyon olarak uzaklaştırıldı ve hedeflenen simetrik olmayan ftalosiyenin ikinci fraksiyon olarak yürütücü olarak THF kullanılarak elde edildi. Ürün dimetil sülfoksit, kloroform, diklorometan, dimetilformamid ve THF' de iyi çözünmektedir.

$C_{68}H_{74}N_{10}OS_3$ **Verim:** 0,080 g (% 17,50), **E.N.** > 200 °C; **FT-IR**, ν (cm^{-1}): 3289 (NH), 3059 (Ar-H), 2954-2855 (alkil-CH), 1602, 1462 (N=N), 1213, 1008, 742; **1H NMR** ($CDCl_3$) δ : 8,03–7,20 (m, 18H, Ar-H), 3,32 (br, 6H, SCH_2), 2,68 (m, 6H, $-CH_2$), 2,21 (s, 6H, $-CH_3$), 1,99 (m, 6H, $-CH_2$), 1,68 (m, 6H, $-CH_2$), 1,49 (s, 9H, $-CH_3$), 1,40 (m, 6H, $-CH_2$), 1,08 (t, 9H, $-CH_3$), -5,64 (bs, 2H, $-NH$); **UV-Vis** (THF): λ_{max} , nm ($\log \epsilon$) 346 (5,05), 679 (4,80), 712 (4,89); **MS (MALDI-TOF)**: m/z 1143,242 $[M]^+$.



Şekil 4.35 : 2(3),9(10),16(17)-Tris(2,6-dimetil-4-(4-tert-butil-fenilazo)fenoksi)-23-(hekziltiyo)ftalosiyenin (**16**) bileşiği.

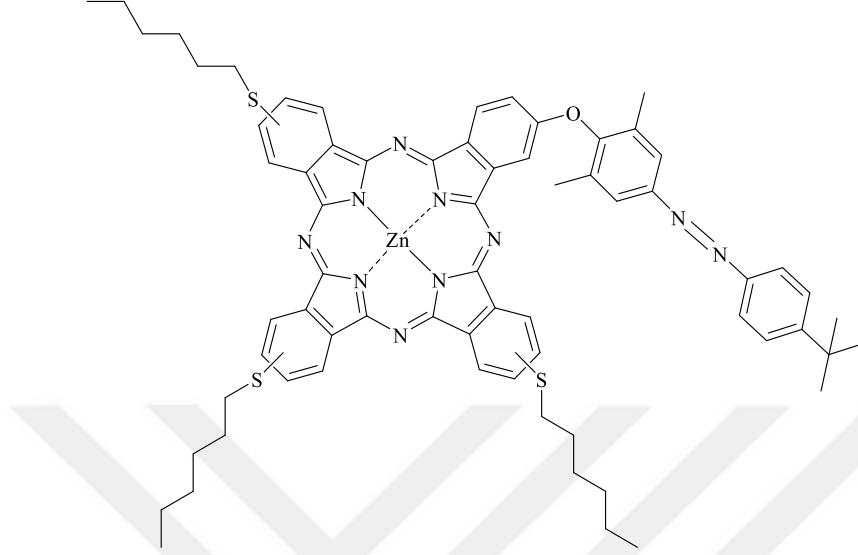
16 Bileşiğinin karakterizasyonu amacıyla incelenen spektrumları **17** bileşiğinin spektrumları ile birlikte değerlendirilmiştir.

4.3.14 2(3),9(10),16(17)-Tris(hekziltiyo)-23-[2,6-dimetil-4-(4-tert-butil-fenilazo)fenoksi]ftalosiyenatoçinko(II) (**17**) bileşiğinin sentezi

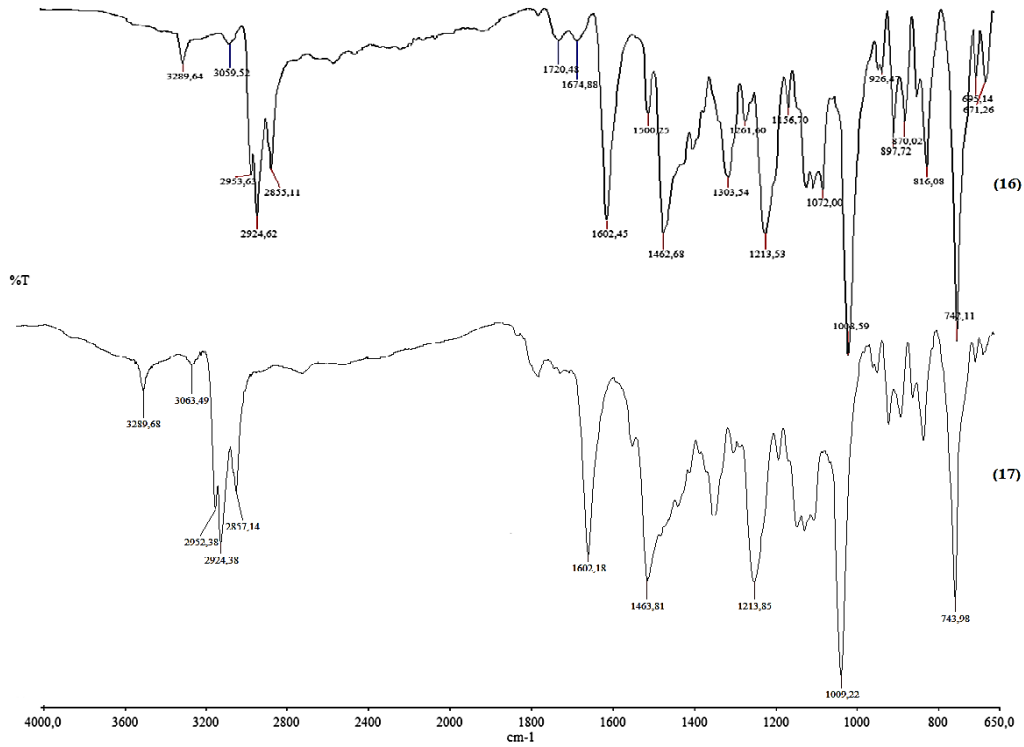
0,080 g (0,07 mmol) Bileşik **16** ve 0,014 g (0,075 mmol) susuz $Zn(CH_3COO)_2$, 5 mL 2-dimetilaminoetanol içerisinde, 140 °C' de 24 saat boyunca azot atmosferi altında vidalı kapaklı bir tüp içerisinde karıştırıldı. Elde edilen ürün, oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 100 mL buzlu-su karışımı üzerine dökülerek çöktürüldü. Katı çökelti süzüldü ve defalarca etanol, metanol ve hekzan ile yıkandı. Ürün yürütücü olarak THF' in kullanıldığı alümina dolgulu kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Elde edilen ürünün dimetil sülfoksit, kloroform, diklorometan, dimetilformamid ve THF' de çözünürlüğü iyidir.

$C_{68}H_{72}N_{10}OS_3Zn$ **Verim:** 0,030 g (36%). **E.N.** >200°C; **FT-IR**, ν (cm^{-1}): 3059 (Ar-H), 2960-2857 (alkil-CH), 1601, 1462 (N=N), 1393, 1094, 873, 743; **1H NMR** ($CDCl_3$), δ : 8,03–7,19 (m, 18H, Ar-H), 3,23 (br, 6H, SCH_2), 2,61 (m, 6H, $-CH_2$), 2,21 (s, 6H, -

CH₃), 1,99 (m, 6H, -CH₂), 1,73 (m, 6H, -CH₂), 1,50 (s, 9H, -CH₃), 1,39 (m, 6H, -CH₂), 1,08 (t, 9H, -CH₃); **UV-Vis** (THF): $\lambda_{\max}$, nm (log ϵ) 357 (5,00), 687 (4,85); **MS (MALDI-TOF)**: m/z 1206,111 [M]⁺.



Şekil 4.36 : 2(3),9(10),16(17)-Tris(hekziltiyo)-23-[2,6-dimetil-4-(4-tert-butil-fenilazo)fenoksi]ftalosiyanoçinko(II) (17).

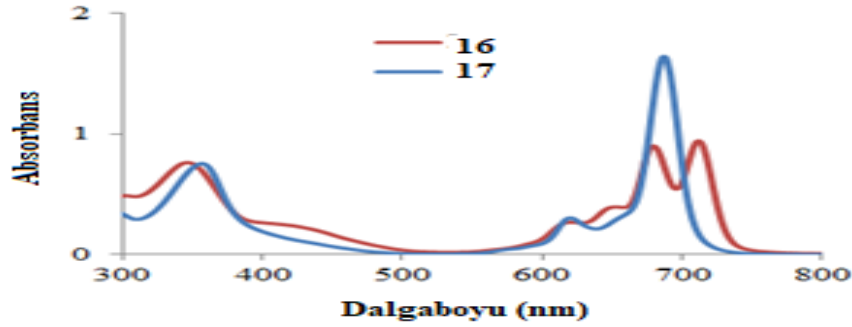


Şekil 4.37 : 16 ve 17 Nolu bileşiklerin FT-IR spektrumları.

16 ve 17 Bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde ftalonitril gruplarında yer alan ve yaklaşık 2230 cm⁻¹ civarında gözlenen karakteristik C≡N pikinin kaybolduğu

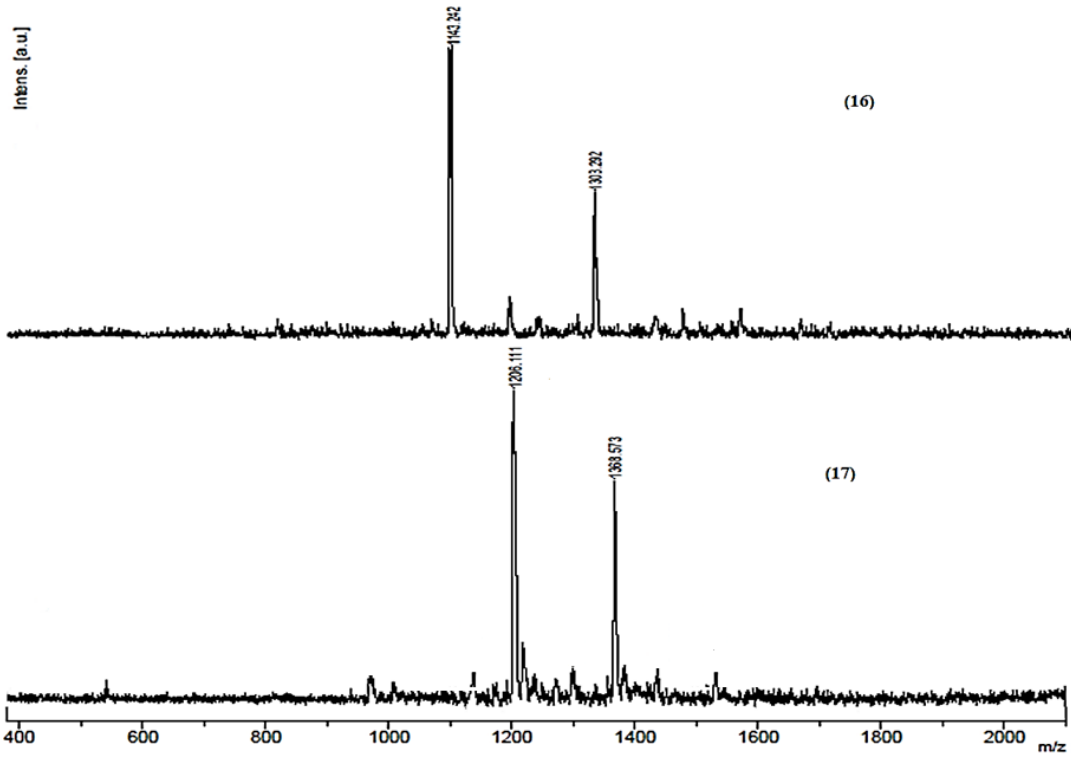
gözlenmiştir. Bu bileşiklerin yapıya ait diğer gruplarına bakıldığında 3059 cm^{-1} de aromatik -CH gerilim bantları, $2960\text{-}2855\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik -CH gerilim bantları, 1462 cm^{-1} de ise beklenildiği gibi azo gruplarına ait pikler gözlenmiştir. Metalsiz ftalosiyanimler için ayrıca karakterize olan merkezde yer alan -NH gruplarına ait 3289 cm^{-1} de **16** bileşiği için -NH gerilme titreşimlerine ait ek bir absorpsiyon bandı gözlenmesi yapıyı desteklemiştir. **16** Nolu metalsiz ftalosiyanimden yola çıkılarak metal tuzu varlığıyla çözücü ortamında kaynatma yöntemi ile elde edilen metalli ftalosiyanimlerde $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ deki molekül içerisindeki karakterize -NH piklerinin kaybolması beklenmektedir. Elde edilen **17** bileşiğinde bu aralıkta pikin olmaması metalli ftalosiyanimin elde edildiğinin ayrıca bir göstergesidir. Tüm ftalosiyanim bileşiklerinin FT-IR spektrumları önerilen yapıları desteklemektedir.

Ftalosiyanim bileşiklerinin oluştuğunun en iyi göstergesi UV-Vis spektrumlarına bakıldığında THF çözeltisi içerisinde alınan ölçümlerde 346 nm ve 357 nm de karakterize B bandına ait pikler gözlenmiştir. Ftalosiyanimler **16** ve **17** nin Soret bantları (B bantları) azo gruplarının güçlü absorpsiyonu ile örtüşmüştür (Şekil 4.38).



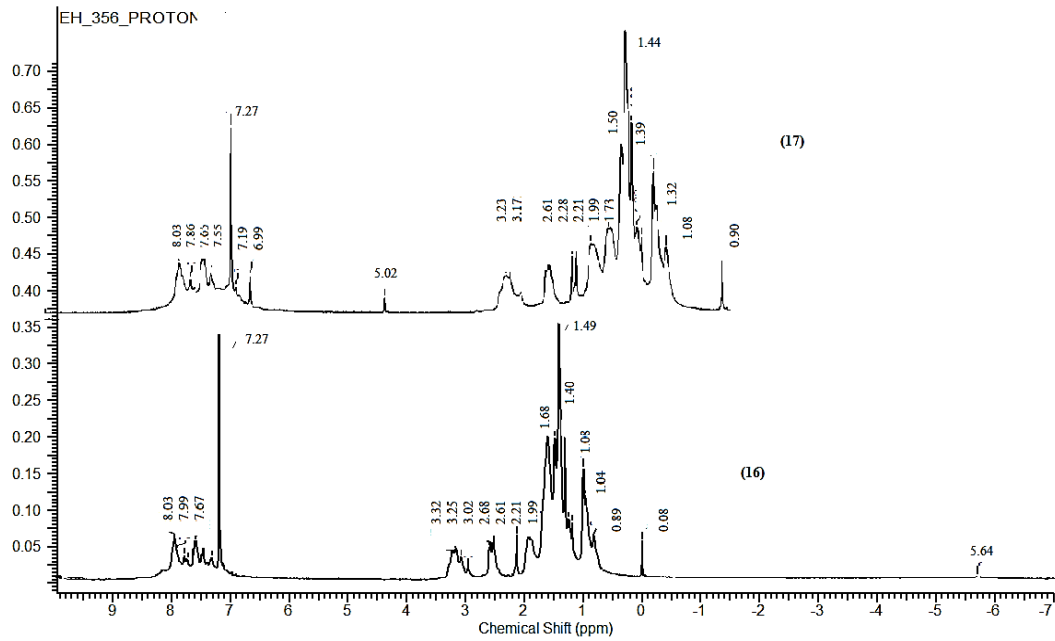
Şekil 4.38 : **16** ve **17** Nolu bileşiklerin UV-Vis spektrumları.

Bileşik **17** için alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumunda $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerinin Q-band absorpsiyonu 687 nm de tek band olarak gözlenirken, (**16**) bileşiğinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna bakıldığında ise sahip olduğu D_{2h} simetrisinden dolayı 679 nm ve 712 nm de Q bandındaki omuz pikleri belirgin şekilde görülmektedir. Bu da metalsiz ftalosiyanim için karakterize olan Q bandında çift band gözlenmesi beklenen absorpsiyon pikinin varlığı kuralını sağlamaktadır. Bunun dışında UV-Vis spektrumlarında kromofor sisteminin azo gruplarının varlığının göstergesi olan yaklaşık 340 nm de gözlemlenen güçlü bir absorpsiyon bandı gözlenmektedir (Şekil 4.38) (Kantar ve ark., 2011).



Şekil 4.39 : 16 ve 17 Nolu bileşiklerin MALDI-TOF kütle spektrumları.

Alınan kütle spektrumlarında 16 ve 17 bileşikleri için M^{+1} moleküler iyon pikleri tespit edilmiş ve diğer spektral verilerle de yapıların oluştuğu desteklenmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumlarından ftalosiyanın bileşiklerine ait moleküler iyon pikleri bileşikler 16 için m/z 1143,242 $[M]^+$ 'de ve 17 için m/z 1216,111 $[M]^+$ 'de gözlenmiştir.



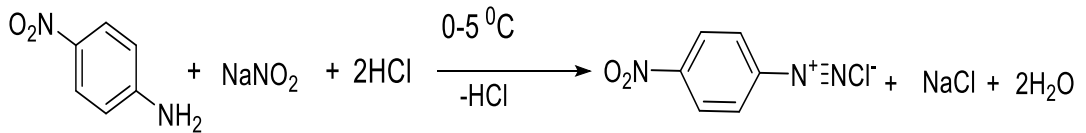
Şekil 4.40 : 16 ve 17 Nolu bileşiklerin 1H NMR spektrumları.

16 ve **17** Bileşiklerinin CDCl_3 içindeki ^1H NMR analizinde, aromatik protonlar sırasıyla 8,03-7,20 ppm aralığında gözlenmiştir. S- CH_2 'ye ait protonlar sırasıyla 3,32 ve 3,23 ppm' de ortaya çıkmıştır. Alifatik protonlara ait pikler 2,68-1,08 aralığında belirmiş ve **16** bileşiğine ait metalsız Pc halkasında yer alan N-H grubuna ait protonlar ise -5,64 ppm' de gözlenerek yapıyı desteklemiştir.

16 ve **17** Bileşiklerinin aromatik ve alifatik bölgelerinde yer alan tanımlanmamış piklerin saflaştırılma aşamasında kullanılan çözücülerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Özellikle THF çözücüsü içerisinde stabilizatör olarak kullanılan 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT)' e ait karakteristik pikler ftalosiyanın ^1H NMR spektrumlarında yaklaşık olarak 6,99; 5,02; 2,28 ve 1,44 ppm' de gözlenmiştir.

4.3.15 2,6-Dimetil-4-(4-nitro-fenilazo)fenol (**18**) bileşiğinin sentezi

4-Nitroanilin (0,608 g; 4,41 mmol), %37' lik HCl çözeltisi (3,6 mL; 43,42 mmol) ve 12 mL saf su bir beher içerisinde 0-5 °C' de karıştırıldı. Ardından NaNO_2 (0,30 g, 4,41 mmol) 3 mL saf su içerisinde çözülerek 4-nitro-anilinyum klorür çözeltisine damla damla ilave edildi. Bu sırada reaksiyon sıcaklığının 0-5 °C' de kalmasına dikkat edildi. Yaklaşık 30 dakika sonra diazolama işlemi sonlandırıldı. Reaksiyon karışımındaki fazla nitrit üre ile giderilerek katı sodyum asetat ile tamponlama gerçekleştirildi (Kocaokutgen ve ark., 2004).

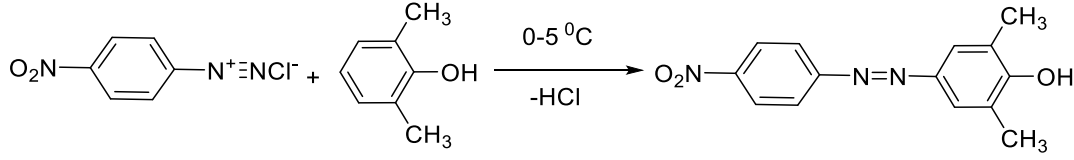


Şekil 4.41 : 4-Nitrodiazonyum tuzunun elde edilişi.

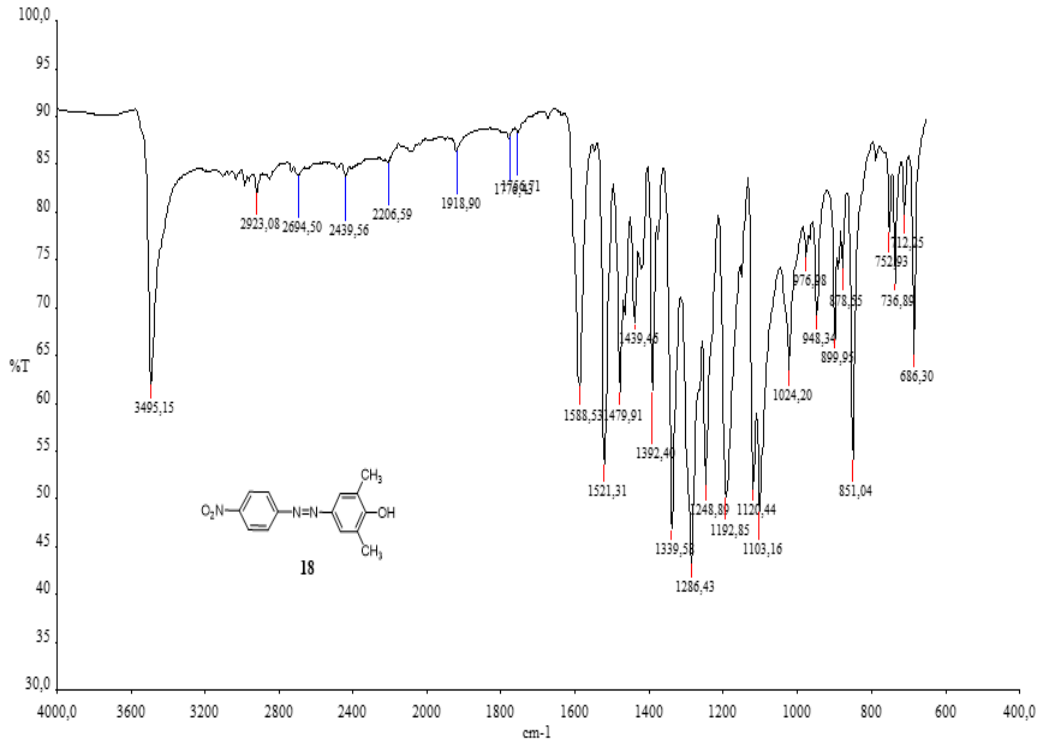
2,6-Dimetilfenol (0,535 g, 4,41 mmol) 4-nitrodiazonyum tuzu çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığının 0-5 °C' de kalmasına dikkat edildi. Reaksiyon 2 saat karıştırıldıktan sonra sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilerek etil alkol içerisinde kristallendirme işlemi yapılarak saflaştırıldı.

Verim: 0,78 g (% 65), **E.N.:** 103 °C. **FT-IR,** ν (cm^{-1}): 3495 (-OH), 3115-3035 (aromatik CH), 2980-2860 (alkil CH), 1479 (N=N); **^{13}C NMR** (d_6 -aseton) δ : 155,66 (aromatik C), 145,22 (aromatik C), 142,66 (aromatik C), 125,92 (aromatik C-H), 125,92 (aromatik C-H), 125,42 (aromatik C), 125,42 (aromatik C), 124,75 (aromatik C-H), 124,75 (aromatik C-H), 122,94 (aromatik C-H), 122,94 (aromatik C-H), 17,05

(CH₃), 17,05 (CH₃) ppm; **UV-Vis** (THF): λ_{max} , nm (log ϵ), 392 (5,17); **Elementel analiz** C₁₄H₁₃N₃O₃; **Teorik**: C, 61,99; H, 4,83; N, 15,49. **Pratik**: C, 62,44; H, 4,77; N, 15,47 %.

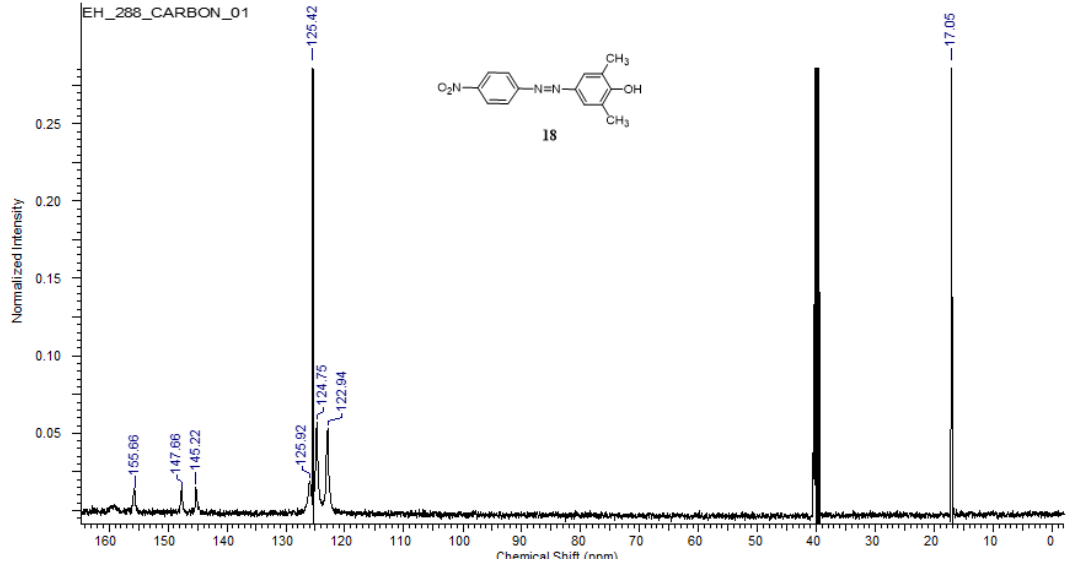


Şekil 4.42 : 2,6-Dimetil-4-(4-nitro-fenilazo)fenol (**18**) bileşiğinin elde edilişi.



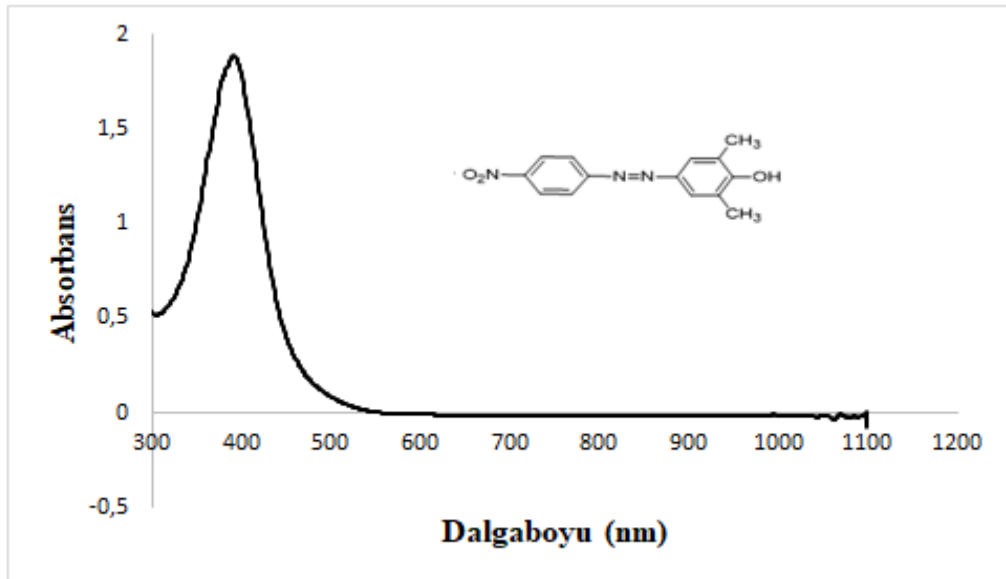
Şekil 4.43 : **18** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

18 Bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında azoboyar maddelerin yapılarında karakteristik olan N=N gruplarına ait pikler 1457 cm⁻¹ de, 3495 cm⁻¹ civarında -OH gerilme titreşimlerine ait yayvan pikler görülmektedir. Alifatik C-H gerilim titreşimleri 2860-2980 cm⁻¹ aralığında, aromatik C-H gruplarına ait gerilim titreşimleri ise 3115-3035 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir.



Şekil 4.44 : 18 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

18 Numaralı bileşiğin d_6 -aseton içindeki ^{13}C NMR spektrumu, sırasıyla 155,66; 145,22; 142,66; 125,92; 125,92; 125,42; 125,42; 124,75; 124,75; 122,94; 122,94 ppm' de aromatik karbon atomlarının, 17,05 ppm' de ise CH_3 karbonlarının varlığını göstermektedir.



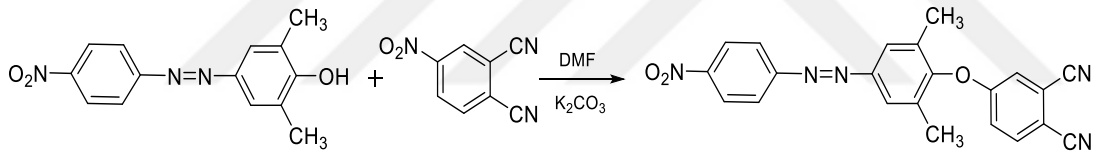
Şekil 4.45 : 18 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.

Sentezlenen 18 bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumuna bakıldığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikin 392 nm' de gözlenmesi azo yapıları için karakterizedir.

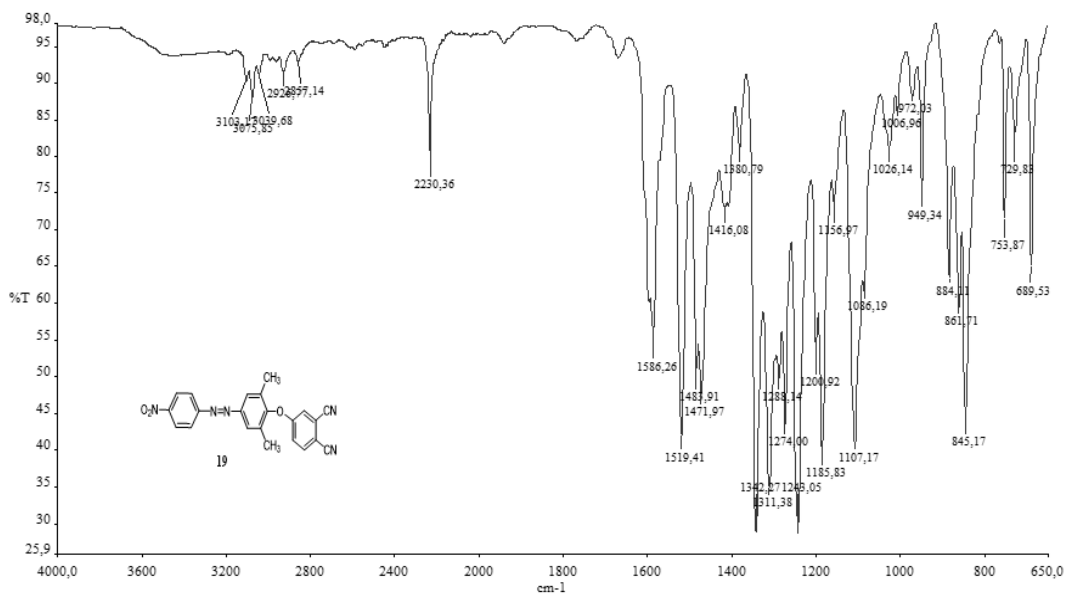
4.3.16 4-[2,6-Dimetil-4-(4-nitro-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (19) bileşiğinin sentezi

2,6-Dimetil-4-(4-nitro-fenilazo)fenol (**18**) (1,00 g; 3,70 mmol) ve 4-nitroftalonitril (**3**) (0,64 g; 3,70 mmol) 30 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. 1,02 g (7,40 mmol) susuz K_2CO_3 iki saat gibi bir süre içerisinde porsiyonlar halinde reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon 7 gün boyunca azot atmosferi altında 50 °C' de devam etti. Reaksiyon karışımı 200 mL buzlu-su karışımına döküldü. Çökelti süzüldü ve nötralleşene kadar saf suyla yıkandı. CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Elde edilen madde (3:1) hekzan/THF karışımında alümina kolonda saflaştırıldı.

Verim: 0,88 g (% 60), **FT-IR**, ν (cm^{-1}): 3103-3035 (aromatik CH), 2980-2860 (alkil CH), 2230,36 ($C\equiv N$), 1471 ($N=N$); ^{13}C **NMR** (d_6 -aseton) δ : 160,38 (aromatik C), 155,59 (aromatik C), 152,90 (aromatik C), 150,01 (aromatik C), 148,99 (aromatik C), 137,02 (aromatik C-H), 132,63 (aromatik C-H), 125,64 (aromatik C-H), 124,75 (aromatik C-H), 123,88 (aromatik C-H), 121,10 (aromatik C-H), 120,45 (aromatik C-H), 117,55 (aromatik C), 115,83 ($C\equiv N$), 115,53 ($C\equiv N$), 108,57 (aromatik C), 16,41 (CH_3), 16,41 (CH_3) ppm; **UV-Vis** (THF): λ_{max} , nm (log ϵ), 391 (5,16).

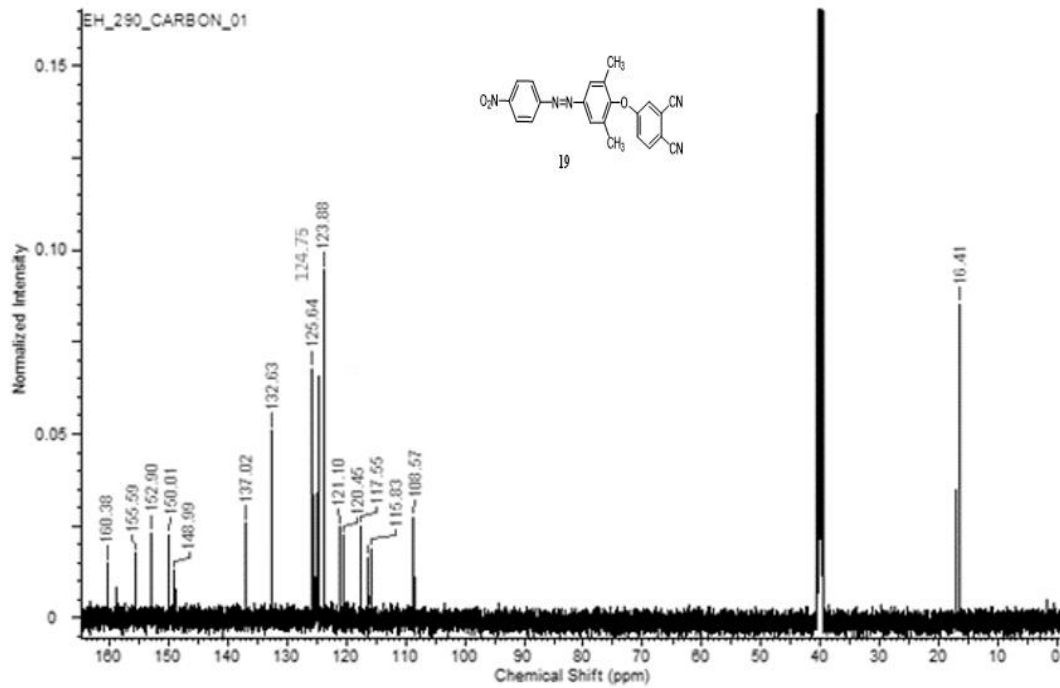


Şekil 4.46 : 4-[2,6-Dimetil-4-(4-nitro-fenilazo)fenoksi]ftalonitril (**19**) bileşiğinin sentez yöntemi.



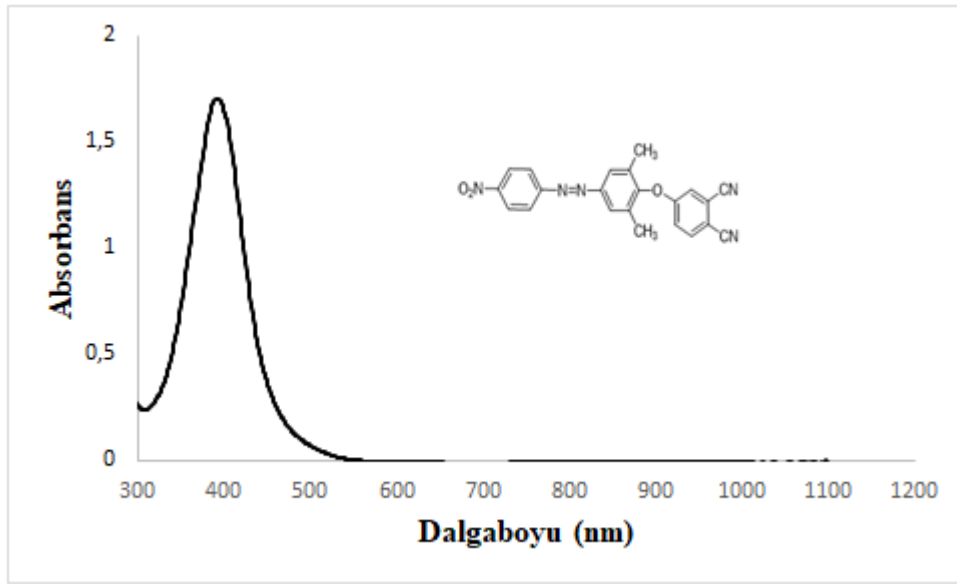
Şekil 4.47 : 19 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

19 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde, sentezi sırasında başlangıç maddesi olarak kullanılan 2,6-Dimetil-4-(4-nitro-fenilazo)fenol (**18**) bileşiğinde gözlemlenen 3495 cm^{-1} deki -OH pikinin kaybolması ve yaklaşık 2230 cm^{-1} de ftalonitril grupları için karakterize olan $\text{C}\equiv\text{N}$ piklerinin varlığı yapıyı desteklemekte bileşiklerin oluştuğu göstermektedir. Yine bu bileşiğin FT-IR spektrumunda aromatik CH gerilim titreşimleri $3103\text{-}3035\text{ cm}^{-1}$ aralığında, alifatik C-H gerilim titreşimlerinin $2850\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve $\text{N}=\text{N}$ gruplarına ait pikler ise 1471 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 4.48 : 19 Nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

19 Numaralı bileşiğin yapısında 22 karbon atomu bulunmaktadır. d_6 -aseton içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda belirgin pikler $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait 115,83 ve 115,53 ppm’ de görülmektedir. Yapıda yer alan aromatik C’lara ait olan pikler ise sırasıyla 160,38; 155,59; 152,90; 150,01; 148,99; 137,02; 132,63; 125,64; 124,75; 123,88; 121,10; 120,45; 117,55 ve 108,57 ppm aralığında ve alifatik C pikleri ise 16,41 ppm’de gözlemlenmektedir.



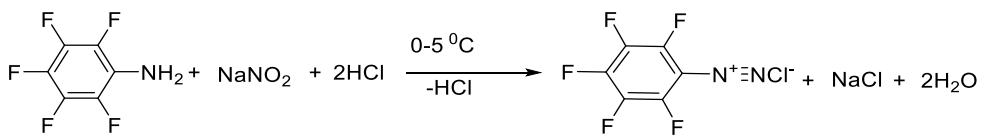
Şekil 4.49 : 19 Nolu bileşiğin UV-Vis spektrumu.

Sentezlenen **19** bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumuna bakıldığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikin ise 391 nm’ de olduğu gözlemlenmiştir.

Elde edilen **19** bileşiğinin karakterizasyon işlemleri tamamlanmış ve yapının olduğu spektrumlarla desteklenmiştir. Ancak bileşik **19**’ dan yola çıkılarak farklı reaksiyon koşulları altında yapılan denemeler sonucunda metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşikleri saf olarak elde edilememiştir.

4.3.17 2,6-Dimetil-4-(pentaflorofenilazo)fenol (**20**) bileşiğinin sentezi

Pentafloroanilin (4,60 g; 0,025 mol), %37’ lik HCl çözeltisi (2,75 mL) ve 6,875 mL saf su bir beher içerisinde berrak bir çözelti elde edilinceye kadar ısıtılıp karıştırıldı, ardından 0-5 °C’ ye soğutuldu. NaNO₂ (1,72 g; 0,025 mol) 15 mL saf su içerisinde çözülerek reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Bu sırada reaksiyon sıcaklığının 0-5 °C’ de kalmasına dikkat edildi. Yaklaşık 30 dakika kadar sonra diazolama işlemi sonlandırıldı. Reaksiyon karışımındaki fazla nitrit üre ile giderilerek katı sodyum asetat ile tamponlama gerçekleştirildi (Kocaokutgen ve ark., 2004).

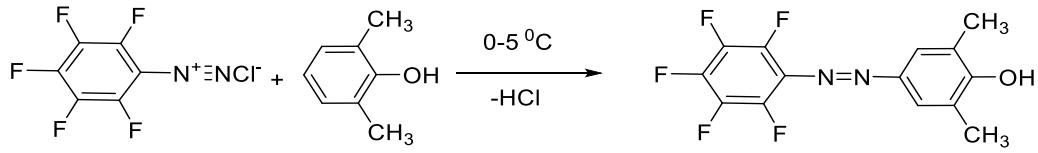


Şekil 4.50 : Pentaflorofenildiazonyum tuzunun elde edilişi.

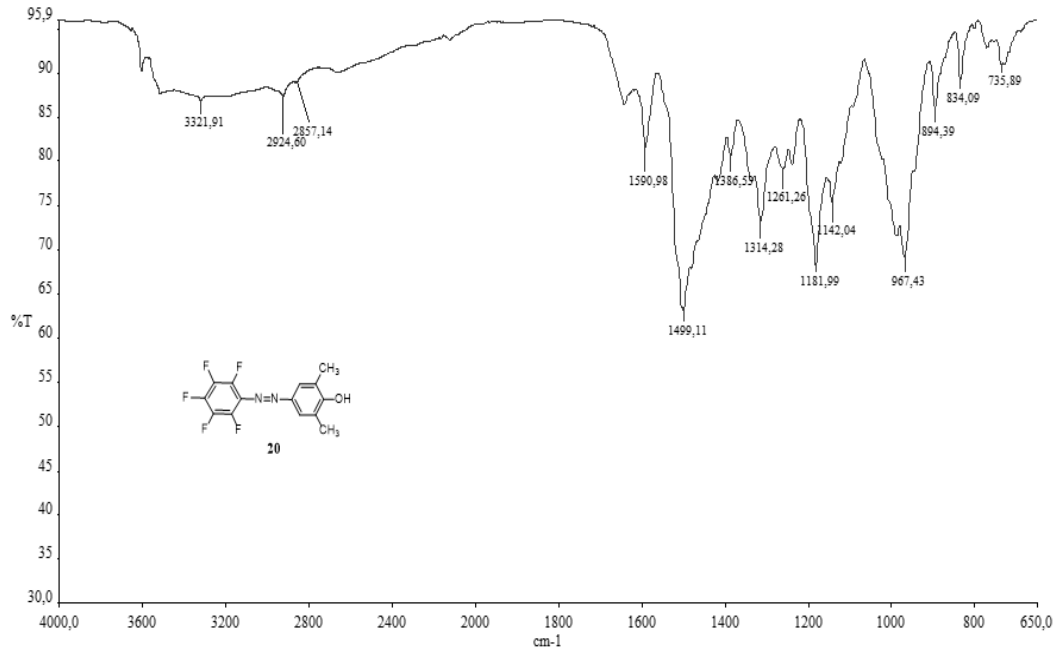
%6’ lik 3 mL Sodyum asetat içeren 15 mL etil alkol içerisinde 2,6-dimetilfenol (3,03 g; 0,025 mol) çözüldü. Ardından daha önce hazırlanmış olan

pentaflorofenildiazonyum tuzu çözeltisi azar azar ilave edilerek karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon sıcaklığının 0-5 °C’ de kalmasına dikkat edildi. Reaksiyon 2 saat boyunca karıştırıldıktan sonra sonlandırıldı. Elde edilen yağmsı reaksiyon karışımı CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. CH₂Cl₂ döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak ürün elde edildi.

Verim: 4,90 g (% 62); **FT-IR**, ν (cm⁻¹): 3321,91 (aromatik CH), 2924-2857 (alkil CH), 1499 (N=N), 1386-1261 (alkil CF); **MS (MALDI-TOF):** m/z 316,064 [M]⁺

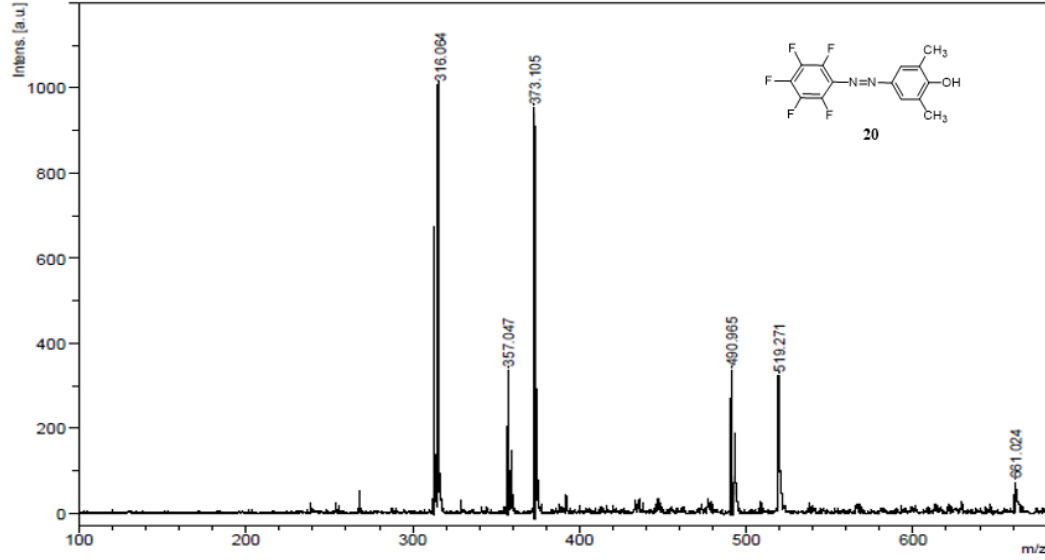


Şekil 4.51 : 2,6-Dimetil-4-(pentaflorofenilazo)fenol (**20**) bileşiğinin elde edilişi.



Şekil 4.52 : **20** Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.

20 Bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde karakteristik N=N gruplarına ait pikler 1499 cm⁻¹’de, bunun dışında karakterizasyonu destekleyecek molekülün diğer gruplarına ait diğer pikler, örneğin -OH gerilme titreşimlerine ait yayvan pikler yaklaşık 3500 cm⁻¹ civarında, alifatik C-H gerilim titreşimleri 2924-2857 cm⁻¹ aralığında, aromatik C-H gruplarına ait gerilim titreşimleri ise 3322 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir. **20** Bileşiğinin yapısında diğer bileşiklerin yapısından farklı olarak bulunan pentaflorofenil yapısında yer alan alifatik C-F bağlarına ait pikler 1386-1261 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir ve yapıyı desteklemiştir.



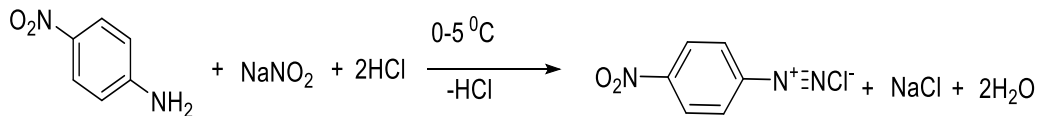
Şekil 4.53 : 20 Nolu bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumu.

20 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z 316,064 $[M]^+$ 'da karakteristik moleküler iyon pikinin varlığı önerilen yapıyı doğruladı.

Elde edilen **20** bileşiği ve 4-nitroftalonitril (**3**) bileşiğinden yola çıkılarak uygun reaksiyon şartları altında azo grubu içeren yeni ftalonitril türevlerinin eldesi için denemeler yapılmıştır, fakat elde edilen bileşiğin saflaştırılmasında yaşanan problemler dolayısıyla karakterizasyon işlemleri sağlanamamıştır.

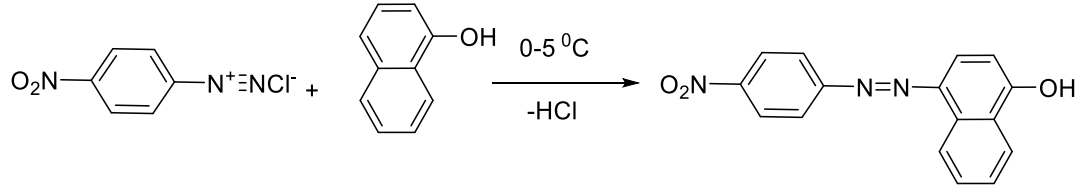
4.3.18 4-(4-Nitro-fenilazo)-1-naftol (**21**) bileşiğinin sentezi

4-Nitroanilin (0,608 g; 4,41 mmol), 12 mL saf su ve %37' lik HCl çözeltisi (3,6 mL; 43,42 mmol) bir beher içerisinde saydam çözelti elde edilinceye kadar ısıtılıp karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım buz banyosuna yerleştirilerek 0-5 °C' ye soğutuldu. Ardından NaNO₂ (0,30 g; 4,41 mmol) 3 mL saf su içerisinde çözülerek reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Bu sırada reaksiyon sıcaklığının 0-5 °C' de kalmasına dikkat edildi. Yaklaşık 30 dakika kadar sonra diazolama işlemi sonlandırıldı. Reaksiyon karışımındaki fazla nitrit üre ile giderilerek katı sodyum asetat ile tamponlama gerçekleştirildi (Kocaokutgen ve ark., 2004).



Şekil 4.54 : 4-Nitrofenildiazonyum tuzunun elde edilişi.

%6' lık 1 mL sodyum asetat içeren 5 mL etil alkol içerisinde 1-naftol (0,64 g; 4,41 mmol) çözüldü. Elde edilen saydam çözelti 4-nitrofenildiazonyum tuzu çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığının 0-5 °C' de kalmasına dikkat edildi. Reaksiyon 2 saat karıştırıldıktan sonra sonlandırıldı.



Şekil 4.55 : 4-(4-Nitro-fenilazo)-1-naftol (**21**) bileşiğinin elde edilişi.

21 Bileşiğinin çözünürlüğünün olmamasından (THF, kloroform, aseton, DMF, DMSO, diklorometan, etanol, metanol gibi) dolayı saflaştırılması ve karakterize edilmesi mümkün olmamış ve bir sonraki aşamada planlanan ftalonitril ve ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlenmesi gerçekleştirilememiştir.



5. BULGULAR VE SONUÇ

Bu doktora tezi kapsamında, ilk olarak 4-tert-butilanilin, 4-nitroanilin ve pentafloroanilin gibi anilin türevleri kullanılarak **4**, **8** ve **18** nolu fenilazo bileşikleri sentezlenmiştir. Ardından elde edilen bu bileşiklerin 4-nitroftalonitril (**3**) bileşiği ile reaksiyonu sonucu fenilazo bileşiklerinin nitril türevlerine (**5**, **9** ve **19**) geçilmiştir. Son olarak; uygun reaksiyon koşulları altında azo süstitüe ftalonitril bileşiklerinin simetrik ve asimetrik ftalosiyenin türevleri sentezlenmiştir.

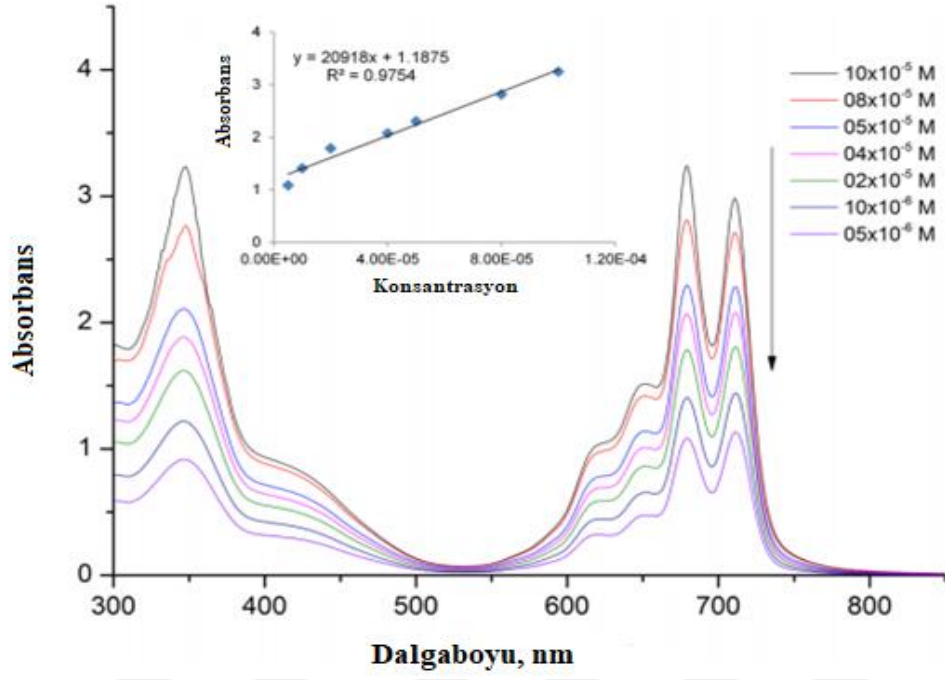
Elde edilen bileşiklerin fotofiziksel, fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri ve teorik çalışmaları incelenmiştir.

5.1 Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

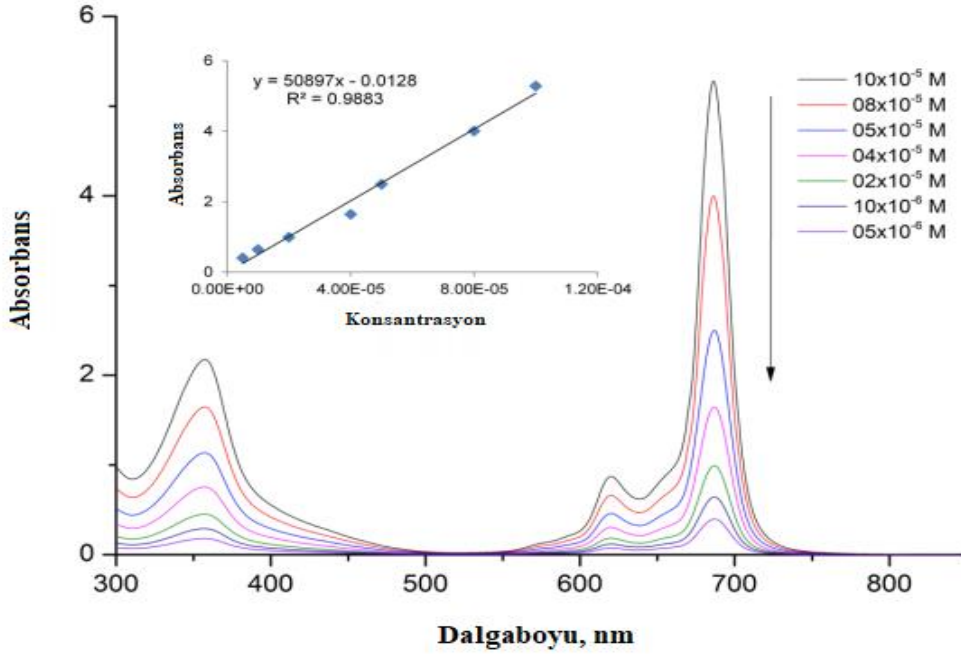
Bu çalışmada sentezlenerek saflaştırılan ve karakterizasyonları tamamlanan ftalosiyenin bileşiklerinin (**10**, **11**, **12**, **13**, **14**, **16** ve **17**) agregasyon, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri ve elektrokimyasal ölçümleri incelenmiştir. Fotofiziksel özellikleri incelemek adına floresans kuantum verimleri (Φ_F), ve floresans ömürleri (τ_F); fotokimyasal özellikleri olarak molar sönme katsayıları(ϵ), benzokinin ile söndürme verimleri ve bimoleküler söndürme sabitleri (k_q) belirlenmiştir. Bu özelliklerin incelenmesi ve hesaplanması için UV-Vis ve floresans spektroskopisi kullanılmıştır.

5.1.1 Agregasyon ölçümleri

Yapılan bu çalışmadaki amaç elde edilen ftalosiyenin komplekslerinin (**16** ve **17**) THF içerisinde belirlenen konsantrasyonlarda Lambert-Beer kanununa uygun olarak davranıp davranmadıklarını araştırmaktır. Agregasyona uğramamış ftalosiyeninlerin çeşitli uygulamalar için son derece önemli olduğu tespit edilmiştir (Makhseed ve ark., 2012). Bu çalışmada, asimetrik metallsiz Pc (**16**) ve çinko (II) Pc (**17**) ftalosiyeninlerin agregasyon davranışları THF içerisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrum ölçümleri ile incelenmiştir. **16** ve **17** için 5×10^{-6} M - 1×10^{-4} M konsantrasyon aralığındaki agregasyon davranışları Şekiller 5.1 ve 5.2' de verilmiştir.



Şekil 5.1 : Farklı konsantrasyonlarda **16** bileşiğinin THF içerisindeki agregasyon davranışları.



Şekil 5.2 : Farklı konsantrasyonlarda **17** bileşiğinin THF içerisindeki agregasyon davranışları.

THF içerisinde konsantrasyon arttıkça, paralel olarak Q band absorpsiyon şiddetinde de artma olduğu ve agregasyon türlerinden ötürü hiçbir yeni bandın oluşmadığı gözlenmiştir. Böylelikle **16** ve **17** bileşiklerinin 5×10^{-6} M - 1×10^{-4} M konsantrasyon aralığında Lambert-Beer kanununa uyduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak; yapılan

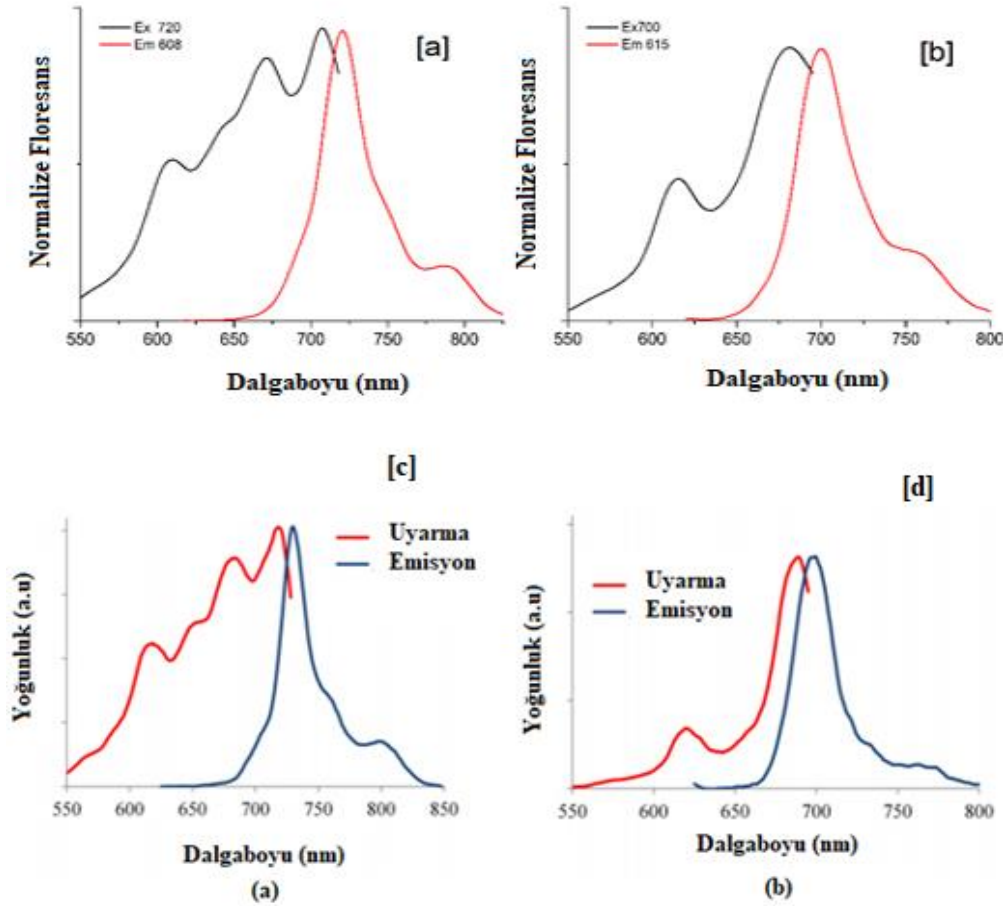
çalışmalar sonucunda asimetrik **16** ve **17** bileşiklerinin THF içerisinde 5×10^{-6} M- 1×10^{-4} M konsantrasyon aralığında agregasyon eğilimlerinin olmadığı tespit edilmiştir.

5.1.2 Fotofiziksel özellikler

Sentezlenen Pc bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerini incelemek açısından belirli konsantrasyonlarda floresans spektrumları alınmıştır. Bilindiği gibi kobalt metali floresans etkinliğini azaltırken, çinko metali floresans etkinliğini arttırmaktadır. Bu sebeple çalışmanın bu kısmında sadece çinko (II) ftalosiyanınların ve metalsiz ftalosiyanınların fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiş, komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumları, floresans kuantum verimleri, floresans ömürleri ve benzokinin varlığında floresans quenching (söndürme) çalışması irdelenmiştir.

13, **14**, **16** ve **17** bileşikleri için floresans davranışı her molekül içinde 600-620 nm aralığındaki Q-band titreşimlerinde uyarma üzerine THF' de çalışıldı. Simetrik **13** ve **14**, asimetrik **16** ve **17** bileşikleri için floresans emisyonu ve uyarma spektrumu Şekil 5.3' te verilmiştir.

Floresans emisyon pikleri, **13** bileşiği için 720 nm'de ve **14** bileşiği için 700 nm'de, **16** bileşiği için 730 nm' de ve **17** bileşiği için 697 nm' de gözlenmiştir (Çizelge 5.1). **13** ve **14**'ün gözlenen Stokes kaymaları yaklaşık ~ 20 nm' dedir ve tipik bir Pc örneğini vermektedir (Özçesmeci, İ., ve ark., 2016). Her iki asimetrik ftalosiyanın (**16** ve **17**) için gözlenen Stokes kaymaları da beklenen değerleri yaklaşık $\sim 10^{15}$ nm vermiştir. **13** ve **16** bileşiklerinin uyarma spektrumu Q bandı bölgesinde iki omuza sahiptir ve maksimum emisyonu, ilgili MPC'lerden (**14** ve **17**) daha düşük enerjide görülmüştür (Çizelge 5.1), bu da metalsiz Pc' lerin daha düşük simetriye sahip olmalarından dolayı (Özçesmeci İ., ve ark., 2016) emisyon maksimasında kırmızıya kayma göstermiştir (Ogunsipe, Maree, & Nyokong, 2003). **14** ve **17** bileşikleri için Q-band absorpsiyonunun her bir bileşenin dalga boyunun uyarılma spektrumunun Q-bant maksimumuna yakınlığı, temel ve uyarılmış durumların nükleer konfigürasyonlarının benzer olduğunu ve THF'deki uyarılmadan etkilenmediğini göstermektedir.



Şekil 5.3 : THF içerisinde bileşikler (a) 13; b) 14; c) 16 ve d) 17 için uyarma ve emisyon spektrumları.

Çizelge 5.1 : Çalışılan Pc'ler (13, 14, 16 ve 17) için THF'de absorpsiyon, uyarma ve emisyon spektrum verileri.

Bileşik	Q Bandı λ_{max} (nm)	(log ϵ)	Uyarma λ_{Ex} (nm)	Emisyon λ_{Em} (nm)	Stokes kayması Δ_{Stokes} ($\times 10^5$ cm ⁻¹)
13	670; 701	4,96; 4,97	672; 707	719	5,55
14	679	5,16	682	700	4,76
16	678; 711	5,07; 5,08	679; 718	730	19
17	686	4,54	689	697	11
ZnPc _{Std}	672 ^a	5,14 ^a	672 ^a	682 ^a	10,00 ^a

^a Ref. (Idowu & Nyokong, 2009)

Simetrik 13 ve 14 ve asimetrik 16 ve 17 bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri (örneğin molar sönme katsayısı (ϵ), floresans kuantum verimleri (Φ_F), doğal ışınım ömrü (τ_0) ve floresans ömürleri (τ_F)), Çizelgeler 5.1 ve 5.2' de verilmiştir. Buradaki floresans kuantum verimleri (Φ_F) karşılaştırmalı yöntemle belirlenmiştir. Bileşikler için yapılarına uygun referans ZnPc bileşikleri baz alınmıştır. 13 ve 14 için

ölçülen floresans kuantum verimleri standart ZnPc için olanlardan daha düşüktür (Du ve ark., 1998). Bu sonuç periferel 2,6-dimetil-4-(4-tert-butil-fenilazo) fenoksi sübstitüentlerin varlığının **13** ve **14'** ün bazı floresans sönmesine neden olduğunu belirtir. **13** ve **14'** ün τ_F değerlerinin (sırasıyla 1,05 ve 1,17 ns) standart ZnPc ile karşılaştırıldığında biraz daha düşük olması (Özçesmeci, Burat, & Bayır, 2014) sübstitüsyonla bir miktar söndürme olduğunu göstermektedir. **13** ve **14'** ün doğal ışınım ömrü (τ_0) ve floresans (k_F) değerleri için hız sabitleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. **13** ve **14'** ün k_F değerleri standart ZnPc 'den daha yüksektir.

16 ve **17** için hesaplanan floresans kuantum verimleri referans olarak alınan ZnPc'lerden daha düşüktür. Bu sonuçlar, periferel pozisyonlardan ftalosiyanın halkasına sübstitüe azo benzen ve hekziltiyo gruplarının, ilgili bileşiklerin floresans etkinliğinde bir azalmaya neden olduğunu göstermektedir. Floresans kuantum verimleri, **16** bileşiğinin değeri ($\Phi_F = 0,07$) **17** bileşiğinin değerinden ($\Phi_F = 0,09$) daha düşüktür (Saka, Durmuş, & Kantekin, 2011).

Çizelge 5.2 : Çalışılan Pc'ler (**13**, **14**, **16** ve **17**)' nin THF'de fotofiziksel ve fotokimyasal parametrelerinin verileri.

Bileşik	Φ_F	τ_F (ns)	τ_0 (ns)	k_F (s^{-1})($\times 10^8$) ^a	K_{SV}	k_q ($\times 10^{10} s^{-1}$)
13	0,18	1,05	5,82	1,72	94,24	8,97
14	0,16	1,17	7,32	1,37	119,71	10,2
ZnPc	0,20 ^b	1,22 ^b	6,80 ^b	0,15 ^b	31,9	2,61
16	0,07	0,66	9,40	1,06	74,10	11, 2
17	0,09	1,16	12,90	7,7	78,58	6, 8
ZnPc _{std}	0,25 ^c	2,72 ^c	10,9 ^c	0,92 ^c	48,48 ^c	17,8 ^c

^a k_F floresans için hız sabitidir. $k_F = \Phi_F/\tau_F$ kullanılarak hesaplanan değerler
^b Ref. (Idowu & Nyokong, 2009); ^c Ref. (Saka ve ark., 2011).

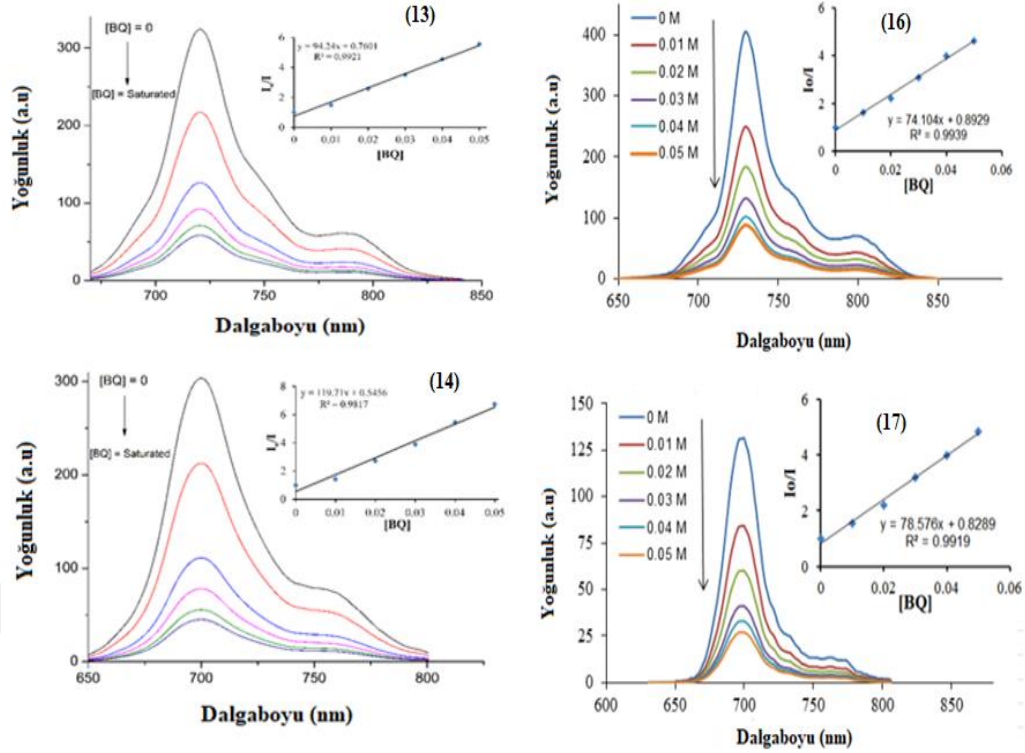
Floresans ömrü (τ_F) değeri floresans kuantum verimi (Φ_F) değerleriyle doğrudan ilgilidir ve bir floroforun floresansdan önceki uyarma durumunda kaldığı ortalama süreyi gösterir. Floresans ömrü, floroforun ortamını ve yapısını değiştirerek ayarlanabilmektedir. **16** (0,66 ns) ve **17** (1,16 ns) bileşiklerinin floresans ömrü (τ_F) değerleri, THF'deki (Saka ve ark., 2011) sübstitüe olmayan ZnPc bileşiğine (2,72 ns) kıyasla daha düşüktür. Bu, sübstitüe grupların varlığının iç dönüşüm ve sistemler arası geçişi arttırdığını göstermektedir. **16** ($1,06 \times 10^8 s^{-1}$) ve **17** ($7,7 \times 10^8 s^{-1}$) bileşiklerinin floresans (k_F) değerleri için hız sabitleri THF'de sübstitüe olmayan ZnPc' den ($0,92 \times 10^8 s^{-1}$) daha yüksektir.

5.1.3 Fotokimyasal özellikler

Benzokinon ile söndürme çalışmasının amacı; farklı konsantrasyondaki benzokinon çözeltisi içerisinde ftalosiyanın bileşiklerinin emisyon değerlerini ölçerek ftalosiyanınlar ile benzokinon arasındaki bağlanma oranını (k_q) hesaplamaktır. Çalışılan simetrik **13** ve **14** ve asimetrik **16** ve **17** bileşikleri için floresans söndürme denemeleri, farklı BQ konsantrasyonlarının (sırasıyla 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 ve 0,05 M), Pc'lerin sabit bir konsantrasyonuna eklenmesiyle sağlanmıştır. Her bir BQ konsantrasyonunda incelenen Pc'ler (**13**, **14**, **16** ve **17**) 'nin floresans spektrumları kaydedilerek Stern-Volmer (SV) denklemi ile BQ konsantrasyonuna bağlı floresans yoğunluğundaki değişiklikler hesaplanmıştır (Rose, 1964).

Floresans söndürmenin, bileşiğin floresans yoğunluğunu azaltan herhangi bir işlemi belirttiği bilinmektedir. Floresans ömründeki ve verimindeki orantılı azalma, çalışılan **13**, **14**, **16** ve **17**'nin BQ tarafından THF'de floresansla söndürülmesinin difüzyon kontrollü bir bimoleküler reaksiyondan kaynaklandığını kanıtlamaktadır ve Stern-Volmer kinetiğine uygundur (Tuncer, Kaya, Özçeşmeci, & Burat, 2017). Şekil 5.4, THF'de farklı BQ konsantrasyonlarının ilavesi üzerine **13**, **14**, **16** ve **17**'nin floresans emisyon spektral değişikliklerini sırasıyla göstermektedir.

THF'deki ftalosiyanın komplekslerinin BQ söndürmesi için bimoleküler söndürme sabiti (k_q) değerleri, **13** için $8,97 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, **14** için $10,2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, **16** için $11,2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ve **17** için $6,8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Çizelge 5.2). Bu değerler BQ ve Pc'ler arasındaki difüzyon kontrollü bimoleküler oran sabiti için beklenen değerlerdir ve verimli bir söndürmeyi de göstermektedir (Lakowicz, 2013). Çalışılan Pc'lerin THF'deki K_{SV} değerleri, süstitüe edilmemiş ZnPc' den (48,48) daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlar, Pc'lerin süstitüentlerinin sterik etkisinden elde edilebilir (Durmuş & Nyokong, 2008).



Şekil 5.4 : Farklı konsantrasyonlarda BQ'nun ilave edilmesiyle **13, 14, 16 ve 17** ($1,0 \times 10^{-5}$ M)'nin THF'de floresans emisyon spektral değişimleri [BQ] = 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 M.

5.2 Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

Elektrokimyasal özellikler için elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonları ile ilgilenilmektedir. Ftalosiyanın elektrokimyasal özellikleri merkezdeki metal iyonu ile 18π -elektron sistemi arasındaki etkileşimlerden ve farklı süstitüentlerin bu etkileşimlere olan etkilerinden kaynaklanmaktadır. 18π -elektron sistemine sahip olan ftalosiyanın komplekslerinde, halka sistemi -2 oksidasyonuna sahipken (Pc^{2-}), merkezdeki metal iyonu ise genellikle +2 yüklüdür (M^{2+}). Ftalosiyanın halkasında yer alan metal atomuna bağlı olarak komplekslerin elektrokimyasal davranışları oldukça farklıdır. Örneğin; Fe, Co ve Mn gibi redoks aktif metaller ile redoks reaksiyonları gerçekleşirken, Ni(II), Zn(II) ve Cu(II) gibi bazı metaller bu reaksiyonları vermezler. Ftalosiyanın halkasının indirgenme reaksiyonları elektrokimyasal olarak tersinirdir, yükseltgenme reaksiyonları ise tersinir değildir.

Komplekslerin uygun çözücü ortamındaki redoks özellikleri, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca, bu ölçümler

sonucunda belirlenen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının ftalosiyanin halkası üzerinde mi yoksa metal merkezinde mi gerçekleştiğini belirlemek için ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Ftalosiyaninlerin CH_2Cl_2 , DMF ve DMSO içindeki zayıf çözünürlüğü nedeniyle, elektrokimyasal ölçümleri sadece THF' de gerçekleştirilmiştir. Redoks davranışları, camısı karbonlu bir çalışma elektrotu (GCE) üzerinde destekleyici elektrolit olarak 0,1 M tetrabutylamonyum perklorat (TBAP) kullanılarak, dönüşümlü ve kare dalga voltametri ile incelenmiştir. **10**, **11**, **12**, **13** ve **14** için dönüşümlü ve kare dalga voltammogramları Şekil 5.5' te verilmektedir ve karşılık gelen redoks potansiyelleri Çizelge 5.3' te özetlenmiştir.

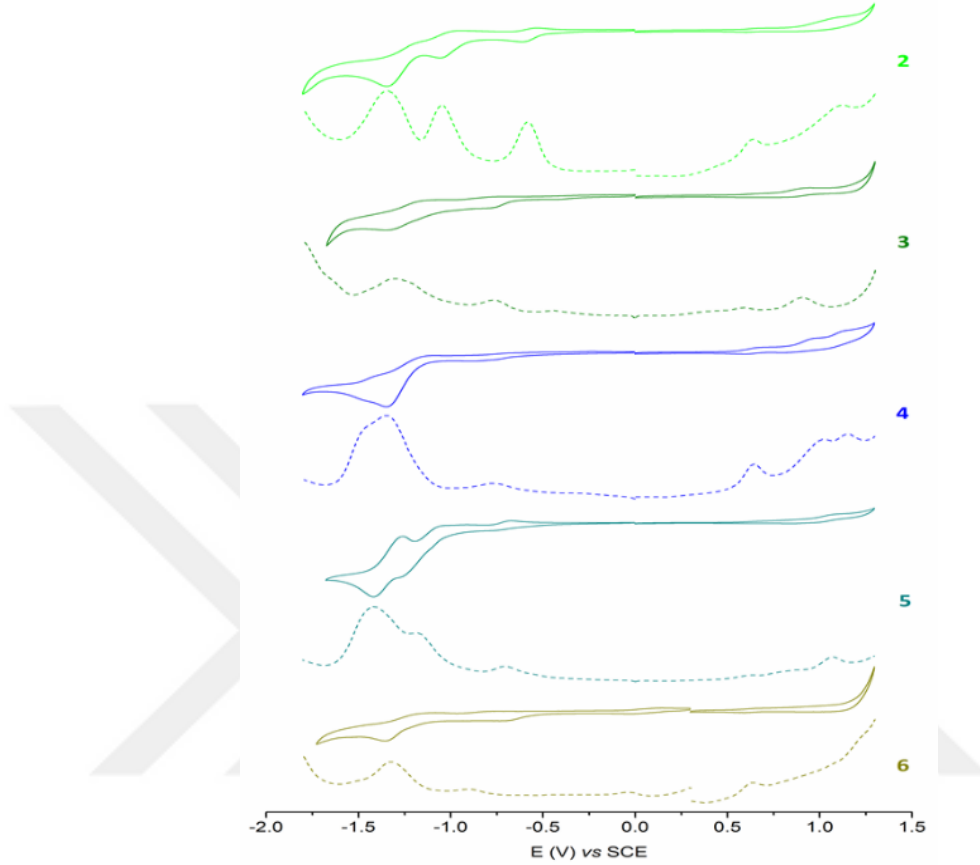
Çizelge 5.3 : Bileşikler (**10-14**) 'ün Elektrokimyasal yarı dalga potansiyelleri ($E_{1/2}$, V vb. SCE).

Bileşik.	İnd ₃	İnd ₂	İnd ₁	Yüks ₁	Yüks ₂	Yüks ₃
10	-	-1,35	-0,76	0,64	1,02	1,16
11	-1,42	-1,18	-0,70	0,61	1,07	-
12	-1,32	-0,89	-0,03	0,63	-	-
13	-1,34	-1,04	-0,58	0,64	1,12	-
14	-1,30	-0,76	-0,44	0,59	0,90	-

İnd.: indirgenme; Yüks.: yükseltgenme.

Bu çözelti koşulları altında, metallsiz ftalosiyanin **13**, çinko ftalosiyanin **14** ve bakır ftalosiyanin **11** iki adet tek elektron oksidasyonu ve üç adet tek elektron indirgemesi sergilemektedir, ve hepsi ftalosiyaninin ligand bazlı orbitallerine veya orbitallerinden bir elektronun çıkarılması veya eklenmesine atfedilmiştir (Demirbaş ve ark., 2017; Durmuş & Nyokong, 2008; Kurt, Özçeşmeci, Koca, Gül, & Koçak, 2017; Zharnikova, Usol'tseva, Kudrik, & Thelakkat, 2009). **14** ve **11**' in indirgenme potansiyelleri, serbest baz ile ftalosiyanin halkasının metal içeren merkezleri arasındaki etkili nükleer yük farklılıkları nedeniyle **13** ile karşılaştırıldığında negatif bölgelere kaymaktadır. Kobalt ftalosiyanin **10**, $E_{1/2} = -0,76$ V ve $-1,35$ V' da iki adet bir elektron indirgeme çiftini ve $E_{1/2} = 0,64$; $1,02$ ve $1,16$ V' de üç adet bir elektron oksidasyon çiftini göstermektedir. Birinci indirgeme piki kobaltın indirgenmesi ve ikinci pik ise ftalosiyanin halkasının indirgenmesi ile tayin edilmiştir (Altun, Özkaya, & Bulut, 2012; Özçeşmeci, Demir, Akyüz, Koca, & Gül, 2017; Tasso, Furuyama, & Kobayashi, 2013). Manganez ftalosiyanin **12**, $E_{1/2} = -0,03$ V; $-0,89$ V ve $-1,32$ V' de üç adet bir elektron indirgeme çiftini ve $0,63$ V' de bir oksidasyonu göstermektedir. Birinci ve ikinci indirgeme pikleri manganezin indirgenmesi ve üçüncü pik ise ftalosiyanin halkasının indirgenmesi ile

tain edilmiştir (Leznoff ve ark., 2006; Nombona, Tau, Sehlotho, & Nyokong, 2008; Quinton, Antunes, Griveau, Nyokong, & Bedioui, 2011; Şener, Koca, Gül, & Koçak, 2007).



Şekil 5.5 : 25 mV s⁻¹ tarama hızında 0,1 M TBAP içeren THF içinde **10, 11, 12, 13 ve 14'** nin dönüşümlü ve kare dalga voltammogramları.

Komplekslerin elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde metalsiz, çinko ve bakır ftalosiyeninler (**13, 14 ve 11**) halka bazlı redoks işlemleri vermiştir, kobalt ve manganez ftalosiyenin komplekslerinin ise (**10 ve 12**) hem metal hem de halka bazlı redoks işlemleri verdiği gözlemlenmiştir.

5.3 Yapılan Teorik Çalışmalar

Bağımsız bir araştırma alanı olan hesaplamalı kimya aynı zamanda deneysel çalışmalar için önemli bir yardımcıdır. Geliştirilen programlarla kimyasal hesaplamalar sonucunda moleküllerin ya da reaksiyonların birçok özellikleri teorik olarak hesaplanabilmektedir. Hesaplamalı kimya, teorik kimya bulguları ile geliştirilmiş yöntemleri kullanarak teorik ve deneysel kimyayı birbirine bağlamaktadır.

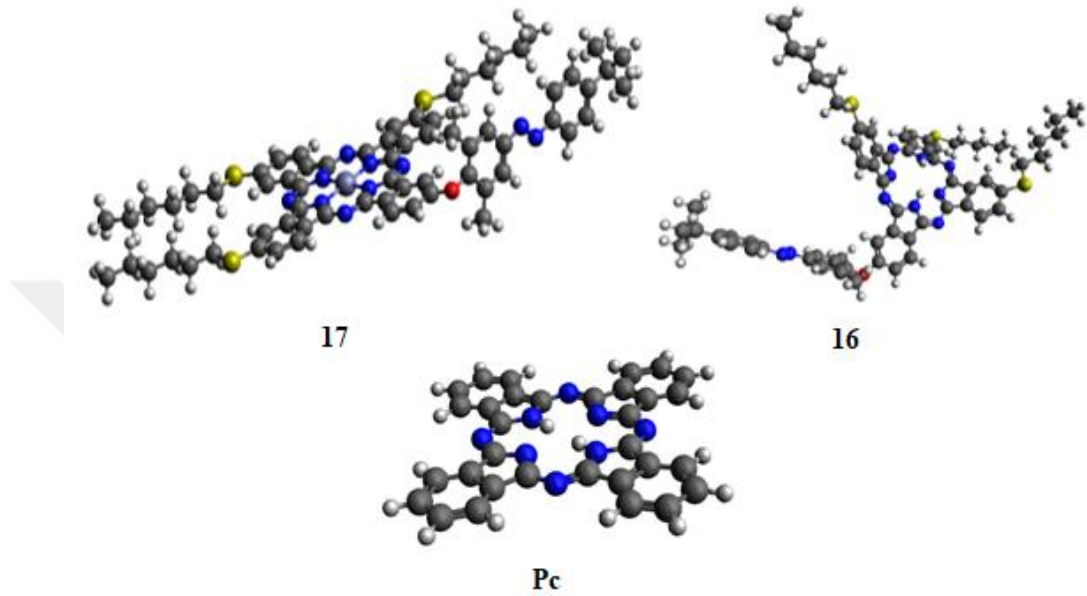
Çalışmamızda asimetrik Pc bileşiklerinin (**16** ve **17**) optimize edilmiş geometrisi, elektronik özellikleri ve ultraviyole-görünür spektrumları yoğunluk fonksiyonel ve zamana-bağılı yoğunluk fonksiyonel teorileri kullanılarak hesaplanmıştır. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT); molekülün yapısı, enerjisi ve diğer özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan metottur. Yoğunluk fonksiyon teorisinin dayandığı temel fikir bir elektron sisteminin enerjisinin elektron olasılık yoğunluğu terimleri cinsinden yazılabilmesidir.

Tüm geometri optimizasyonları ORCA 4.1 kuantum kimya paketi kullanılarak gaz fazında ve THF çözeltisinde gerçekleştirilmiştir (Neese, 2012, 2018). Frekans hesaplaması, molekül geometrisinin küresel olarak optimize edildiğini doğrulamak için aynı temel set kullanılarak yapıldı. UV-vis absorpsiyon spektrumları ve moleküler orbital enerjiler (EHOMO, ELUMO) zamana bağlı DFT (TD-DFT) yöntemi ile hesaplanmıştır. DFT ve TD-DFT hesaplamalarında PBE0 fonksiyonel (Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1996) ve def-TZVP temel seti (Weigend & Ahlrichs, 2005) kullanıldı (Scalmani ve ark., 2006; Treutler & Ahlrichs, 1995). Avogadro (Hanwell ve ark., 2012) programı, optimize edilmiş geometrinin yapısını çizmek ve MEP, HOMO ve LUMO resimlerini görselleştirmek için kullanılmıştır.

Molekül **17**' nin optimize edilmiş geometrilerine bakıldığında gaz fazında ve THF içerisindeki sonuçlar aşağıda açıklanmıştır.

16 ve **17** bileşiklerinin başlangıç geometrileri aynı olmasına rağmen optimize edildiklerinde bileşik **17**' nin periferel gruplarının aynı düzlemde hareket ettiği ve birbirlerine yaklaştıkları düzlemsel bir geometri de olduğu (Şekil 5.6), fakat bileşik **16**' da düzlemsel yapının bozulduğu ve periferel grupların düzlemsel yapıdan çıktığı (Şekil 5.6) gözlenmiştir. Bu sonuç, çinko metalinin tüm delokalize yapıdaki elektronları sağladığını ve tüm molekül çerçevesinde konjugasyonun genişlemesi nedeniyle yapıyı aynı düzlemde tuttuğunu göstermektedir. Bileşik **17**' deki periferel konumdaki azo grup, oksijene bağlı olduğu noktadan serbestçe dönebilmektedir ve periferel azo grubunun açısı alkiltiyo grubuna diktir. Periferel grupların geometrisindeki bozulmanın etkisini görebilmek için molekül, periferel gruplar olmadan (Pc) optimize edildi. Düzlemsel yapı bu Pc molekülünde de gözlendi (Şekil 5.6).

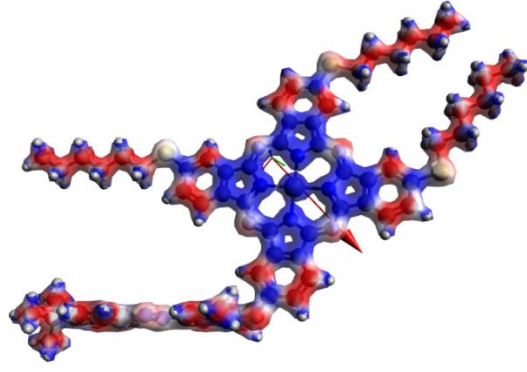
Deneysel çalışma THF çözeltisinde yapıldığı için molekülün geometrisi CPCM süreklilik modeli kullanılarak yeniden optimize edilmiştir (Mierts, Scrocco, & Tomasi, 1981). Yapının geometrisinin değişmediği ve THF'deki geometrinin enerjisinin gaz fazındakinden 0,9 eV daha düşük olduğu gözlemlendi. Bu durum, moleküler geometrinin THF çözeltisinde daha kararlı olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 5.6 : Bileşikler 16, 17 ve Pc' nin PBE0/TZVP optimize geometrileri.

Şekil 5.7, molekülün elektron yoğunluğunu göstermektedir ve periferik grupların uç noktalarındaki yük pozitif iç bölgelerdeki yük ise negatiftir, bu yüzden birbirlerini çekmektedirler. Bu da periferik grupların birbirlerine yaklaştığını açıklar.

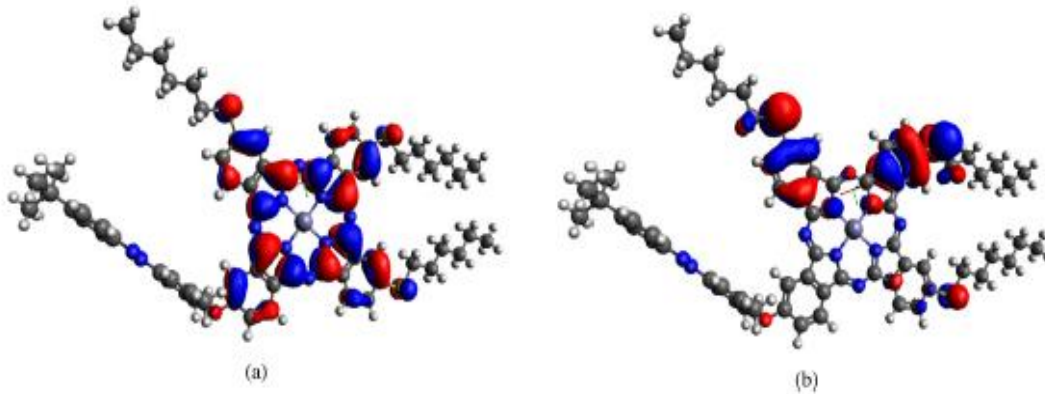
Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) birim pozitif yük ile moleküler sistemin yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanabilir. MEP'i tanımlamada renk kodlama sistemi kullanılır. MEP haritası üzerinde molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölge kırmızıyla gösterilirken kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölgeyi göstermek için mavi renk kullanılır (Cramer, 2013). Bileşik 17' nin elektron yoğunluğu incelendiğinde periferik grupların uç noktalarında elektron eksikliği olduğu görünür yani bu bölgelerin pozitif yüklü olduğu, iç bölgelerde ise elektron fazlalığı olduğu görünür yani bu bölgelerin negatif yüklü olduğunu göstermektedir. Bu yüzden birbirlerini çekmektedirler. Bu da periferik grupların birbirlerine yaklaştığı ve aynı düzlemde hareket etmesi durumunu açıklamaktadır.



Şekil 5.7 : Optimize geometri 17' nin elektron yoğunluğu.

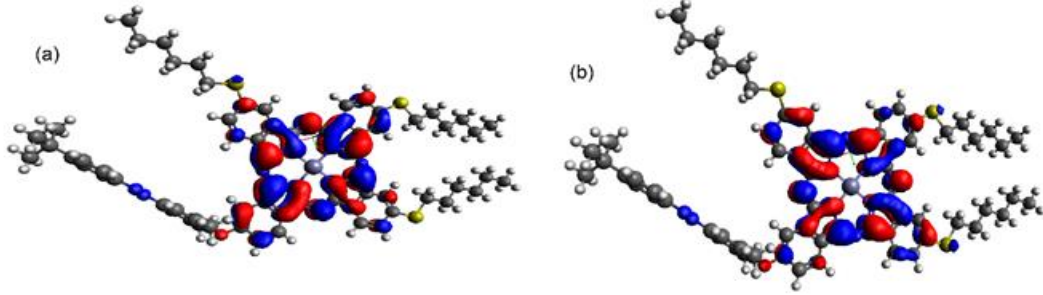
Moleküller arasındaki kimyasal reaksiyonların açıklanmasında daha çok molekülün en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) ile en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)' sınır orbitalleri kullanılmaktadır. Kimyasal tepkimelerin çoğu elektron transferi esasına dayandığı için HOMO ve LUMO molekülün kimyasal davranışlarını doğrudan etkilemektedir. HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanabilir. Etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri arasındaki farkın az olması reaktantların etkileşimini ve reaksiyonun gerçekleşmesini kolaylaştıracaktır. Bir molekülün HOMO ve LUMO enerji değerleri biliniyorsa bunlardan yola çıkarak iyonizasyon potansiyeli ($I = -E_{\text{HOMO}}$) ve elektron ilgisi ($A = -E_{\text{LUMO}}$) de bulunabilmektedir.

17 bileşiğinin molekül orbitalleri incelendiğinde HOMO orbitalinin, alkiltiyo gruplarındaki sülfürleri içeren ftalosiyanın fragmanı üzerinde (Şekil 5.8a), fakat HOMO^{-1} orbitalinin molekülün alkiltiyo periferel grupları üzerinde (Şekil 5.8b). lokalize olduğu gözlemlendi.



Şekil 5.8 : Bileşik 17' nin hesaplanan molekül orbitalleri a) HOMO b) HOMO^{-1}

LUMO orbitalinin dağılımına bakıldığında HOMO orbitalleri ile benzer olduğu, LUMO ve LUMO⁻¹ çekirdek yapı üzerine yayıldığı gözlemlendi. Hesaplanan HOMO-LUMO enerji farkı 2,28 eV olarak bulundu. Bu değer 1,5 eV' den büyük olduğu için, incelenen **17** molekülünün termodinamik açısından kararlı olduğu söylenebilir (Cossi & Barone, 2000).



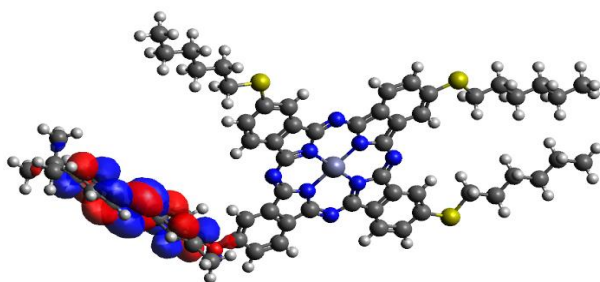
Şekil 5.9 : Bileşik **17'** nin hesaplanan molekül orbitalleri a) LUMO b) LUMO⁺¹

16 ve **17'** nin bağlanma enerjisini hesaplamak için moleküller arasındaki toplam elektronik enerji farkı hesaplandı. Metal kompleks molekülü (**17**), metallsiz molekülden (**16**) 2,8 eV daha yüksek elektronik enerjiye sahiptir. Bu sonuç metallsiz kompleksin çinko içeren molekülden daha kararlı olduğunu gösterir. Kompleksleşme enerjisi Denklem 5.5 ile hesaplanmıştır:

$$E_{\text{Bağlanma enerjisi}} = E_{\text{Zn-kompleksi}} - (E_{\text{Zn-içermeyen}} - 2E_{\text{H}} + E_{\text{Zn}}) \quad (5.5)$$

THF içerisinde yapılan çalışmalarda molekülün en kararlı yük seviyesini belirlemek için, **17** bileşiği yeniden optimize edilerek +1, 0, -1 yük seviyelerinin elektronik enerjileri hesaplanmıştır (Çizelge 5.4). Elde edilen veriler en düşük enerjiye sahip olan -1 yüklü molekülün en kararlı yapıda olduğunu göstermektedir.

Gaz fazında THF içerisinde yapılan çalışmalarda moleküller yeniden optimize edildi ve periferik alkil gruplarında sadece küçük bir değişiklik gözlemlendi. Bu değişiklik, molekülün gaz fazında -1 yük seviyesinde eksi olmasını tercih ettiği anlamına gelmektedir. -1 yüklü molekülün HOMO-LUMO orbitalleri hesaplandı. HOMO orbitali periferik azo grubu üzerinde lokalize edilirken (Şekil 5.10) LUMO orbitali ftalosiyanın fragmanı üzerinde delokalize edildi (Şekil 5.9a' ya benzer). HOMO-LUMO enerji farkı (0.4 eV) düşük olduğu için molekül içi elektron transferi 0 yüklü molekülden çok daha kolay olduğu bulundu.

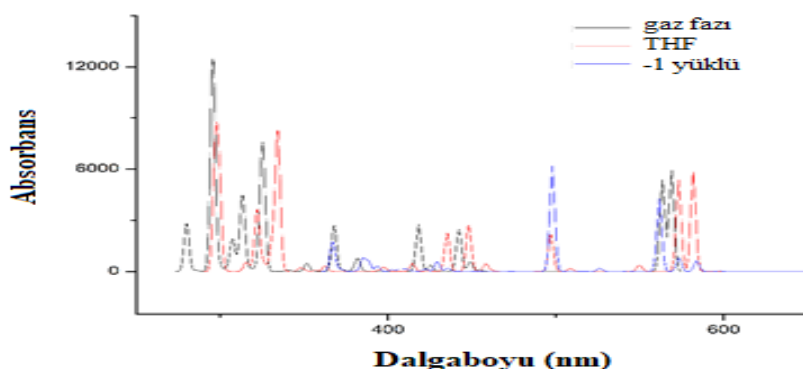


Şekil 5.10 : [ZnPc]⁻¹ (17)' nin bilgisayarlı HOMO moleküler orbitali.

Çizelge 5.4 : +1, 0, -1 yüklü ZnPc (17)' nin toplam elektronik enerjileri.

Yapı	Enerji (Hartrees)	Bağlı Enerji (eV)
[ZnPc] ⁺¹	-6227.9860031	5.8
[ZnPc] ⁺⁰	-6228.200412	0
[ZnPc] ⁻¹	-6228.277029	-2.1

UV-Vis absorpsiyon spektrumları zamana bağlı DFT (TD-DFT) yöntemi ile hesaplanmıştır. Şekil 5.11, bileşik 17' nin farklı formlardaki hesaplanmış UV-Vis spektrumunu göstermektedir. Q-bandı bölgesinde iki geçişe yol açan iki temel pik gözlenmiştir. Bir tanesi 563.4 nm'de HOMO → LUMO⁺¹ (% 85) yük transferine, diğeri ise 568.9 nm'de HOMO → LUMO (% 85) geçişlerine karşılık gelir. HOMO-LUMO geçişleri periferik alkil grupları ve çekirdek yapısı arasında gerçekleşir. THF çözeltisi içinde verilen Q-bandı pikleri, ~10 nm düşük enerji bölgesine doğru kaymıştır. Bu iki pikin pozisyonu [ZnPc] ⁻¹ in UV-Vis spektrumundaki piki ile aynıdır. ZnPc (17) 'nin, Denklem 5.6'ya göre THF çözeltisinde [ZnPc] ⁻¹ olarak çözüldüğü ve dengede olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 5.11 : Bileşik 17' nin hesaplanan UV-Vis spektrumları.

6. SONUÇ VE YORUMLAR

Bu tez çalışması kapsamında, toplam 9 adet yeni ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalar sırasında öncelikle çeşitli anilin türevlerinin diazonyum tuzları üzerinden birbirinden farklı fenol türevleri ile kenetleme reaksiyonları sonucunda **4, 8, 18** ve **20** bileşikleri elde edilmiştir. Diğer aşamada ise, sentezlenen fenilazo bileşiklerinin ve 4-nitroftalonitril (**3**) bileşiği azot atmosferi altında aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda **5, 9, 15** ve **19** ftalonitril bileşikler sentezlenmiştir. Üçüncü aşamada ise 2-dimetilaminoetanol veya DMF çözücülerini kullanılarak yaklaşık 150 °C’ de azot atmosferi altında baz katalizli nükleofilik aromatik nitro yerdeğıştirme reaksiyonları ile simetrik veya asimetrik metalli ve metalsiz ftalosiyanınler **6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16** ve **17** sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve kütle spektrumu teknikleri kullanılarak karakterize edilmiş **10, 11, 12, 13, 14, 16** ve **17** nolu bileşiklerin floresans özellikleri, agregasyon davranışları üzerindeki konsantrasyon etkisi, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

16 ve **17** Bileşiklerinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda agregasyon özellikleri incelenmiş ve agregasyon gözlenmemiştir. Fotofiziksel özellikler için **10-14, 16** ve **17** bileşikler ile çalışılmıştır. THF içerisinde floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri hesaplanarak süstitüe edilmemiş ZnPc karşılaştırılmış ve daha düşük floresans kuantum verimine ve daha kısa ömre sahip oldukları gözlemlenmiştir. **13, 14, 16** ve **17** Bileşiklerinin ayrıca fotokimyasal özellikleri de incelenmiştir. THF içerisinde 1,4-benzokinon ile söndürme çalışmaları yapılarak floresanslarının etkili bir şekilde söndürüldükleri bulunmuştur. Bimoleküler söndürme sabitleri (k_q) difüzyon kontrollü bimoleküler oran sabiti için beklenen sırasıyla $8,97 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $10,2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $11,2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ve $6,8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ değerlerdir. K_{SV} değerleri ise sterik etkiden dolayı süstitüe edilmemiş ZnPc’ den (48,48) daha yüksek bulunmuştur.

Elektrokimyasal olarak **10, 11, 12, 13** ve **14** nolu komplekslerin uygun çözücü ortamındaki redoks özellikleri, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Yapılan incelemelere göre metalsiz (**13**), çinko (**14**) ve bakır (**11**) ftalosiyanın halka-bazlı redoks prosesleri, kobalt (**10**) ve mangan (**12**) ftalosiyanın komplekslerinin ise hem metal hem de halka bazlı redoks prosesleri verdikleri bulunmuştur.

17 Nolu bileşiğin HOMO-LUMO enerjileri 2.28 eV olarak bulunmuş ve bu değer termodinamik açıdan kararlı olduğunu göstermiştir. Bağlanma enerjileri mukayese edildiğinde metalsiz bileşiğin (**16**) daha kararlı olduğu bulunmuştur.

Teorik çalışma kısmında ise ORCA 4.1 kuantum kimya paket programı içinde bulunan Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile molekülünün geometrisi, elektronik özellikleri, UV-Vis absorpsiyon spektrumları ve moleküler orbital enerjileri (EHOMO, ELUMO) hesaplamalı çalışmalar ile belirlenmiştir.

17 Bileşiğinin THF içerisinde ve gaz fazında hesaplama metodu ile optimize edilen konformasyonları sonucunda en kararlı konformasyon belirlendi. Optimize edilmiş yapılardan yola çıkılarak Zn' nin yapı üzerinde delokalize edilmiş elektronlar sağladığını ve geometriyi düz tuttuğu gözlemlendi. Molekül **17'** nin bağl enerjileri, konformasyonlar içinde en kararlı yapıyı belirlemek için hesaplandı ve -1 yüklü molekülün en düşük enerjiye sahip olduğu görülmüştür. Molekül **17'** nin diğer moleküllerle etkileşimini incelemek için teorik HOMO-LUMO hesaplamaları yapıldı. UV-Vis spektrumları hesaplanarak elde edilen teorik verilerle deneysel veriler karşılaştırıldı. Sonuçların uyumlu olduğu, fakat Q bandının deneysel çalışmadan elde edilene göre daha sol tarafta oluşturulduğu saptandı.

Elde edilen azo süstitüe simetrik ve asimetrik ftalosiyanın bileşikler literatürde bulunmayan orijinal bileşikler olduğundan hem azo hem de ftalosiyanın kimyasındaki çalışmalara katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- Ahaabani, A., Bahadoran, F., Bazgir, A., & Safari, N.** (1999). Synthesis of Metallophthalocyanines Under Solvent Free Conditions Using Microwave Irradiation. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 18(2), 104–107.
- Akkoç, B.** (2019). *Periferal Tetraetilenglikolmetileter Süstitüe Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aksungur, T., Arslan, Ö., Seferoğlu, N., & Seferoğlu, Z.** (2015). Photophysical and theoretical studies on newly synthesized N, N-diphenylamine based azo dye. *Journal of Molecular Structure*, 1099, 543–550.
- Altun, S.** (2011). *Bazı lakton halkalı ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu*. (Doktora Tezi). Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Atacı, E.** (2012). *Azo grubu içeren ve suda çözünebilen bazı ftalosiyaninlerin mikrodalga yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize.
- Baki, E.** (2013). *Yapısında azo grubu içeren iyotlu ve iyotsuz bazı ftalosiyaninlerin mikrodalga yardımcı sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize.
- Barrett, P. A., Bradbrook, E. F., Dent, C. E., & Linstead, R. P.** (1939). Phthalocyanines and related compounds. Part XVI. The halogenation of phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1820–1828.
- Başer, İ.** (1990). *Boyarmadde Kimyası*. Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Baumgartner, R., Krammer, B., Pottier, R., Stepp, H., Hader, D.-P., & Jori, G.** (2006). *Photodynamic Therapy with ALA: A Clinical Handbook*. Royal Society of Chemistry.
- Bekaroğlu, Ö.** (1996). Phthalocyanines containing macrocycles. *Applied Organometallic Chemistry*, 10(8), 605–622.
- Bekaroğlu, Ö.** (1972). *Koordinasyon Kimyası*, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fak. Yayını, İstanbul, 470s.
- Bestmann, H. J., & Houben, J.** (1982). [Methods of organic chemistry/Additional and supplementary volumes to the 4th edition]; Methods of organic chemistry:(Houben-Weyl). *Additional and supplementary volumes to the 4th edition. E1. Organische Phosphor-Verbindungen I*. Thieme.

- Biswas, N., & Umapathy, S.** (2000). Structures, vibrational frequencies, and normal modes of substituted azo dyes: infrared, Raman, and density functional calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(12), 2734–2745.
- Bonderman, D. P., Cater, E. D., & Bennett, W. E.** (1970). Vapor pressures, mass spectra, magnetic susceptibilities, and thermodynamics of some phthalocyanine compounds. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 15(3), 396–400.
- Boston, D. R., & Bailar Jr, J. C.** (1972). Phthalocyanine derivatives from 1, 2, 4, 5-tetracyanobenzene or pyromellitic dianhydride and metal salts. *Inorganic Chemistry*, 11(7), 1578–1583.
- Braun, A. v., & Tcherniac, J.** (1907). Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40(2), 2709–2714.
- Brewis, M., Clarkson, G. J., Humberstone, P., Makhseed, S., & McKeown, N. B.** (1998). The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols. *Chemistry - A European Journal*, 4(9), 1633–1640.
- Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D., & Petit, A.** (2005). Improvement in the synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation. *Tetrahedron*, 61(1), 179–188.
- Byrne, G. T., Linstead, R. P., & Lowe, A. R.** (1934). 213. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1017–1022.
- Campbell, D., & Collins, R. A.** (1995). Spectral response of monoclinic and triclinic lead phthalocyanine to nitrogen dioxide. *Thin Solid Films*, 261(1–2), 311–316.
- Çanakçı, D.** (2006). *Oligofenol Diazo Bileşikleri Ve Metal Komplekslerini Sentezi Ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P., & Valli, L.** (1999). Gas sensitivity measurements on NO₂ sensors based on copper (II) tetrakis (n-butylaminocarbonyl) phthalocyanine LB films. *Langmuir*, 15(5), 1748–1753.
- Catino, S. C., & Farris, R. E.** (1985). Azo dyes. *Kirk-Othmer Concise Encyclopaedia of Chemical Technology*, Edited by M. Grayson. New York: John Wiley and Sons.
- Cattrall, R. W.** (1997). *Chemical sensors*. Oxford: Oxford Univ. Press.
- Clarkson, G. J., Hassan, B. M., Maloney, D. R., & McKeown, N. B.** (1996). Thermotropic and lyotropic mesophase behavior of some novel phthalocyanine-centered poly (oxyethylene) s. *Macromolecules*, 29(5), 1854–1856.
- Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D., Thomson, A. J., & Harrison, K. J.** (1988). Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes

- with Q-band absorption in the far red or near infrared. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (8), 2453–2458.
- Cramer, C. J.** (2013). *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons.
- Cronshaw, C. J. T.** (1942). Les phthalocyanines. *Endeavour*, 1, 79–83.
- Dabak, S., Gül, A., & Bekaroğlu, Ö.** (1994). Hexakis (alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines. *Chemische Berichte*, 127(10), 2009–2012.
- Darwent, J. R.** (1980). Photoreduction of methyl viologen in micellar solutions sensitized by zinc phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (17), 805–807.
- Darwent, J. R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G., & Richoux, M.-C.** (1982). Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen. *Coordination Chemistry Reviews*, 44(1), 83–126.
- Day, V. W., Marks, T. J., & Wachter, W. A.** (1975). Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis (2-iminoisoindoline). *Journal of the American Chemical Society*, 97(16), 4519–4527.
- De Diesbach, H., & Von der Weid, E.** (1927). Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, 10(1), 886–888.
- 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(6), 495–499.
- Dent, C. E., & Linstead, R. P.** (1934). 215. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1027–1031.
- Dent, C. E., Linstead, R. P., & Lowe, A. R.** (1934). 217. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1033–1039.
- Deskacheau, V. M., Bundina, N. J., Mekhryakova, N. G., Kaliya Ol, G. T. Y., & Lukyanets, E. A.** (1981). *Russian J Inorg Chem. English Edn*, 26, 911.
- Dolaz, M., & Yılmaz, H.** (2006). Fosforil Grubu İçeren Yeni Azo-Bileşiklerinin ve Bunların Metal Komplekslerinin Araştırılması. XX. *Ulusal Kimya Kongresi, ANP164*, 4–8.
- Durmuş, M., & Nyokong, T.** (2007). Synthesis and solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectral properties of substituted zinc phthalocyanines. *Polyhedron*, 26(12), 2767–2776.
- Egli, R., Peter, A. P., & Freeman, H. S.** (1991). *Colour chemistry: the design and synthesis of organic dyes and pigments*. Elsevier, London. Chapter VII.
- Emmelius, M., Pawlowski, G., & Vollmann, H. W.** (1989). Materials for optical data storage. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 28(11), 1445–1471.

- Erdik, E.** (1993). *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*. Gazi Büro Kitabevi.
- Eren, G.** (2016). 5, 6, 7, 8-tetrahidro-2-naftoksi grupları içeren alfa ve beta süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Florence, T. M.** (1974). Polarography of azo compounds and their metal complexes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 52(1), 115–132.
- Furuyama, T., Ogura, Y., Yoza, K., & Kobayashi, N.** (2012). Superazaporphyrins: Meso-Pentaazapentaphyrins and One of Their Low-Symmetry Derivatives. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(44), 11110–11114.
- George, R. D., & Snow, A. W.** (1995). Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32(2), 495–498.
- Gordon, P. F., & Gregory, P.** (2012). *Organic chemistry in colour*. Springer Science & Business Media.
- Gouterman, M.** (1959). Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphin. *The Journal of Chemical Physics*, 30(5), 1139–1161.
- Gouterman, M.** (1961). Spectra of porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 6, 138–163.
- Gregory, P.** (2012). *High-technology applications of organic colorants*. Springer Science & Business Media.
- Grimes, C. A., Dickey, E. C., & Pishko, M. V.** (2006). *Encyclopedia of sensors* (Vol. 10). American Scientific Publishers Stevenson Ranch.
- Gündüz, T.** (1999). *İnstrümental Analiz*, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 5.
- Gup, R., Giziroglu, E., & Kırkan, B.** (2007). Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. *Dyes and Pigments*, 73(1), 40–46.
- Gürek, A. G.** (1996). *Tetratiya makrohalkaları içeren yeni tip ftalosiyaninler*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hamuryudan, E., Merey, S., & Bayir, Z. A.** (2003). Synthesis of phthalocyanines with tridentate branched bulky and alkylthio groups. *Dyes and Pigments*, 59(3), 263–268.
- Hanack, M., Schmid, G., & Sommerauer, M.** (1993). Chromatographic Separation of the Four Possible Structural Isomers of a Tetrasubstituted Phthalocyanine: Tetrakis (2-ethylhexyloxy) phthalocyaninatonicel (ii). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 32(10), 1422–1424.
- Hantzsch, A., & Jochem, E.** (1901). Zur zersetzung der diazoniumsalze durch alkohole. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 34(3), 3337–3343.

- Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R.** (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 4(1), 17.
- Hartley, G. S., & Le Fevre, R. J. W.** (1939). 119. The dipole moments of cis-and trans-azobenzenes and of some related compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 531–535.
- Herrmann, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S. R., & Williams, A. L.** (1998). *Methods of Organic Chemistry*. New York, Vol. E, 9, 717–833.
- Hu, W., Liu, Y., Xu, Y., Liu, S., Zhou, S., Zeng, P., & Zhu, D. Ben.** (1999). The gas sensitivity of Langmuir–Blodgett films of a new asymmetrically substituted phthalocyanine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 56(3), 228–233.
- Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., & Medhi, O. K.** (2006). *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. Pearson Education India.
- Hunger, K.** (2002). *Industrial dyes: Chemistry, properties and applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 526p.
- Hush, N. S., & Woolsey, I. S.** (1971). The electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers. *Molecular Physics*, 21(3), 465–474.
- Ide, S., Kendi, E., Özbey, S., & Ertan, N.** (1994). The phenylhydrazone form of 2-phenylazo-1, 3-indandione. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 50(9), 1505–1507.
- Issa, I. M., Issa, R. M., Temerk, Y. M., & Mahmoud, M. R.** (1973). Reduction of azo-compounds—I. Polarographic behaviour of some 4-hydroxymonoazo compounds at the dropping mercury electrode. *Electrochimica Acta*, 18(2), 139–144.
- Iyechika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, I., & Kuroda, H.** (1982). Structure of lead phthalocyanine (triclinic form). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38(3), 766–770.
- Jeon, B.-J., Cha, S. W., Jeong, M.-Y., Lim, T. K., & Jin, J.-I.** (2002). Synthesis and 2 nd order nonlinear optical properties of soluble polyimides bearing nitroazobenzene type chromophore pendants attached in side-on mode. *Journal of Materials Chemistry*, 12(3), 546–552.
- Kabay, N. E.** (2002). *Yeni o, o'-dihidroksi azo boyarmaddelerinin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması*. (Yüksek Lisans Tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Kantar, C., Mert, F., & Şaşmaz, S.** (2011). Microwave-assisted synthesis and characterization of phthalocyanines substituted with azo compound containing eugenol moiety. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696(18), 3006–3010.
- Kasha, M., Rawls, H. R., & El-Bayoumi, M. A.** (1965). The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*, 11(3–4), 371–392.

- Kasuga, K., Asano, K., Lin, L., Sugimori, T., Handa, M., Abe, K., Fujiwara, T.** (1997). Preparation and Some Properties of One Structural Isomer of Tetra-Substituted Phthalocyanine; 1, 8, 15, 22-Tetrakis (pentan-3'-yloxy) phthalocyanine and Its Metal (II) Complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 70(8), 1859–1865.
- Kasuga, K., Idehara, T., Handa, M., & Isa, K.** (1992). Preparation of unsymmetrical phthalocyanine by means of a ring expansion of subphthalocyanine. *Inorganica Chimica Acta*, 196(2), 127–128.
- Kobayashi, N., Shirai, H., & Hojo, N.** (1984). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*
- Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S., & Osa, T.** (1990). New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 112(26), 9640–9641.
- Kobayashi, N., & Lever, A. B. P.** (1987). Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 109(24), 7433–7441.
- Kobayashi, N., & Muranaka, A.** (2000). A mutually perpendicular phthalocyanine pentamer obtained by a one-step reaction. *Chemical Communications*, (19), 1855–1856.
- Kobayashi, T., & Isoda, S.** (1993). Lattice images and molecular images of organic materials. *Journal of Materials Chemistry*, 3(1), 1–14.
- Kocaokutgen, H., Gür, M., Soylu, M. S., & Lönnnecke, P.** (2004). 4-(4-Methoxyphenyldiazenyl)-2, 6-dimethylphenol. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 60(10), o1756–o1758.
- Köksoy, B., Durmuş, M., & Bulut, M.** (2015). Tetra-and octa-[4-(2-hydroxyethyl) phenoxy bearing novel metal-free and zinc (II) phthalocyanines: Synthesis, characterization and investigation of photophysicochemical properties. *Journal of Luminescence*, 161, 95–102.
- Kořinek, M., Dědic, R., Svoboda, A., & Hála, J.** (2004). Luminescence study of singlet oxygen production by meso-tetraphenylporphine. *Journal of Fluorescence*, 14(1), 71–74.
- Kulaç, D.** (2006). *4-Nitrokatkol'den çıkarak yeni tip metalli ve metalsiz Ftalosiyanınların sentez ve özelliklerinin tayini.* (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul..
- Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., & Özcan, E.** (1998). *Boya ve tekstil kimyası ve teknolojisi.* Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 263.
- Kurt, Ö., Özçeşmeci I, Gül A and Koçak MB.** (2014). Synthesis and photophysical properties of novel hexadeca-substituted phthalocyanines bearing three different groups. *J. Organomet. Chem*, 754, 8–15.
- Langhals, H.** (2004). Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. By Heinrich Zollinger. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(40), 5291–5292.
- Lawton, E. A.** (1958). The thermal stability of copper phthalocyanine. *The Journal of*

Physical Chemistry, 62(3), 384.

- Lever, A. B.P.** (1965). The Phthalocyanines. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 7(C), 27–114.
- Lever, A.B.P., & Leznoff, C. C.** (1996). *Phthalocyanines: properties and applications*. New York: VCH, 1989–c1996.
- Leznoff, C., & Hall, T. W.** (1982). The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support. *Tetrahedron Letters*, 23(30), 3023–3026.
- Leznoff, C. C.** (1989). Syntheses of metal-free substituted phthalocyanines. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, 1, 5–50.
- Leznoff, C. C., Greenberg, S., Khouw, B., & Lever, A. B. P.** (1987). The syntheses of mono-and disubstituted phthalocyanines using a dithioimide. *Canadian Journal of Chemistry*, 65(8), 1705–1713.
- Linstead, R. P.** (1934). 212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1016–1017.
- Linstead, R. P., & Lowe, A. R.** (1934a). 214. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1022–1027.
- Linstead, R. P., & Lowe, A. R.** (1934b). 216. Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1031–1033.
- Linstead, R. P., & Robertson, J. M.** (1936). 383. The stereochemistry of metallic phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1736–1738.
- Liu, C., Pan, H., Fox, M. A., & Bard, A. J.** (1997). Reversible charge trapping/detrapping in a photoconductive insulator of liquid crystal zinc porphyrin. *Chemistry of Materials*, 9(6), 1422–1429.
- MacFarland, D. K., Hardin, C. M., & Lowe, M. J.** (2000). A phthalocyanine synthesis group project for general chemistry. *Journal of Chemical Education*, 77(11), 1484.
- Maiman, T. H.** (1960). Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, 187, 493–494.
- Makhseed, S., Bumajdad, A., Ghanem, B., Msayib, K., & McKeown, N. B.** (2004). Macrodiscotic liquid crystals derived from planar phthalocyanine oligomers. *Tetrahedron Letters*, 45(25), 4865–4868.
- McKeown, N. B., Chambrier, I., & Cook, M. J.** (1990). Synthesis and characterisation of some 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octa-alkyl-and 1, 4, 8, 11, 15, 18-hexa-alkyl-22, 25-bis (carboxypropyl) phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (4), 1169–1177.
- Meller, A., & Ossko, A.** (1972). Phthalocyaninartige bor-komplexe. *Monatshefte Für Chemie/Chemical Monthly*, 103(1), 150–155.
- Meng, Y., Abu-Yousef, I. A., Hlil, A. R., & Hay, A. S.** (2000). Colored poly (arylene

- ether)s containing benzoylenebenzimidazole, phthaloperinone, and phthalocyanine moieties. *Macromolecules*, 33(25), 9185–9191.
- Metz, J., Schneider, O., & Hanack, M.** (1984). Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato)-iron and-cobalt compounds and their pyridine adducts. *Inorganic Chemistry*, 23(8), 1065–1071.
- Miertuš, S., Scrocco, E., & Tomasi, J.** (1981). Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, 55(1), 117–129.
- Moser, F.H. & Thomas, A. L.** (1983). *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*. Florida: CRC Press Inc.
- Mukhopadhyay, S., Hogarth, C.A.,** (1994). Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films, *Adv. Mater.*, 6, 162-164.
- Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J., & Weiss, R.** (1988). Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 27(7), 1287–1291.
- Musluoglu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., & Bekaroğlu, Ö.** (1992). Unsymmetrical phthalocyanines with a single macrocyclic substituent. *Chemische Berichte*, 125(10), 2337–2339.
- Muto, T., Temma, T., Kimura, M., Hanabusa, K., & Shirai, H.** (2000). A new phthalocyanine derivative having peripheral 2-thienyl substituents. *Chemical Communications*, (17), 1649–1650.
- Neese, F.** (2012). The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(1), 73–78.
- Neese, F.** (2018). Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8(1), e1327.
- Niedre, M., Patterson, M. S., & Wilson, B. C.** (2002). Direct Near-infrared Luminescence Detection of Singlet Oxygen Generated by Photodynamic Therapy in Cells In Vitro and Tissues In Vivo. *Photochemistry and Photobiology*, 75(4), 382–391.
- Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A. R., Bulut, M., Salih, B., & Bekaroğlu, Ö.** (2007). Synthesis, characterization, and electrochemical, spectroelectrochemical and electrical measurements of novel ball-type four 1, 1'-methylenedipthalen-2-ol bridged metal-free, zinc (II) and cobalt (II), and metal-free clamshell phthalocyanines. *Polyhedron*, 26(3), 695–707.
- Özbey, S., Kendi, E., Hocaoglu, N., Uyar, T., Mak, T. C. W., & Cascarano, G. L.** (1994). 2-Methyl-2-(4-nitrophenylazo)-1, 3-indandione, C₁₆H₁₁N₃O₄. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 50(4), 629–631.
- Özcan, Y.** (1978). *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*. İstanbul Üniversitesi.
- Özçesmeci, İ., Özçesmeci, M., Gül, A., & Hamuryudan, E.** (2016). Synthesis and spectroscopic investigation of boronic esters of metal-free fluorinated and non-fluorinated phthalocyanines. *Synthetic Metals*, 222, 344–350.

- Özçesmeci, M.** (2014). Synthesis, photophysical and photochemical properties of metal-free and zinc (II) phthalocyanines bearing α -naphtholbenzein units. *Journal of Organometallic Chemistry*, 767, 16–21.
- Özçesmeci, M., Nar, I., & Hamuryudan, E.** (2014). Synthesis and electrochemical and spectroelectrochemical characterization of chloromanganese (III) phthalocyanines. *Turkish Journal of Chemistry*, 38(6), 1064–1072.
- Özkan, E.** (2011). *Periferal Süstitüe Metalo-ftalosiyaninlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. A.** (2008). *Introduction to spectroscopy*. Cengage Learning.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M.** (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865.
- Petty, M.C.**, (1996). *Langmuir-Blodgett Films*, Canbridge University Pres., Canbridge.
- Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D., & Weber, P.** (1982). Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors. *Journal of the American Chemical Society*, 104(19), 5245–5247.
- Platt, J. R.** (1951). Spectroscopic moment: a parameter of substituent groups determining aromatic ultraviolet intensities. *The Journal of Chemical Physics*, 19(3), 263–271.
- RA, S. B.** (2001). *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*.
- Roberts, G.G.**, (1990). *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Pres, New York.
- Robertson, J M, & An, X.** (1935). X-ray study of the structure of the phthalocyanines: the metal- free, nickel, copper and platinum complexes. In *Chem Soc* (Vol. 615, p. 621).
- Robertson, J M., & Woodward, I.** (1937). X-ray analysis of the dibenzyl series IV—detailed structure of stilbene. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 162(911), 568–583.
- Rodríguez-Morgade, S., & Hanack, M.** (1997). Synthesis, Separation and Characterization of the Structural Isomers of Octa-tert-Butylphthalocyanines and Dienophilic Phthalocyanine Derivatives. *Chemistry–A European Journal*, 3(7), 1042–1051.
- Rosenthal, I., & Ben-Hur, E.** (1989). Phthalocyanines in photobiology. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, 1, 393–425.
- Şahin, S.** (2014). *Azo veya oksijen köprüsü ile halkaya bağlı dimetoksibenzen süstitüentleri içeren ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul..
- Saylam, A, Seferoglu, Z., & Ertan, N.** (2008). Synthesis of new hetarylazoindeole dyes from some 2-aminothiazole derivatives. *Russian Journal of*

Organic Chemistry, 44(4), 587–594.

- Saylam, A., Seferoğlu, Z., & Ertan, N. (2008). Synthesis and spectroscopic properties of new hetarylazo 8-hydroxyquinolines from some heterocyclic amines. *Dyes and Pigments*, 76(2), 470–476.
- Scalmani, G., Frisch, M. J., Mennucci, B., Tomasi, J., Cammi, R., & Barone, V. (2006). Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model. *The Journal of Chemical Physics*, 124(9), 94107.
- Seventekin, N., & Özdoğan, E. (1998). Ekotekstiller Açısından Toksik Ağır Metaller. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 1, 58–64.
- Shaabani, A. (1998). Synthesis of metallophthalocyanines under solvent-free conditions using microwave irradiation. *Journal of Chemical Research, Synopses*, (10), 672–673.
- Shaabani, A., Bahadoran, F., & Safari, N. (2001). Synthesis of phthalocyanine derivatives of the Ru, Rh, Pt and Pd metals under solvent free conditions using microwave irradiation. *Indian Journal of Chemistry*. Vol. 40A, pp. 195-197.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1998). *Principles of instrumental analysis*. 5th. Thomson Learning, USA, P849.
- Snow, A. W. (2012). *Phthalocyanine Aggregation. The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Properties and Materials (Vol. 17)*. Elsevier Inc.
- Sommerauer, M., Rager, C., & Hanack, M. (1996). Separation of 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-tetrasubstituted phthalocyanines with newly developed HPLC phases. *Journal of the American Chemical Society*, 118(42), 10085–10093.
- Song, H., Chen, K., Wu, D., & Tian, H. (2004). Synthesis and absorption properties of some new azo-metal chelates and their ligands. *Dyes and Pigments*, 60(2), 111–119.
- Souto, J., Aroca, R., & DeSaja, J. A. (1994). Gas adsorption and electrical conductivity of Langmuir-Blodgett films of terbium bisphthalocyanine. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(36), 8998–9001.
- Souto, J., De Saja, J. A., Gobernado-Mitre, M. I., Rodriguez, M. L., & Aroca, R. (1993). NO_x gas detection with Langmuir-Blodgett monolayers of tetra-tert-butyl phthalocyanine complexes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 16(1–3), 306–311.
- Souto, J., Rodríguez-Méndez, M. L., de Saja-González, J., & De Saja, J. A. (1996). Ac conductivity of gas-sensitive Langmuir-Blodgett films of ytterbium bisphthalocyanine. *Thin Solid Films*, 284, 888–890.
- Stillman, M. J., & Nyokong, T. (1989). Absorption and magnetic circular dichroism spectral properties of phthalocyanines. Part 1: complexes of the dianion Pc (-2). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, 1, 133–289.
- Stuzhin, P. A., & Ol'ga, G. K. (1996). Azaporphyrins: structure of the reaction centre and reactions of complex formation. *Coordination Chemistry Reviews*,

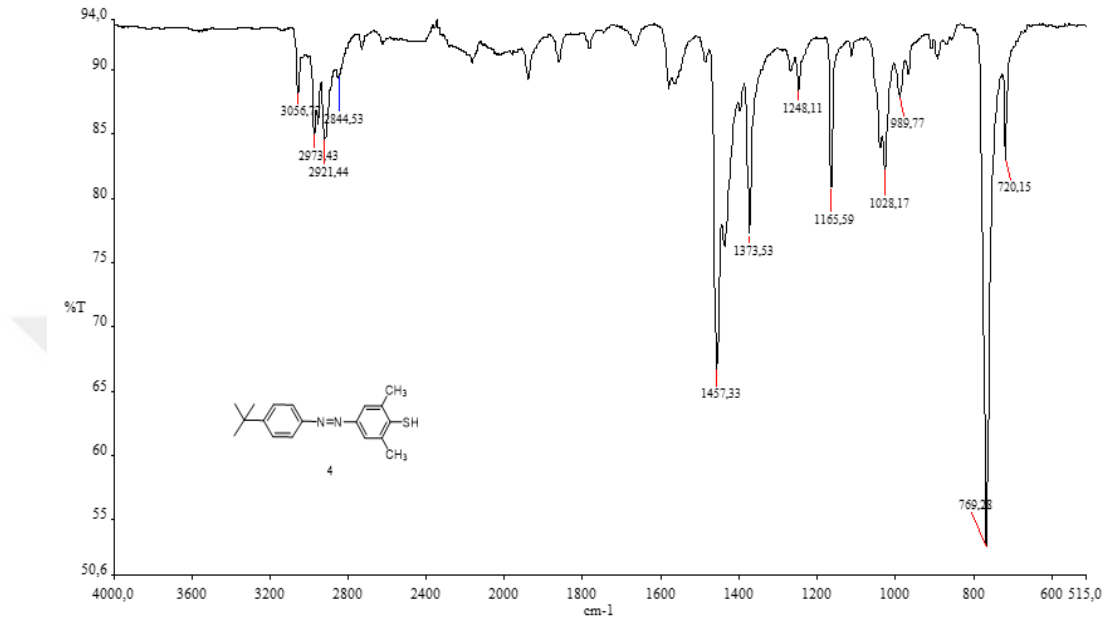
- Sugimori, T., Okamoto, S., Kotoh, N., Handa, M., & Kasuga, K.** (2000). Phthalocyanines obtained from phthalonitriles with phenyl derivatives: A new method for the synthesis of the phthalonitriles by use of Suzuki-coupling reaction. *Chemistry Letters*, 29(10), 1200–1201.
- Tai, S., Hayashi, N., Kamijima, K., Katayose, M., Akimoto, T., & Hagiwara, H.** (1993). *Tetraazaporphin, process for producing the same, as well as optical recording media using the same and production processes thereof*. Google Patents.
- Thomas, A. L.** (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*. CRC Press Inc.
- Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman, B. M., & Ibers, J. A.** (1993). Synthesis of high-purity phthalocyanines (pc): high intrinsic conductivities in the molecular conductors H₂(pc)I and Ni(pc)I. *Inorganic Chemistry*, 32(16), 3546–3553.
- Tian, Z., Huang, W., Xiao, D., Wang, S., Wu, Y., Gong, Q., Yao, J.** (2004). Enhanced and size-tunable third-order nonlinearity of nanoparticles from an azo metal chelate. *Chemical Physics Letters*, 391(4–6), 283–287.
- Tolbin, A. Y., & Tomilova, L. G.** (2011). Subphthalocyanines and their analogues: methods for the synthesis and structure modification. *Russian Chemical Reviews*, 80(6), 531–551.
- Toupance, T., Bassoul, P., Mineau, L., & Simon, J.** (1996). Poly(oxyethylene)-substituted copper and lutetium phthalocyanines. *Journal of Physical Chemistry*, 100(28), 11704–11710.
- Treutler, O., & Ahlrichs, R.** (1995). Efficient molecular numerical integration schemes. *The Journal of Chemical Physics*, 102(1), 346–354.
- Uzunmehmetoğlu, H. Z., Yenilmez, H. Y., Kaya, K., Koca, A., Altındal, A., & Bayır, Z. A.** (2017). Electrochemical, spectroelectrochemical, and dielectric properties of metallophthalocyanines bearing redox active cobalt and manganese metal centres. *Inorganica Chimica Acta*, 459, 51–62.
- Van der Pol, J. F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J. C., Zwikker, J. W., Nolte, R. J. M., & Drenth, W.** (1990). A polymer with the mesomorphic order of liquid crystalline phthalocyanines. *Macromolecules*, 23(1), 155–162.
- Villemin, D., Hammadi, M., Hachemi, M., & Bar, N.** (2001). Applications of microwave in organic synthesis: an improved one-step synthesis of metallophthalocyanines and a new modified microwave oven for dry reactions. *Molecules*, 6(10), 831–844.
- Weigend, F., & Ahlrichs, R.** (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18), 3297–3305.
- Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., & Yamada, A.** (1993). A Simple Synthesis of 4, 5-Disubstituted 1, 2-Dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23,

24-Octasubstituted Phthalocyanines. *Cheminform*, 24(2), 194–196.

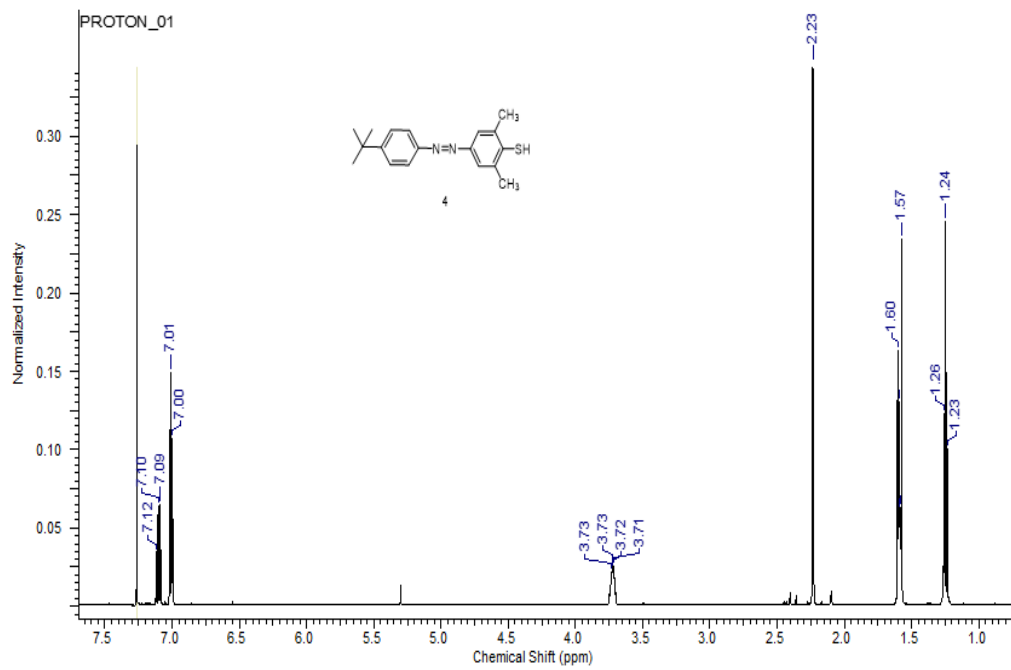
- Wöhrle, D., Meyer, G., & Wahl, B.** (1980). Polymere phthalocyanine und ihre vorstufen, 1. Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1, 2, 4, 5-tetracyanbenzol. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 181(10), 2127–2135.
- Yaşar, B., Ülker, Y., & Kahraman, H.** (1988). Color İndexde Yapıları Bilinen Siyanürik Klorür Türü Reaktif Boyalardan Bazılarının Sentezi, V. *Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu*, Ankara.
- Yenilmez, H. Y., Okur, A. İ., & Gül, A.** (2007). Peripherally tetra-palladated phthalocyanines. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692(5), 940–945.
- Young, J. G., & Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 55(7), 2155–2159.
- Zenhäusern, A., & Zollinger, H.** (1962). Assoziation bei Azoverbindungen II: Einfluss der Assoziation auf das tautomere Gleichgewicht von 4-Dimethylamino-azobenzol-Derivaten. *Helvetica Chimica Acta*, 45(6), 1890–1898.
- Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z., & Bekaroğlu, Ö.** (1996). Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors. *Applied Organometallic Chemistry*, 10(8), 557–577.
- Zhu, D. G., Petty, M. C., & Harris, M.** (1990). An optical sensor for nitrogen dioxide based on a copper phthalocyanine Langmuir—Blodgett film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2(4), 265–269.
- Zolinger, H.** (1961a). *Diazo and Azo chemistry*. Interscience publishers Inc. New York.
- Zolinger, H.** (1961b). *Methods of Preparing Diazo Compounds*. Azo and Diazo Chemistry, 15.
- Zollinger, H.** (1991). *Color Chemistry: Synthesis. Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 496.
- Zyskowski, C. D., & Kennedy, V. O.** (2000). Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subnaphthalocyanine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(8), 707–712.

EKLER

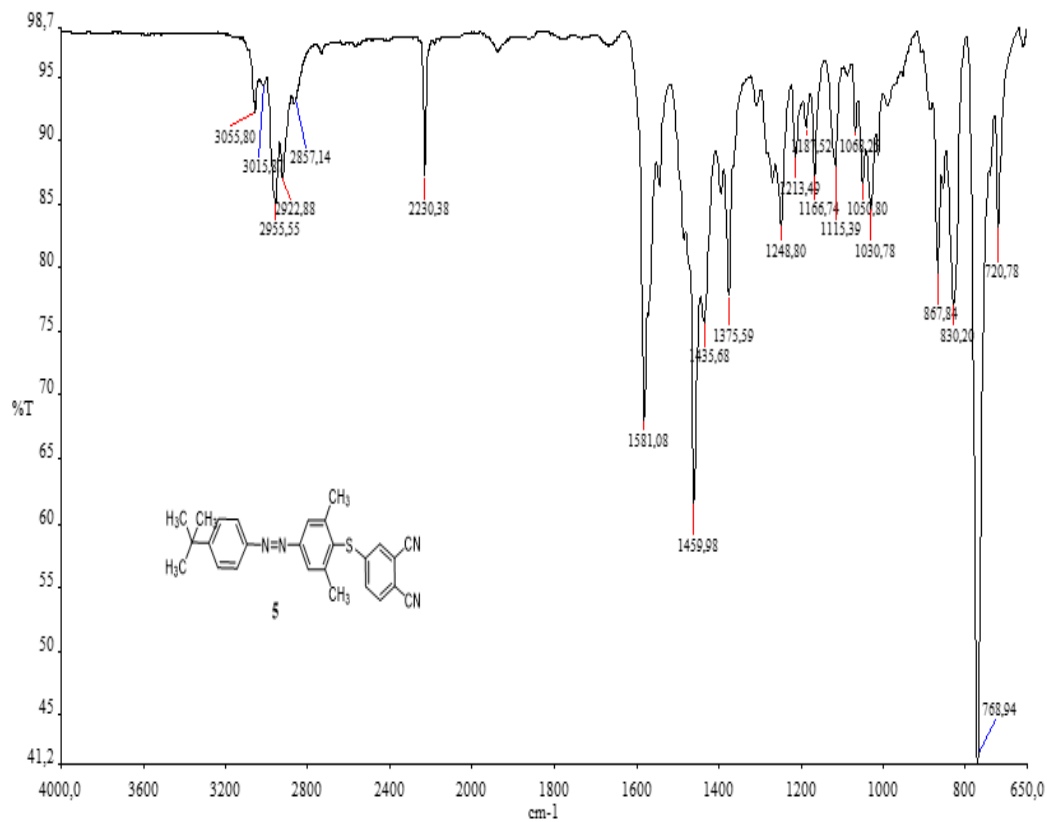
EK A: Spektrumlar



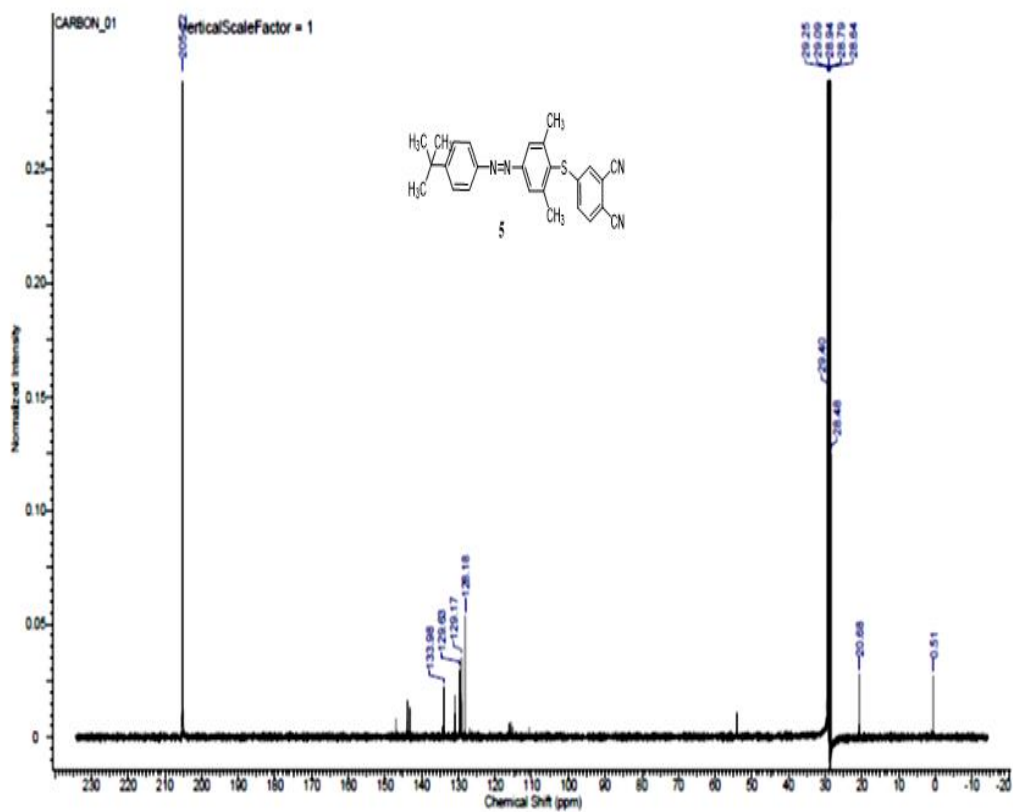
Şekil A.1 : 4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

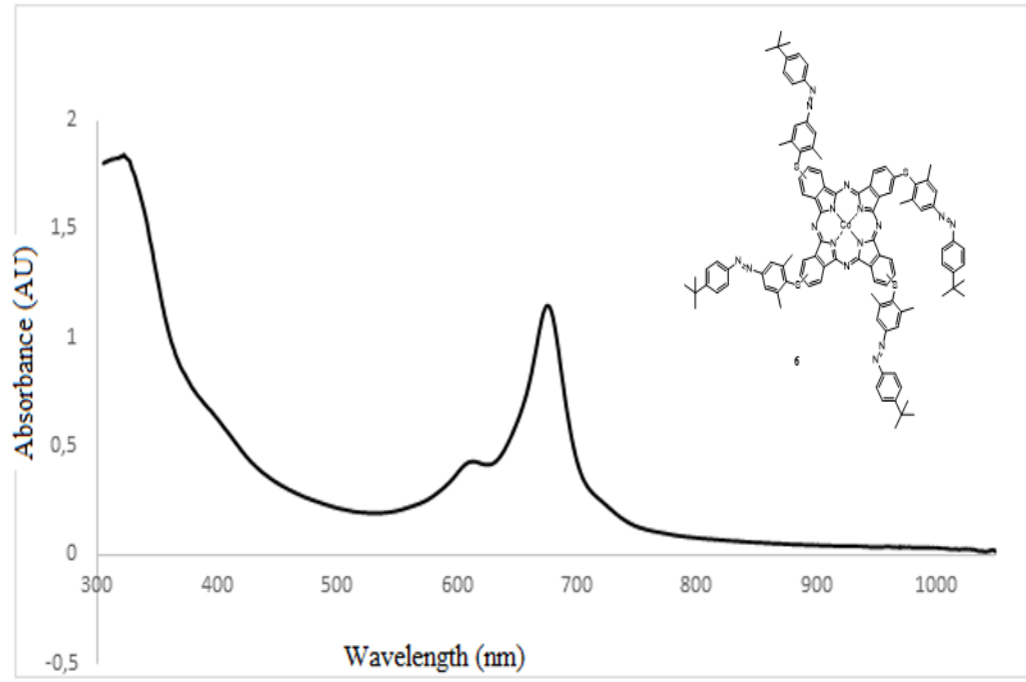


Şekil A.2 : 4 Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

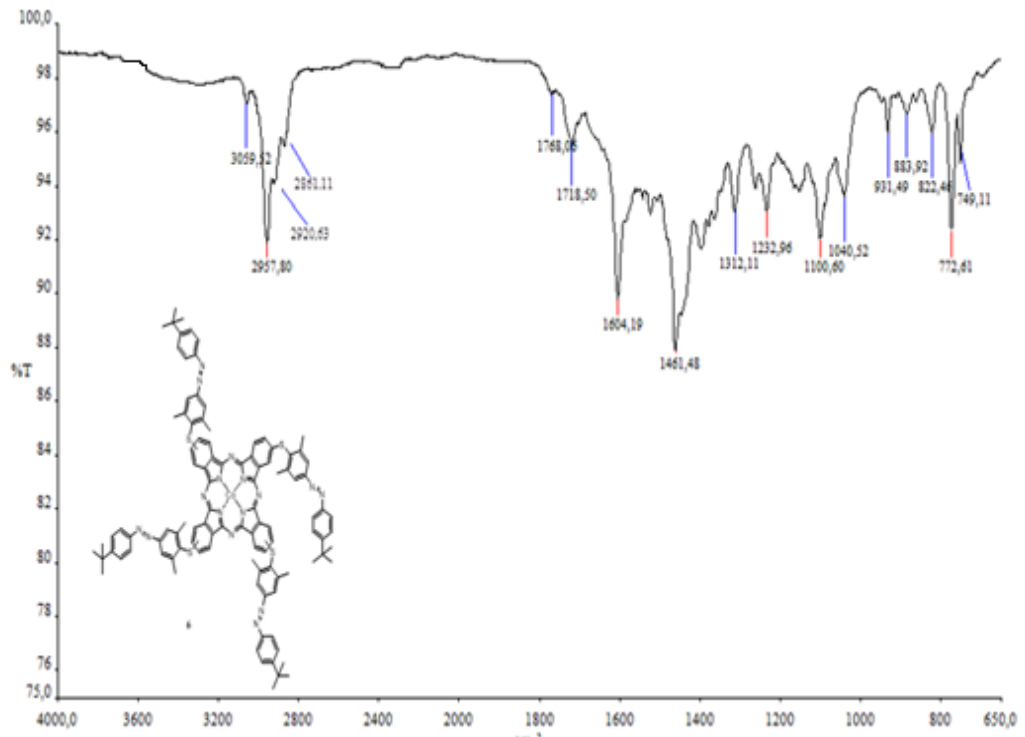


Şekil A.3 : 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

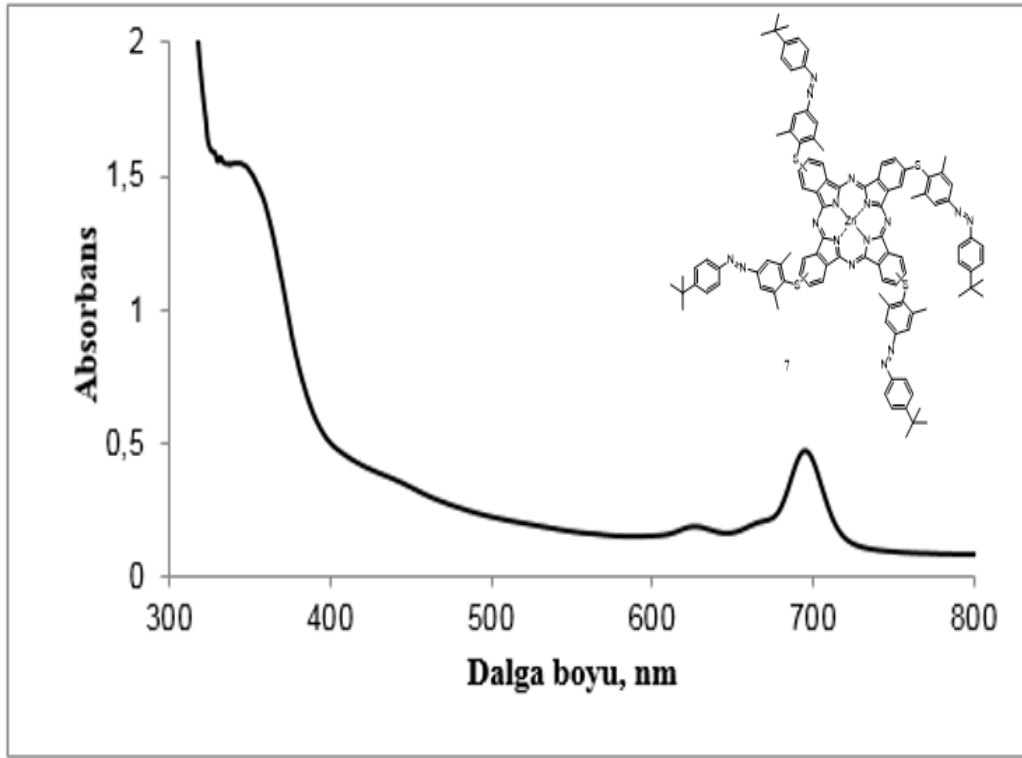




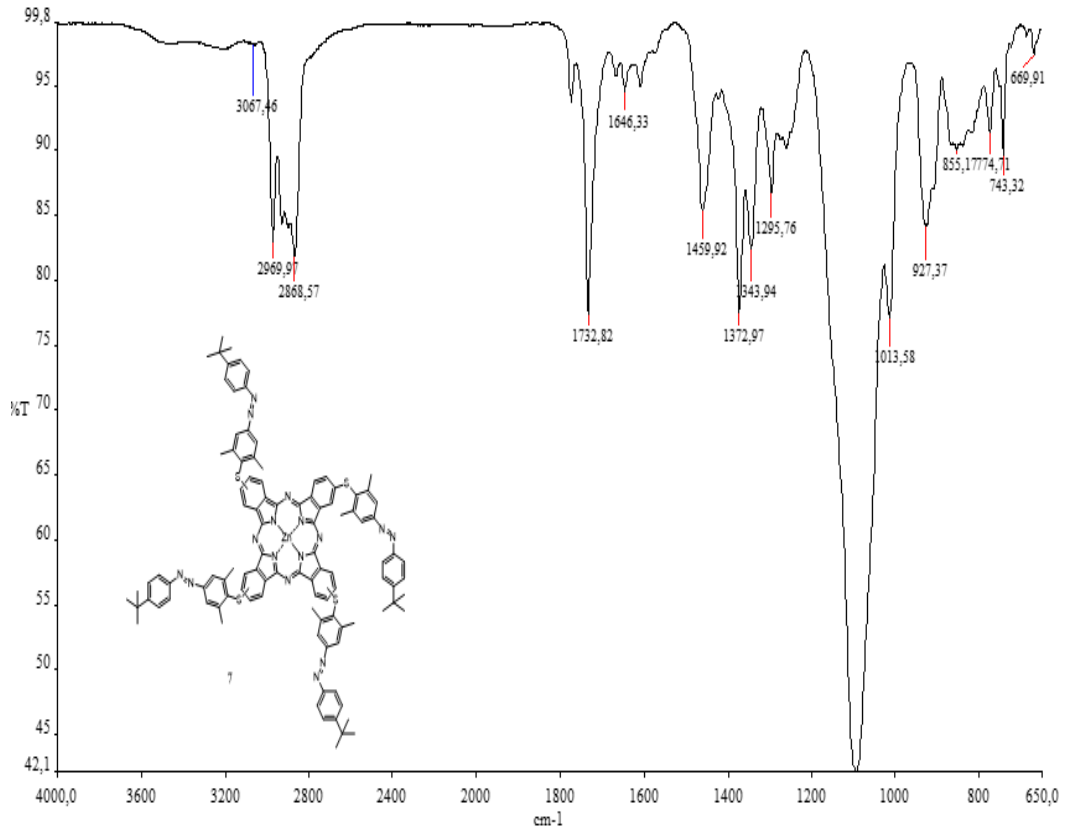
Şekil A.5 : 6 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



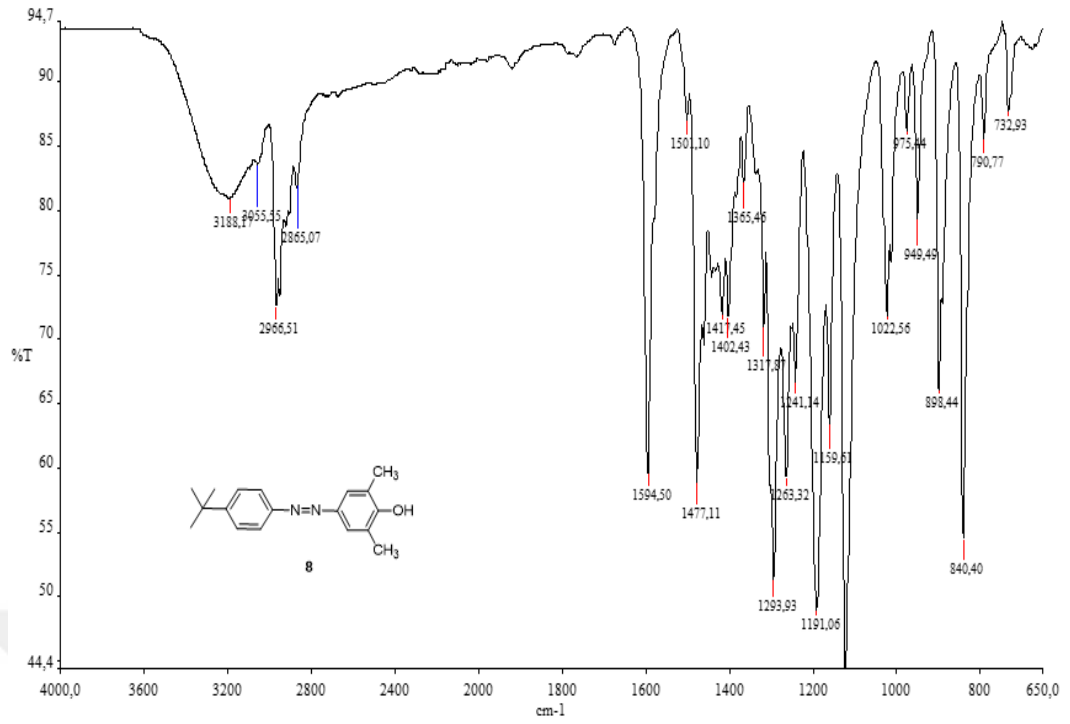
Şekil A.6 : 6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



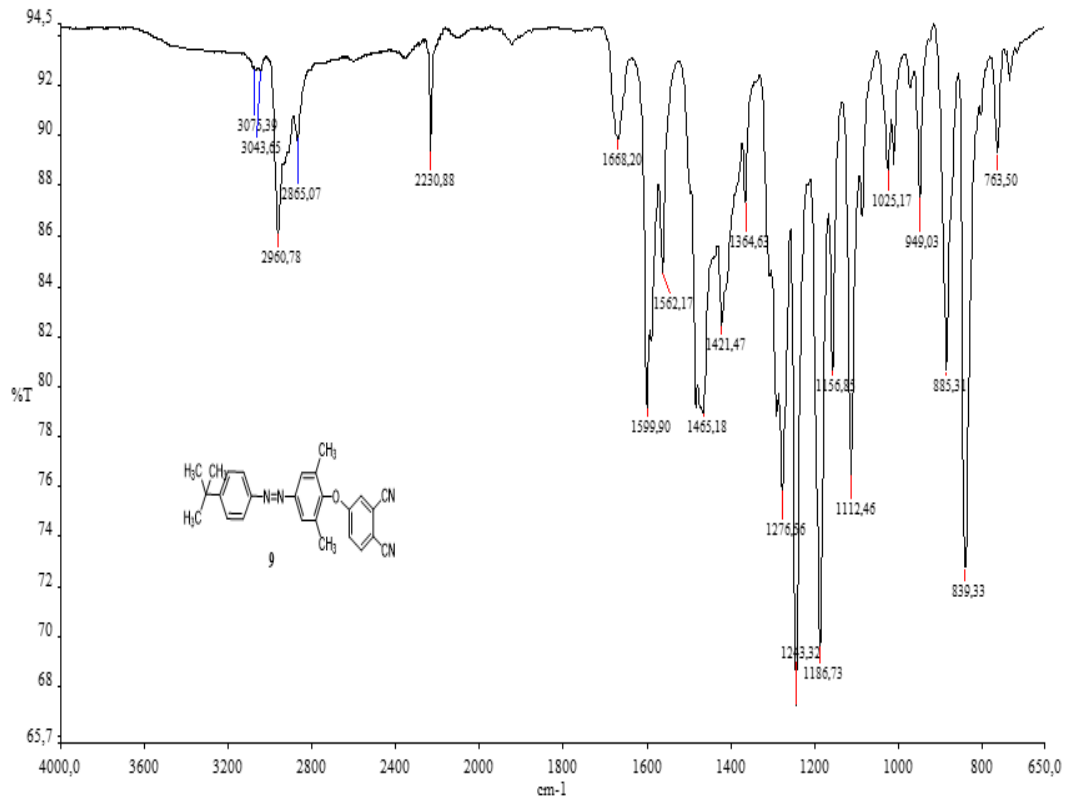
Şekil A.7 : 7 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



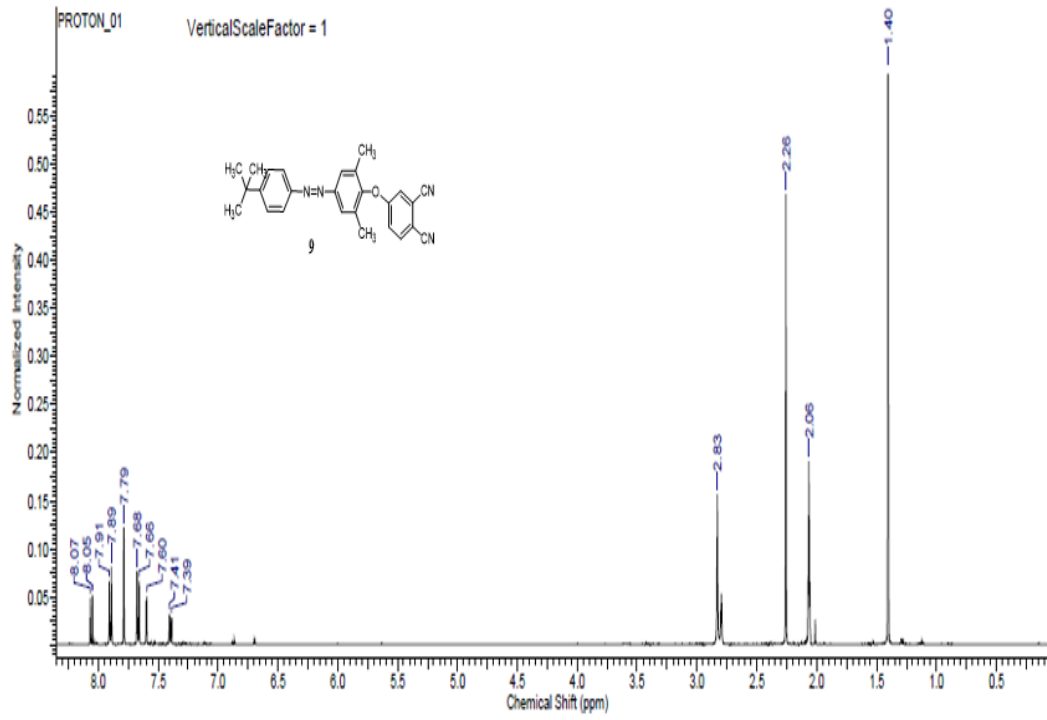
Şekil A.8 : 7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



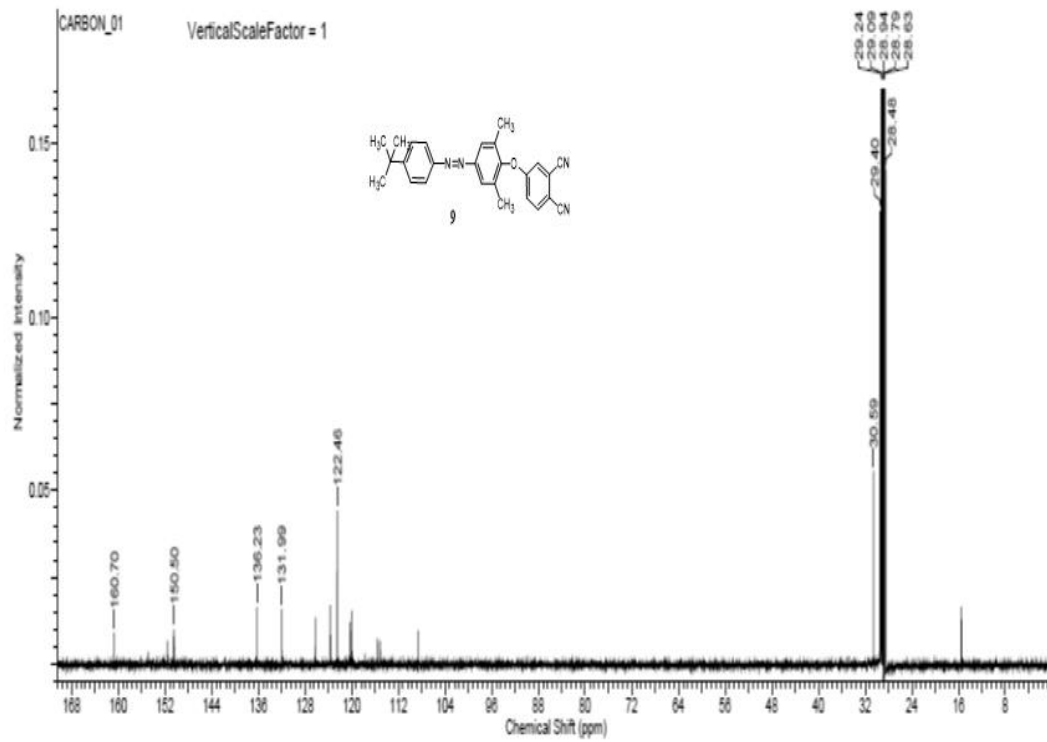
Şekil A.9 : 8 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



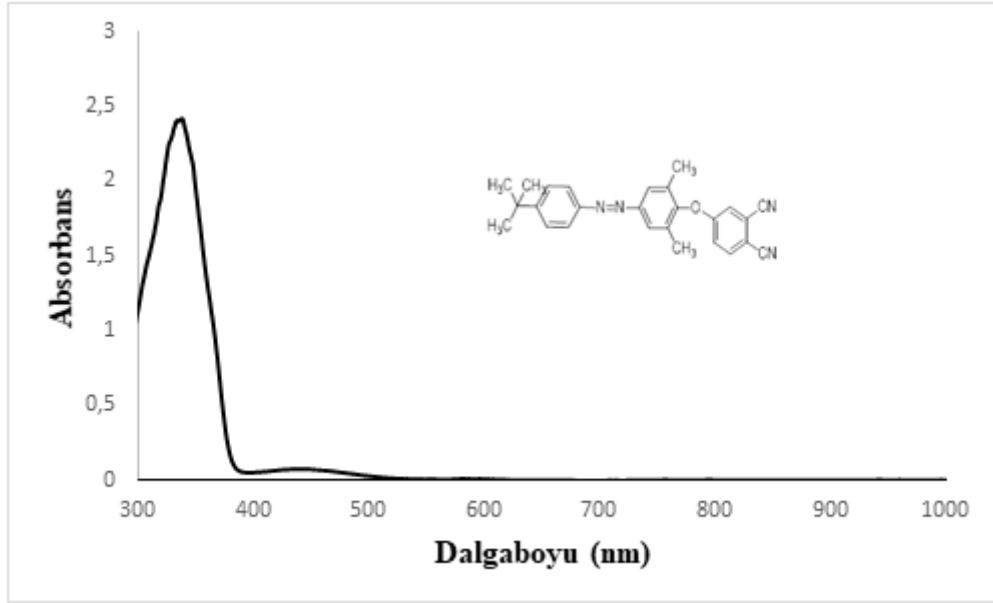
Şekil A.10 : 9 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



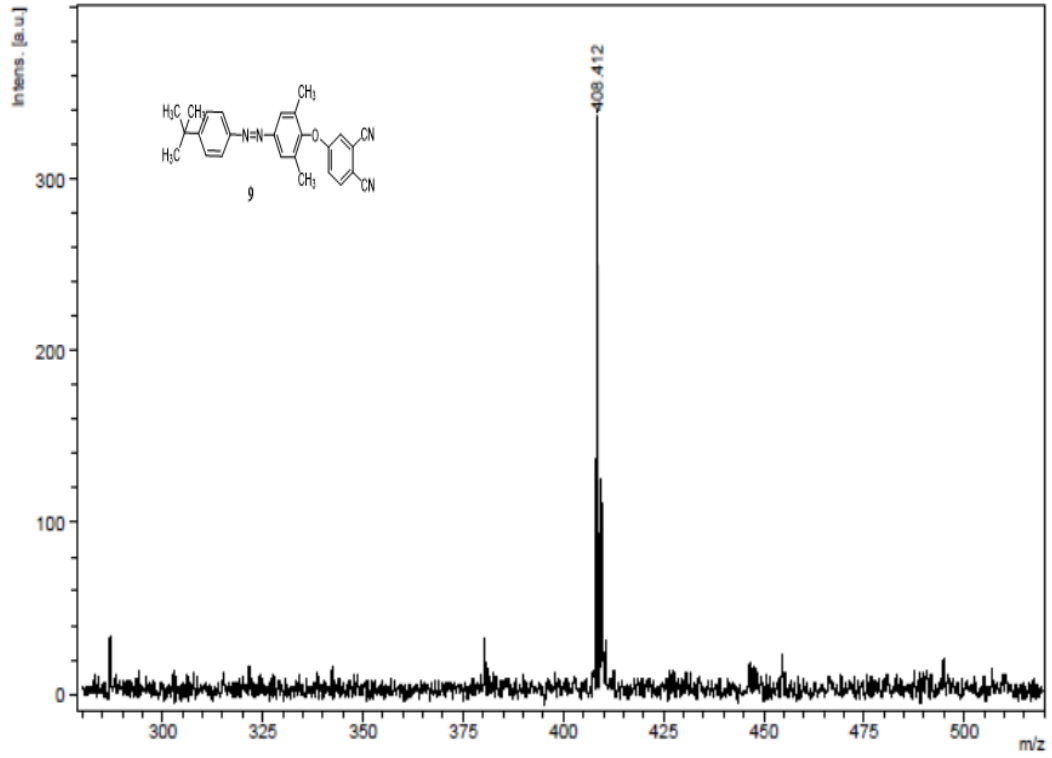
Şekil A.11 : 9 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



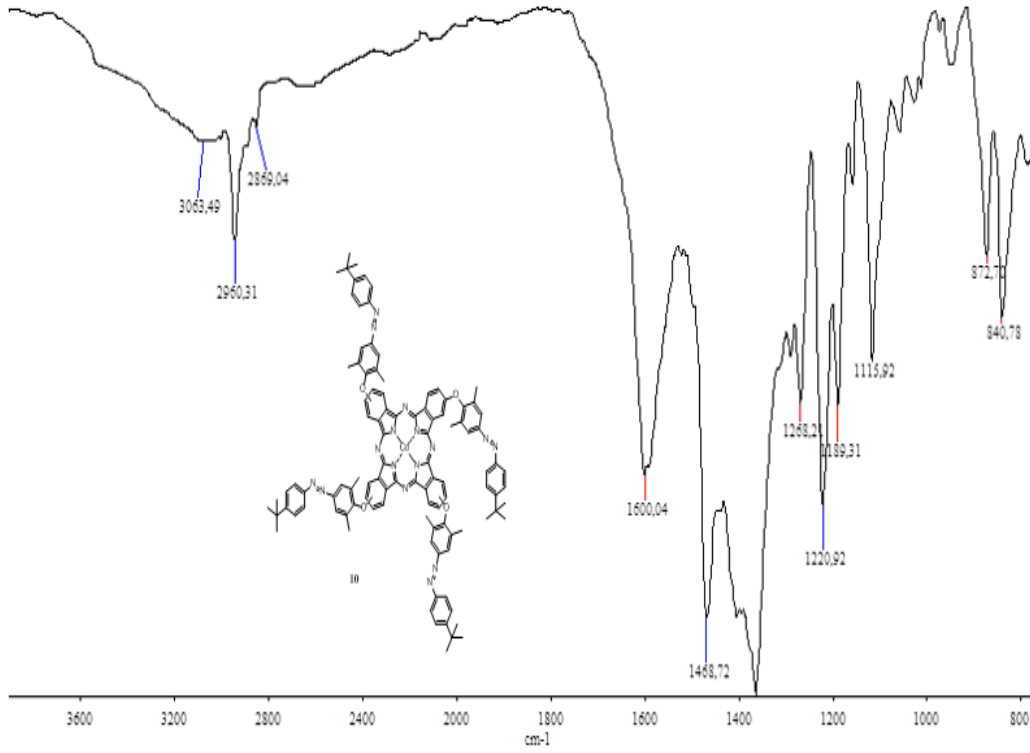
Şekil A.12 : 9 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



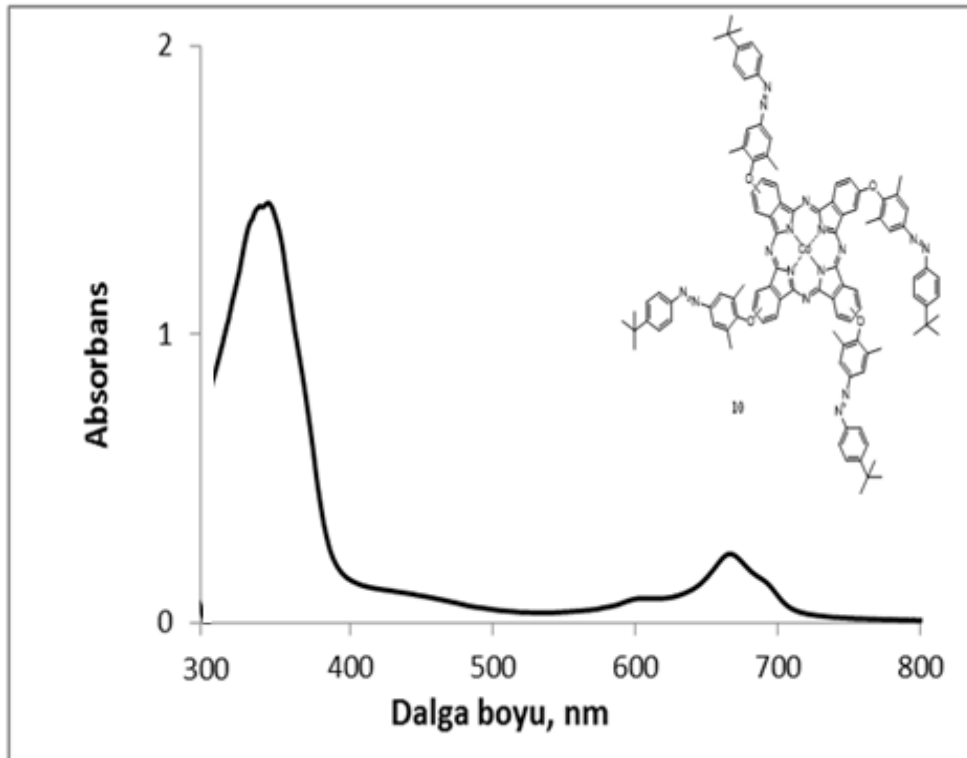
Şekil A.13 : 9 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



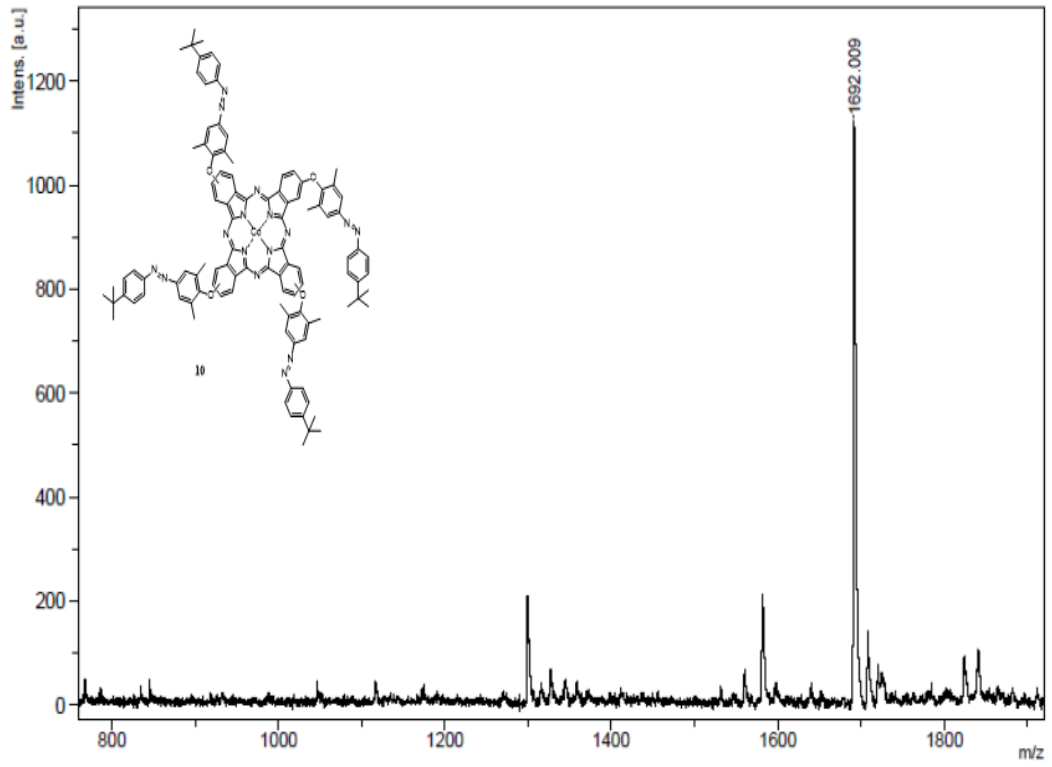
Şekil A.14 : 9 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.



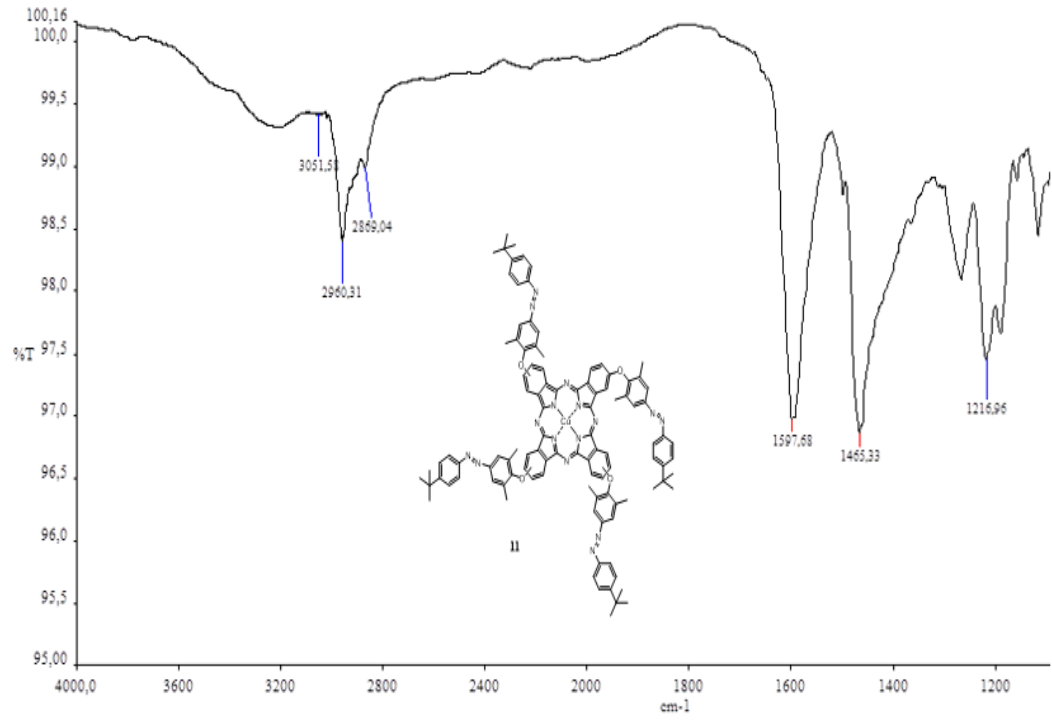
Şekil A.15 : 10 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



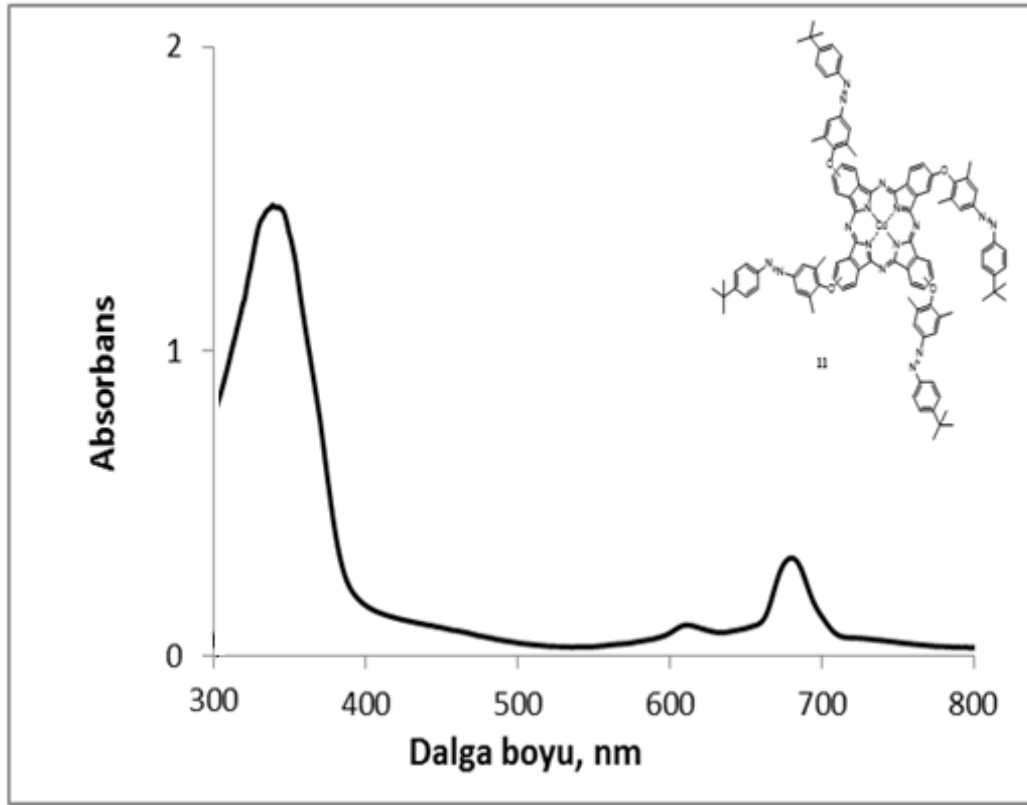
Şekil A.16 : 10 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



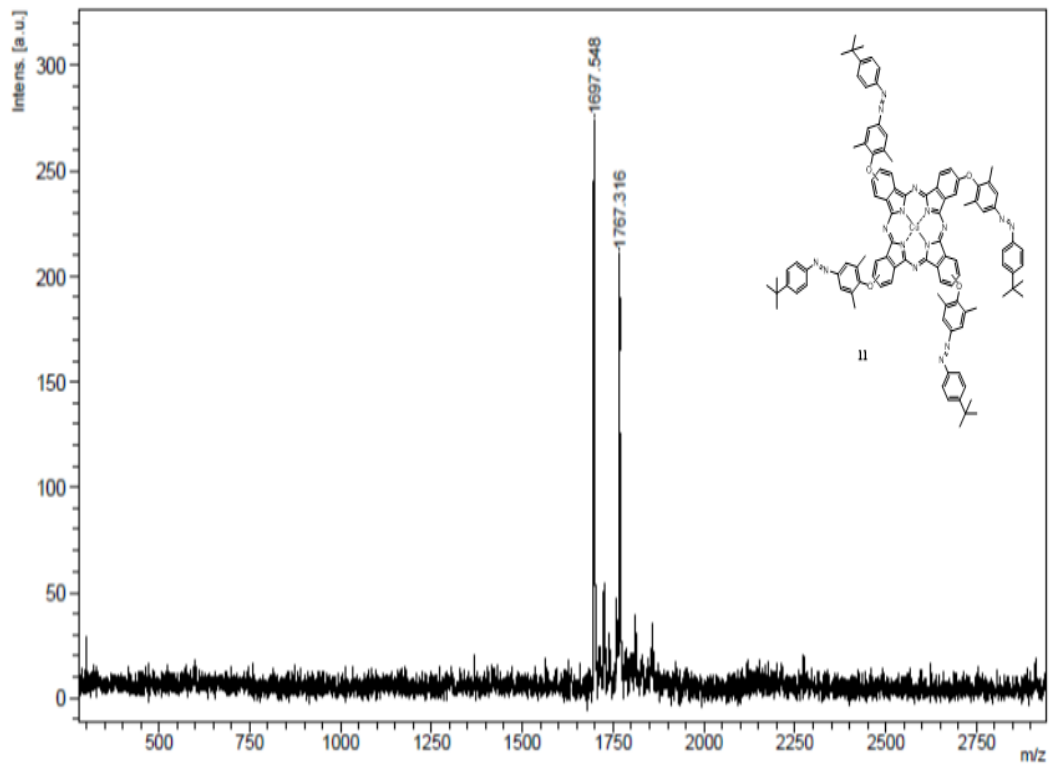
Şekil A.17 : 10 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF)spektrumu.



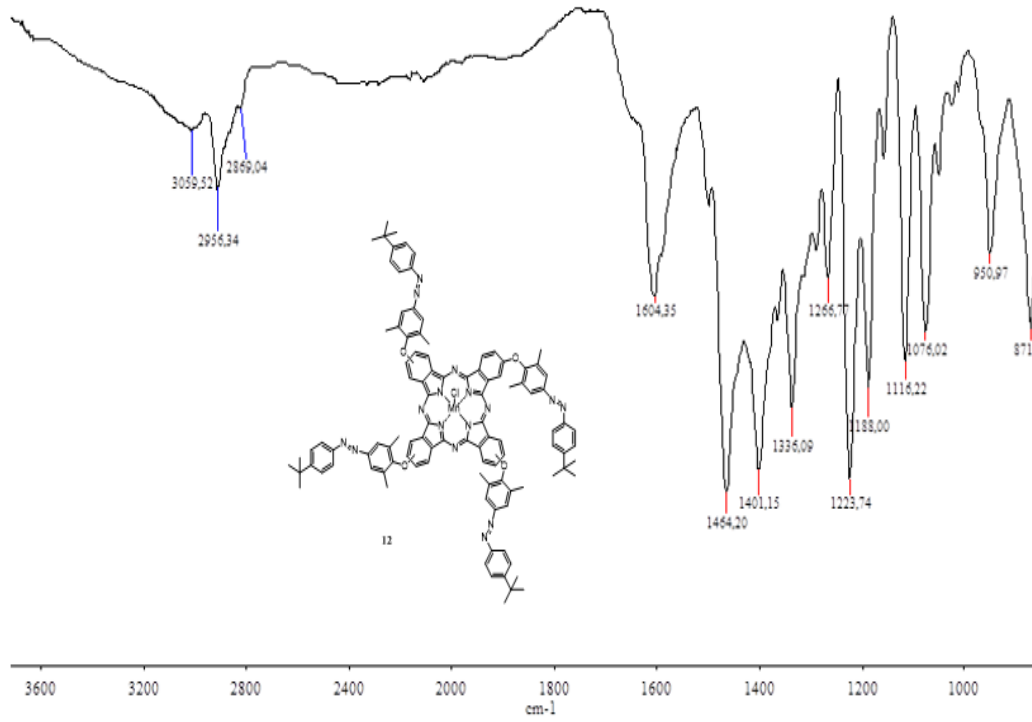
Şekil A.18 : 11 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



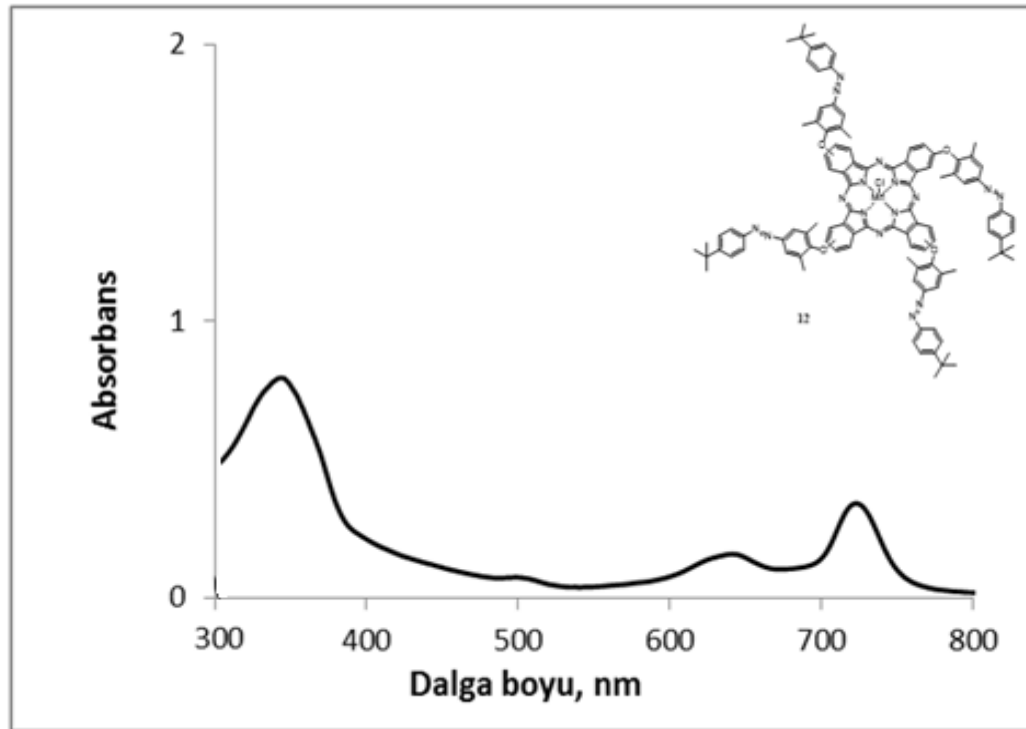
Şekil A.19 : 11 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



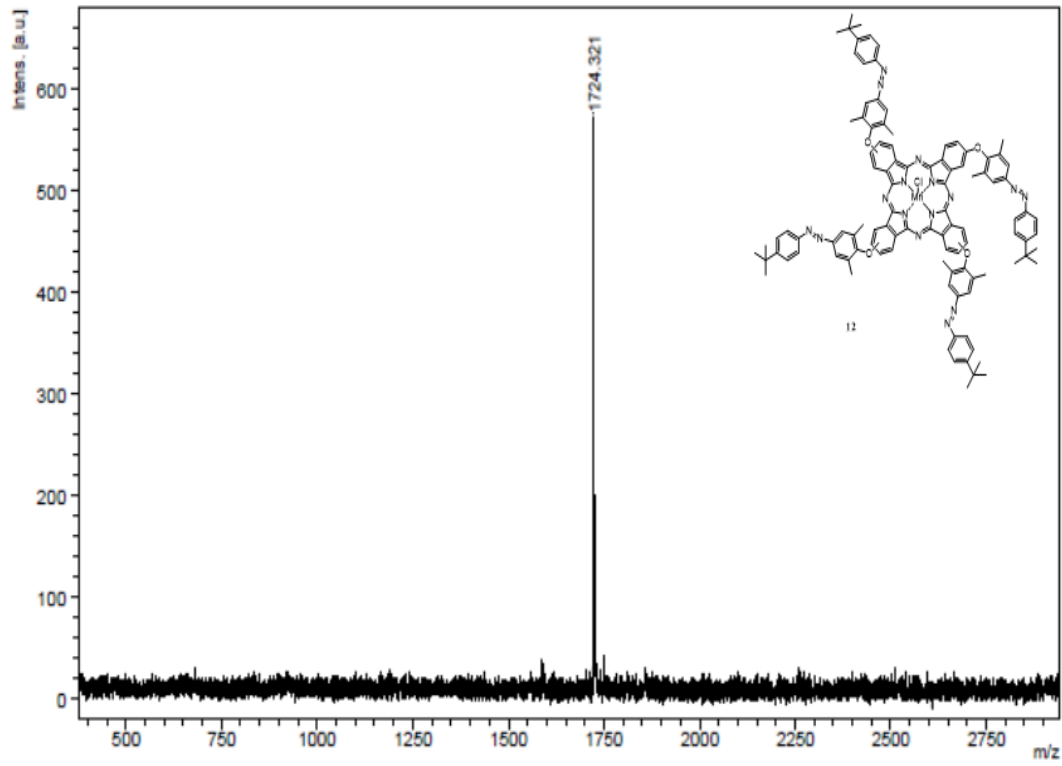
Şekil A.20 : 11 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.



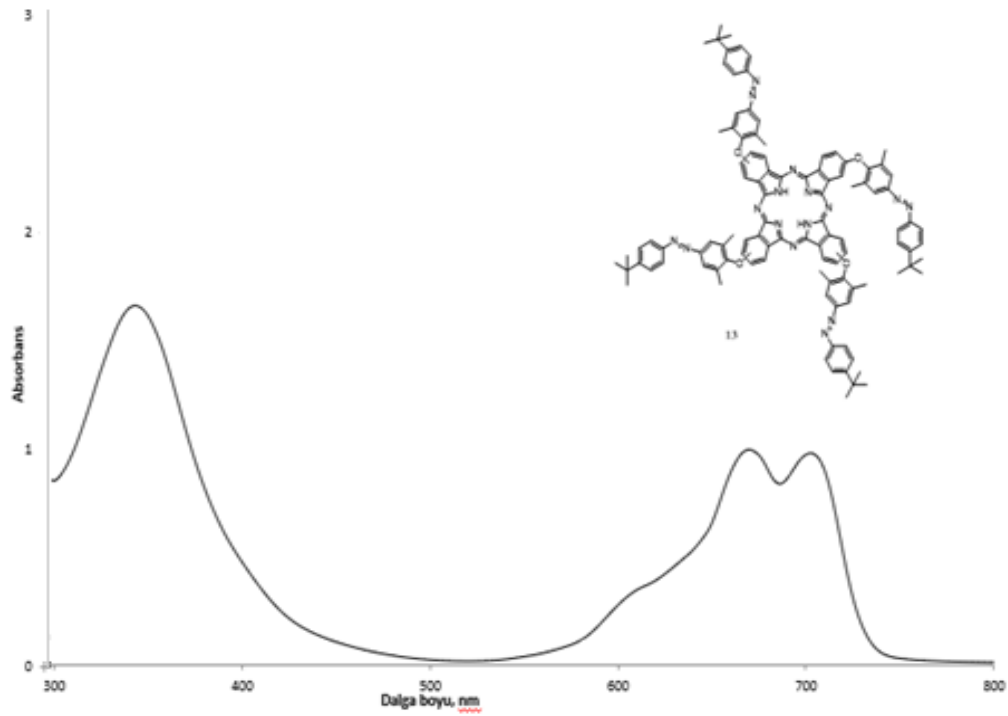
Şekil A.21 : 12 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



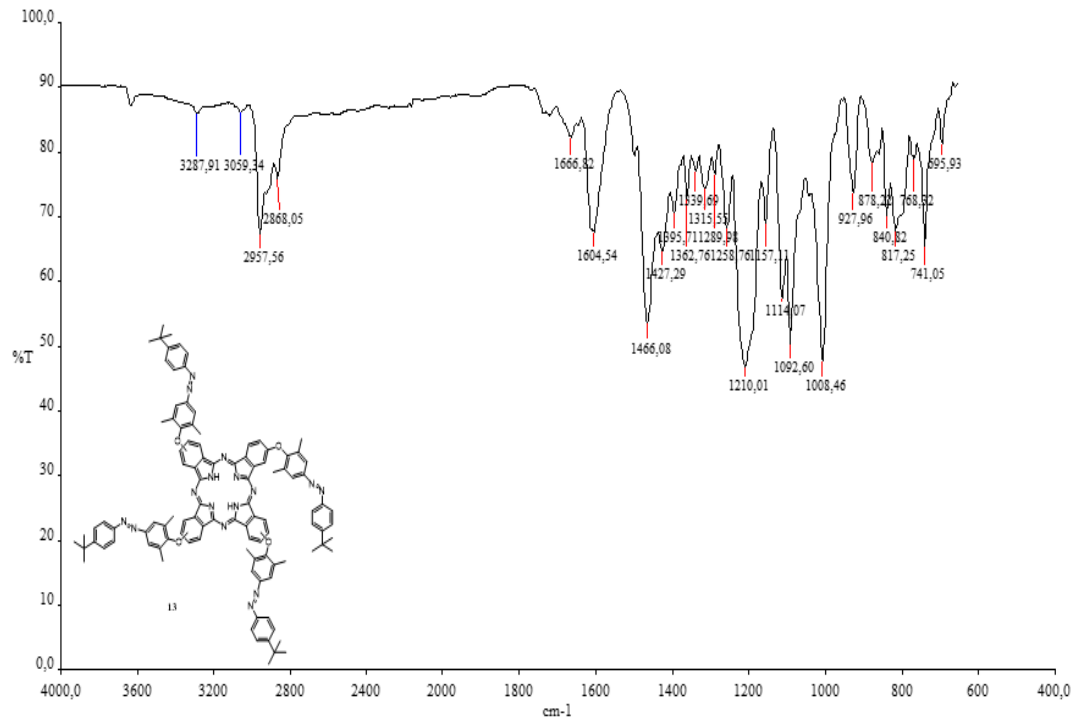
Şekil A.22 : 12 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



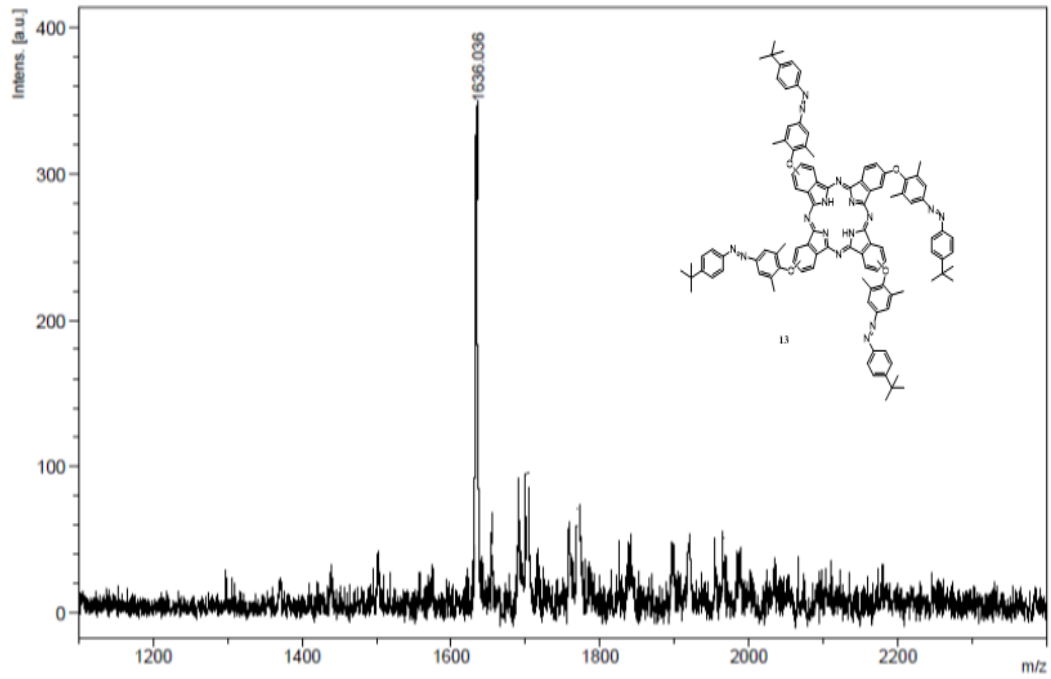
Şekil A.23 : 12 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.



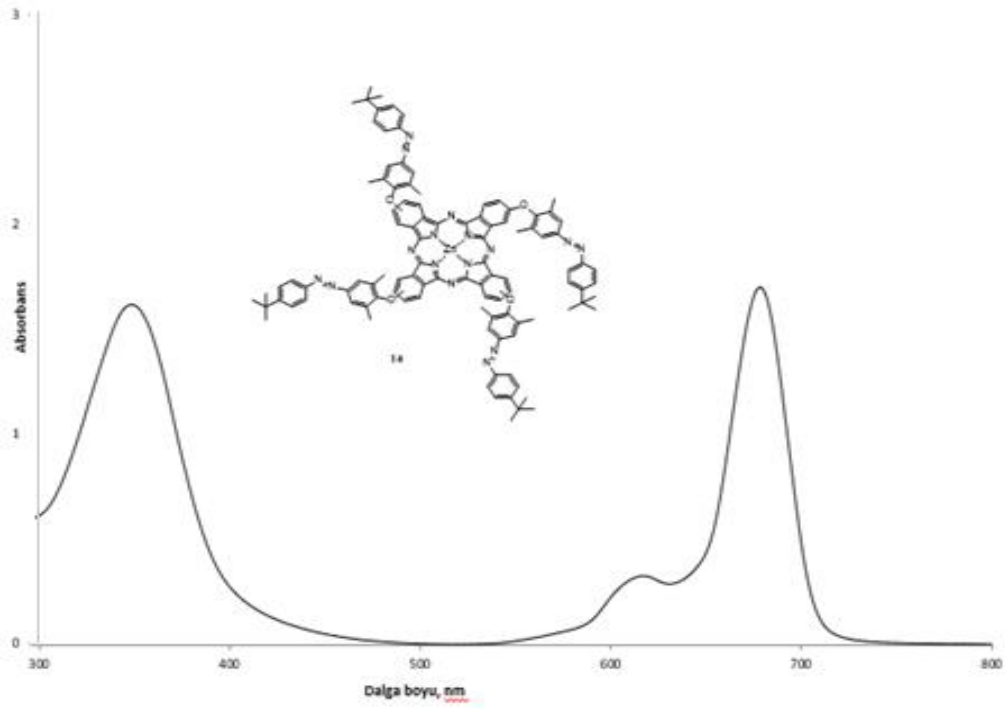
Şekil A.24 : 13 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



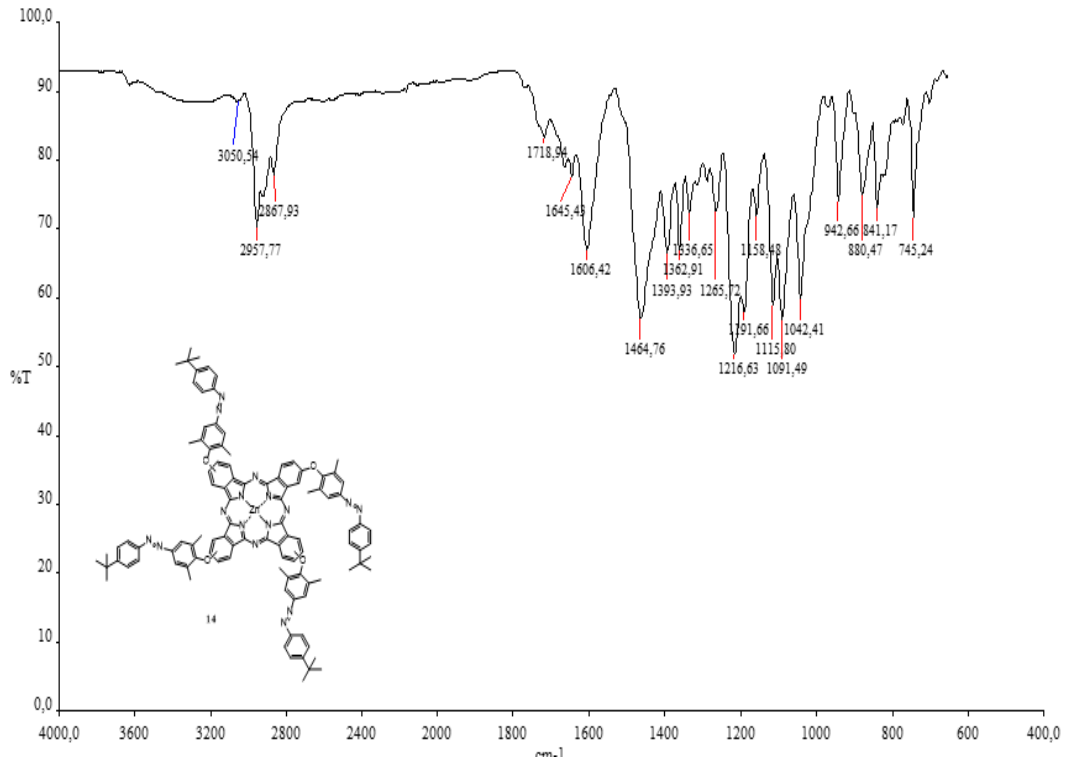
Şekil A.25 : 13 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



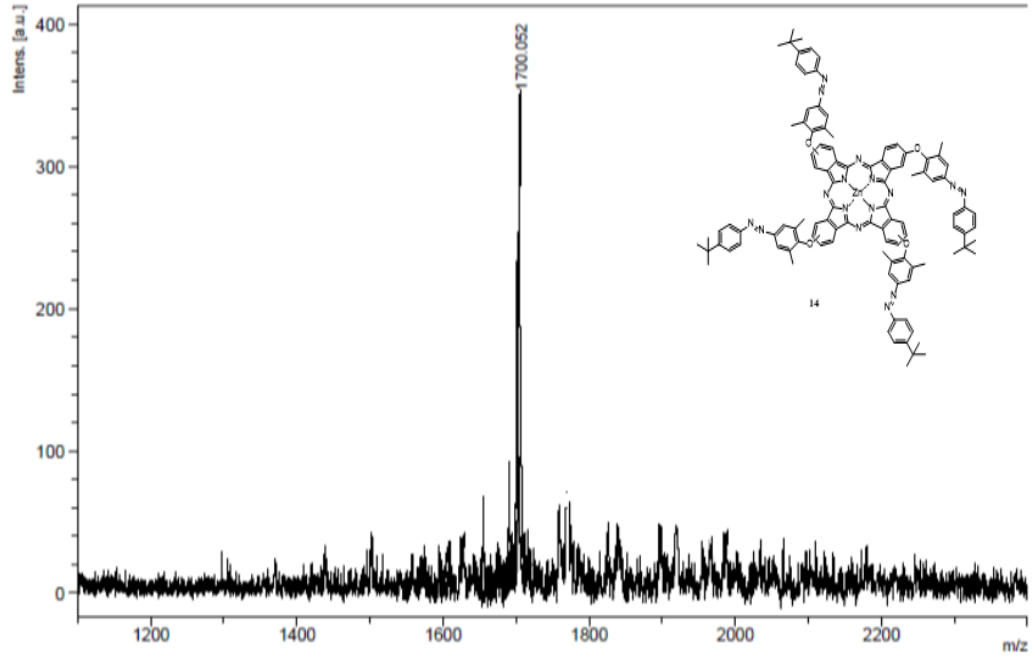
Şekil A.26 : 13 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.



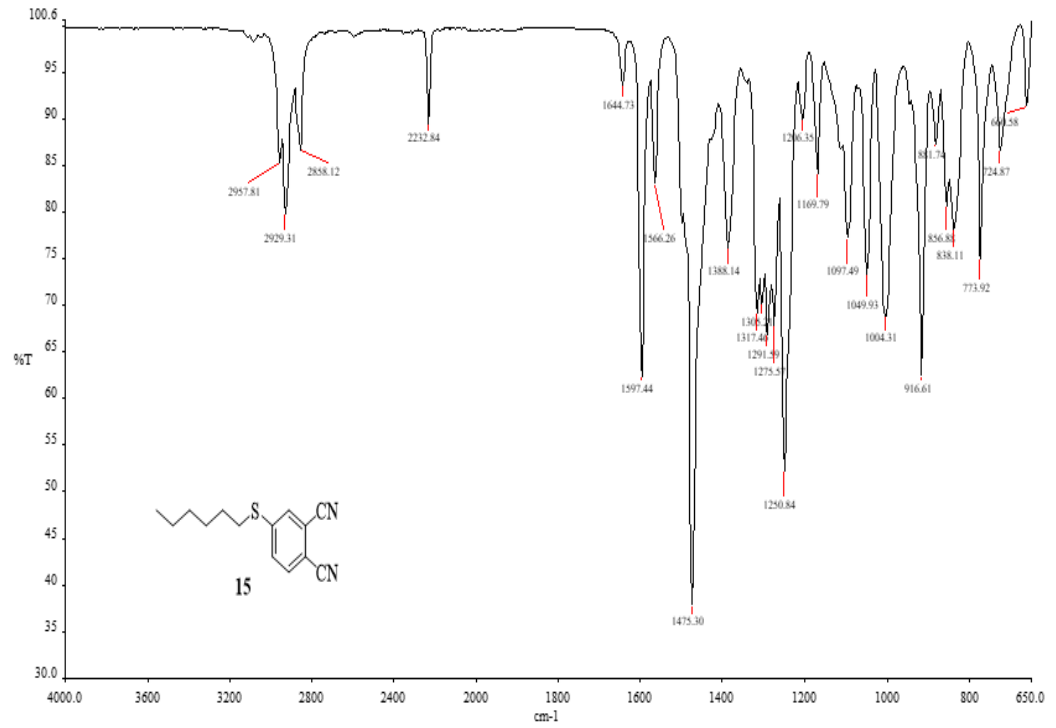
Şekil A.27 : 14 Bileşğinin UV-Vis spektrumu.



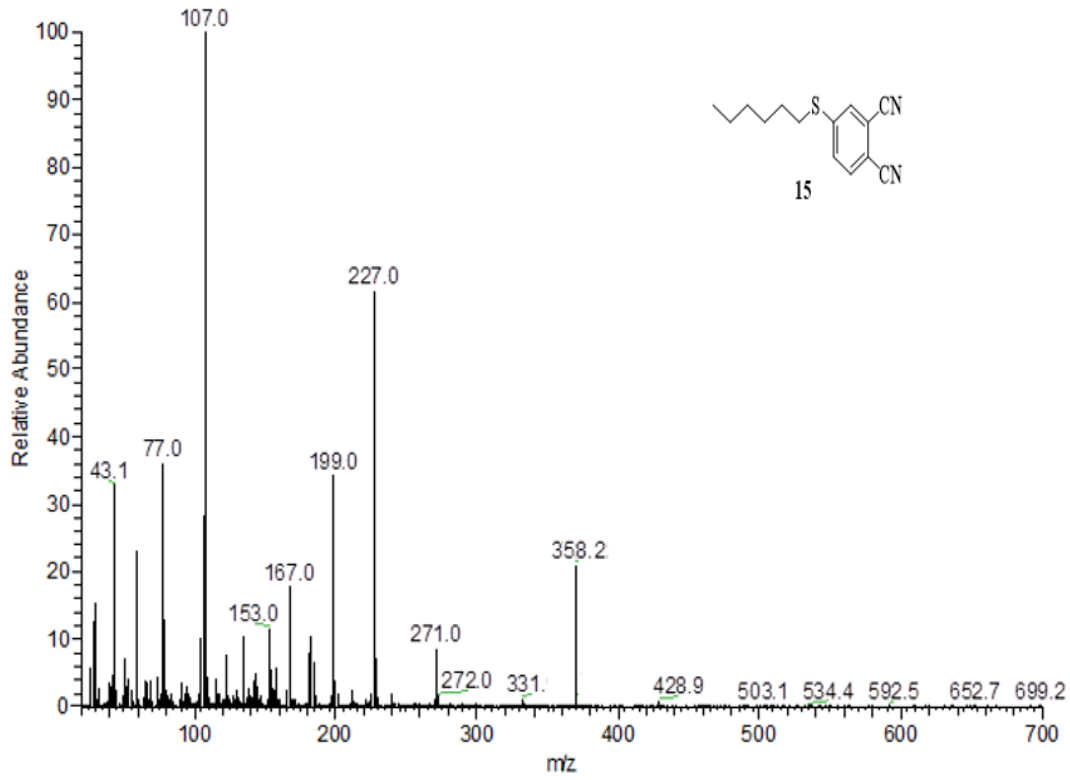
Şekil A.28 : 14 Bileşğinin FT-IR spektrumu.



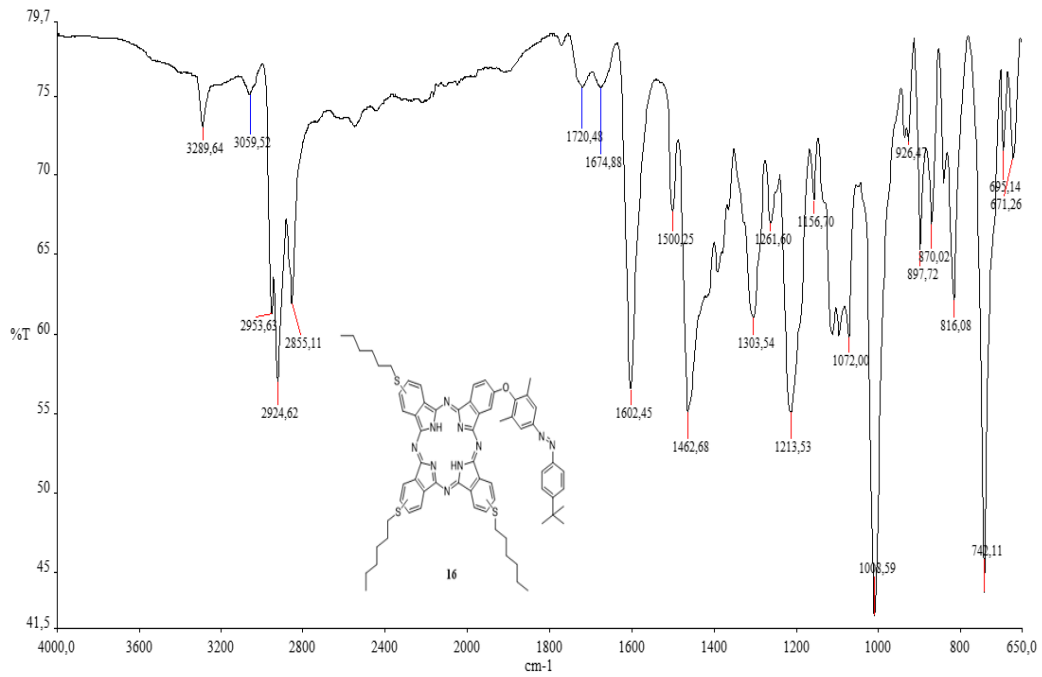
Şekil A.29 : 14 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.



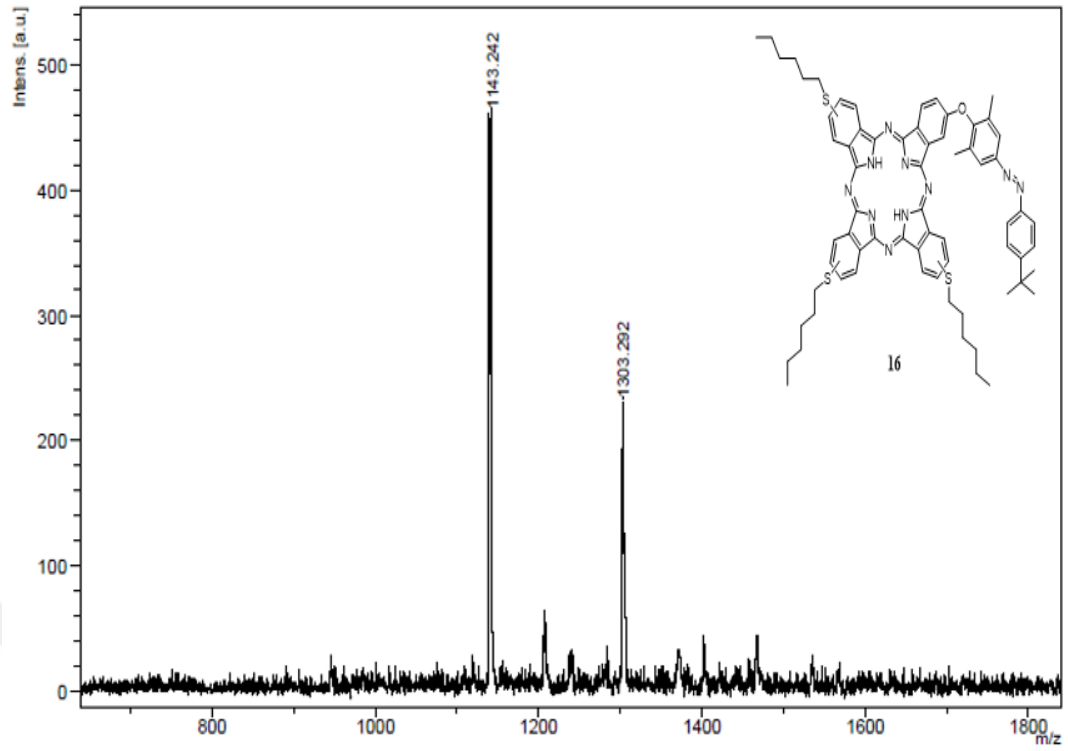
Şekil A.30 : 15 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



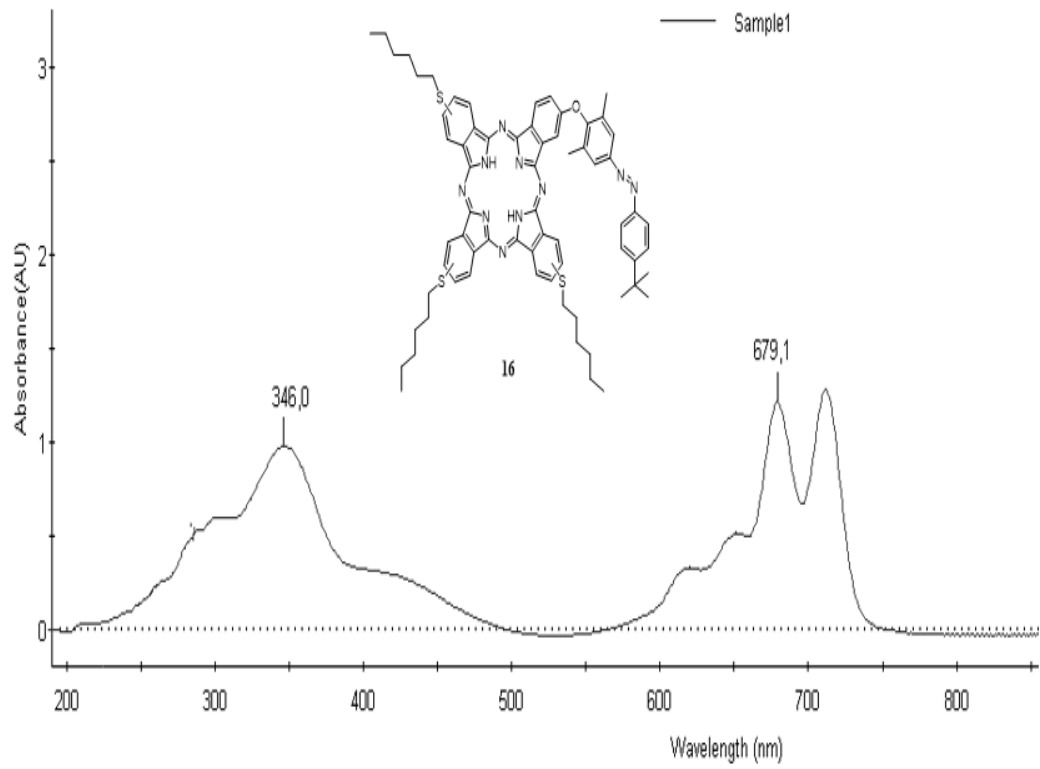
Şekil A.31 : 15 Bileşiğinin EI-MS spektrumu.



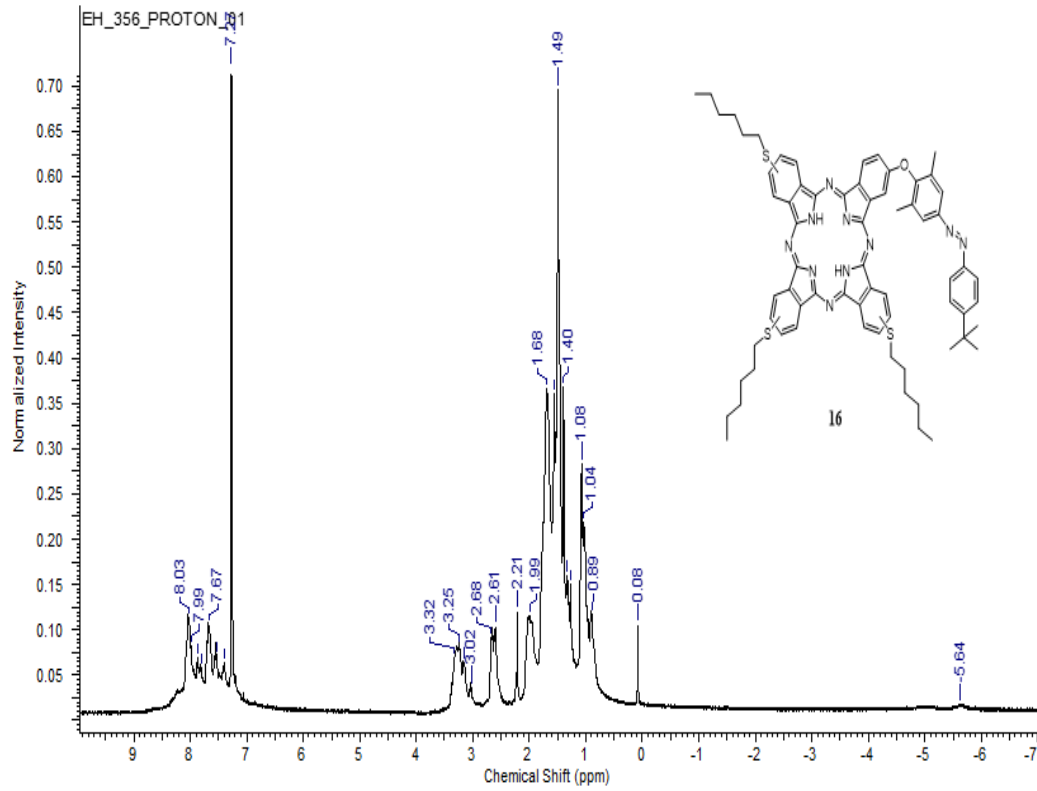
Şekil A.32 : 16 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



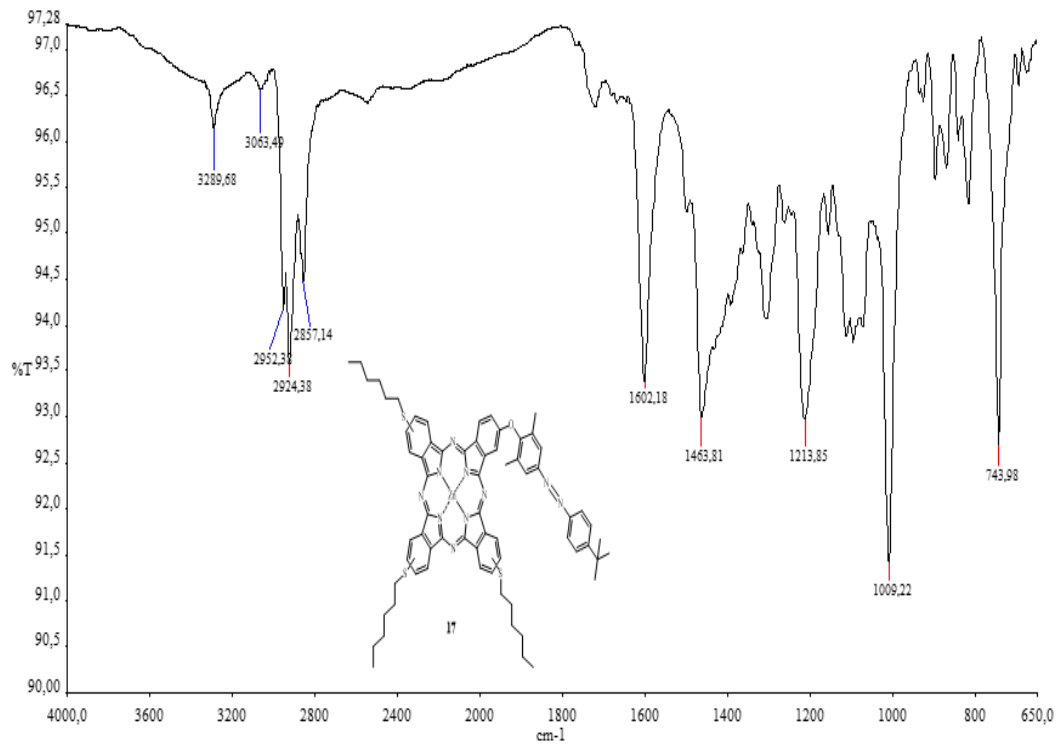
Şekil A.33 : 16 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.



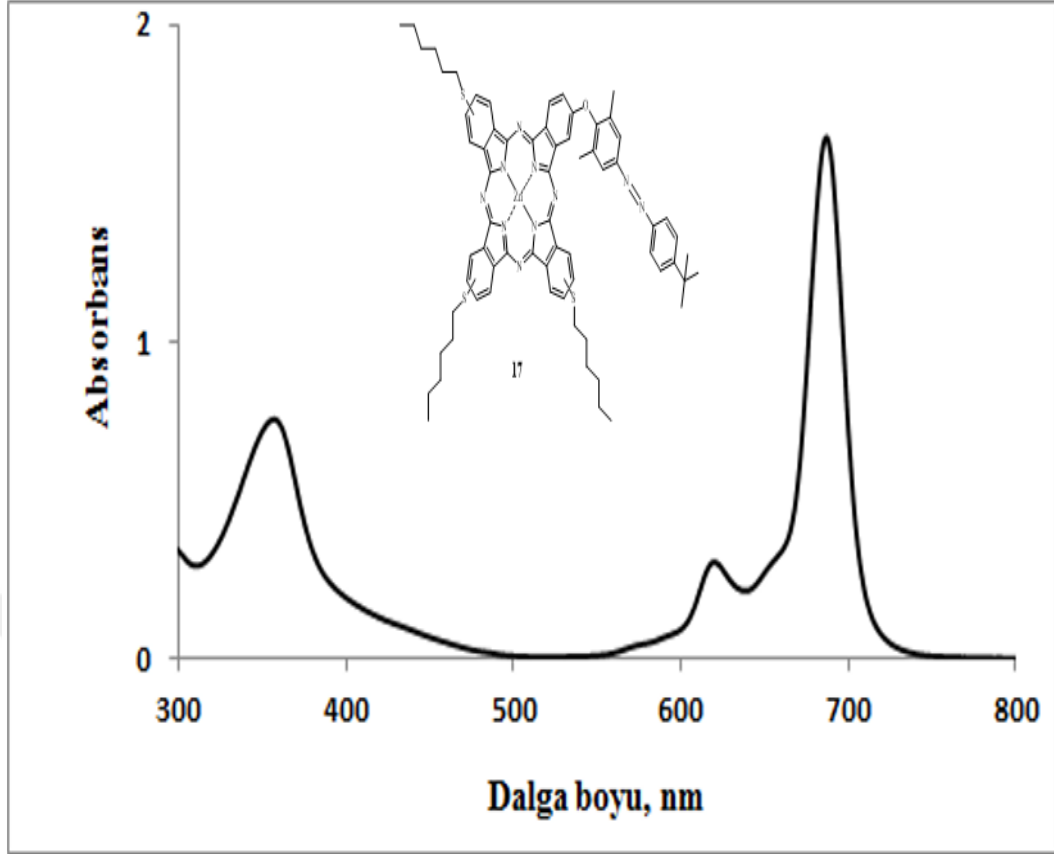
Şekil A.34 : 16 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



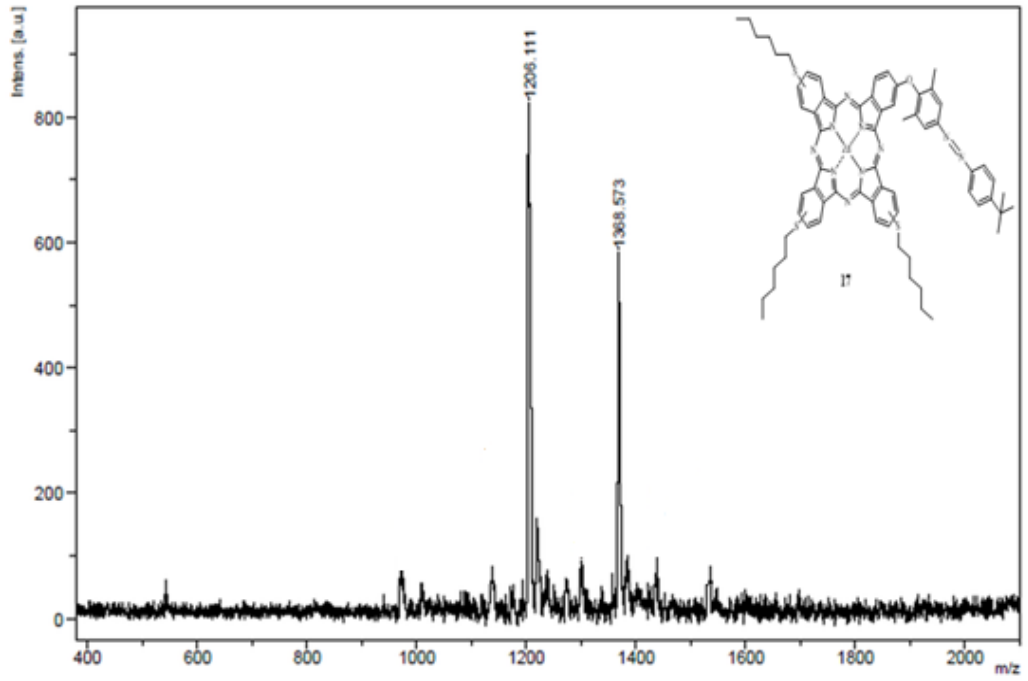
Şekil A.35 : 16 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.



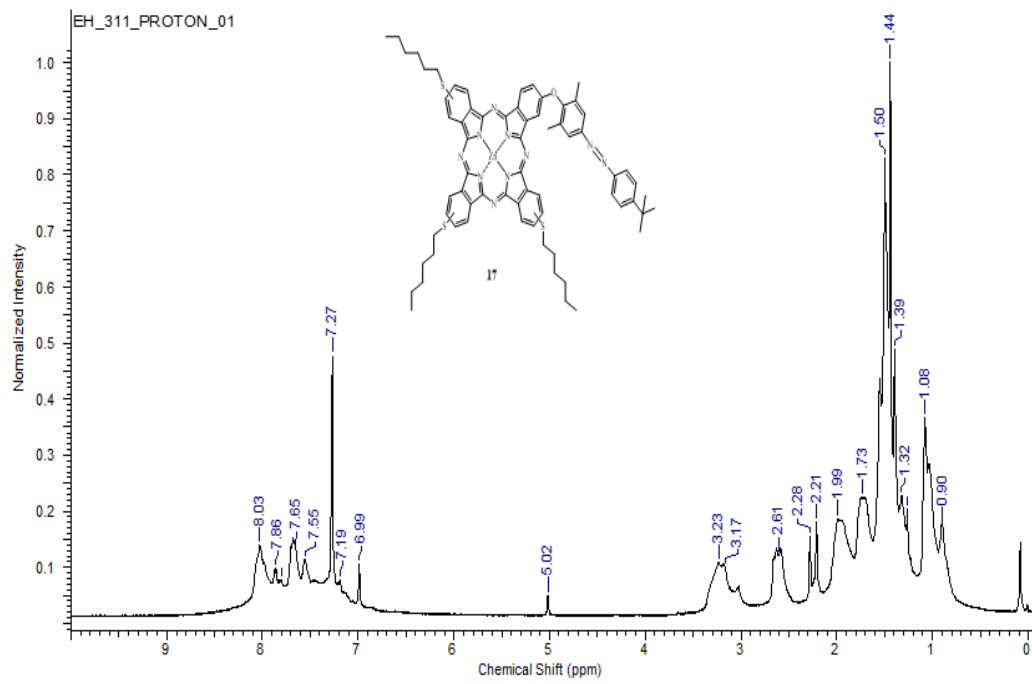
Şekil A.36 : 17 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



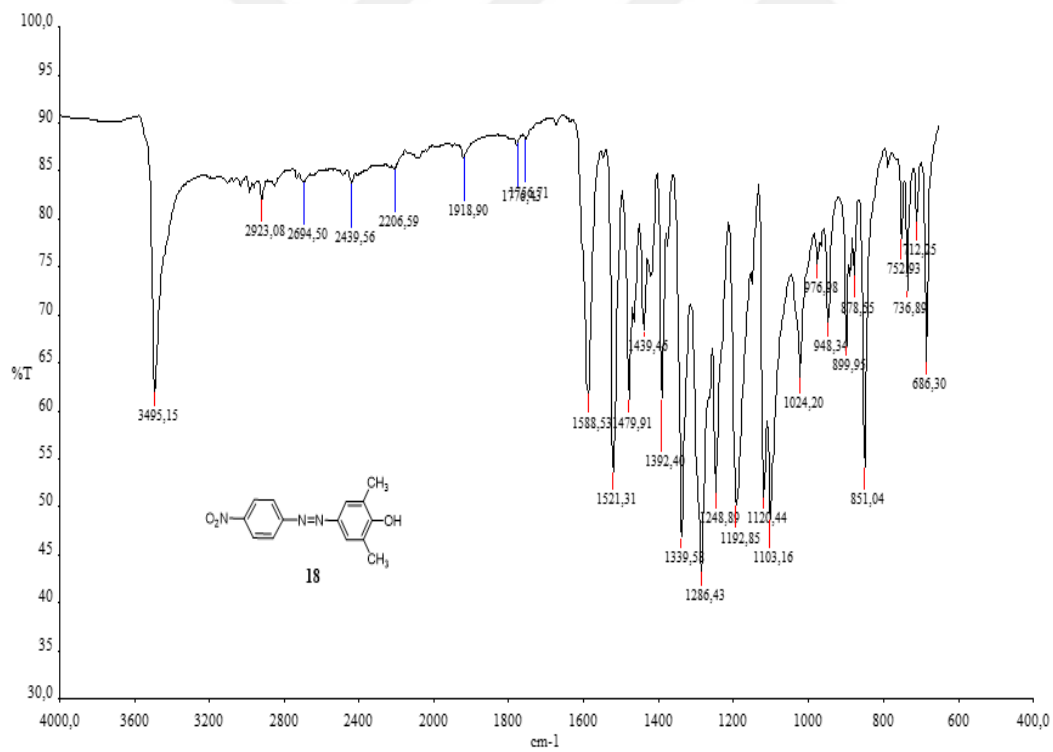
Şekil A.37 : 17 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



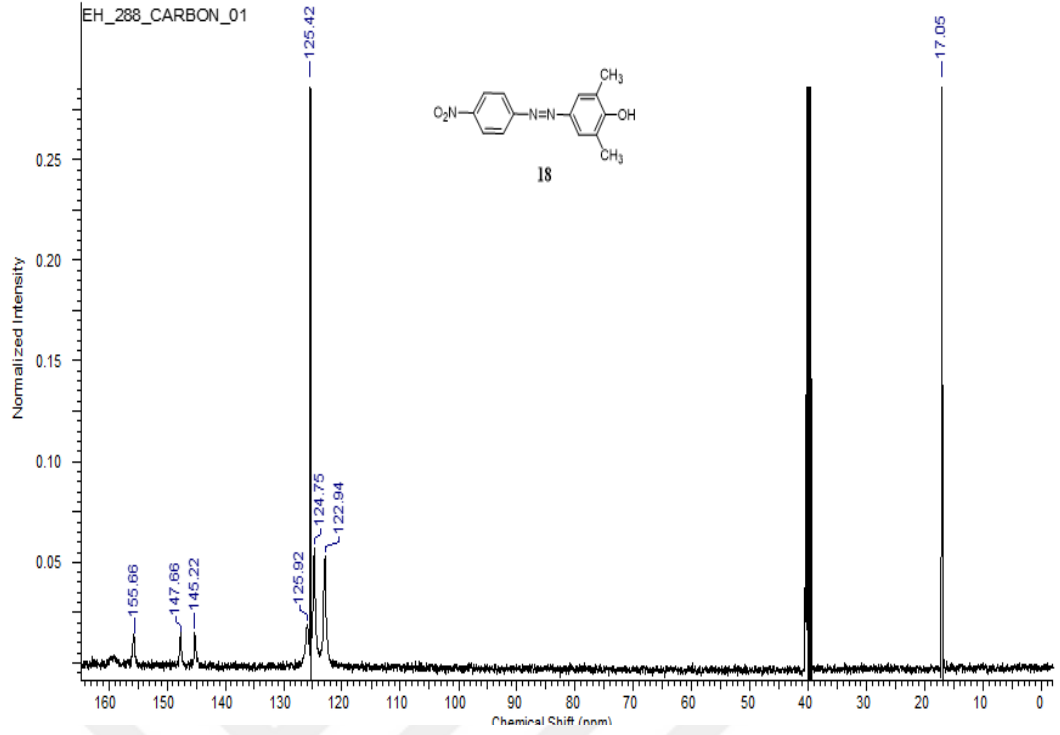
Şekil A.38 : 17 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.



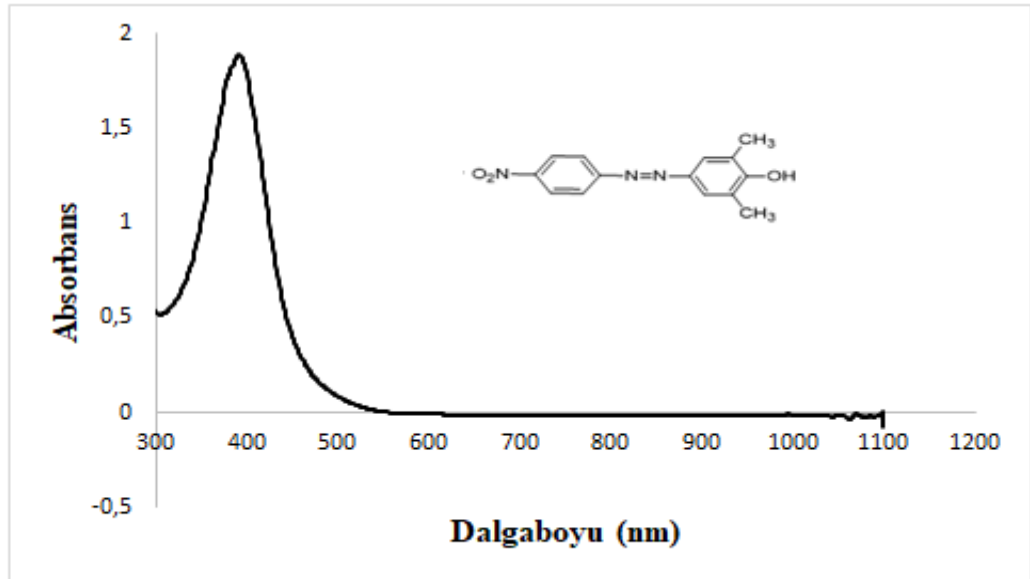
Şekil A.39 : 17 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.



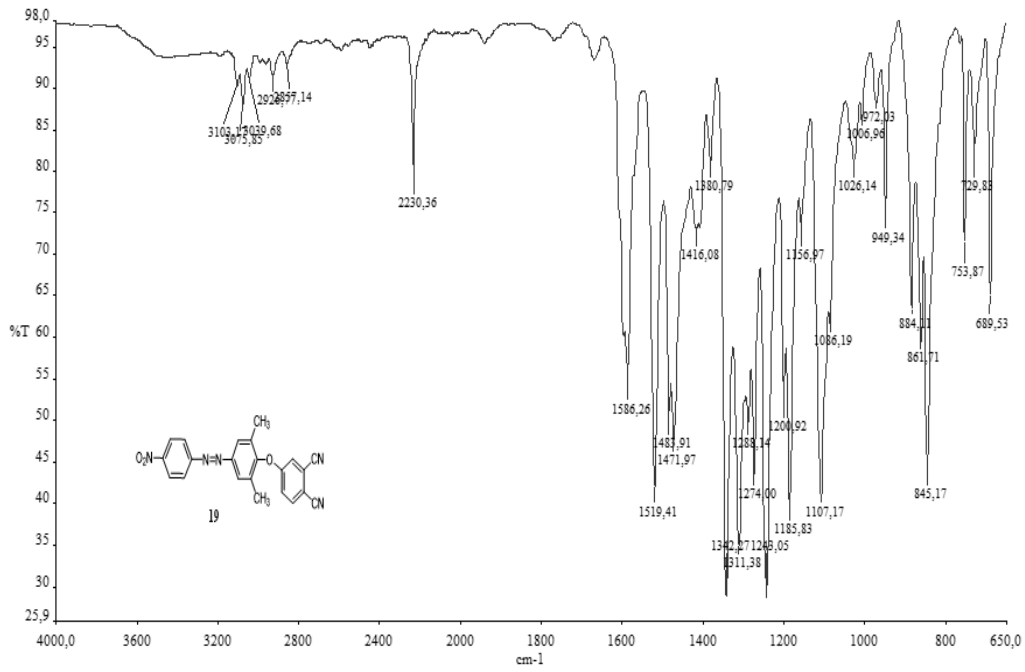
Şekil A.40 : 18 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



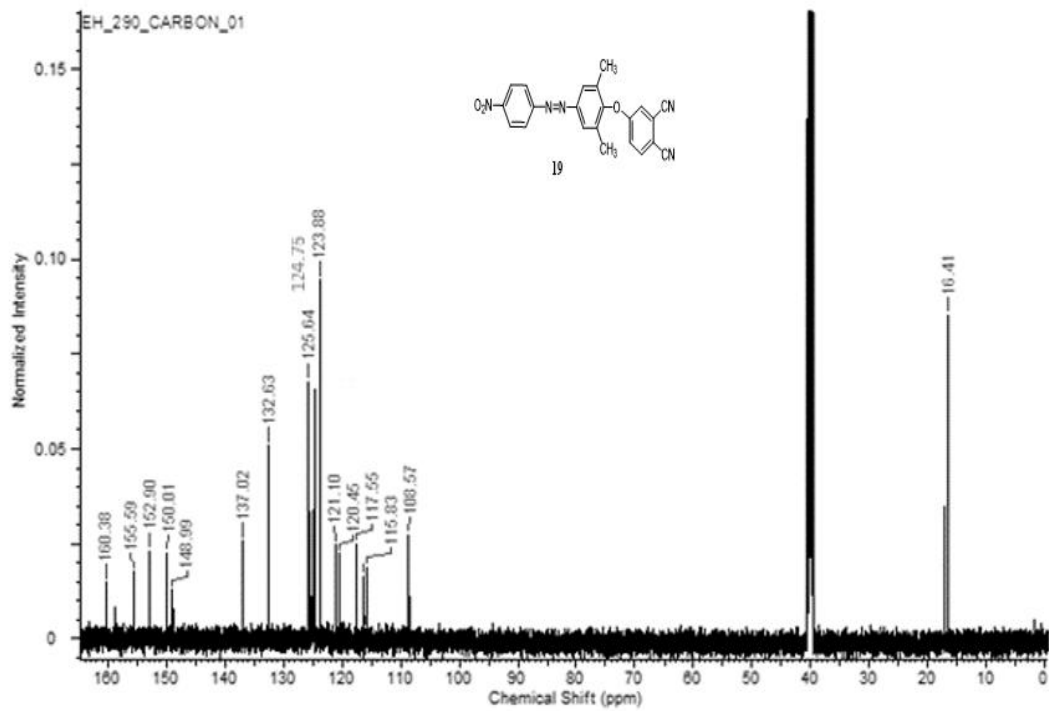
Şekil A.41 : 18 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



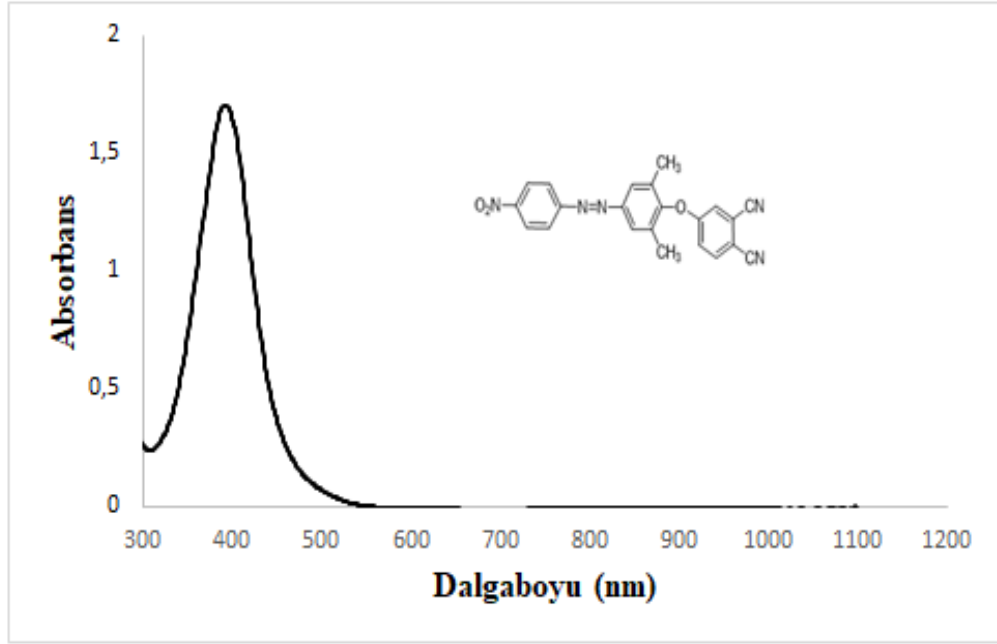
Şekil A.42 : 18 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



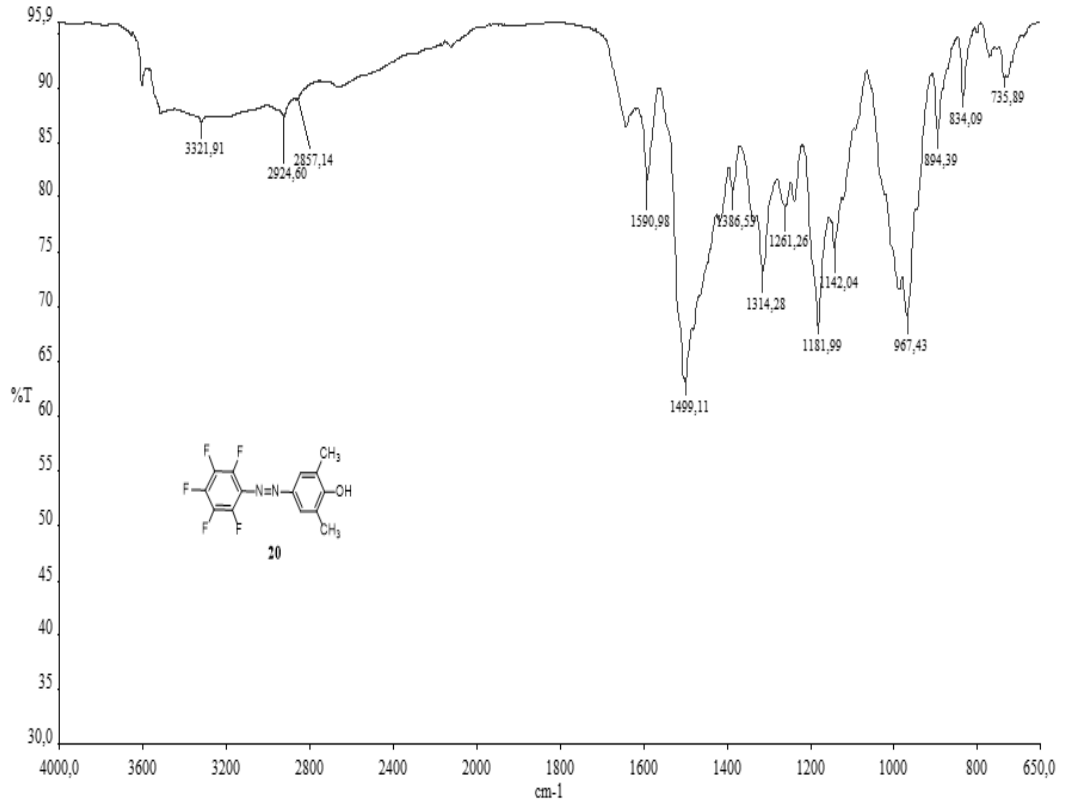
Şekil A.43 : 19 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



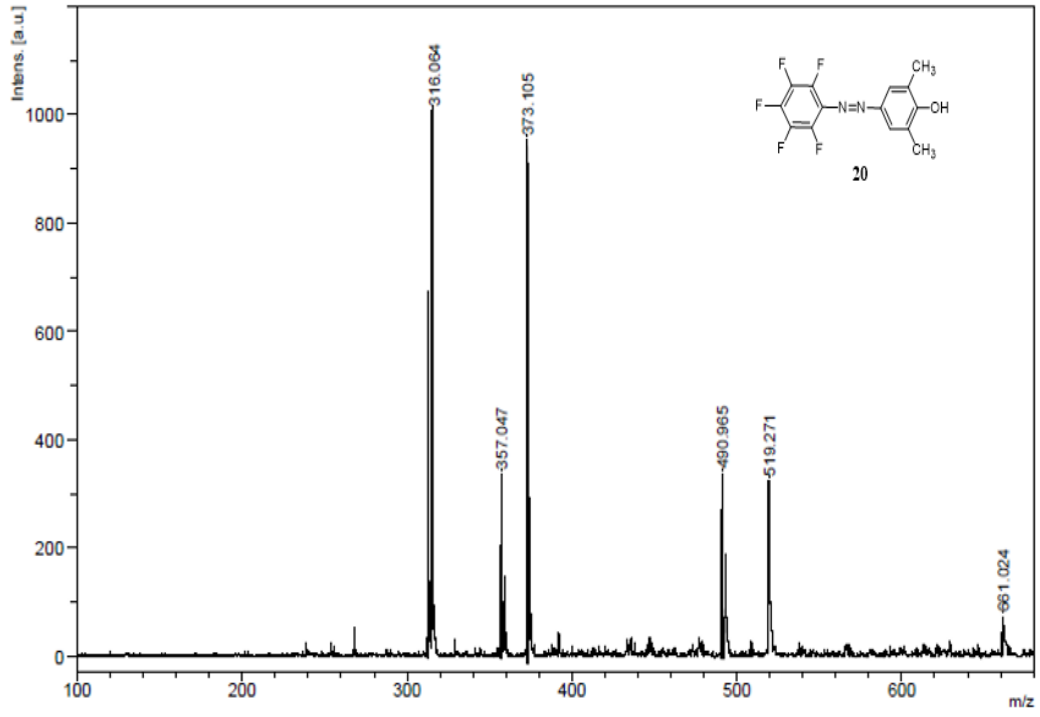
Şekil A.44 : 19 Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.



Şekil A.45 : 19 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.

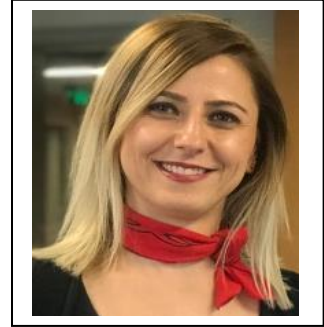


Şekil A.46 : 20 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil A.47 : 20 Bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Ebru ÖZKAN GARİP
Doğum Tarihi ve Yeri : 29.04.1985 / Tekirdağ
E-posta : ebruozkangarip@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2008, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : 2010, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2011 yılında Bilim İlaç A.Ş’de patent bölümünde çalışmaya başladım.
- 2010 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi’nde yüksek lisansını tamamladım.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Garip, E.Ö,** Özçesmeci M., Nar I., Özçesmeci İ. ve Hamuryudan E., 2018. Novel phthalocyanines containing azo chromophores; synthesis, characterization, photophysical, and electrochemical properties, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **22**: 1–9.
- **Garip, E.Ö,** Özçesmeci M., Katırcı R., Özçesmeci İ. ve Hamuryudan E., 2019. Unsymmetrical phthalocyanines containing azo moiety; Synthesis and photophysical properties, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **23**: 1–7.
- Hamuryudan E., **Özkan Garip E.**, Özçesmeci M., 2015. 2,6 Dimetil-4-4-Tert-bütilfenilazotia Grupları İçeren Metalli Ftalosiyaninler, V. *Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Mersin/TÜRKİYE.
- Özçesmeci M., **Özkan Garip E.**, Hamuryudan E., 2015. Azo Group Modified Metallophthalocyanines *Trans Mediterranean Colloquium on Heterocyclic Chemistry TRAMECH VIII*, Antalya/TÜRKİYE.

