

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ ASİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ ve YAPILARININ
AYDINLATILMASI

MELTEM BAYAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ ASİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ ve YAPILARININ
AYDINLATILMASI

MELTEM BAYAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. FATMA YÜKSEL

GEBZE

2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/12/2013 tarih ve 2013/67 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/01/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Meltem BAYAR'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Doç. Dr. Fatma YÜKSEL

ÜYE

:Doç. Dr. Devrim ATİLLA

ÜYE

:Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Ftalosiyeninler (Pc) 18 π -elektron sistemli düzlemsel makrosiklik bileşiklerdir. Sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle ftalosiyeninler pigment, boya, katalizör olarak kullanılmakta ve birçok ileri teknoloji alanlarında potansiyel kullanımları da araştırılmaktadır. Son zamanlarda, üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yeni bileşiklerin üretilmesi amacı ile farklı merkez metal atomu ve süstitüe grupları içeren yeni ftalosiyenin türevleri sentezlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, iki farklı türde yeni asimetric ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi amaçlandı. Her iki türde de asimetric ftalosiyenin bileşiklerinin bir tarafında fiziksel ve kimyasal özelliklerine etki eden fulleren- C_{60} veya imino grubunun bulunması, diğer üç tarafında organik çözücülerde çözünürlüğü arttırıcı alkil grupları bulunduran ftalosiyeninler tasarlandı.

Fulleren- C_{60} süstitüenti içeren 1. tür asimetric ftalosiyenin bileşiğinin sentezi için literatürde bulunmayan 2,3-bis(bromometil)-dikarbonitril pirazin (11) bileşiği başlangıç maddesi olarak sentezlendi ve yapısı aydınlatıldı. Ancak, bu ftalonitril bileşiğinden ftalosiyenin sentezi esnasında problemlerle karşılaşıldı ve sonuç ftalosiyenin bileşiğinin sentezi başarı ile sonuçlandırılmadı.

Yan grubunda imino grubu içeren 2. tür asimetric ftalosiyenin bileşiğinin sentezinde öncelikle, sırası ile 2-{2'-[(*tert*-bütoksikarbonil)amino]etoksi}-9,16,23-tri-*tert*-bütıl ftalosiyeninato çinko (II) (19) ve 2-(2'-aminoetoksi)-9,16,23-tri-*tert*-bütılftalosiyeninato çinko (II) (20) bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlendi ve saflaştırıldı. 2- [imino - 2 - etoksi - 9, 16, 23- tri- *tert*- bütılftalosiyeninato- çinko(II)] benzaldehit (20) bileşiği, 20 no'lu bileşiğin *o*-ftaldialdehit ile Schiff bazı reaksiyonu sonucu sentezlendi ve preparatif ince tabaka kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Bileşiğin yapısı kütle (MALDI-TOF), FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrometrik yöntemler ile aydınlatıldı.

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin,asimetric ftalosiyenin, fulleren, Schiff bazı.

SUMMARY

Phthalocyanines (Pcs) are macrocyclic compounds containing 18 π -electron system. Due to their physical and chemical properties, phthalocyanines are used in large amounts in dyes, pigments and catalysts and their potential use are being investigated in various advanced technological areas. Recently, many phthalocyanine derivatives are being synthesized that contain different kinds of central metal atoms and substituents in order to produce novel compounds that have unique physical and chemical properties.

In this thesis, the synthesis and investigation of properties of two kinds of new asymmetric phthalocyanines. In both kinds, the asymmetric phthalocyanine compounds was designed as containing fullerene-C₆₀ or imino groups in one side to improve their physical and chemical properties and containing alkyl groups in other three sides to provide the solubility in common organic solvents.

The new 2,3-bis(bromomethyl)-dicyanitrile pirazine (11) was synthesised and characterized as precursor for the synthesis of first kind asymmetric phthalocyanine compound which contains fullerene-C₆₀ substituent. However, the synthesis of target asymmetric phthalocyanine compound could not performed due to the several problems of during the tetramerisation reaction.

For the synthesis of asymmetric phthalocyanine compound which contains imino substituent firstly, the starting compounds 2-{2'-[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]ethoxy}-9,16,23-tri-*tert*-butyl phthalocyaninato zinc (II) (19) and 2-(2'-aminoethoxy)-9,16,23-tri-*tert*-butyl phthalocyaninato zinc (II) (20) were synthesised and purified according to literature. The target compound 2-[imino-2-ethoxy-9,16,23-tri-*tert*-butylphthalocyaninato-zinc(II)]benzaldehyde (21) was synthesised by the Schiff base reaction of compound (20) and *o*-phthaldialdehyde and purified by using of thin layer chromatography technique. The structure of this compound was characterized with the data obtained from FT-IR, NMR and mass spectra.

Keywords: Phthalocyanine, asymmetric phthalocyanine, fullerene, Schiff base.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ve deneyimi ile beni yönlendiren, akademik çalışmalarımda gerekli olan her türlü imkânı sağlayan, tez danışmanım, değerli hocam sayın Doç. Dr. Fatma YÜKSEL'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen ve bilgileri ile bana yön gösteren Prof. Dr. Vefa AHSEN'e, Kimya Bölümü Başkanı Prof. Dr. Adem KILIÇ'a ve Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e, Doç. Dr. Devrim ATILLA'ya teşekkür ederim.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki değerli hocalarıma ve çalışmalarım süresince deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığım tüm çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca beni benden daha çok düşünen, daima gerektiğinden daha fazlasını sunan, sevgi, emek ve sabırlarıyla her zaman yanımda olan, maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan annem ve babam başta olmak üzere sevgili aileme teşekkür ederim.

Bu çalışmalarım sırasında 112T213 numaralı proje kapsamında beni destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve Mühendislik Araştırma Grubu çalışanlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Ftalosiyeninler	4
2.1.1. Ftalosiyeninlerin tanımı	4
2.1.2. Ftalosiyeninlerin Numaralandırılması	4
2.1.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması	5
2.1.4. Ftalosiyeninlerin Genel Süstitüsyon Şekilleri	6
2.1.5. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metodları	7
2.1.5.1 Simetrik Ftalosiyeninler ve Sentez Metodları	7
2.1.5.2 Asimetrik Ftalosiyeninler ve Sentez Metodları	8
2.1.6. Ftalosiyeninlerin Özellikleri	11
2.1.6.1. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri	11
2.1.6.2. Jablonski Diyagramı, Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü	13
2.2. Fullerenler	15
2.3. Schiff Bazları	17
2.4. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri	19
3. ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI	21
4. KULLANILAN MADDE ve CİHAZLAR	23
5. DENEYSEL KISIM	25
5.1. Başlangıç Maddeleri (1-11) ve Fulleren Substitüe Ftalosiyeninlerin (12-14) Sentezi	25
5.1.1. N,N' –Ditosil–o–fenilendiamin (1) Sentezi	25

5.1.2. 4,5- Dibromo- N,N'- ditosil-o- fenilendiamin (2) sentezi	26
5.1.3. 1,2- Diamino- 4,5- dibromobenzen (3) Sentezi	27
5.1.4. 1,2- Diamino- 4,5- disiyanobenzene (4) Sentezi	28
5.1.5. 4,5- Dikloroftalik anhidrit (5) Sentezi	29
5.1.6. 4,5- Dikloroftalimid (6) Sentezi	30
5.1.7. 4,5- Dikloroftalamid (7) Sentezi	30
5.1.8. 4,5- Dikloroftalonitril (8) sentezi	31
5.1.9. 1,2- Di(hekziltiyo)- 4,5- ftalonitril (9) Sentezi	32
5.1.10. 2,3- Bis (bromometil)- dikarbonitril pirazin (10) ve 2,3- bis(metilen)fulleren-dikarbonitril pirazin (11) Sentezi	33
5.1.11. 2,3-Bis(metilen)fulleren-dikarbonitril pirazin (11) Sentezi	34
5.1.12. Fulleren İçeren AB ₃ Ftalosiyenin (12) Sentezi	35
5.1.13. Fulleren İçeren AB ₃ Ftalosiyenin (13) Sentezi	36
5.1.14. Fulleren Süstitüe Simetrik Ftalosiyenin (14) sentezi	37
5.2. Başlangıç Maddeleri (15-18) ve Yeni Schiff Bazı Ftalosiyenlerin (19-21) Sentezi	38
5.2.1. 4-Nitroftalimid (15) Sentezi	38
5.2.2. 4-Nitroftalamid (16) Sentezi	39
5.2.3. 4-Nitroftalonitril (17) Sentezi	40
5.2.4. 4- {2'- [(<i>tert</i> - bütoksikarbonil)amino] etoksi } ftalonitril (18) Sentezi	41
5.2.5. 2-{2'-[(<i>tert</i> -bütoksikarbonil)amino]etoksi}-9,16,23-tri- <i>tert</i> - bütilftalosiyeninato çinko (II) (19) Sentezi	42
5.2.6.2-(2'-aminoetoksi)-9,16,23-tri- <i>tert</i> -bütilftalosiyeninato çinko (II) (20) Sentezi	43
5.2.7. 2-[imino-2-etoksi-9,16,23-tri- <i>tert</i> -bütilftalosiyeninato çinko(II)]benzaldehyt (21) Sentezi	44
6. SENTEZLENEN BAŞLANGIÇ VE SONUÇ BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ AYDINLATILMASI	45
6.1. N,N'-Ditosil-o-fenilendiamin (1) Bileşiği	45
6.2. 4,5- Dibromo- N,N'- ditosil-o- fenilendiamin (2) Bileşiği	46
6.3. 1,2- Diamino- 4,5- dibromobenzen (3) Bileşiği	47
6.4. 1,2- Diamino- 4,5- disiyanobenzene (4) Bileşiği	48

6.5. 1,2-Di(hekziltiyo)-4,5-ftalonitril (9) Bileşigi	50
6.6. 2,3-Bis(bromometil)-dikarbonitril pirazin (10) Bileşigi	51
6.7. 2,3-Bis (metilen) fulleren-dikarbonitril pirazin (11) Bileşigi	54
6.8. 4-{2'[(tert-bütoksikarbonil)amino]etoksi} ftalonitril (18) Bileşigi	57
6.9. 2-{2'-[(tert-bütoksikarbonil)amino]etoksi}-9,16,23-tri-tert-bütiftalosiyanimato çinko (II) (19) Bileşigi	59
6.10. 2-(2'-aminoetoksi)-9,16,23-tri-tert-butiftalosiyanimato çinko (II) (20) Bileşigi	63
6.11. 2-[imino-2-etoksi-9,16,23-tri-tert-bütiftalosiyanimato-çinko(II)]benzaldehit (21) Bileşigi	67
7. TARTIŞMA ve SONUÇLAR	71
7.1. Sentez Çalışmaları	71
7.1.1. Fulleren Süstitüe Asimetrik Ftalosiyanimler	71
7.1.2. İmino Süstitüe Asimetrik Ftalosiyanim	73
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
Φ_F	: Floresans kuantum verimi
τ_F	: Floresans ömrü (lifetime)
ϵ	: Epsilon
η	: Reaktif indisi
AcOH	: Asetik asit
C ₆₀	: Fulleren
CuCN	: Bakır (I) siyanür
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(1,5,5)
DCM	: Dikolorometan
DMAE	: Dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EC	: External Conversion (Dış Dönüşüm)
ESI	: Electron Spray Ionization
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
¹ H	: Hidrojen atomunun 1 kütle numaralı İzotopu
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
IC	: Internal Conversion (İç Dönüşüm)
ISC	: Intersystem Crossing (Sistemler Arası Geçiş)
LED	: Light Emitting Diodes
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MALDI	: Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization
MeOH	: Metanol
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
o-DCB	: 1,2-Diklorobenzen
Pc	: Ftalosiyanin
Pc ₂ H	: Metalsiz ftalosiyanin
PcM	: Metalli ftalosiyanin
PDT	: Fotodinamik terapi

SubPc	:	Subftalosiyanin
TBAB	:	Tetra- <i>n</i> -bütil amonyum bromit
TFA	:	Trifloroasetik asit
THF	:	Tetrahidrofuran
TLC	:	Thin Layer Chromatography
TMS	:	Tetrametilsilan
UV/Vis.	:	Ultraviyole/Visible

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Porphirin, tetrabenzoporphirin, porfirazin ve ftalosiyanin arasındaki yapısal ilişkiler.	1
1.2: Elektron alıcı ftalosiyanin örnekleri.	3
1.3: Elektron verici ftalosiyanin örnekleri.	3
2.1: a) Metalsiz ftalosiyanin (PcH ₂), b) Metalli ftalosiyanin (PcM).	4
2.2: Ftalosiyaninlerin numaralandırılması.	5
2.3: Ftalosiyaninlerin adlandırılması.	6
2.4: Ftalosiyaninlerin genel süstitüsyon şekilleri	6
2.5: Simetrik Ftalosiyaninlerin genel gösterimi.	7
2.6: Simetrik ftalosiyaninlerin sentez metodları.	8
2.7: Asimetrik periferale ftalosiyaninlerin genel gösterimi.	9
2.8: İstatiksel ftalonitrillerin siklotetramerleşmeyle asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi.	9
2.9: Polimer üzerinden asimetrik ftalosiyanin sentezi.	10
2.10: Subftalosiyanin üzerinden asimetrik ftalosiyanin sentezi.	11
2.11: Metalsiz ve Metalli ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları (Q ve B bandları).	12
2.12: Jablonski diyagramı.	13
2.13: Fulleren genel gösterimi.	15
2.14: Fulleren-Pc ikilisinin molekül arası elektron transferi.	16
2.15: İmin Bağı Oluşumu.	17
2.16: <i>N,N'</i> -etilenbis(salisilideniminato).	18
2.17: [<i>N,N'</i> -bis(salisiliden)etilendiaminokobalt(II)] ₂	18
2.18: C ₆₀ -Pc ikilisi sentezi.	19
2.19: Pc-C ₆₀ ikilisi sentezi.	19
2.20: 2-{2'-[<i>tert</i> -bütoksikarbonil)amino]etoksi}-9,16,23-tri- <i>tert</i> -bütülfталosiyaninato çinko (II) ftalosiyanin sentezi.	20
5.1: <i>N,N'</i> -Ditosil- <i>o</i> -fenilendiamin (1) sentezi.	25
5.2: 4,5- Dibromo- <i>N,N'</i> - ditosil- <i>o</i> - fenilendiamin (2) sentezi.	26
5.3: 1,2- Diamino- 4,5- dibromobenzen (3) sentezi.	27

5.4:	1,2- Diamino- 4,5- disiyanobenzene (4) sentezi.	28
5.5:	4,5- Dikloroftalikanhidrit (5) sentezi.	29
5.6:	4,5- Dikloroftalimid (6) sentezi.	30
5.7:	4,5- Dikloroftalimid (7) sentezi.	30
5.8:	4,5- Dikloroftalonitril (8) sentezi.	31
5.9:	1,2- Di(hekziltiyo)- 4,5- disiyanobenzen (9) sentezi.	32
5.10:	2,3- Bis (bromometil)- dikarbonitril pirazin (10) ve 2,3-bis (metilen) fulleren-dikarbonitril pirazin (11) sentezi.	33
5.11:	2,3-Bis(metilen)fulleren-dikarbonitril pirazin (11) sentezi.	34
5.12:	Fulleren İçeren AB ₃ Ftalosiyenin (12) sentezi.	35
5.13:	12 Bileşiğinin UV/Vis. spektrumu.	35
5.14:	Fulleren içeren AB ₃ ftalosiyenin (13) sentezi.	36
5.15:	13 Bileşiğinin UV/Vis. spektrumu.	36
5.16:	Fulleren süstitüe simetrik ftalosiyenin (14) sentezi.	37
5.17:	14 Bileşiğinin UV/Vis. spektrumu.	37
5.18:	4-Nitro ftalimid (15) sentezi.	38
5.19:	4-Nitro ftalamid (16) sentezi.	39
5.20:	4-Nitro ftalonitril (17) sentezi.	40
5.21:	4- {2'- [(<i>tert</i> - bütoksikarbonil)amino]etoksi} ftalonitril (18) sentezi.	41
5.22:	2-{2'-[(<i>tert</i> -bütoksikarbonil)amino]etoksi}-9,16,23-tri- <i>tert</i> -bütülfталosiyeninato çinko (II) (19) sentezi.	42
5.23:	2-(2'-aminoetoksi)-9,16,23-tri- <i>tert</i> -bütülfталosiyeninato çinko (II) (20) sentezi.	43
5.24:	2-[imino-2-etoksi-9,16,23-tri- <i>tert</i> -bütülfталosiyeninato-çinko(II)]benzaldehit (21) sentezi.	44
6.1:	1 numaralı bileşiğın gösterimi.	45
6.2:	1 Bileşiğının FT-IR spektrumu.	45
6.3:	2 numaralı bileşiğın gösterimi.	46
6.4:	2 Bileşiğının FT-IR spektrumu.	46
6.5:	3 numaralı bileşiğın gösterimi.	47
6.6:	3 Bileşiğının FT-IR spektrumu.	47
6.7:	4 numaralı bileşiğın gösterimi.	48
6.8:	4 Bileşiğının FT-IR spektrumu.	49

6.9:	4 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	49
6.10:	9 numaralı bileşiğın gösterimi.	50
6.11:	9 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	50
6.12:	10 numaralı bileşiğın gösterimi.	51
6.13:	10 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	51
6.14:	10 Bileşiğinin kristal yapısının ortepe çizimi.	52
6.15:	11 numaralı bileşiğın gösterimi.	54
6.16:	11 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	55
6.17:	11 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	55
6.18:	11 Bileşiğinin absorbsiyon spektrumu.	56
6.19:	18 numaralı bileşiğın gösterimi.	57
6.20:	18 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	58
6.21:	18 Bileşiğinin ESI kütle spektrumu.	58
6.22:	19 numaralı bileşiğın gösterimi.	59
6.23:	19 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	60
6.24:	19 Bileşiğinin MALDI-TOF Kütle spektrumu.	60
6.25:	19 Bileşiğinin THF-d ₈ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	61
6.26:	19 Bileşiğinin absorbsiyon spektrumu.	62
6.27:	20 numaralı bileşiğın gösterimi.	63
6.28:	20 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	64
6.29:	20 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	64
6.30:	20 Bileşiğinin THF-d ₈ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	65
6.31:	20 Bileşiğinin absorbsiyon spektrumu.	66
6.32:	21 numaralı bileşiğın gösterimi.	67
6.33:	21 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	68
6.34:	21 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	68
6.35:	21 Bileşiğinin THF-d ₈ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	69
6.36:	21 Bileşiğinin absorbsiyon spektrumu.	70
7.1:	11 numaralı bileşiğın gösterimi.	71
7.2:	Fulleren (C ₆₀)- Ftalosiyanın bileşiğı ve UV/Vis. spektrumu.	72
7.3:	Fulleren (C ₆₀)- Ftalosiyanın bileşiğı ve UV/Vis. spektrumu.	72
7.4:	Fulleren (C ₆₀)- Ftalosiyanın bileşiğı ve UV/Vis. spektrumu.	73
7.5:	21 numaralı bileşiğın gösterimi.	74

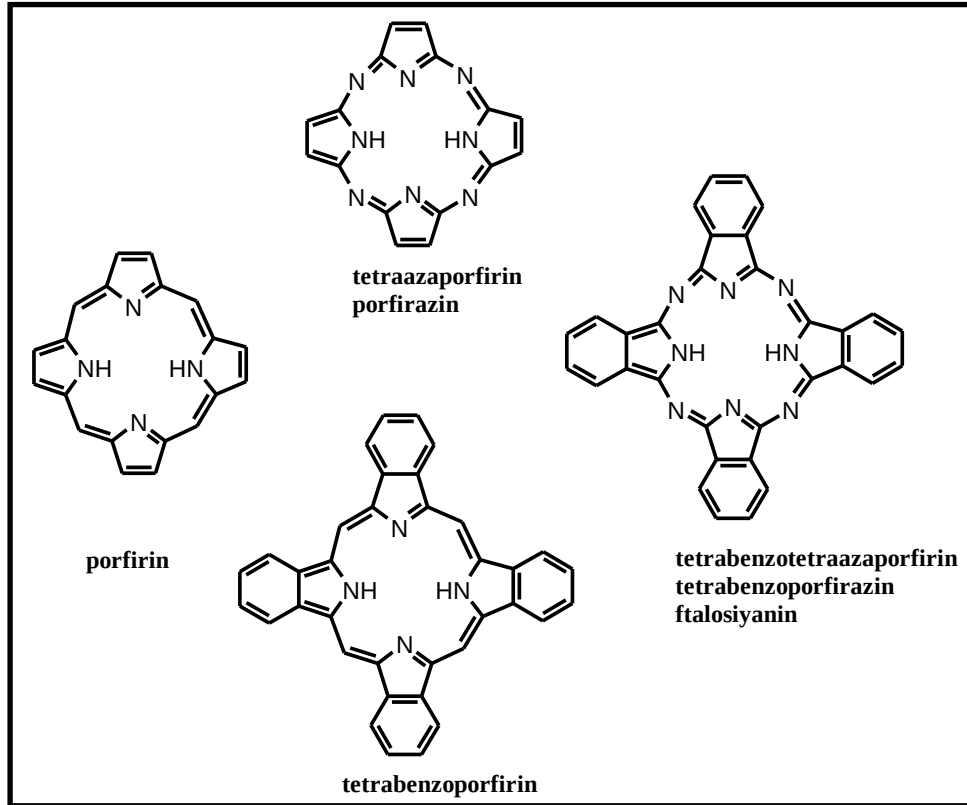
7.6:	21 Bileşığının absorbsiyon spektrumu.	74
7.7:	21 Bileşığının THF içinde (1×10^{-6} M) Absorbans, Eksitasyon Emisyon spektrumları ($\lambda_{\text{ex}} = 673$).	75

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: Sentez, Ayırma ve Saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler	23
4.2 Yapı aydınlatma ve sentez çalışmalarında kullanılan cihazlar	24
6.1: Bileşik 10'un kristal verileri.	52
6.2: Bileşik 10'a ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	53
6.3: 11 numaralı bileşiğin UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ).	56
6.4: 19 numaralı bileşiğin UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ).	62
6.5: 20 numaralı bileşiğin UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ).	66
6.6: 21 numaralı bileşiğin UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ).	70
7.1: 21 numaralı bileşiğin UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ).	75
7.2: 21 numaralı bileşiğin THF içerisinde fotofiziksel ölçüm değerleri.	76

1. GİRİŞ

Son yıllarda kimya araştırmalarında büyük öneme sahip ftalosiyaninler dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler ve 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşan yapılardır. Tetraazatetrabenzoporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyaninler (Pc), yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar (Şekil 1.1).



Şekil 1.1: Porfirin, tetrabenzoporfirin, porfirazin ve ftalosiyanin arasındaki yapısal ilişkiler.

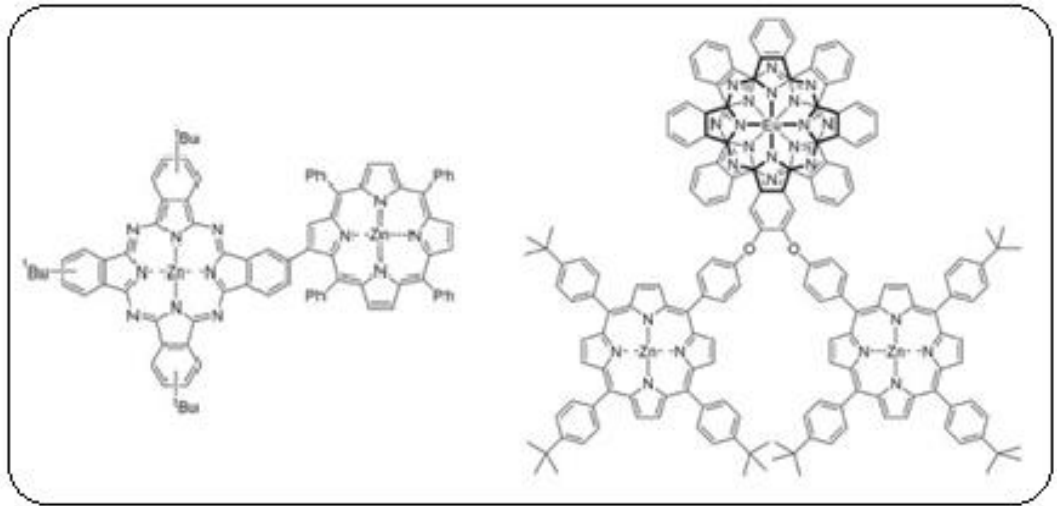
Ftalosiyaninlerin orijinal adı Yunanca'daki mineral yağı anlamındaki *naphta* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır.

Ftalosiyaninler ilk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gaz Company (Londra)'de asetik asit ve ftalimit'den *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir [Braun and Tcherniac, 1907]. Aynı şekilde 1927 yılında Diesbach ve Von Der Weid tarafından *o*-dibromobenzenin piridinli ortamda bakır (I) siyanürle 200°C'de ısıtılması sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak %23 verimle ftalosiyanin bileşiğini elde etmişler fakat yapısını aydınlatamamışlardır [Moser et al., 1983].

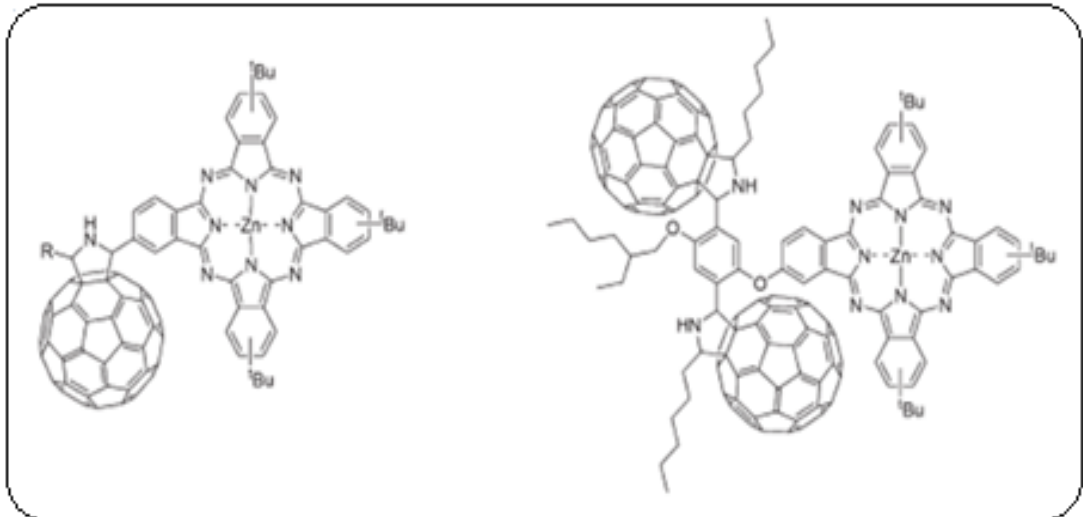
1929-1933 yılları arasında Linstead ve gurubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Linstead'in ftalosiyaninler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapıları doğrulanmıştır [Linstead, 1934]. X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir.

Ftalosiyaninlerin benzo gruplarına birçok farklı sübstitüentin takılabilmesi ve merkez hidrojen atomlarının 70'den fazla element ile yer değiştirebilmesi bu bileşiklerin elektronik, yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrollü olarak değiştirilmesine olanak sağlamaktadır [Moser, 1983]. Önceleri yalnızca pigment özellikleri bilinen ve boya endüstrisinde kullanılan ftalosiyaninlerin [Linstead, 1934] günümüzde katalizör [Moser, 1983], yarı-iletken [Hanack, 2003], [Dang, 2008], Langmuir Blodget film [McKeown, 1999], [Cook, 1999], sıvı-kristal [Simon, 1993], [Gürek, 2006], non-lineer optik [Hanack,2003], [Torres, 1998], moleküller arası elektron ve/veya enerji transferi ve fotodinamik terapi (PDT) ile kanser tedavisinde ışık duyar [Rosenthal,1996], [Atilla,2007] malzemeler olarak kullanımları araştırılmaktadır.

18 π -elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşan ftalosiyaninler, bu yapıları sayesinde enerji dönüşüm sistemleri için uygundur. Yakın IR bölgesinde geniş dalga boyunda ışığı absorplar ve uygun redoks potansiyelleri gösterdikleri için elektron transferi çalışmalarında elektron alıcı (Şekil 1.2) ve elektron verici (Şekil 1.3) olarak kullanılır [Kadish, 2000], [Torres, 2008]. Ftalosiyaninlerin elektron transferi yapabilmeleri PDT, nonlinear optik malzemeler, optik bilgi toplayıcı cihazlar, güneş pili ve fotovoltaiik hücreler gibi birçok ileri teknoloji alanında kullanımını gündeme getirmiştir.



Şekil 1.2: Elektron alıcı ftalosiyanın örnekleri.



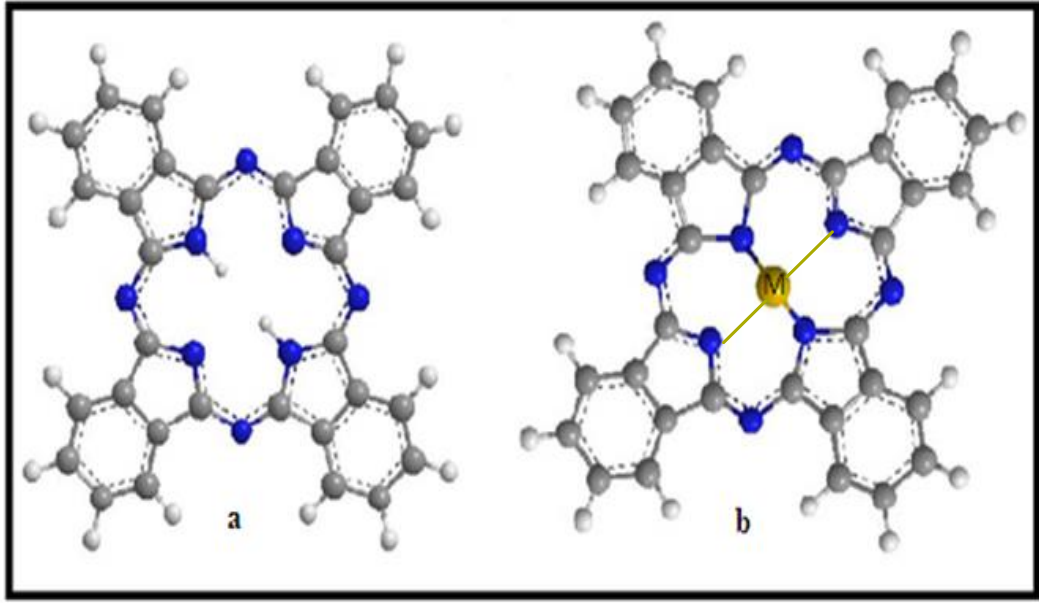
Şekil 1.3: Elektron verici ftalosiyanın örnekleri.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyeninler

2.1.1. Ftalosiyeninlerin Tanımı

Ftalosiyeninler, renkleri maviden kahverengiye kadar değişebilen, dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyon ürünlerinden meydana gelen, 18 π -elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır (Şekil 2.1). Ftalosiyenin bileşikleri metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilirler. Ftalosiyenin kare düzlem olan halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ancak merkez metal atomuna bağlı olarak 5 veya 6 koordinasyon sayısına, aksiyel ligandların varlığı ile ulaşarak, kare piramit ya da oktahedral yapılar oluşabilir.

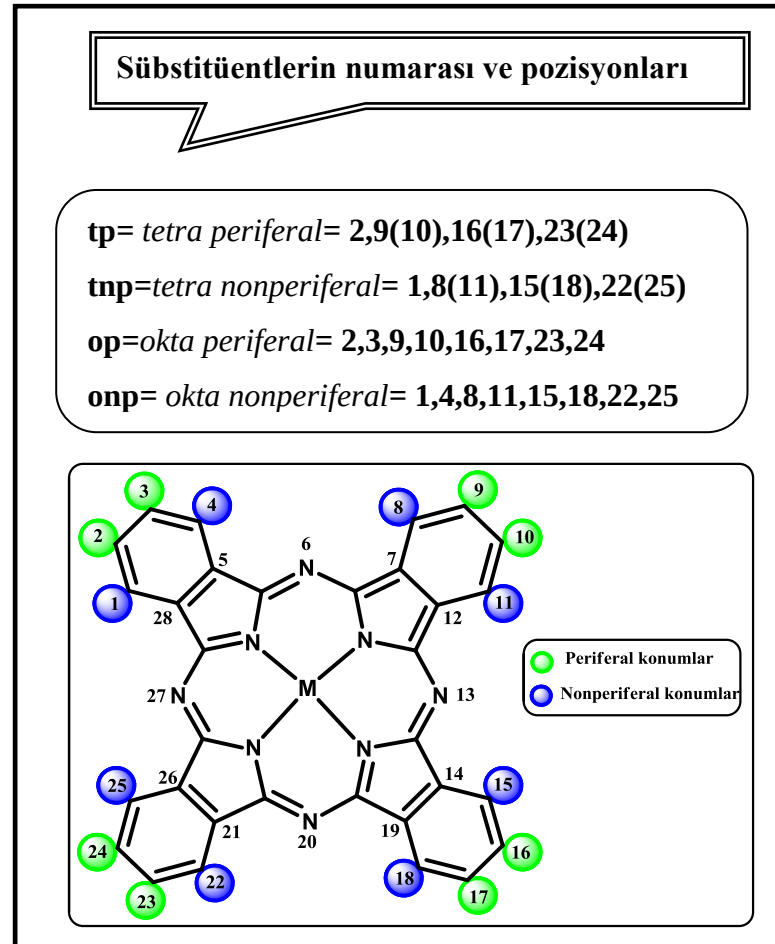


Şekil 2.1: a) Metalsiz ftalosiyenin (PCH₂), b) Metalli ftalosiyenin (PcM).

2.1.2. Ftalosiyeninlerin Numaralandırılması

Makrosiklik bir halkaya sahip olan ftalosiyenin bileşiğinde süstitüsyon yapılabilecek 16 pozisyon vardır. Bu pozisyonlardan 8'i *periferal* diğer 8'i de *non-periferal* olarak adlandırılır (Şekil 2.2). Elde edilen bir ftalosiyenin bileşiğinin periferal pozisyonlarının (2,3,9,10,16,17,23,24 pozisyonları) veya non-periferal pozisyonlarının (1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonları) tamamı süstitüentler ile dolu ise

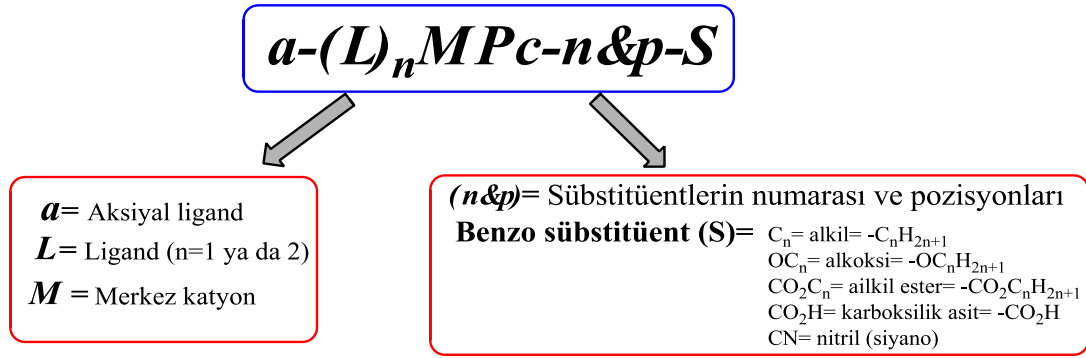
okta süstitüe fialosiyenin; periferel pozisyonlarının yarısı [2(3),9(10),16(17),23(24) pozisyonları] veya non-periferel pozisyonlarının yarısı [1(4),8(11),15(18),22(25) pozisyonları] dolu ise *tetra süstitüe fialosiyenin* olarak adlandırılır [McKeown, 1998].



Şekil 2.2: Ftalosiyeninlerin numaralandırılması.

2.1.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

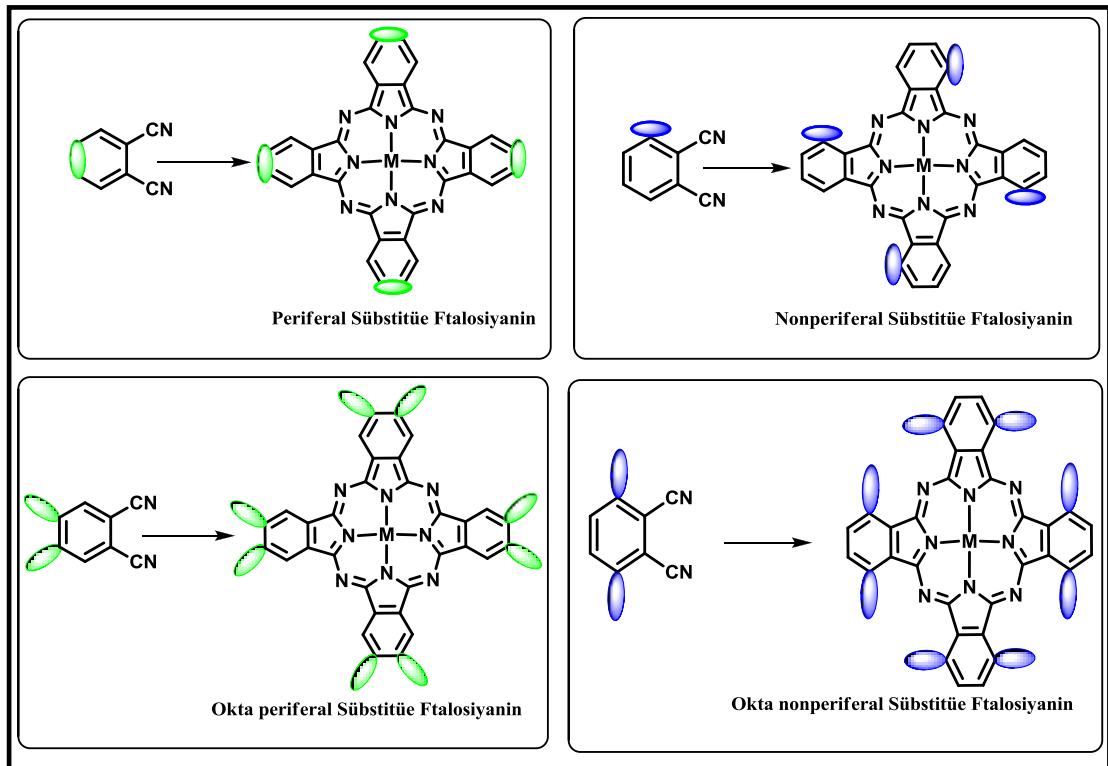
Ftalosiyeninlerin adlandırılması yapılırken birçok parametre göz önünde bulundurulmalıdır. Bu parametrelere bağlı olarak adlandırmalar kolaylıkla yapılabilir (Şekil 2.3) [Chi Hang Lee, 2008].



Şekil 2.3: Ftalosiyanın adlandırılması.

2.1.4.Ftalosiyanın Genel Sübstitüsyon Şekilleri

Ftalosiyanın sentezleri gerçekleştirilirken öncelikle istenilen makrosiklik halkanın pozisyonu, tetra, okta sübstitüent sayısı ve nonperiferal ve periferal konumları dikkate alınır. Uygun başlangıç ftalonitrilleri seçilerek simetrik, asimetrik, periferal ve nonperiferal, tetra ve okta sübstitüe ftalosiyanınler sentezlenebilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Ftalosiyanın genel sübstitüsyon şekilleri.

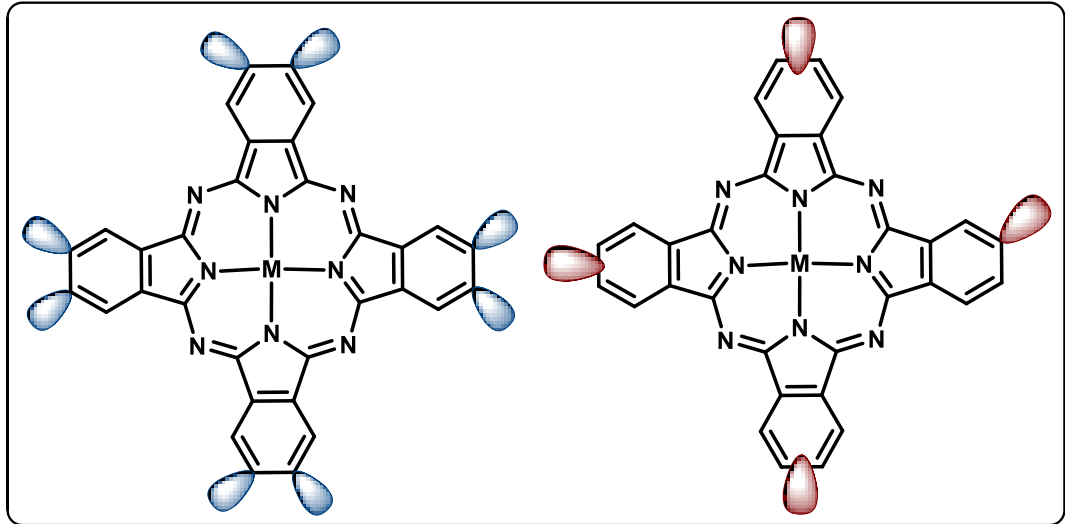
2.1.5. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metodları

Ftalosiyeninlerin sentezinde genellikle ftalonitriller kullanılır ve bunlar genelde, 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril, 4,5-dikloroftalonitril, bileşiklerinin istenen nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarından elde edilir.

Ftalosiyeninler genel olarak yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde 1,2-dibromobenzen, 1,3-diiminoizindolin, ftalonitril, siyanobenzamid, ftalimid, ftalik anhidrit veya ftalik asit türevlerinin ısıtılmasıyla oluşurlar. Ftalosiyeninlerin periyodik tablodaki metallerin hemen hepsi ile kompleksleri sentezlenebilir [Lever, 1965]. Yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde bir metal tuzu eklendiğinde metalli ftalosiyenin elde edilir [Leznoff, 1989], [Leznoff,1996].

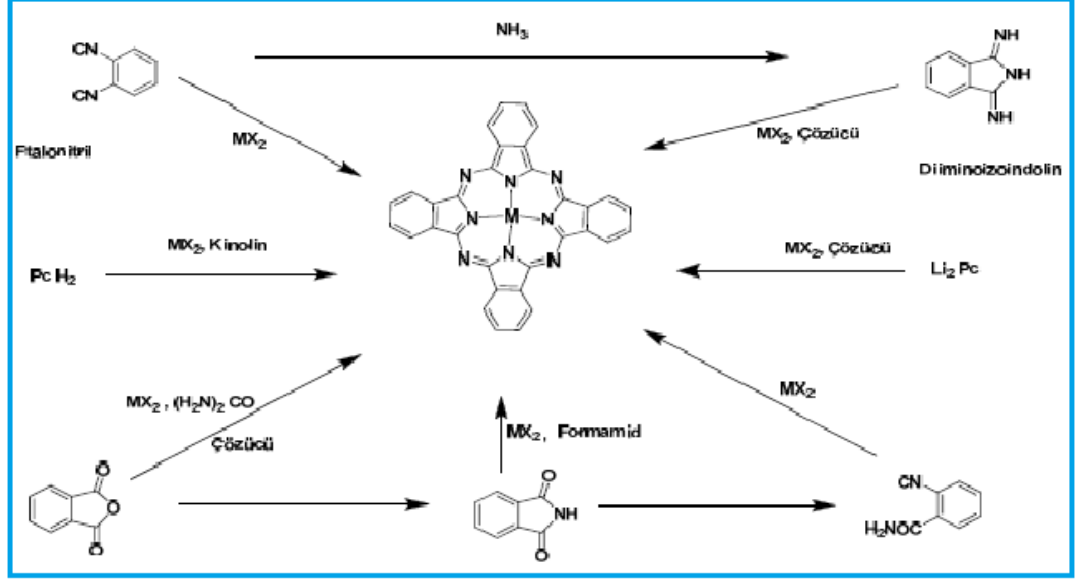
2.1.5.1 Simetrik Ftalosiyeninler ve Sentez Metodları

Ftalosiyenin halkasındaki dört benzopirrol grubu üzerinde bulunan substitüentlerin aynı olduğu durumlarda yapı simetrik olarak adlandırılır (Şekil 2.5). Tetra süstitüe ftalosiyeninler izomer karışımı olduğu için her bir izomer yapının tamamıyla simetrik olduğu söylenememesine rağmen simetrik tetra süstitüe ftalosiyenin olarak adlandırılır. Ancak okta süstitüe ftalosiyeninlerde yapı tamamen simetrik.



Şekil 2.5: Simetrik ftalosiyeninlerin genel gösterimi.

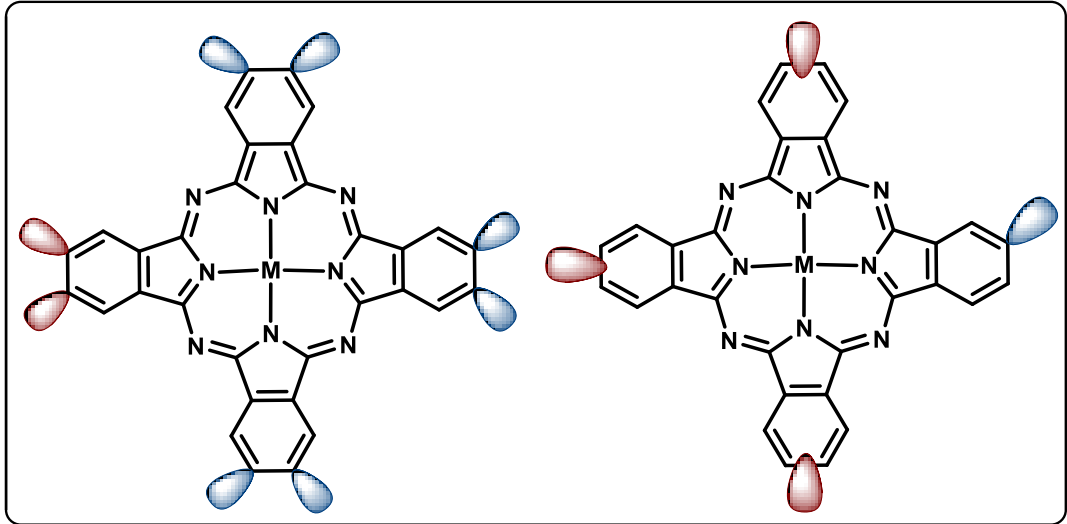
Simetrik ftalosiyaninler elde edilirken öncelikle seçilecek fonksiyonel grubu belirlemek gerekir. Uygun sübtitüe ftalonitriller tetramerizasyon metodu kullanılarak simetrik ftalosiyanin elde edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Simetrik Ftalosiyaninlerin sentez metodları.

2.1.5.2 Asimetrik Ftalosiyaninler ve Sentez Metodları

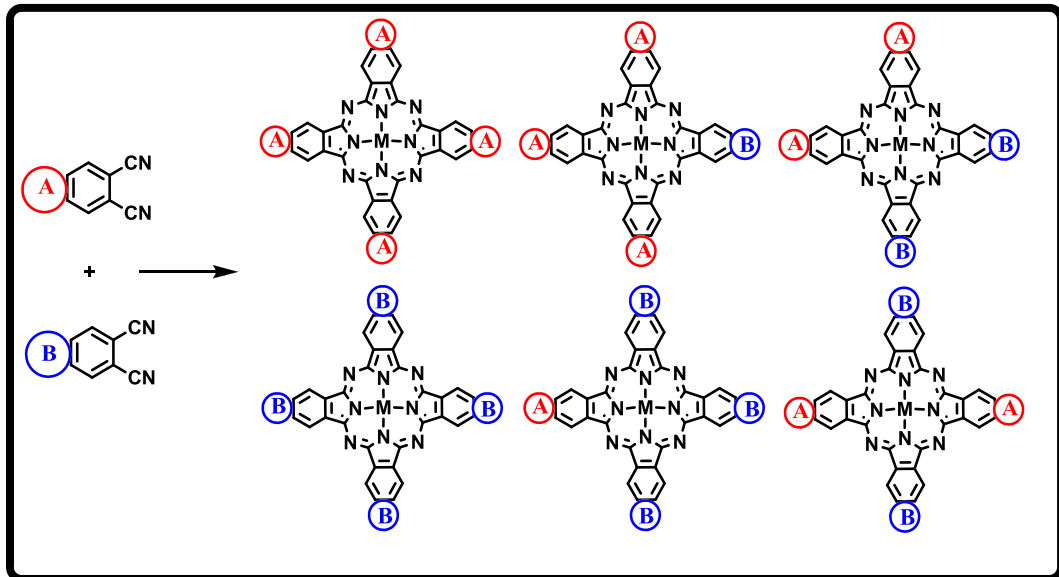
Ftalosiyanin halkasındaki sübtitüentlerin farklılık gösterdiği durumlarda yapı asimetrik olarak adlandırılır (Şekil 2.7). Aşağıda sadece periferel pozisyon için asimetrik ftalosiyaninler çizilmiştir. Asimetrik ftalosiyaninler periferel olduğu gibi non-periferel de olabilirler. Bunun yanında başlangıç ftalonitrillerinden birisi periferel diğeri non-periferel pozisyonda sübtitüent içeriyorsa sentezlenen asimetrik ftalosiyanin izomer sayısı artacaktır [Kadish, 2000].



Şekil 2.7: Asimetrik Periferal Ftalosiyanın genel gösterimi.

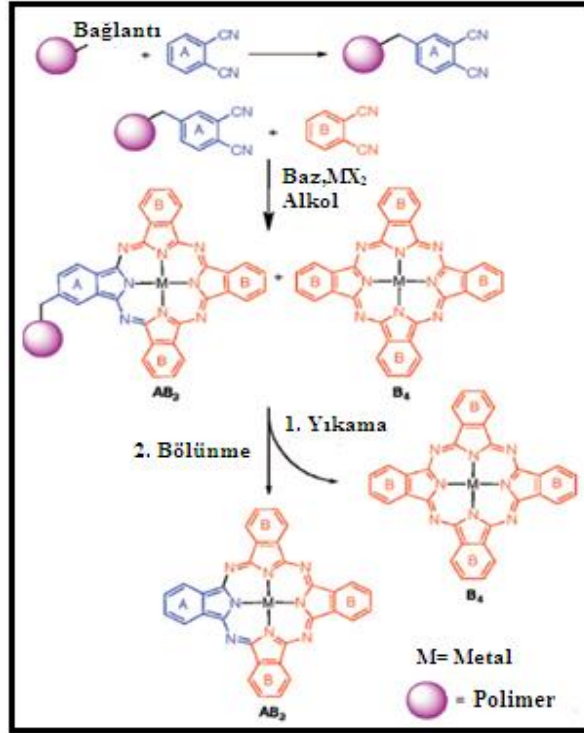
Asimetrik ftalosilosiyaninlerin genel olarak 3 sentez yöntemi vardır:

- İki farklı substitüe grup içeren ftalonitril veya diiminoizindolin türevlerinin farklı oranlarda karışımının siklotetramerizasyonu ile meydana gelir. İstatistiksel yöntem olarak da adlandırılan bu yöntem de teorik olarak altı farklı ftalosiyanın oluşur [Clarkson et al., 1996]. İstenen ftalosiyanın bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır (Şekil 2.8) [Kadish, 2000].



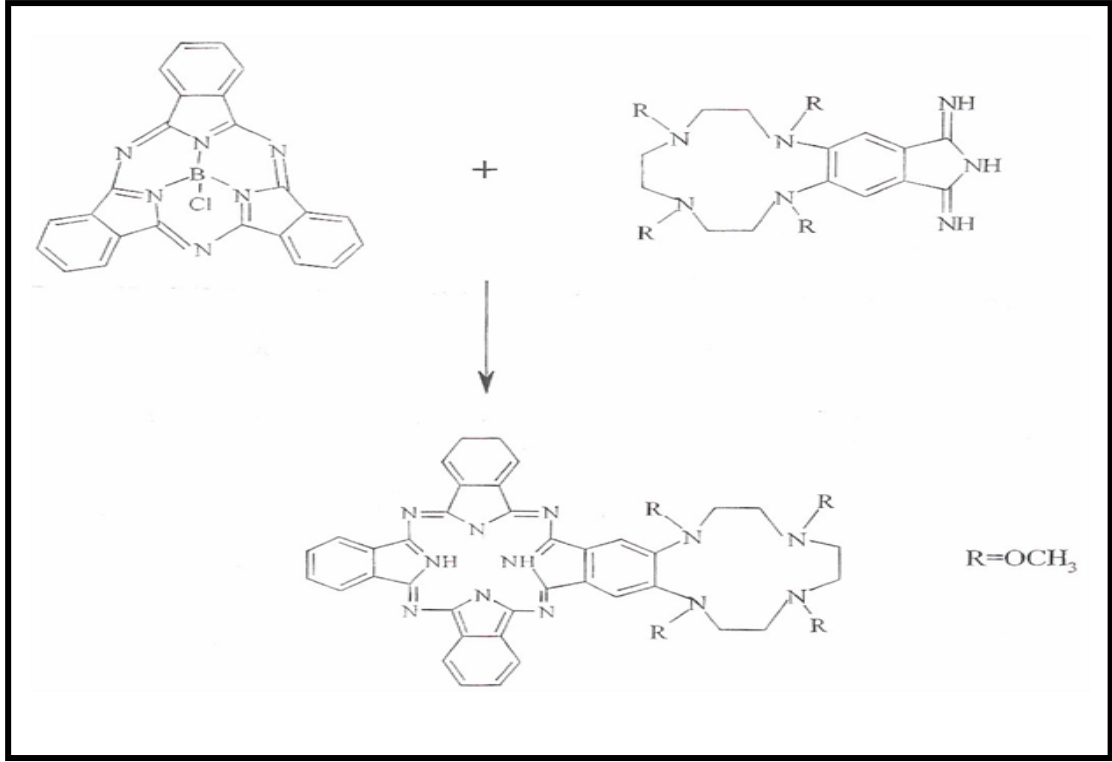
Şekil 2.8: İstatistiksel yöntemle asimetrik ftalosiyanın sentezi.

- Diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemi ise fonksiyonel grup içeren bir ftalonitril ile farklı fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlı bir ftalonitrilin kondenzasyonundan oluşan ve daha sonra bağlı olduğu polimerden ayırarak asimetrik ftalosiyanin elde edilmesidir (Şekil 2.9) [Erdem, 2008].



Şekil 2.9: Polimer üzerinden asimetrik ftalosiyanin sentezi.

- Başka bir yöntem ise; bor halojenürlerin ftalonitriller ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç tane ftalonitril ile halka oluşturması sonucu meydana gelen subftalosiyaninin [Meller and Ossko, 1972] bir diiminoizoindolin türevi ile reaksiyonu sonucu elde edilen asimetrik ftalosiyanin elde etme yöntemidir. Subftalosiyanin ile birlikte farklı sübstitüe grup içeren diiminoizoindolin türevinin fazlası alınarak (yaklaşık yedi katı), dimetilsülfoksit: α -klornaftalen (2:1) karışımında 80-90°C' de karıştırılması sonucu asimetrik ftalosiyanin oluşur (Şekil 2.10) [Kobayashi,1990], [Gürek, 1992].



Şekil 2.10: Subftalosiyanin üzerinden asimetrik ftalosiyanin sentezi.

2.1.6. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

Makrosiklik bileşikler olan ftalosiyaninler kimyada büyük öneme ve geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu sebeple fiziksel ve kimyasal özellikleri önemli olup ve bunların incelenmesi gerekli hale gelmiştir.

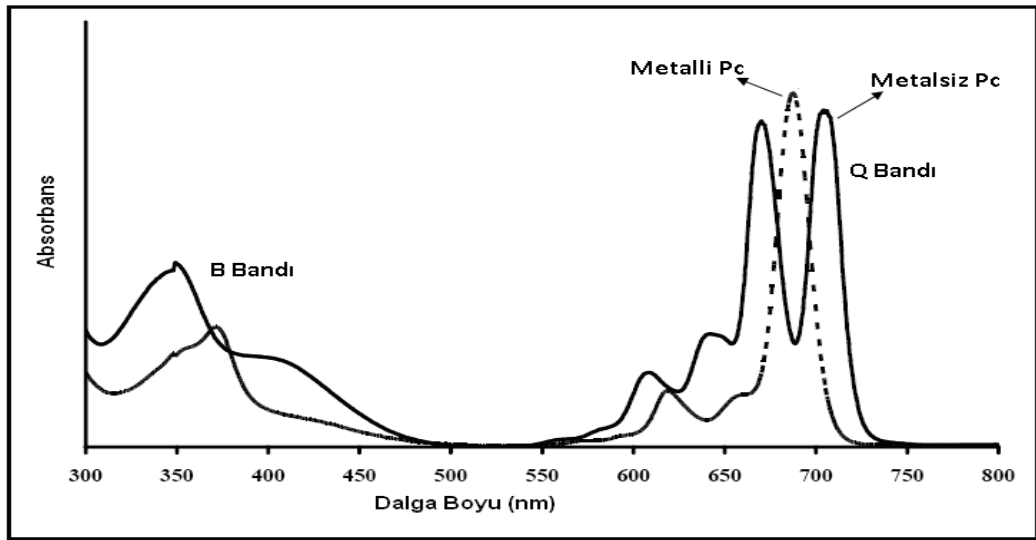
2.1.6.1. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

Zengin π -elektronlarına sahip olan ftalosiyaninler UV/Vis. spektrumlarında birden fazla absorpsiyon piki verirler.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olan Q bantları, 670–720 nm aralığında gözlenir. Q bantları ftalosiyaninlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verir. Çünkü, metallsiz ftalosiyaninler ftalosiyanin halkası üzerinde bulunan iki tane NH atomlarından dolayı D_{2h} simetrisine sahip iken, metalli ftalosiyaninler ftalosiyanin halkasındaki dört azot atomunun eşdeğer olmasından dolayı D_{4h} simetrisine sahiptir. Bu nedenle, D_{2h} simetrisiyle metallsiz ftalosiyaninler HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişinde LUMO yörüngesinde Q_x ve Q_y durumları oluşturur ve Q bandı ikiye yarılr, D_{4h} simetrisiyle metalli ftalosiyaninlerde ise HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişinde tek ve daha

şiddetli Q bandı verirler (Şekil 2.11) [Hermann et al., 1998]. Böylelikle metallsiz ve metalli ftalosiyeninler 670-720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar. Bu bant, kullanılan çözücünün cinsine, çözelti konsantrasyonuna, sübstütüentlerin elektron çekici veya alıcı özelliklerine, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna göre farklılıklar gösterir.

Ftalosiyeninlerin bir diğer karakteristik absorpsiyon bandı olan Soret bandı (B bandı) ise 300-350 nm civarında gözlenir ve yine $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelir. Soret bantları Q bantlarına göre ftalosiyeninlerin kimyasal özelliklerinden daha az etkilenir.



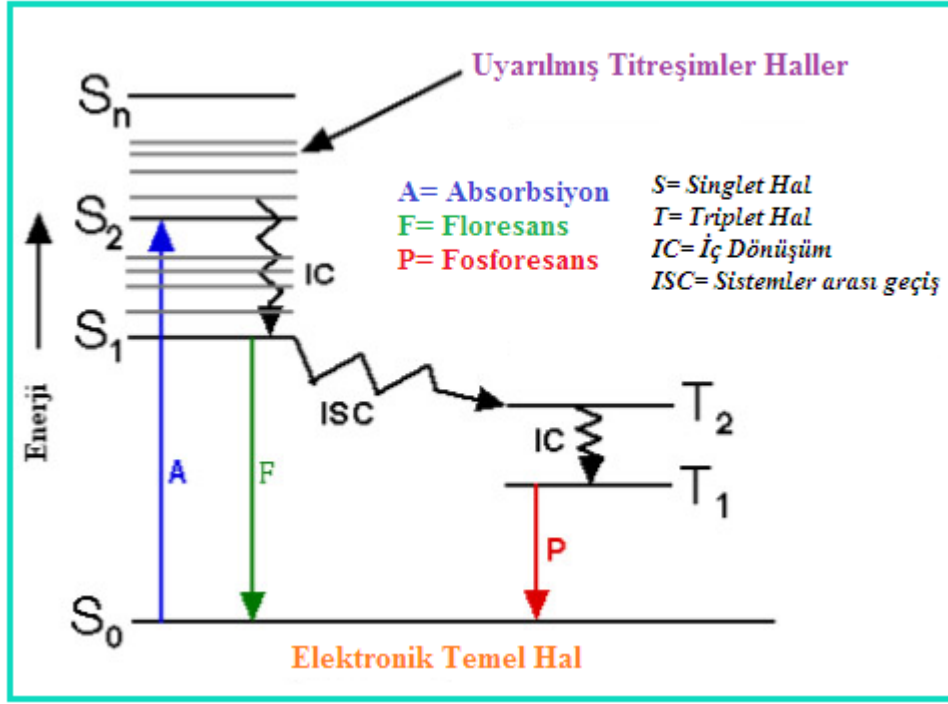
Şekil 2.11: Metallsiz ve Metalli ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları (Q ve B bandları).

Ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların aydınlatılması güçleşmektedir [Cook, 1993]. Metallsiz ve metalli ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Fakat metallsiz ftalosiyenin iç kısmındaki N-H titreşimlerinin olması metalli ftalosiyenlere göre fark yaratabilir.

Çözünebilen ftalosiyeninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metallsiz ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özelliği, düzlemsel yapıdaki 18- π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki N-H protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır [Gürek, 1996].

2.1.6.2. Jablonski Diyagramı , Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü

Maddenin ışık ile etkileşimi sırasında ortaya çıkan fiziksel olaylar fotofizik olarak adlandırılır. Moleküllerin ışıkla etkileşimleri sonucunda uyarılmaları ve bu uyarılmanın hangi yolla sonlandığı, ayrıca molekül içi enerji transferini en açık şekilde Jablonski diyagramı (Şekil 2.12) kullanılarak açıklanabilir.



Şekil 2.12: Jablonski diyagramı.

Jablonski diyagramı, bir molekülün elektronik enerji seviyelerinin bağlı konumlarının basitleştirilmiş bir şeklidir. Temel enerji seviyesindeki (S_0) bir molekül ışığı absorpladığında, elektron spin yönü değiştirmeden uyarılmış singlet hale (S_1) geçer. Bu durumda molekül kararlı değildir. Uyarılan molekül etrafını saran moleküllerle çarpışmalara maruz kalır ve enerjisini ışın yaymadan verirken, titreşim seviyelerini basamak basamak inerek elektronik olarak uyarılan halin en düşük titreşim seviyelerine düşer. Fakat molekül temel enerji seviyesine gelmek için vermesi gereken daha büyük enerjiyi çevredeki moleküllere veremeyebilir. Bu nedenle elektronik uyarılmış molekül yeterli ömür kazanarak kalan fazla enerjisini kendiliğinden ışın olarak yayabilir. Bu olaya *floresans* denir.

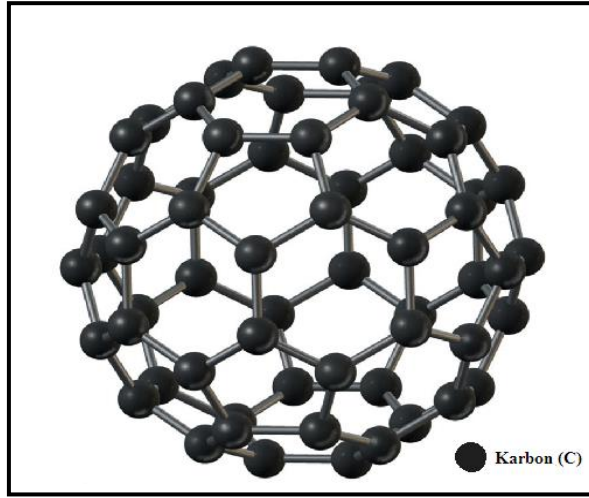
Singlet (S_1) ve triplet (T_1) uyarılmış haller potansiyel enerji eğrilerinin kesiştiği noktada ortak bir geometri paylaşırlar. Bu yüzden, iki elektronun spin eşlenmesini

bozmak için bir mekanizma varsa, yani S_1 iken T_1 'ye dönüşümü mümkünse, molekül sistemler arası geçişe uğrayarak triplet hale (T_1) geçebilir. Triplet hale uyarılmış bir elektronun spini ters döner bu durumda temel haldeki elektronun spini ile uyarılmış elektronun spini eşleşmemiş (paralel) durumdadır. Molekül paramanyetik hale gelerek, multiplisitesinde bir değişim olur. Triplet enerji düzeyindeyken molekül ışıma ile enerji kaybederek temel hale dönebilir. Bu olaya *fosforesans* denir.

Absorplanan ışık kimyasal olaylar yanında floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylara, moleküller arası enerji aktarımına ve benzeri çok sayıda olaya neden olmaktadır. Basit olarak, birlikte yürüyen bu olaylardan birinin hızının absorplanan ışık şiddetine oranı o olay için kuantum verimi olarak tanımlanmıştır. Fotokimyasal tepkimeler için kuantum verimi tepkime hızının absorplanan ışık şiddetine oranı olarak bilinir.

2.2. Fullerenler

1985 yılında Harold Kroto ve Richard Smalley tarafından keşfedilen fullerenler tamamen karbon atomlarından meydana gelen içi boş küre şeklindedir (Şekil 2.13). Fullerenler, küresel yapısı nedeniyle yüksek elektron alıcı özelliğe sahiptir, elektron transfer süreçleri içinde az miktarda yapılanma enerjisine ihtiyaç duyar [Imahori, 1996] ve çok bileşenli sistemlerin gelişimi için uygun yapıtaşları sağlar [Hirsch, 1999].

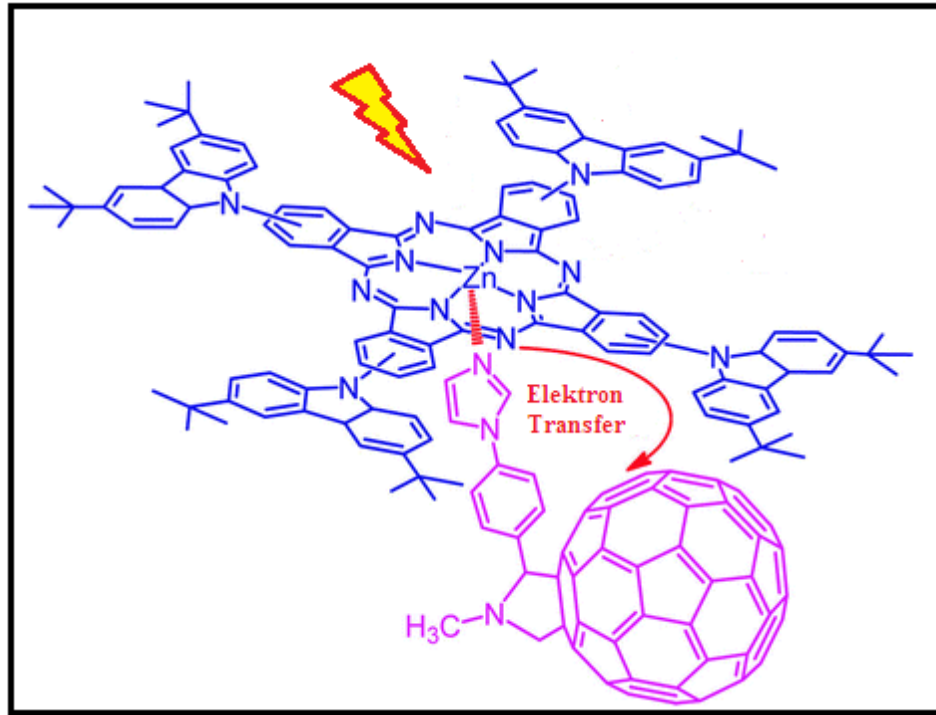


Şekil 2.13: Fulleren genel gösterimi.

Fullerenler, kovalent ve nonkovalent sistemleri ile uygun moleküler yapıtaşları kullanarak supramoleküler materyaller tasarımıda önemli rol oynar [Lehn, 1995], [Balzani, 2000]. Bu sistemlerin her ikisinde de hidrojen bağları, vander-waals kuvvetleri, elektrostatik etkileşimler, π - π istiflenmesi veya metal-ligand koordinasyonu vasıtasıyla bir araya gelen supramoleküler bileşikler sentezlenmektedir [Kurreck, 1995], [Verhoeven, 1999], [Boyd, 2005].

Son zamanlarda fullerene (C_{60}) ve ftalosiyanın (Pc) bileşiklerine sahip moleküller [Iglesias, 2005], [Torres, 2004] sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. Literatürde, C_{60} -Pc ikilisi arasında birbirlerine hidrojen bağı ile bağlı olduğu örnekler bulunmaktadır [Rispen, 2001]. Fullerenler ftalosiyaninlere karşı güçlü elektron alıcı yeteneğine sahip olduğundan bu ikili arasında yük transferi gözlenebilmektedir (Şekil 2.14) [D'Souza et al., 2012]. Torres, Guldi ve arkadaşlarının çalışmalarında elektron alıcı-verici olarak C_{60} ve Pc bileşiklerindeki moleküller arası veya bu

ikili birbirine kovalent bağ ile bağlandığı durumlarda molekül içi elektron transferini olduğunu desteklemiştir [Torres, 2007], [Guldi, 2002].

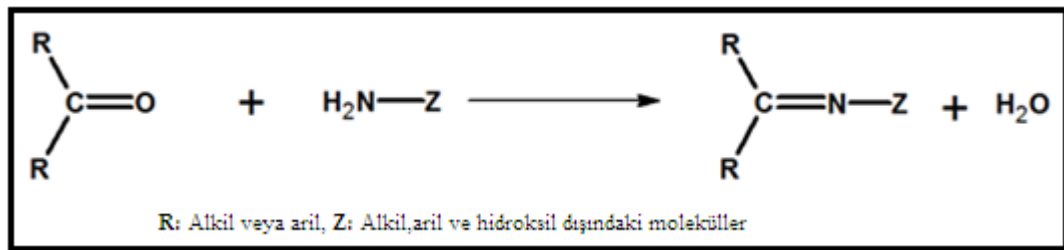


Şekil 2.14: Fulleren-Pc ikilisinin molekül arası elektron transferi.

C₆₀-Pc bileşikler molekül arası elektron transferi sayesinde güneş pillerinde [Torres, 2006], LED'lerde [Hutchison et al., 2009], fotovoltaiik hücrelerde [Ma et al., 2009] nonlineer optik malzemelerin [Hirohisa et al., 1996] hazırlanmasında ve nanoteknoloji [Torres, 2007] alanında birçok kullanım alanına sahiptir.

2.3. Schiff Bazları

Primer aminlerin aldehit ve ketonlarla meydana getirdiği kondenzasyon ürünleri olan Schiff bazları [Ermış vd., 2005], ilk defa 18. yüzyılın başlarında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir [Schiff, 1869]. Değişken ve esnek yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı ve kompleksleri sentezlenmiş ve incelenmiştir [Raman et al., 2003]. Schiff bazlarının *genel formülü* $RCH=NR'$ ve *genel gösterimi* Şekil 2.15' deki gibi olup karbon-azot çifte bağına (C=N) azometin veya imin bağı adı verilir (Şekil 2.15) [Schiff, 1869].



Şekil 2.15: İmin bağı oluşumu.

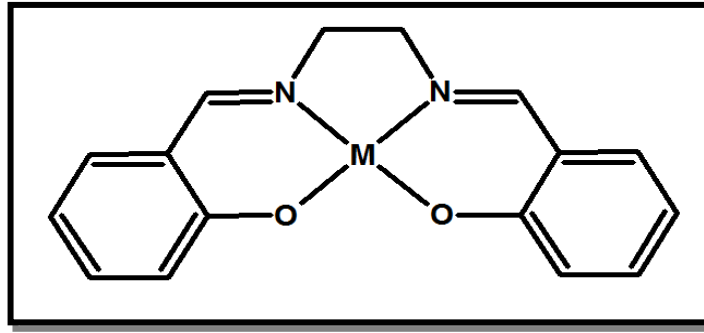
Schiff bazları azometin grubu (-C=N-) içermelerinden dolayı iyi bir azot verici ligandı olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gerekir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [Patai, 1970].

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyonu sırasında meydana gelen N-süstitüe iminler kararsızdır. Fakat azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-süstitüe iminlerde ise çift bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğu için bu bileşikler rezonanstan dolayı kararlıdırlar. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha kararlıdırlar [Oskay, 1990].

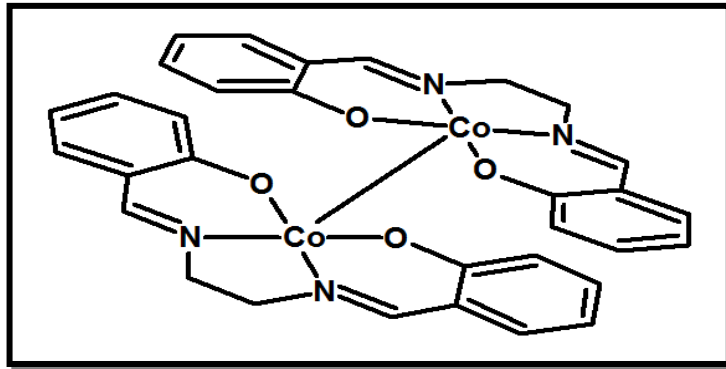
Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanları oldukça geniştir. Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal

kompleksleri renkli maddeler olduğundan boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır [Serin, 1980]. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [Scovill et al., 1982], [West and Panel, 1989]. Ayrıca yakın zamanda yapılan araştırmalarda da bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarılı bir şekilde kullanılabileceği tespit edilmiştir [Birbiçer, 1998].

Schiff bazlarının metal kompleksleri, 19. yüzyılın ortalarından beri bilinmektedir. Buna ilk örnek N,N'-etilenbis(salisilideniminato) (Salen) verilebilir (Şekil 2.16) [Harvey, 1950]. Salen, Schiff bazlarının en bilindik örneklerinin başında gelir.



Şekil 2.16: N,N'-etilenbis(salisilideniminato).

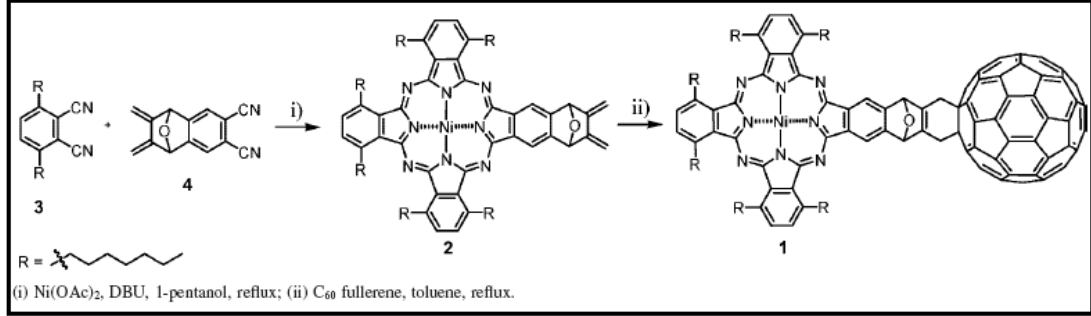


Şekil 2.17: [N,N'-bis(salisiliden)etilendiaminokobalt(II)]₂

N,N'-bis(salisiliden)etilendiaminokobalt(II) monomerik yapıdan çok dimerik yapıyı tercih ettiği gözlenmiştir (Şekil 2.17) [Tümer, 1999].

2.4. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri

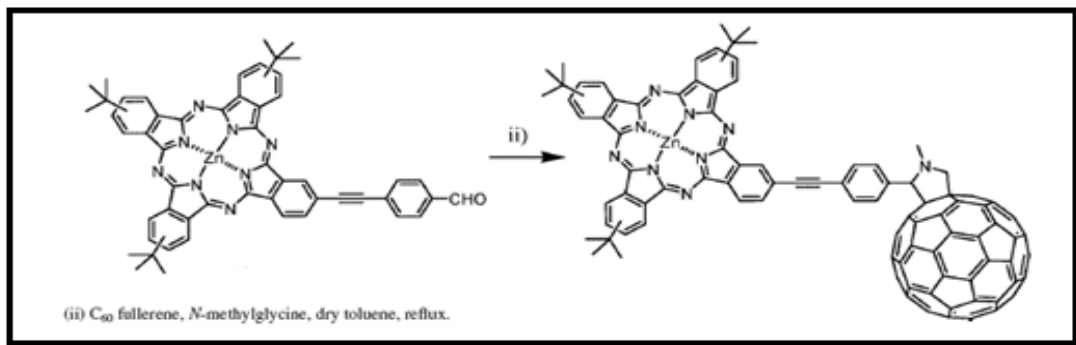
Tez çalışma konusu ile ilgili literatürde bulunan benzer çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 2.18: C₆₀-Pc ikilisi sentezi.

Hanack ve çalışma arkadaşları tarafından 3,6- diheptilftalonitril ve ftalonitrilin belli bir oranda karıştırılarak nikel asetat varlığında 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(1,5,5) (DBU) ve n-pentanol içinde kondenzasyon reaksiyonu ile substitüe nikel ftalosiyenin bileşiği sentezlenmiştir [Hanack, 1997]. Bu bileşiğin toluende C₆₀ eklenerek geri soğutucu altında karıştırılmasıyla C₆₀-Pc ikilisi elde edilmiştir (Şekil 2.18).

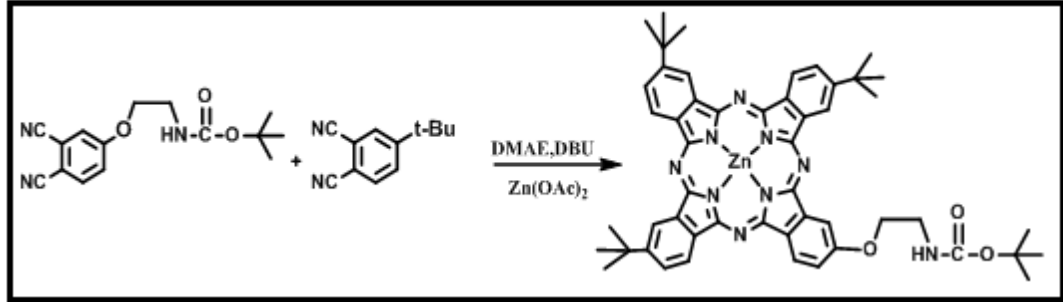
Başka bir çalışmada Torres ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen kovalent bağlı C₆₀- Pc ikilisi bileşiğidir (Şekil 2.19) [Torres, 2008].



Şekil 2.19: Pc-C₆₀ ikilisi sentezi.

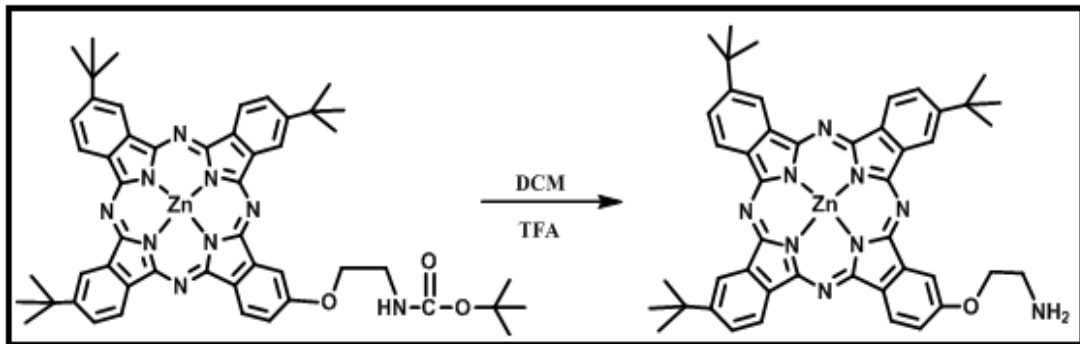
Molekül içi elektron transferini sağlayan bu bileşik, aldehit substitüe grubu içeren çinko ftalosiyenin bileşiğinin toluende C₆₀, N-metilglisin varlığında geri soğutucu altında karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Grafit ve yüzeyinde kendi kendine organize olabilen bu bileşiğin, atomik kuvvet mikroskobu (ATM) tarafından, yüksek

odaklı prolitik grafit üzerinde (HPOG) C₆₀-Pc çiftinin elektron alıcı-verici özelliği araştırılmıştır. Bu araştırma sonucunda, ftalosiyanın grubunun elektron verici, fulleren grubunun ise elektron alıcı olarak davrandığı gözlenmiştir [Torres, 2008].



Şekil 2.20: 2-{2'-[*tert*-bütoksikarbonil)amino]etoksi}-9,16,23-tri-*tert*-butil ftalosiyaninato çinko (II) sentezi.

Sastre-Santos ve çalışma arkadaşları tarafından 4-{2-[(*tert*-bütoksikarbonil)amino]etoksi} ftalonitril ve 4-*tert*-bütilftalonitrilin 1:3 oranında karıştırılarak, çinko asetat varlığında 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7ene (DBU) ve dimetilaminoetanol (DMAE) içinde kondenzasyon reaksiyonuyla 2-[(*tert*-bütoksikarbonil)amino-etoksi]-9,16,23-tri-*tert*-bütilftalosiyaninato çinko (II) ftalosiyanın sentezlenmiştir (Şekil 2.20) [Santos, 2008]. Sentezlenen bu bileşik silika jel ile doldurulmuş kolon ile saflaştırılmıştır. Daha sonra bu bileşik, diklorometan içinde çözüldükten sonra trifloroasetik asit (TFA) ile muamele edilmiş ve 2-(2'-amino-etoksi)-9,16,23-tri-*tert*-bütilftalosiyaninato çinko (II) ftalosiyanın sentezlenmiştir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21: 2-(2'-amino-etoksi)-9,16,23-tri-*tert*-bütilftalosiyaninato çinko (II) sentezi.

3. ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI

Ftalosiyanimler ve türevlerinin kullanım alanları, teknolojinin gelişmesine paralel olarak her geçen gün artmaktadır. Ftalosiyanimlerin endüstriyel amaçlı kullanılabilirliği, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Özellikle sıvı kristal [Yüksel, 2007], katalizör [İşçi, 2009], kimyasal sensör [Valli, 2005], non-lineer optik özellikleri [Fox et al., 1999] ve fotodinamik terapi [Zorlu vd., 2009] ile kanser tedavisinde kullanmaya uygunlukları son yıllarda oldukça fazla çalışılmaktadır.

Uygulama alanlarında rağbet görmeleri nedeniyle de yeni ftalosiyanim bileşiklerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi konusunda çok sayıda bilimsel araştırmalar yapılmaktadır. Çünkü endüstriyel talepler temel araştırmacıların çalışmalarına yön vermektedir ve farklı metal merkez atomu ve/veya farklı süstitüe gruplar içeren ftalosiyanimler sentezlenmekte ve özellikleri incelenmektedir. Mesela süstitüe olmamış ftalosiyanim bileşiklerinin organik çözücüler içindeki çözünürlüğü oldukça azdır. Çeşitli süstitüentlerin takılması ile bu bileşiklerin çözünürlüğü arttırılmıştır. Ayrıca takılan süstitüe gruplar ile ftalosiyanimlerin 18 π -elektron sistemini de etkilemek mümkündür. Sahip oldukları elektron delokalizasyonu süstitüent etkisi ile arttırılarak ftalosiyanimlerin daha yüksek dalga boylarındaki ışığı absorplamaları sağlanabilir. Bu sayede ftalosiyanimler, yakın-IR aktif foto iletken boyalar olarak ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak kullanılmaya daha elverişli hale gelebilirler.

Bu tez çalışmasında, yan gruplarında fulleren- C_{60} ve imino grupları barındıran iki farklı türde yeni ftalosiyanim bileşiklerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Her iki türde de ftalosiyanim bileşiğinin asimetrik olarak süstitüe edilmesi ve bir tarafında fulleren veya imino grubu içerirken diğer üç tarafından alkil gruplarının bulunması ve bu sayede sonuç moleküllerin organik çözücülerde çözünür olması amaçlanmıştır. Sonuç moleküllerin floresans özelliğe sahip olmaları için, her iki türde de merkez metal atomu çinko (II) olarak seçilmiştir.

Yan grubunda fulleren içeren 1. tür asimetrik ftalosiyanim bileşiğinin yapısında barındırdığı fulleren ve ftalosiyanim ikilisi arasında molekül içi elektron/enerji alış verişinin olması ve bu sayede özellikle absorpsiyon ve

emiyon spektrumlarında ilginç özellikler göstermesi ve bu bileşimin organik güneş pillerinde kullanılabilirliği hedeflenmiştir. Bu hedeflere ulaşabilmek için, literatürde bulunmayan 2,3-bis(bromometil)-dikarbonitril pirazin (11) bileşimi ara ürün olarak sentezlenmiştir. Ancak, bu ftalonitril bileşiminden ftalosiyanın sentezi esnasında problemlerle karşılaşmış ve sonuç ftalosiyanın bileşiminin sentezi başarı ile sonuçlandırılmamıştır.

Bu tez kapsamında sentezlenen 2. tür asimetrik ftalosiyanın bileşimi yapısında imino süstitüe grubu barındıran 2-[imino-2-etoksi-9,16,23-tri-*tert*-bütilftalosiyaninato-çinko(II)]benzaldehit (21) bileşimidir. Bu bileşimin sentezinde öncelikle, sırası ile 2-{2'-[(*tert*-bütoksikarbonil)amino]etoksi}-9,16,23-tri-*tert*-bütil ftalosiyaninato çinko (II) (19) ve 2-(2'-aminoetoksi)-9,16,23-tri-*tert*-butil ftalosiyaninato çinko (II) (20) bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlendi ve saflaştırıldı. Daha sonra 2-(2'-aminoetoksi)-9,16,23-tri-*tert*-bütil ftalosiyaninato çinko (II) (20) bileşiminin *o*-ftaldialdehit ile Schiff bazı reaksiyonu gerçekleştirildi ve 2-[imino-2-etoksi-9,16,23-tri-*tert*-bütil ftalosiyaninato-çinko(II)]benzaldehit (21) bileşimi 3:1 toluen: etilasetat yürütücü sistemi kullanılarak preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı. Bu bileşimin yapısı kütle (MALDI-TOF), FT-IR, ¹H NMR spektrometrik yöntemler ile aydınlatıldı.

4. KULLANILAN MADDE ve CİHAZLAR

Tablo 4.1: Sentez, Ayırma ve Saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Brom	Aldrich	207888	Saf
Sodyum Asetat	Merck	106268	Saf
1,8-diazabisiklo [5,4,0] undec-7-ene (DBU)	Fluka	33481	Saf
Bakır (I) Siyanür	Merck	841811	Saf
%26'lık Amonyum Hidroksit	JT BAKER	5378	Saf
Asetik Asit	Riedel-de Haen	27225	Saf
Hidroklorik Asit	Merck	1.00317	Saf
Fosfor pentaoksit	Merck	8.22321	Sentez için
Na ₂ SO ₄	Riedel-de Haen	13464	Susuz, saf
NaOH	Riedel-de Haen	06203	Saf pellet
Silikajel 60	Merck	7713	Kolon için, 0.063-0.200 mm
n-pentanol	Merck	8.04393	Sentez için
Etanol	Teknik		
Aseton	Teknik		
Diklorometan	Teknik		
Dimetil formamit	SIGMA	15440	Saf
H ₂ SO ₄	JT BAKER	5374	%95-97
Na ₂ CO ₃	Fluka		Saf
1-bromohekzan	Fluka	16970	Sentez için
4-tert-bütülfalonitril	Abcrab	135113	Saf
K ₂ CO ₃	JT BAKER	0204	Susuz
Sodyumtiyosülfat	Riedel-de Haen	13479	Saf
Sodyum hidrojen karbonat	Merck	1.06329	Saf
Sodyum asetat(susuz)	Merck	106268	Saf
Fulleren	Aldrich	379646	Saf
o-fenilendiamin	Merck	807246	Saf
1,4-dibromo-2,3-dion	Aldrich	D39169	%99
Dimetilaminoetanol (DMAE)	Aldrich	471453	Saf
[2-(tertbütoksikarbonil) amino] etanol	Aldrich	382027	%98
Çinko asetat [Zn(OAc) ₂]	Aldrich	379786	Saf
Trifloroasetik asit	Aldrich	299537	Saf

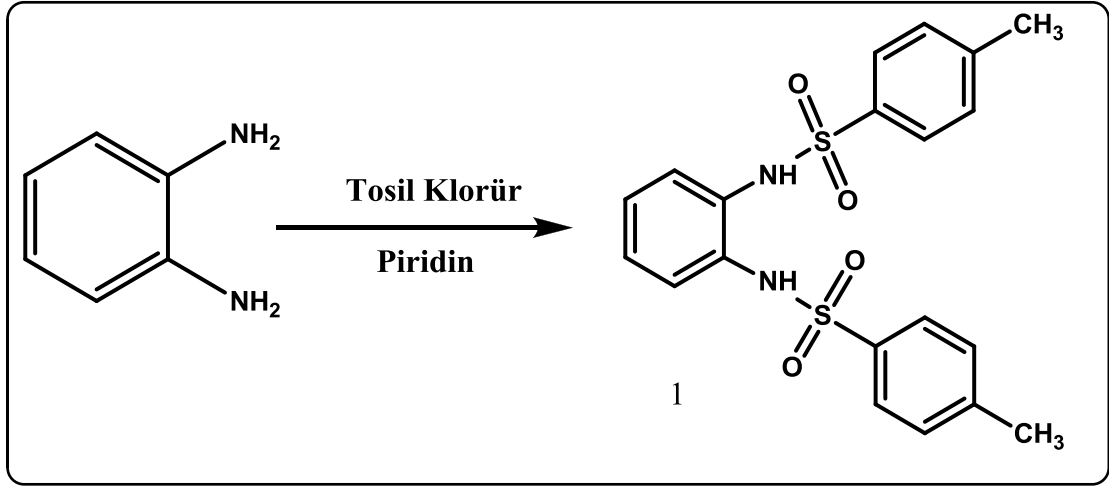
Tablo 4.2:Yapı aydınlatma ve sentez çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
FT-Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	Bruker MicroTOF ESI-TOF	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Mikrodalga Hızlı Sentez Sistemi	Milestone Start S model 220V/50Hz.	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Mekanik Karıştırıcı	Janke 8 Kunkel Ika RW-20	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
X- Işını Tek Kristal Kırınım Cihazı	Bruker Smart Apex II Quazar	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Başlangıç Maddelerinin (1-11) ve Fulleren Substitüe Ftalosiyanınların (12-14) Sentezi

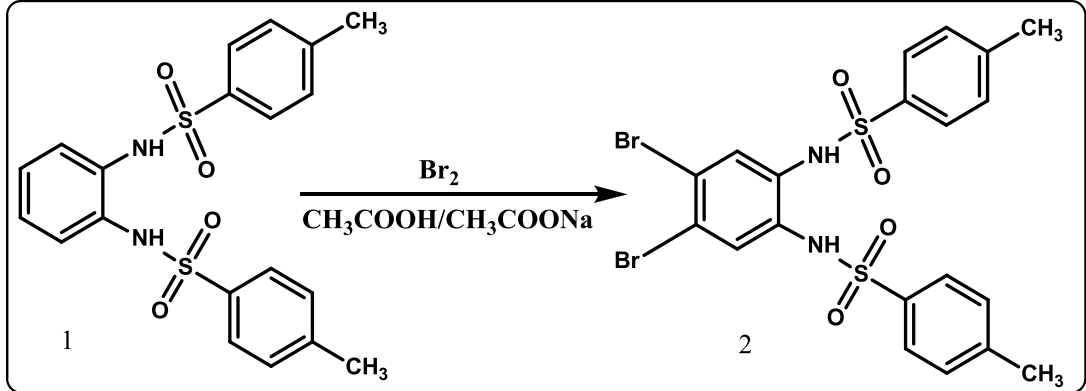
5.1.1. N,N' –Ditosil–o–fenilendiamin (1) Sentezi



Şekil 5.1: N,N'–Ditosil–o–fenilendiamin (1) sentezi.

25,00 g (0,23 mol) o-fenilendiamin 120 ml piridin içinde çözüldü ve buz banyosunda soğutuldu. 100 ml piridin içinde çözünen 19,05 g (0,50 mol) tosilklorür, o-fenilendiamin çözeltisine yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 1,5 saat buz banyosunda manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı ve yaklaşık 500 g buzun üzerine yavaşça ve karıştırarak döküldü. Buzlar eriyince karıştırma işlemine son verildi. Oluşan kırmızı çökelti filtreden süzüldü ve yaklaşık 500 ml soğuk suyla yıkandı. Kırmızı renkli ham ürün 400 ml sıcak etanol içinde çözüldü, aktif kömür ile kaynatılıp mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzüldü. Elde edilen renksiz çözelti soğutularak beyaz renkli kristaller elde edildi. Kapalı formülü C₂₀H₂₀N₂O₄S₂ olan bileşiğin (1) e.n 206°C olup literatür [Yüksel, 2005] ile uyumludur. Ürün için erişilen verim %88'dir.

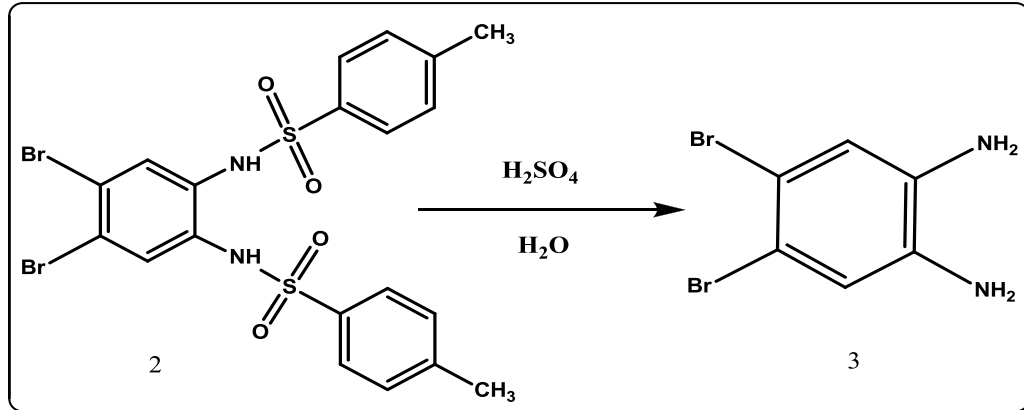
5.1.2. 4,5- Dibromo- N,N' - ditosil-o- fenilendiamin (2) Sentezi



Şekil 5.2: 4,5- Dibromo- N,N' - ditosil-o- fenilendiamin (2) sentezi.

250 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (25,00 g, 60 mmol) (1), susuz sodyum asetat (11,00 g, 130 mmol) ve 100 ml asetik asit alındı. Hazırlanan bu süspansiyon buz banyosunda soğutuldu ve üzerine 6,70 ml (130 mmol) brom damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon geri soğutucu altında 100°C'de 3 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine 250 ml saf su eklendi ve 10 dakika kadar karıştırıldıktan sonra ürün filtreden süzüldü. 200 ml kadar su ile yıkandı ve vakumda kurutulduktan sonra asetik asit içinde kristallendirilerek renksiz kristaller elde edildi. Kapalı formülü C₂₀H₁₈Br₂N₂O₄S₂ olan bileşiğin (2) e.n 218°C olup literatür [Yüksel, 2005] ile uyumludur. Elde edilen verim % 94'dür.

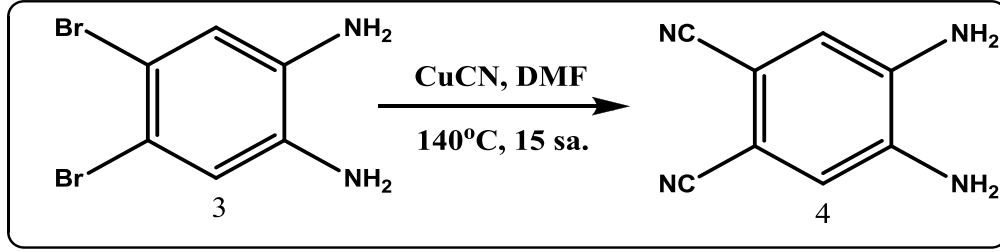
5.1.3. 1,2- Diamino- 4,5- dibromobenzen (3) Sentezi



Şekil 5.3:1,2- Diamino- 4,5- dibromobenzen (3) sentezi.

250 ml'lik bir balona 4,5- dibromo- N,N'- ditosil-o-fenilendiamin (2) (17,53 g, 0,03 mmol) ve 70 ml H_2SO_4 /3,50 ml distile su konularak, reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım buz üzerine döküldü. Buzların çözünmesi ve maddenin çökmesi beklendikten sonra %50'lik sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilerek nötürleştirildikten sonra çökelti filtre ile süzüldü ve distile su ile yıkandı. İnce tabaka kromatografisi ile analiz edildi ve görülen safsızlıkları gidermek için sıcak etil alkolden kristallendirildi. Kapalı formülü $C_6H_6N_2Br_2$ olan bileşiğin (3) e.n $154^{\circ}C$ olup literatür [Cheesman, 1962] ile uyumludur. Erişilebilen verim %96,6'dır.

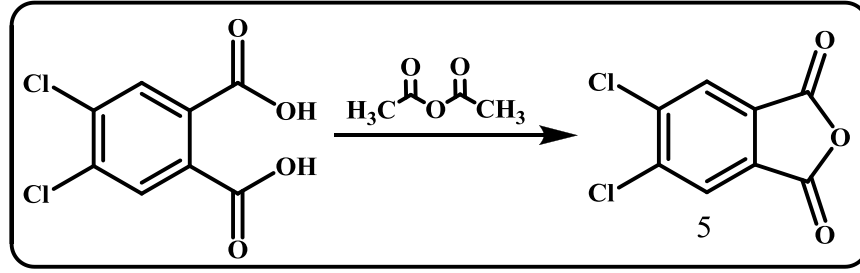
5.1.4. 1,2- Diamino- 4,5- disiyanobenzen (4) Sentezi



Şekil 5.4: 1,2-Diamino- 4,5-disiyanobenzene (4) sentezi.

100 ml'lik reaksiyon balonuna 1,2- diamino- 4,5- dibromobenzene (3) (2,00 g, 7,50 mmol) ve CuCN (2,70 g, 3,00 mmol) maddeleri konularak 15 ml kuru N,N-dimetilformamid (DMF) ile çözüldü. Reaksiyon ortamına yaklaşık bir saat argon gazı verildi, daha sonra bir gün boyunca 140°C' de geri soğutucu altında karıştırıldı. Bir gün sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulularak üzerine 60 ml %26' lık amonyak çözeltisi ve 140 ml su eklendikten sonra 3 saat karıştırıldı. Bu işlem sonucunda, oluşan gri renkteki katılar süzüldü. Elde edilen katılar bir beherin içine alınarak %26' lık amonyak çözeltisiyle karıştırılıp tekrar süzüldü, bu işleme süzüntü renksiz olana kadar devam edildi. Elde ettiğimiz gri renkteki katılar süzgeç kağıdına alınarak Soxhlet cihazına konuldu ve bir gün boyunca maddenin asetona geçmesi sağlandı. Aseton uzaklaştırıldıktan geriye kalan katı madde etanol:su (3:1) karışımından kristallendirildi. Kapalı formülü $C_8H_6N_4$ olan ürünün (4) e.n 272°C olup literatür [Faust, 2008] ile uyumludur. Erişilebilen verimi % 30' dur.

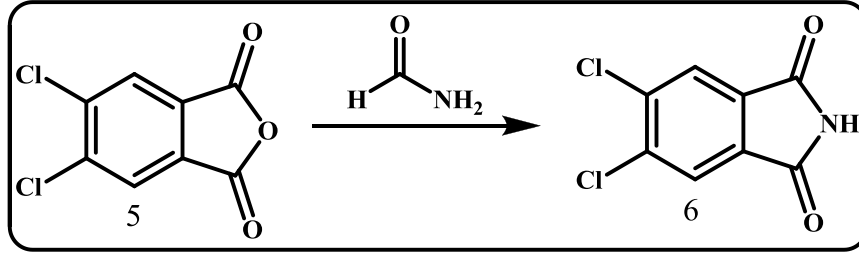
5.1.5. 4,5- Dikloroftalik anhidrit (5) Sentezi



Şekil 5.5: 4,5-Dikloroftalikanhidrit (5) sentezi.

250 ml' lik tek boyunlu reaksiyon balonuna dikloroftalik asit (30,00 g, 0,13 mol) ve 50 ml asetik anhidrit konuldu. Reaksiyon karışımı 140°C' de 5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımında katı kısmın açık gri, sıvı kısmın ise siyah renkli olduğu gözlemlendi. Reaksiyon sonunda oluşan asetik asit distillenerek uzaklaştırıldı. Soğutulan reaksiyon karışımı filtre üzerinden süzüldü ve katılar dietileter ile yıkandı. Elde edilen gri-beyaz renkli katılar vakum etüvünde kurutuldu. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_3$ olan ürünün (5) e.n. 186°C olup literatür [Wöhrle, 1993] ile uyumludur. Erişilebilen verim % 94'tür.

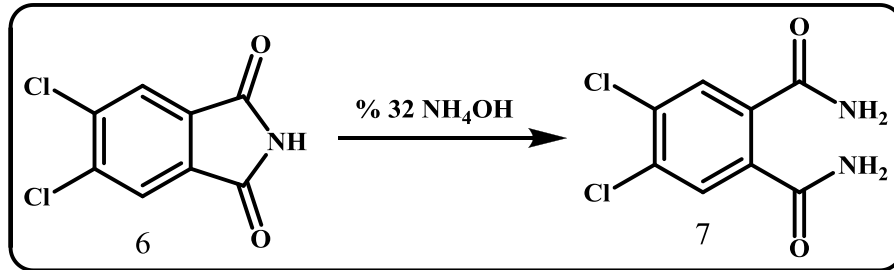
5.1.6. 4,5- Dikloroftalimid (6) Sentezi



Şekil 5.6: 4,5- Dikloroftalimid (6) sentezi.

250 ml' lik tek boyunlu reaksiyon balonuna 4,5- dikloroftalik anhidrit (25,00 g, 0,12 mol) (5) ve üzerine 35 ml formamid konuldu. Reaksiyon karışımı 160°C'de 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Açık gri renkteki katıların oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı filtre üzerinden süzüldü ve katılar su ile yıkandı. Elde edilen beyaz renkteki katılar vakum etüvünde kurutuldu. Kapalı formülü C₈H₃Cl₂NO₂ olan ürünün (6) e.n. 194°C olup literatür [Wöhrle, 1993] ile uyumludur. Erişilebilen verim % 60'tır.

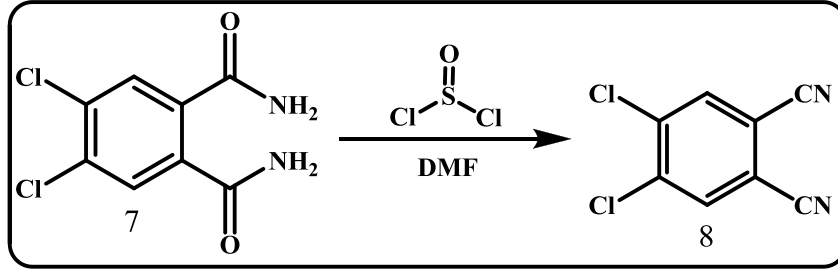
5.1.7. 4,5- Dikloroftalamid (7) Sentezi



Şekil 5.7: 4,5- Dikloroftalimid (7) sentezi.

500 ml' lik reaksiyon balonuna 4,5- dikloroftalimid (22,80 g, 0,10 mol) (6) ve üzerine % 32' lik 200 ml NH₄OH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra filtre üzerinden süzüldü. Beyaz katılar nötr oluncaya kadar su ile yıkandı. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutuldu. Kapalı formülü C₈H₆Cl₂N₂O₂ olan ürünün (7) e.n. 246°C olup literatür [Wöhrle, 1993] ile uyumludur. Erişilebilen verim % 91'dir.

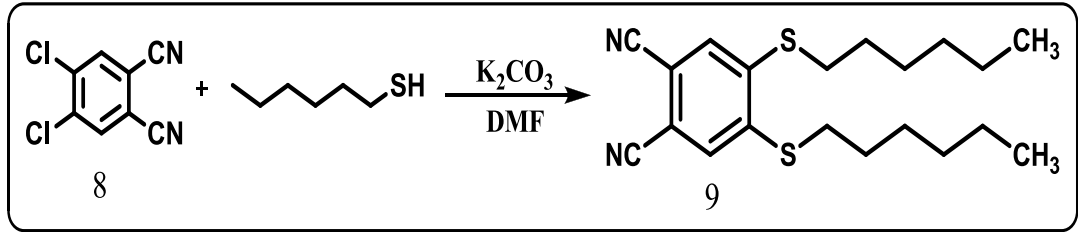
5.1.8. 4,5- Dikloroftalonitril (8) sentezi



Şekil 5.8: 4,5- Dikloroftalonitril (8) sentezi.

500 ml' lik üç boyunlu reaksiyon balonuna argon atmosferinde 80 ml DMF konularak, reaksiyon balonu buz üzerine yerleştirildi ve 0 °C' ye soğutuldu. Daha sonra reaksiyon ortamına 56 ml tanyonil klorür, ortam sıcaklığı 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş damlatma hunisi yardımıyla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra, reaksiyon karışımına 4,5- dikloroftalamid (16,00 g, 0,07 mol) (7), sıcaklık 5°C' yi geçmeyecek şekilde azar azar eklendi. Daha sonra reaksiyon karışımı 4 saat boyunca buz banyosunda, bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra, bir miktar buz üzerine dökülen reaksiyon karışımı filtre üzerinden süzüldü ve nötür oluncaya kadar su ile yıkandı. İnce tabaka kromatografi ile 2:1 diklorometan:etanol sisteminde maddenin saflığı kontrol edildi. Sıcak etanol ve aktif kömür varlığında kristanlendirildi. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutuldu. Kapalı formülü C₈H₂Cl₂N₂ olan ürünün (8) e.n. 183°C olup literatür [Wöhrle, 1993] ile uyumludur. Erişilebilen verim % 71,14' tür.

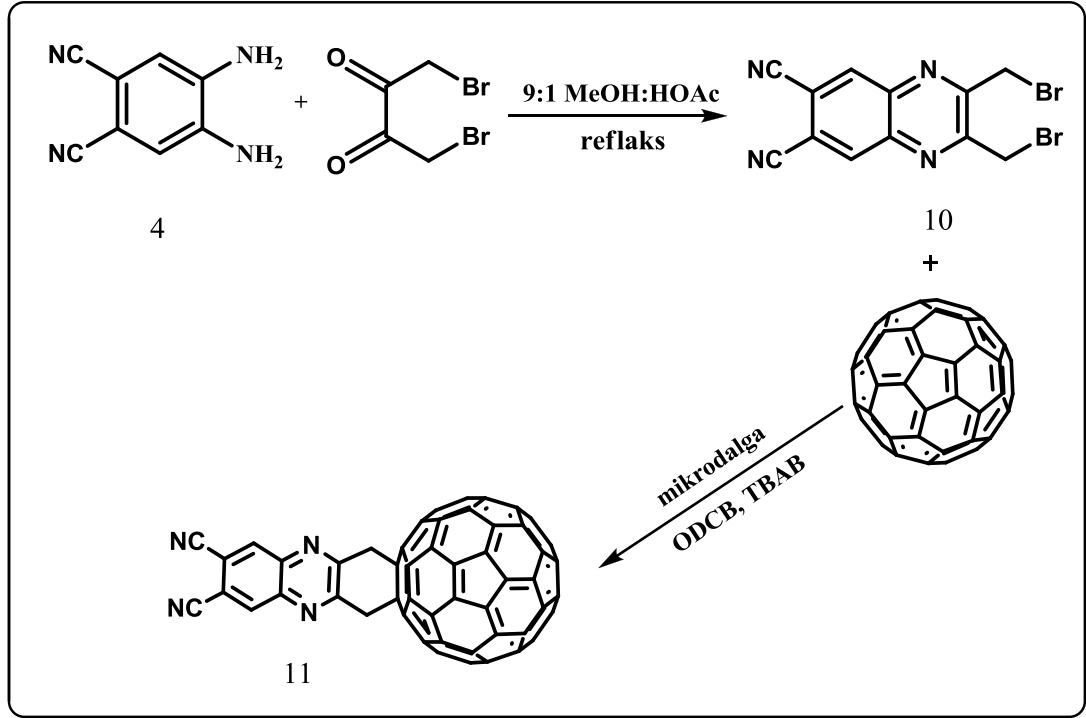
5.1.9. 1,2- Di(hekziltiyo)- 4,5- ftalonitril (9) Sentezi



Şekil 5.9: 1,2- Di(hekziltiyo)- 4,5- disiyanobenzen (9) sentezi.

250 ml'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde 1,2-dikloro-4,5-ftalonitril (6,00 g, 0,03 mol) (8) ve üzerine 50 ml kuru DMF konularak oda sıcaklığında 5 dakika karıştırıldı. Daha sonra karışım üzerine 8 ml hekzantiyol (0,06 mol) eklendi ve argon atmosferinde 20 dakika karıştırıldı. Bu reaksiyon karışımına K₂CO₃ (16,00 g, 0,12 mol) 2 saatlik sürede kısım kısım ilave edildikten sonra reaksiyon karışımı 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildikten sonra karışıma 150 ml su ilave edilerek kloroform ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz % 5' lik Na₂CO₃ ile yıkandı ve Na₂SO₄ ile kurutuldu. Daha sonra çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Oluşan yağımsı ürün sıcak etanol ile kristanlendirildi. Kapalı formülü C₈H₂₈S₂N₂ olan ürünün (9) e.n. 77°C olup literatür [Gürek, 1994] ile uyumludur. Erişilebilen verim % 80'dir.

5.1.10. 2,3- Bis (bromometil)- dikarbonitril pirazin (10) ve 2,3-Bis(metilen)fulleren-dikarbonitril pirazin (11) Sentezi



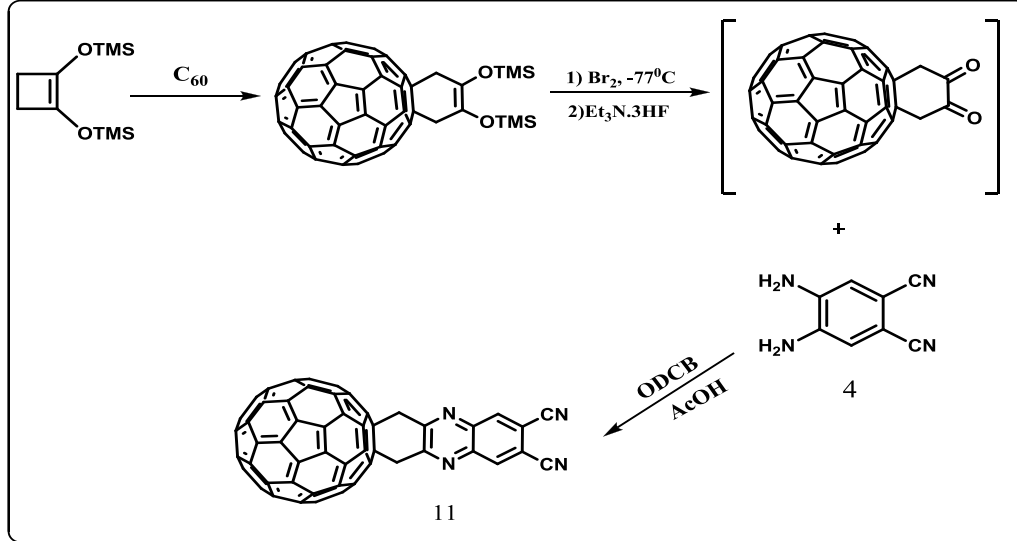
Şekil 5.10: 2,3-Bis(bromometil)-dikarbonitril pirazin (10) ve 2,3-Bis(metilen)fulleren-dikarbonitril pirazin (11) sentezi.

25 ml' lik reaksiyon balonuna 1,2- diamino- 4,5- disiyanobenzen (200 mg, 1,27 mmol) (4), 1,4- dibromo-2,3- dion (309 mg, 1,27 mmol) ve 10 ml (9:1 metanol:asetik asit) çözücü karışımı eklendi. Daha sonra 65°C' de geri soğutucu altında 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan katılar filtre üzerinden süzüldü ve metanol ile yıkandı. İnce tabaka kromatografisi ile kontrol edildi ve safsızlıkları uzaklaştırmak için sıcak etil alkolden kristallendirildi. Tek kristalini elde ettiğimiz madde X- Ray cihazına verilerek maddenin yapısı aydınlatıldı. Kapalı formülü $C_{12}H_6N_4Br_2$ olan ürünün (10) e.n 210°C olup erişilebilen verim %80'dir.

100 ml'lik reaksiyon balonuna fulleren (C_{60}) (55,00 mg, 0,08 mmol), bir önceki kademede elde edilen 2,3-bis(brommetil)-dikarbonitril (28,00 mg, 0,08) (10), tetra-n-bütül amonyum bromit (TBAB) (124 mg, 0,38 mmol) ve üzerine 20 ml 1,2-diklorobenzen (o-DCB) eklenerek 1 saat mikrodalgada 1000W 180°C'de karıştırıldı. İşlem bittikten sonra 1,2-diklorobenzen (o-DCB) vakum altında distile edildi. Elde edilen reaksiyon karışımı hekzan ile çöktürüldü. Oluşan katılar preparatif ince tabaka kromatografisi ile 10:1 diklorometan:hekzan sisteminde saflaştırıldı ve ürünümüz

temiz bir şekilde elde edildi. Kapalı formülü $C_{72}H_6N_4$ olan ürünün (11) erişilebilen verimi % 5,6'dır.

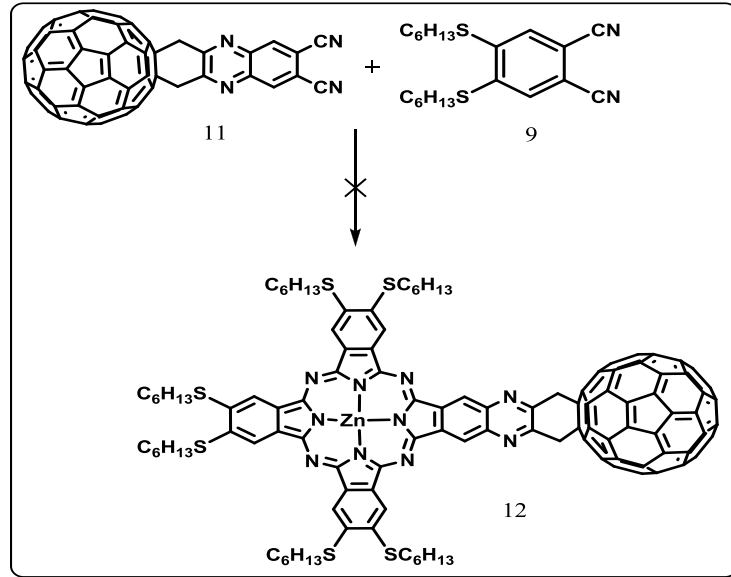
5.1.11. 2,3-Bis(metilen)fulleren-dikarbonitril pirazin (11) Sentezi



Şekil 5.11: 2,3-Bis(metilen)fulleren-dikarbonitril pirazin (11) sentezi.

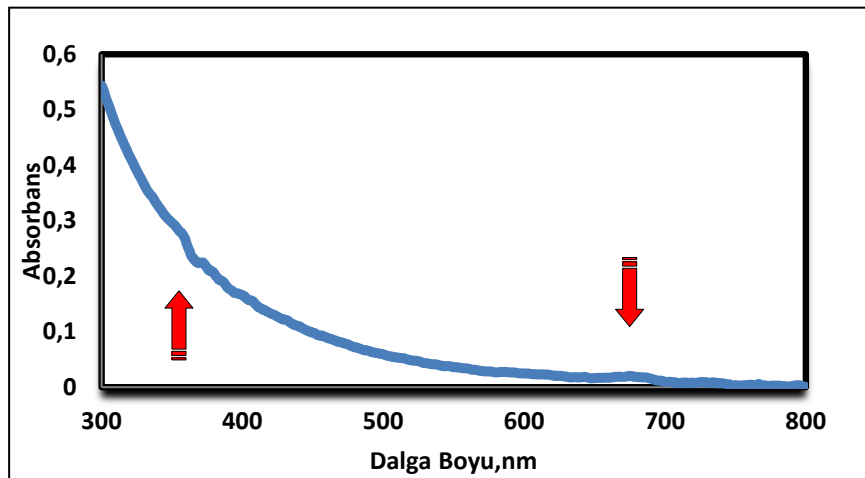
100 ml'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde fullerene (C_{60}) (121 mg, 0,17 mmol), 1,2- bis (trimetilsiloksi)-siklobüten (56 mg, 0,24 mmol) ve üzerine 10 ml 1,2-diklorobenzen (o-DCB) eklenerek $180^\circ C$ 'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra 1,2-diklorobenzen (o-DCB) vakum altında kuruluğa kadar çekildi. Oluşan reaksiyon karışımı üzerine 20 ml karbondisülfid (CS_2) eklendi. Sıvı azot ve aseton banyosunda $-77^\circ C$ ' ye kadar soğutulan reaksiyon karışımına 1 damla brom damlatıldı ve 1 saat argon atmosferinde karıştırıldı. Bu işlem sonunda karbondisülfid (CS_2) distilasyon ile uzaklaştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışıma, 10 ml 1,2-diklorobenzen (o-DCB) ve trietilamin trihidroflorit ($Et_3N \cdot 3HF$) (40,00 mg, 0,24 mmol) eklenerek 1 saat karıştırıldı. Oluşan reaksiyon karışımına 5 ml asetik asit içinde çözülmüş 1,2-diamino-4,5-disianobenzen (53,70 mg, 0,34 mmol) (4) eklenerek $60^\circ C$ ' de 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonucunda maddemizi safsızlıklardan uzaklaştırmak için metanol ile çöktürüldü ve santrifüjlenerek katı ürünümüz alındı. Kloroformda çözülen katılar preparatif ince tabaka kromatografisi ile 10:1 diklorometan:hekzan sisteminde saflaştırıldı ve ürünümüz temiz olarak elde edildi. Kapalı formülü $C_{72}H_6N_4$ olan ürünün (11) erişilebilen verimi % 7,35'dir.

5.1.12. Fulleren içeren AB₃ Ftalosiyenin (12) Sentezi



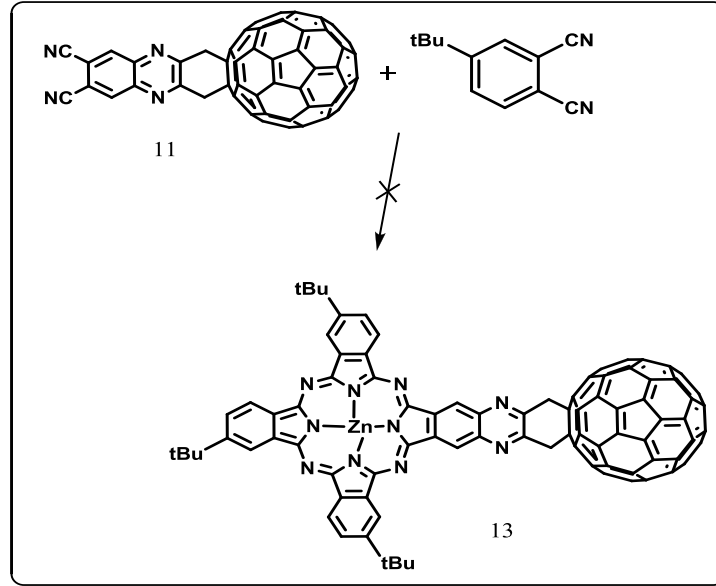
Şekil 5.12: Fulleren içeren AB₃ ftalosiyenin (12) sentezi.

10 ml' lik reaksiyon balonuna 1,2-di(hekziltiyo)-4,5-disiyanobenzen (16,00 mg, $4,3 \times 10^{-2}$ mmol) (9), 2,3-bis(metilen)fulleren-dikarbonitril pirazin (4,00 mg, $4,3 \times 10^{-3}$ mmol) (11), Zn(OAc)₂ (4,40 mg, 0,02 mmol), 3 ml n-pentanol ve 2-3 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7ene (DBU) konuldu. Reaksiyon karışımının içerisinde argon geçirilerek 1 saat karıştırıldıktan sonra 140°C'de geri soğutucu altında bir gece boyunca karıştırıldı. Bu işlem bittikten sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon oluşumunu gözlemlemek için UV/Vis. spektroskopi analizi yapıldı ve ancak ftalosiyanine ait Q ve B bandı gözlenmedi. Beklenen ürün oluşmadı.



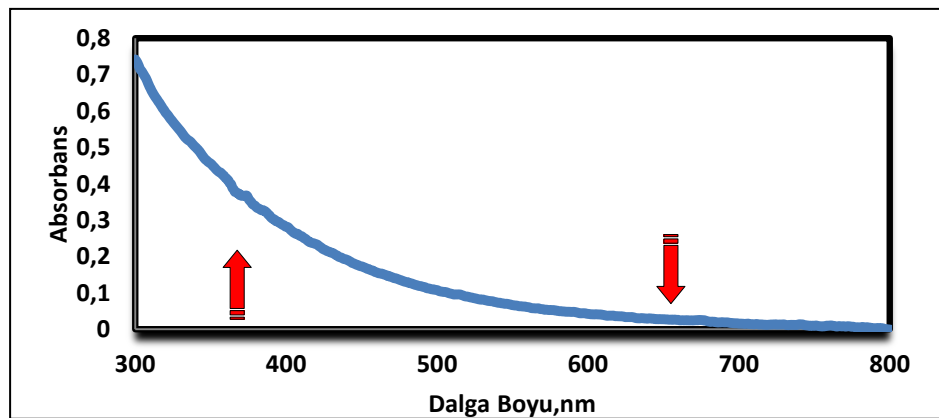
Şekil 5.13: 12 Bileşiğinin UV/Vis. spektrumu.

5.1.13. Fulleren içeren AB₃ Ftalosiyanın (13) sentezi



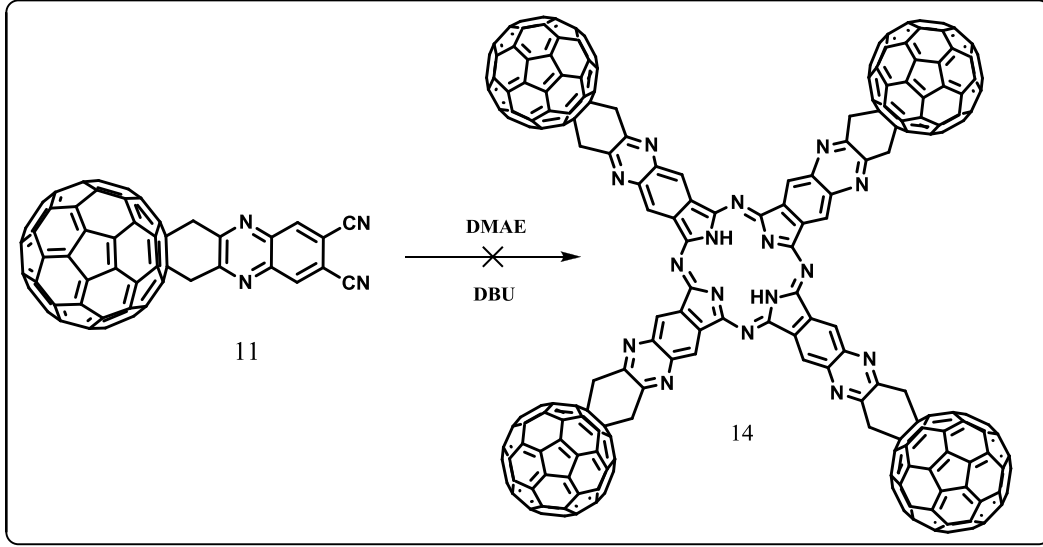
Şekil 5.14: Fulleren içeren AB₃ ftalosiyanın (12) sentezi.

10 ml'lik reaksiyon balonuna 2,3-bis(metilen)fulleren-dikarbonitril pirazin (3,50 mg, $3,8 \times 10^{-3}$ mmol) (11), 4-*tert*-bütil ftalonitril (2,10 mg, $1,1 \times 10^{-2}$ mmol), Zn(OAc)₂ (1,4 mg, $7,6 \times 10^{-3}$ mmol), 1,8 ml dimetilaminoetanol (DMAE) ve 5-6 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7ene (DBU) konuldu. Reaksiyon karışımının içerisinde argon geçirilerek 1 saat karıştırıldıktan sonra 140°C'de geri soğutucu altında bir gece boyunca karıştırıldı. Bu işlem bittikten sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Reaksiyon oluşumunu gözlemlemek için UV/Vis. spektroskopi analizi yapıldı ve ftalosiyanine ait bandlar gözlenmedi. Beklenen ürün oluşmadı.



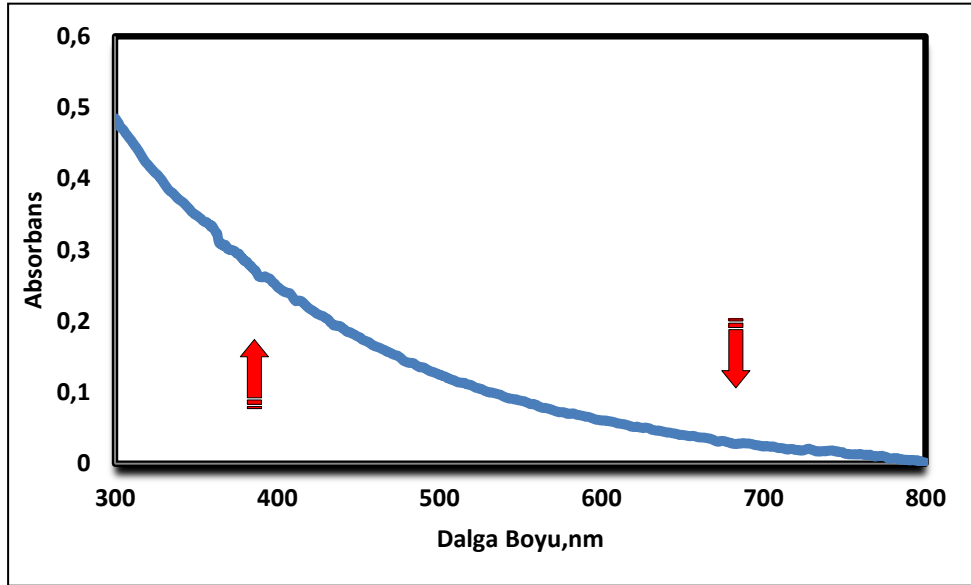
Şekil 5.15: 13 Bileşiğinin UV/Vis. spektrumu.

5.1.14. Fulleren süstitüe Simetrik Ftalosiyanin (14) Sentezi



Şekil 5.16: Fulleren süstitüe simetrik ftalosiyanin (14) sentezi.

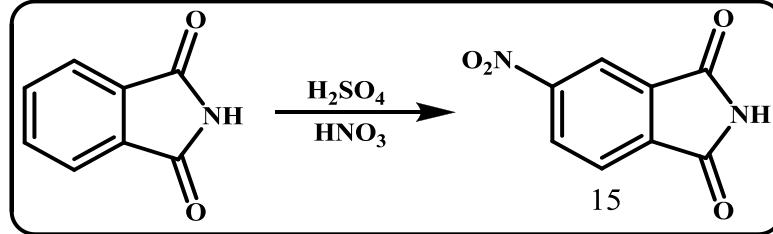
25 ml'lik Shlenk tüpünün içine 2,3-bis(metilen)fulleren-dikarbonitril pirazin (1,50 mg, $1,6 \times 10^{-3}$ mmol) (11), 1 ml dimetilaminoetanol (DMAE) ve 1 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7ene (DBU) konuldu ve 300°C'de 10 dakika süreyle karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon sonunda UV/Vis spektroskopi analizi yapılarak ftalosiyanine ait bandlar gözlenmedi. Beklenen ürün oluşmadı.



Şekil 5.17: 14 Bileşiğinin UV/Vis. spektrumu.

5.2.Başlangıç Maddeleri (15-18) ve Yeni Schiff Bazı Ftalosiyaninlerin (19-21) Sentezi

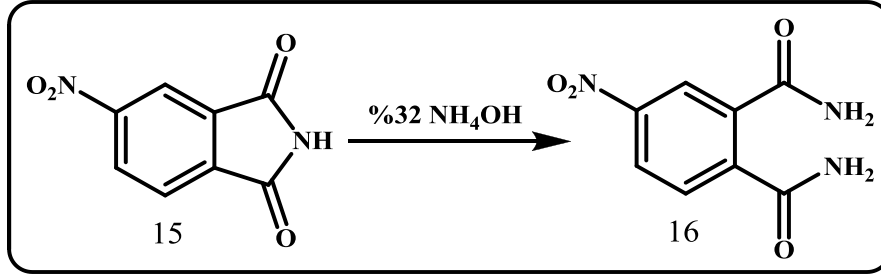
5.2.1. 4-Nitroftalimid (15) Sentezi



Şekil 5.18: 4-Nitro ftalimid (15) sentezi.

Bir beher içerisine 200 ml H_2SO_4 konuldu ve üzerine 50 ml %65'lik HNO_3 yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım $15^\circ C$ 'ye soğutulduktan sonra ftalimid (40,00 g, 0,27 mol) küçük porsiyonlar halinde eklendi. Karışım $35^\circ C$ 'de 1 saat karıştırıldıktan sonra $0^\circ C$ ' ye soğutuldu. Daha sonra karışım 1 kg buzun üzerine sıcaklık $15^\circ C$ ' nin üzerine çıkmayacak şekilde yavaş yavaş döküldü. Oluşan çökelti filtreden süzüldü ve soğuk saf suyla yıkandı. Ele geçen katı madde 1,5 litre etanol de ısıtılarak çözüldü ve kristallendirildi. Elde edilen beyaz renkli katı madde vakum etüvünde kurutuldu. Kapalı formülü $C_8H_4O_4N_2$ olan bileşiğin (15) e.n. $197-199^\circ C$ olup literatür [Young, 1990] ile uyumludur. Erişilebilen verim % 43' tür.

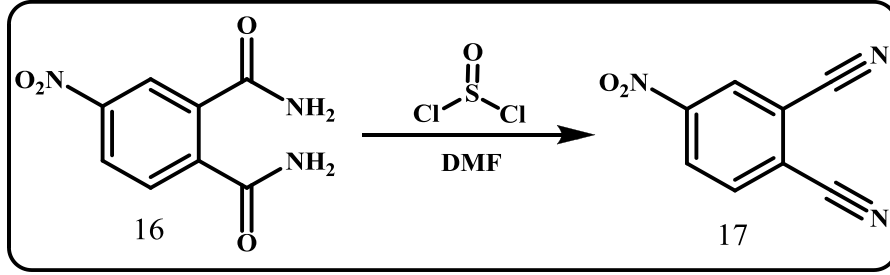
5.2.2. 4-Nitroftalamid (16) Sentezi



Şekil 5.19: 4-Nitro ftalamid (16) sentezi.

250 ml' lik reaksiyon balonuna 4-nitroftalimid (5,00 g, 0,03 mol) (15) ve 35 ml %32'lik NH₄OH çözeltisine ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra, reaksiyon karışımı filtreden süzüldü ve soğuk saf su ile yıkandı. Alınan beyaz çökeltiler 150 ml tetrahidrofur (THF) ile karıştırıldı ve filtreden süzüldü. Elde edilen beyaz renkli katı madde vakum etüvünde kurutuldu. Kapalı formülü C₈H₇O₄N₃ olan bileşiğin (16) e.n. 198°C olup literatür [Young, 1990] ile uyumludur. Erişilebilen verim % 82'dir.

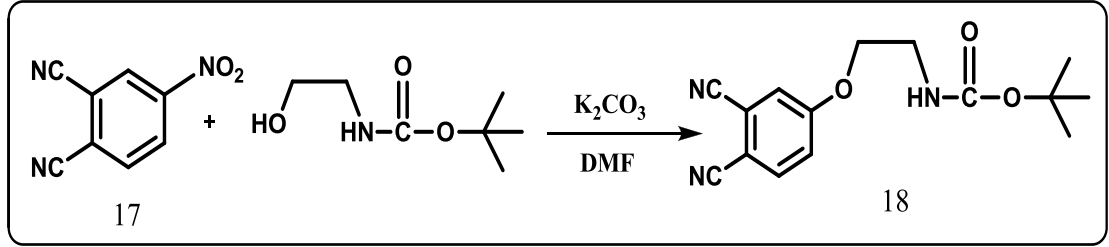
5.2.3. 4-Nitroftalonitril (17) Sentezi



Şekil 5.20: 4-Nitro ftalonitril (17) sentezi.

250 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 140 ml dimetilformamid (DMF) konuldu. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C' ye soğutuldu. Reaksiyon karışımı üzerine 14,20 ml tiyonil klorür sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş damlatıldı. İlave işlemi bittikten sonra karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışım üzerine 4-nitro ftalamid (16,90 g, 0,09 mol) (16) sıcaklık 5°C' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra, reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırılarak yaklaşık 400 g buz üzerine yavaş yavaş döküldü. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde filtreden süzüldü. Ele geçen katı madde önce %5'lik NaHCO₃ çözeltisi ile daha sonra bol soğuk su ile yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde etüvde 65°C'de kurutuldu. Kapalı formülü C₈H₃O₂N₃ olan bileşiğin (17) e.n.139°C olup literatür [Young, 1990] ile uyumludur. Erişilebilen verim %79'dur.

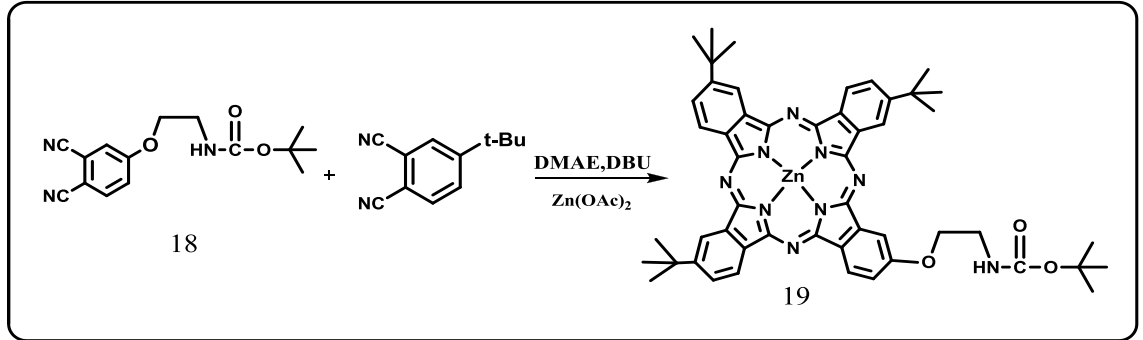
5.2.4. 4-{2'-[(*tert*-bütoksikarbonil)amino]etoksi} ftalonitril (18) Sentezi



Şekil 5.21: 4-{2'-[(*tert*-bütoksikarbonil)amino]etoksi} ftalonitril (18) sentezi.

100 ml' lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde 4- nitroftalonitril (2,38 g, 13,80 mmol) (17) ve [2-(*tert*-bütoksikarbonil)amino]etanol (6,88 g, 42,80 mmol) konularak 26 ml DMF ile karıştırıldı. Daha sonra azar azar K_2CO_3 (4,75 g, 34,40 mmol) eklendi, reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, su ve etilasetat ile 3 kez ekstraksiyon edildi, organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, sonra çözücü miktarı yarıya kadar azaltıldı ve hekzan ile kaynatılıp çökenler süzüldü. Alınan süzüntü soğumaya bırakıldı ve beyaz renkli katı ürün elde edildi. Kapalı formülü $C_{15}H_{17}N_3O_3$ olan bileşiğin (18) e.n. 90°C olup literatür [Sastre-Santos et al., 2008] ile uyumludur. Erişilebilen verim % 50,43' tür.

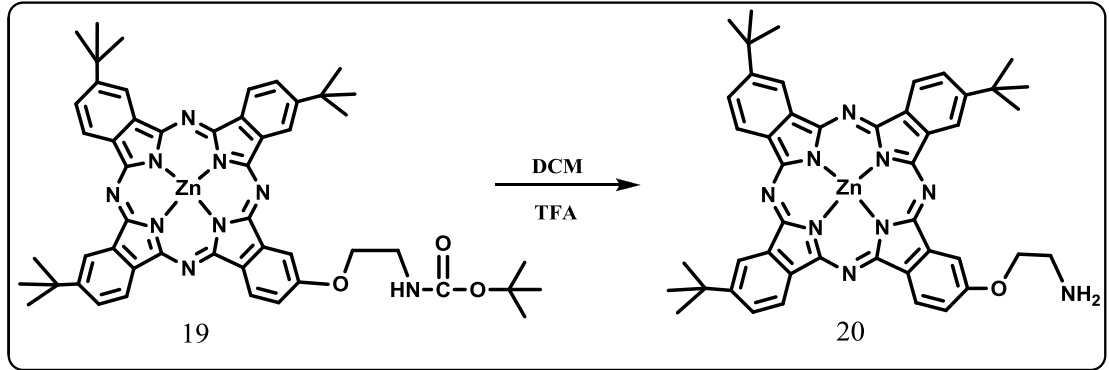
5.2.5. 2-{2'-[(*tert*-bütoksikarbonil)amino]etoksi}-9,16,23-tri-*tert*-bütıl ftalosiyanimato çinko (II) (19) Sentezi



Şekil 5.22: 2-{2'-[(*tert*-bütoksikarbonil)amino]etoksi}-9,16,23-tri-*tert*-bütıl ftalosiyanimato çinko (II) (19) sentezi.

25 ml' lik reaksiyon balonu içerisine 4-{2'-[(*tert*-bütoksikarbonil)amino]etoksi} ftalonitril (100 mg, 0,35 mmol) (18), 4- *tert*-bütıl ftalonitril (192 mg, 1,04 mmol), Zn(OAc)₂ (127 mg, 0,70 mmol), 1,6 ml kuru dimetilaminoetanol (DMAE) ve 5-6 damla DBU konuldu. Reaksiyon karışımının içerisinden argon geçirilerek 10 dakika karıştırıldıktan sonra 140°C' de geri soğutucu altında 5 saat karıştırıldı. Bu işlem bittikten sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve hekzan ile çöktürüldü. Çöken katılar preparatif ince tabaka kromatografisi ile 4:1 hekzan:etilasetat yürütücü sisteminde kontrol edildi ve aynı sistemde kolon kromatografisi ile asimetric Pc (19) temiz bir şekilde alındı. Kapalı formülü C₅₁H₅₃N₉O₃Zn olup erişilebilen ürün (19) verimi %12,73'tür. Molekül ağırlığı 905,4 g/mol olup literatür [Sastre-Santos et al., 2008] ile uyumludur.

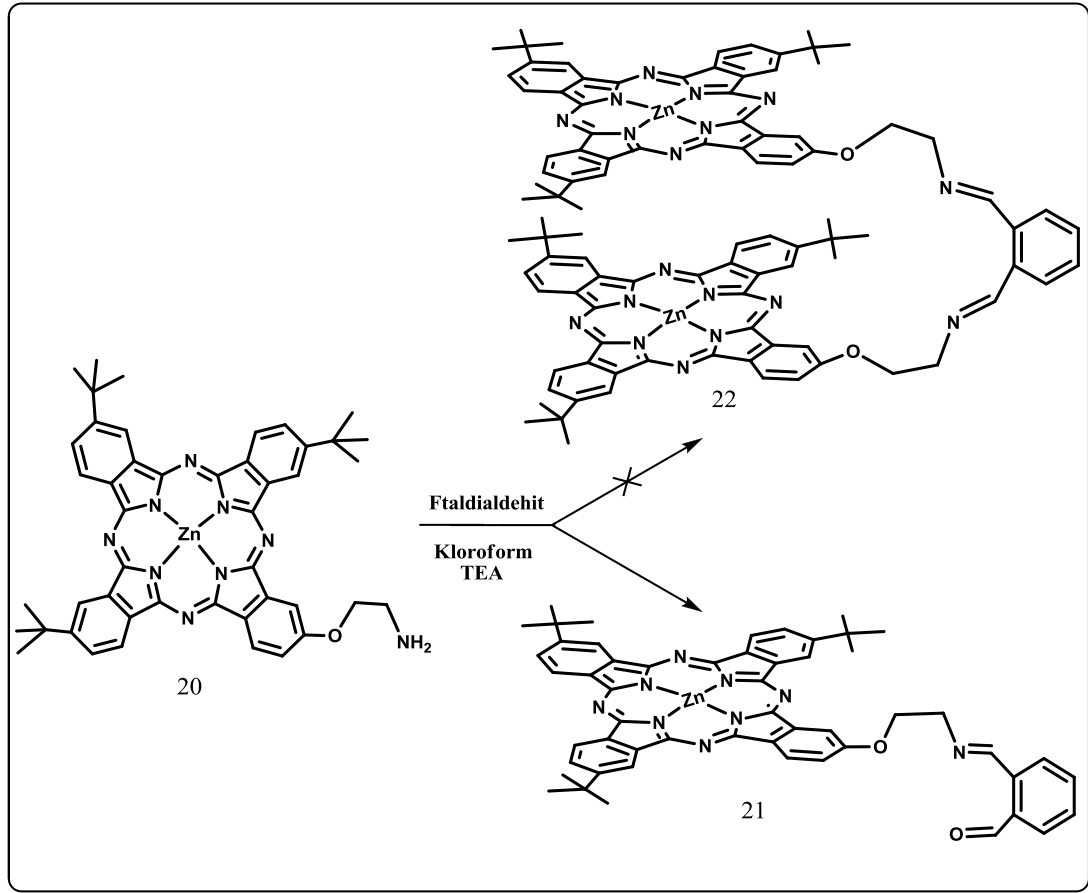
5.2.6. 2-(2'-aminoetoksi)-9,16,23-tri-*tert*-bütıl ftalosiyanınato çinko (II) (20) Sentezi



Şekil 5.23: 2-(2'-aminoetoksi)-9,16,23-tri-*tert*-bütıl ftalosiyanınato çinko (II) (20) sentezi.

25 ml' lik reaksiyon balonuna 2-{2'-[(*tert*-bütoksikarbonil)amino]etoksi}-9,16,23-tri-*tert*-bütılftalosiyanınato çinko (II) (30,00 mg, 0,033 mmol) (19), 0,50 ml dikolorometan ve 0,50 ml trifloroasetik asit (TFA) konularak 0°C'de 2 saat karıştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımından döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırıldı. Katı madde etilasetat ile çözüldü ve 2 M NaOH çözeltisi ile 3 kez, su ile 1 kez ekstrakte edildi. Toplanan organik faz NaSO₄ ile kurutularak çözücüsü uzaklaştırıldı. Oluşan katı madde ince tabaka kromatografisi ile 5:1 kloroform:etanol sisteminde kontrol edildi ve kolon kromatografisi ile asimetrik Pc (20) temiz bir şekilde alındı. Kapalı formülü C₄₆H₄₅N₉OZn olup erişilebilen ürün (20) verimi % 75,6'dır. Molekül ağırlığı 803,37 g/mol olup literatür [Sastre-Santos et al., 2008] ile uyumludur.

5.2.7. 2-[imino-2-etoksi-9,16,23-tri-*tert*-bütıl ftalosiyanimato çinko(II)]benzaldehit (21) Sentezi

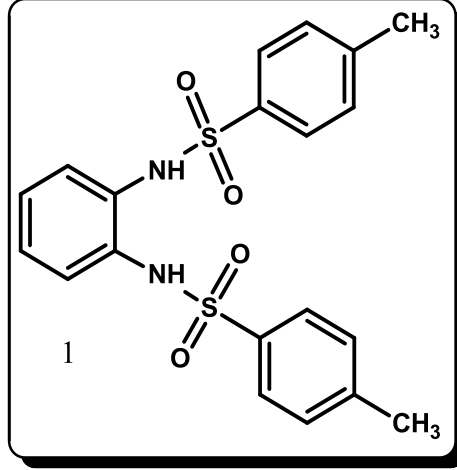


Şekil 5.24: 2-[imino-2-etoksi-9,16,23-tri-*tert*-bütıl ftalosiyanimato-çinko(II)]benzaldehit (21) sentezi.

25 ml' lik reaksiyon balonu içersine argon atmosferinde 2-(2'-aminoetoksi)-9,16,23-tri-*tert*-bütıl ftalosiyanimato çinko (II) (20) (90 mg, 0,112 mmol), *o*- ftaldialdehit (5 mg, 0,0373 mmol) ve 10 ml kloroform konularak oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon ortamına bir damla trietilamin (TEA) eklenerek reaksiyon karıştırılmaya devam edildi. Bir gün boyunca karışan reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi ve sonlandırıldı. Oluşan ürünler 3:1 toluen: etilasetat sisteminde preparatif ince tabaka kromatografisi ile ayrıldı. Analizleri yapılan ürünlerden disüstitüe Pc'nin (22) oluşmadığı fakat monosüstitüe Pc'nin (21) oluştuğu gözlemlendi. Oluşan ürünün (21) kapalı formülü $C_{54}H_{49}N_9O_2Zn$ olup molekül ağırlığı 921,44 g/mol' dür.

6. Sentezlenen Başlangıç ve Sonuç Bileşiklerinin Yapılarının Aydınlatılması

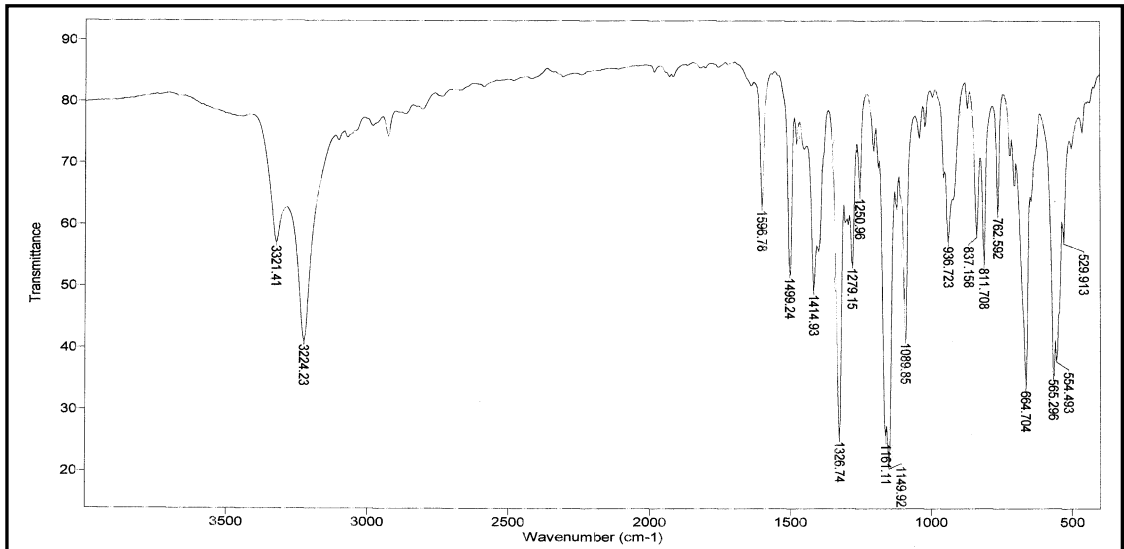
6.1. N,N'-Ditosil-o-fenilendiamin (1) Bileşiği



Şekil 6.1: 1 numaralı bileşiğin gösterimi.

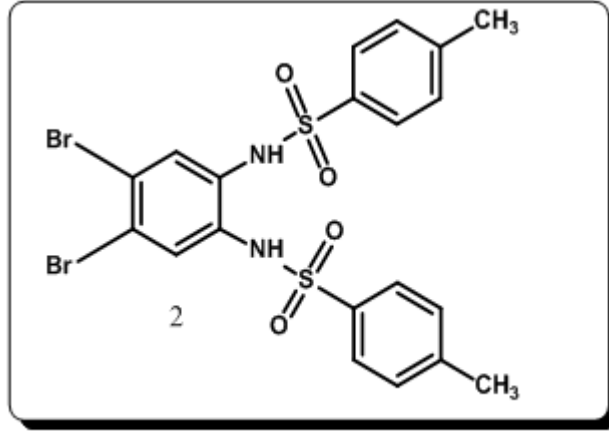
FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3321, 3224 (NH simetrik gerilmesi), 3100, 3070, 3036 (aromatik CH gerilmesi), 2980, 2925 (alifatik CH gerilmesi), 1596 (NH düzlem içi eğilmesi), 1326 (SO_2 asimetric gerilmesi), 1149 (SO_2 simetrik gerilmesi) (Şekil 6.2).

Elde edilen bu veriler 1 bileşiğinin yapısı ile uyumludur.



Şekil 6.2: 1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

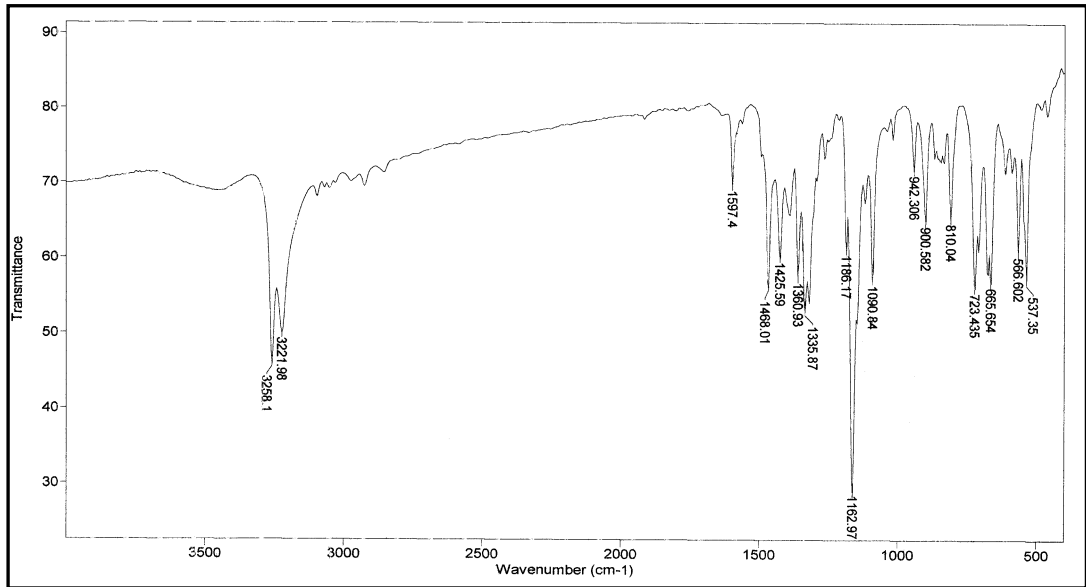
6.2. 4,5-Dibromo-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (2) Bileşiği



Şekil 6.3: 2 numaralı bileşiğin gösterimi.

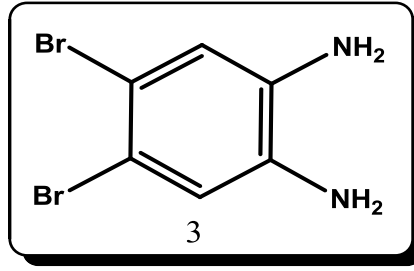
FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3258, 3221 (NH simetrik gerilmesi), 3095, 3068, 3051 (aromatik CH gerilmesi), 2974, 2925 (alifatik CH gerilmesi), 1597 (NH düzlem içi eğilmesi), 1335 (SO_2 asimetrik gerilmesi) ve 1162 (SO_2 simetrik gerilmesi) (Şekil 6.4).

Elde edilen bu veriler 2 bileşiğinin yapısı ile uyumludur.



Şekil 6.4: 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

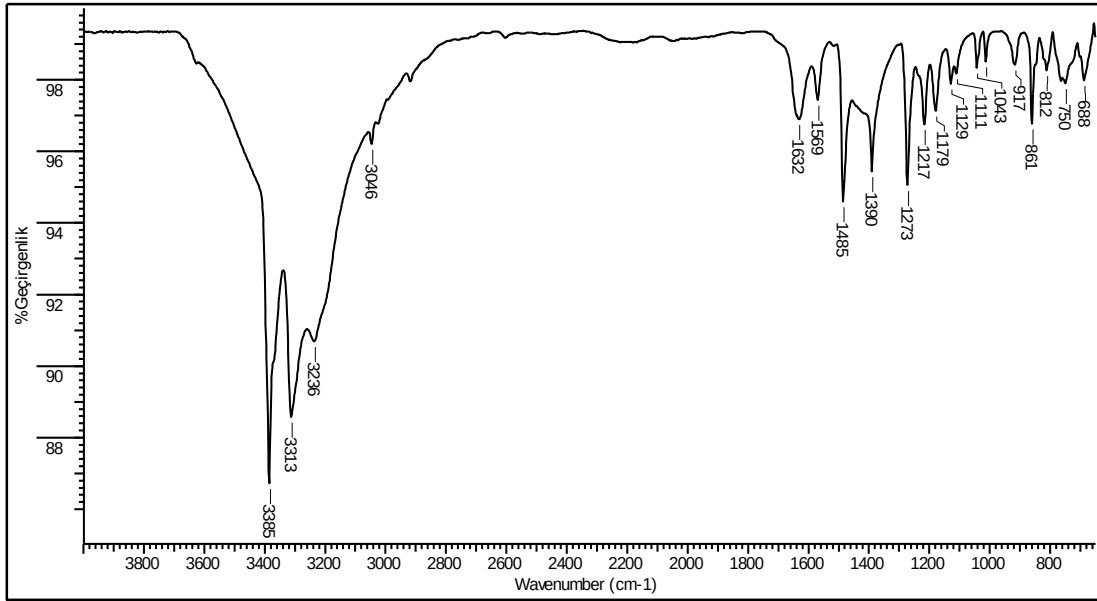
6.3. 1,2-Diamino-4,5-dibromobenzen (3) Bileşiği



Şekil 6.5: 3 numaralı bileşiğin gösterimi.

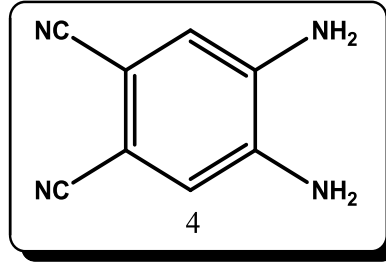
FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), 3385, 3313 ve 3236 (NH simetrik gerilmesi), 3046, 3036 (aromatik CH gerilmesi), 1632,1569 (NH düzlem içi eğilmesi), 1390,1273 (C-N gerilmesi) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.6).

Elde edilen bu veriler 3 bileşiğinin yapısı ile uyumludur.



Şekil 6.6: 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

6.4. 1,2-Diamino-4,5-disiyanobenzene (4) Bileşiği

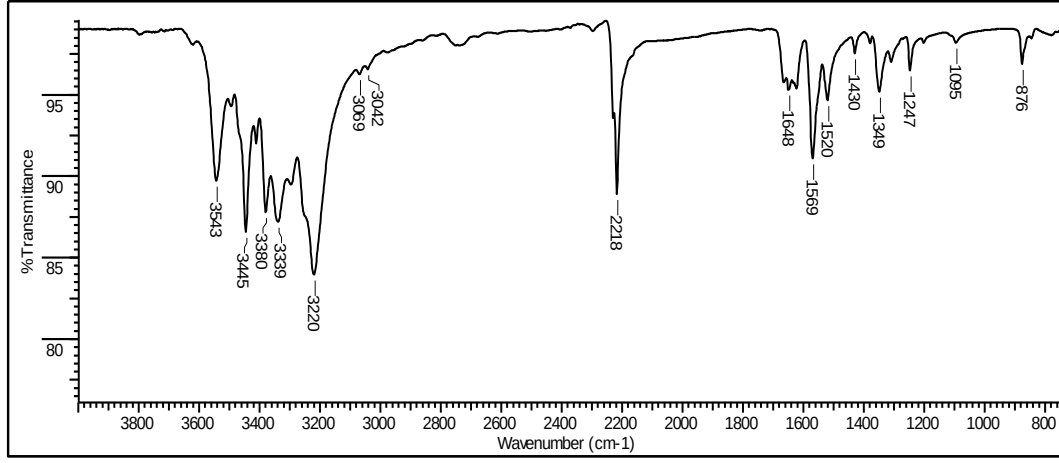


Şekil 6.7: 4 numaralı bileşiğin gösterimi.

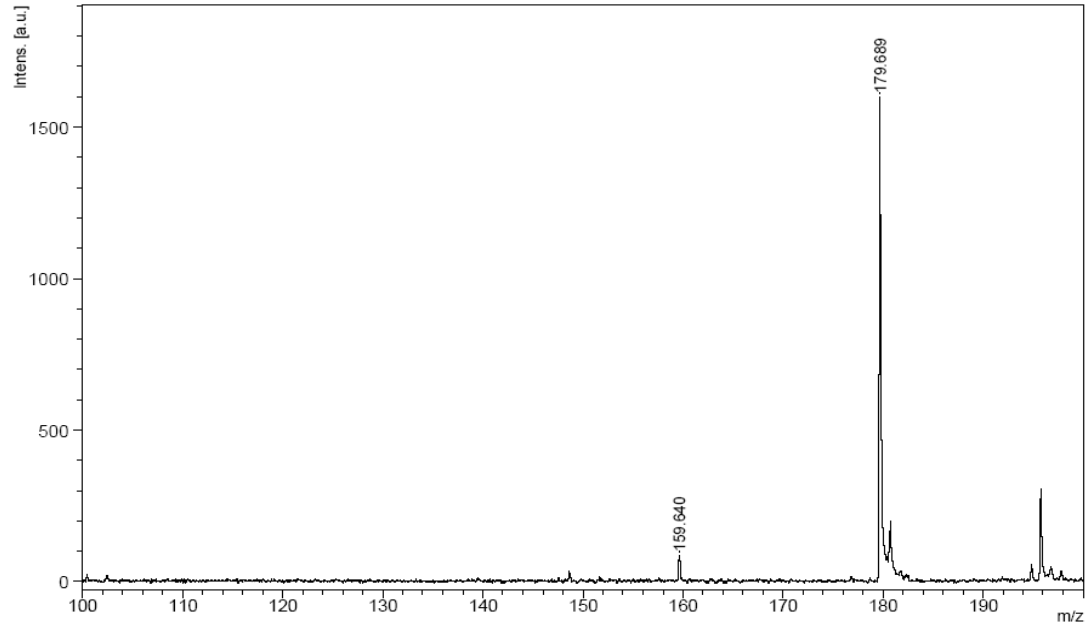
FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), 3543,3445 ve 3380 (NH simetrik gerilmesi), 3069 ve 3042 (aromatik CH gerilmesi), 2218 (CN gerilmesi), 1648 ve 1569 (NH düzlem içi eğilmesi) 1349 ve 1247 (C-N gerilmesi) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.8).

Kütle Spektrumu (MALDI-TOF): m/z (%), 159'da $[\text{M}+\text{H}]^+$, 180'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ve 196'da $[\text{M}+\text{K}]^+$ molekül iyon piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 6.9).

Elde edilen bu veriler 4 bileşiğinin yapısı ile uyumludur.

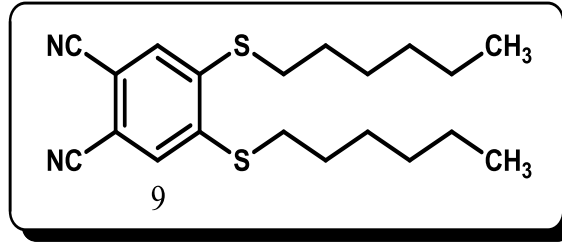


Şekil 6.8: 4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 6.9: 4 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.

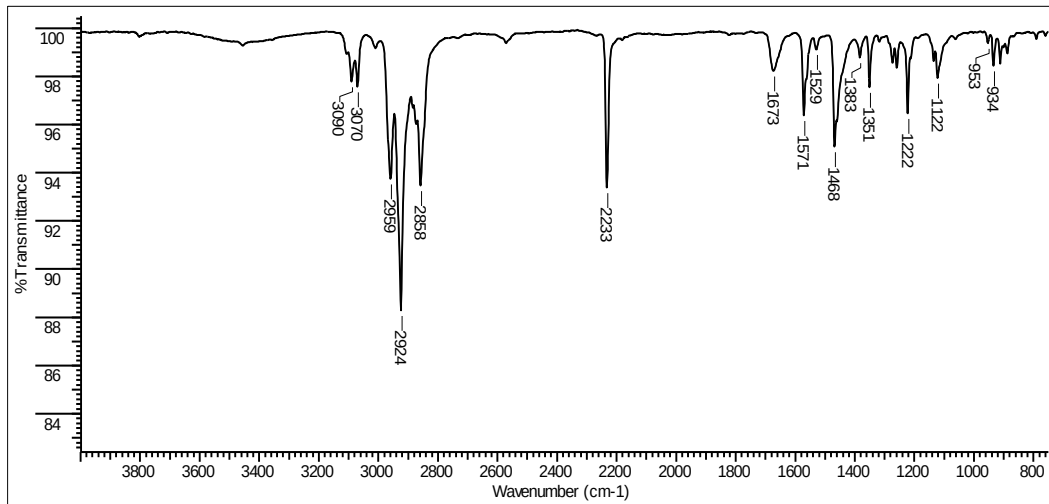
6.5. 1,2-Di(hekziltiyo)-4,5-ftalonitril (9) Bileşiği



Şekil 6.10: 9 numaralı bileşiğin gösterimi.

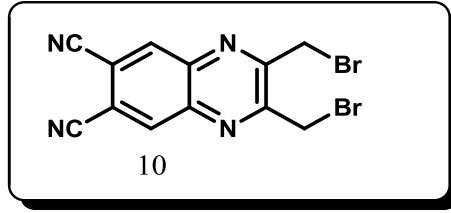
FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), 3090 ve 3070 (aromatik CH gerilmesi), 2959,2924 ve 2858 (alifatik CH gerilmesi), 2233 (CN gerilmesi), 1351 ve 1222 (C-N gerilmesi) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.11).

Elde edilen bu veriler 9 bileşiğinin yapısı ile uyumludur.



Şekil 6.11: 9 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

6.6. 2,3-Bis(bromometil)-dikarbonitril pirazin (10) Bileşiği

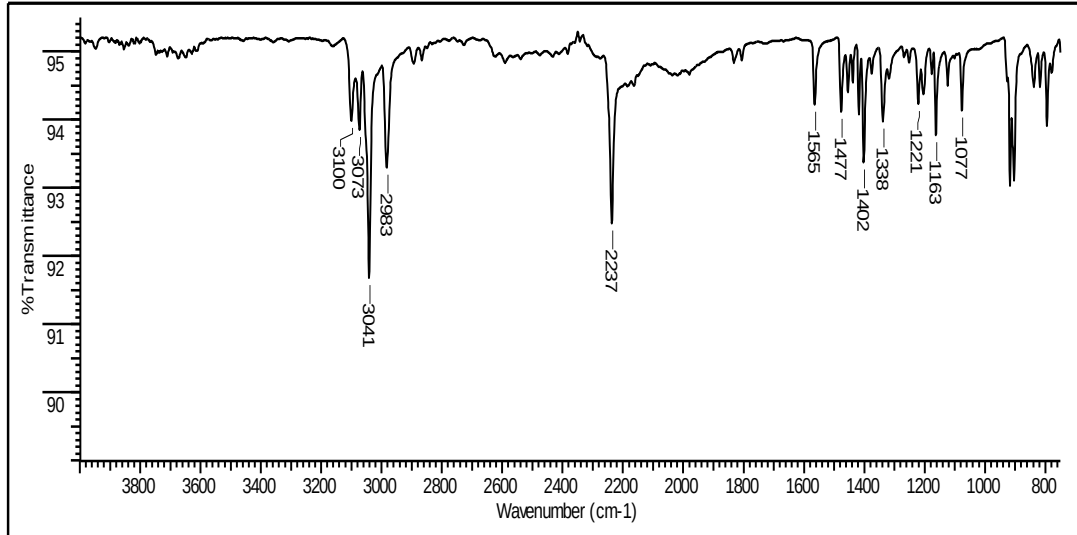


Şekil 6.12: 10 numaralı bileşiğin gösterimi.

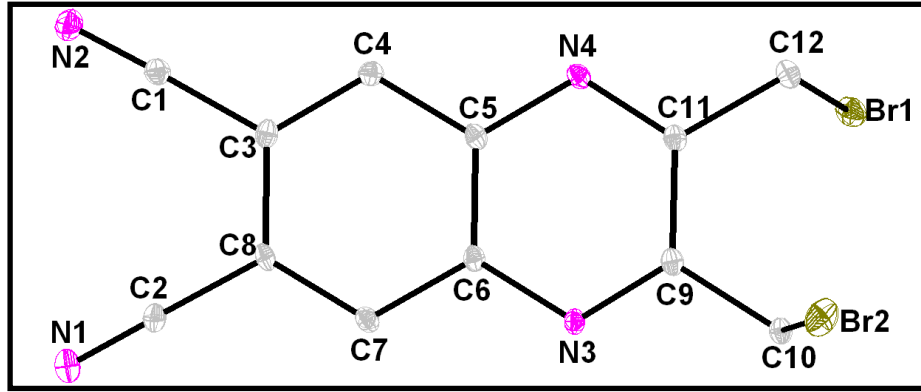
FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), 3073 ve 3041 (aromatik CH gerilmesi), 2983 (alifatik CH gerilmesi), 2237 (CN gerilmesi), 1565 (aromatik C=N gerilmesi) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.13).

Tek kristal x-ışını kırınımı ile yapı analizi: 2,3-bis(bromometil)-dikarbonitril pirazin (10) bileşiğinin yapısı tek kristal x-ışını kırınımı yöntemi ile deaydınlatılmıştır. Bileşiğin ORTEP çizimi Şekil 6.14’de gösterilmiştir. Önemli kristalografik verileri tablo 6.1’de, önemli bağ parametreleri ise Tablo 6.2’de verilmiştir.

Elde edilen bu veriler 10 bileşiğinin yapısı ile uyumludur.



Şekil 6.13: 10 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 6.14: 10 Bileşiğinin kristal yapısının ortep çizimi.

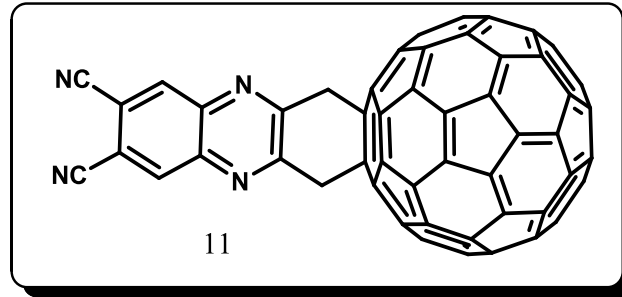
Tablo 6.1:Bileşik 10'un kristal verileri.

Kapalı Formül	$C_{12}H_6Br_2N_4$
Formül Ağırlığı	366.03
Sıcaklık(K)	120(2)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/n$
a (Å)	9.2617(3)
b (Å)	12.3013(5)
c (Å)	11.5195(4)
$\beta(^{\circ})$	109.470(2)
Hücre Hacmi (Å³)	1237.38(8)
Z	4
Hücre Yoğunluğu (Mg/cm³)	1.965
$\mu(mm^{-1})(MoK_{\alpha})$	6.536
Alınan Yansıma Sayısı	8986
Kullanılan Yansıma Sayısı	2190
Parametre Sayısı	163
$2\theta_{max}(^{\circ})$	50.06
T_{min}/T_{max}	0.365/-0.422
R [F²>2σ(F²)]	0.0188
wR(bütün data)	0.0494

Tablo 6. 2: Bileşik 10'a ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

N1- C2	1.142(3)
N2-C1	1.146(3)
N3-C6	1.369(3)
N4-C5	1.373(3)
Br1-C12	1.957(2)
Br2-C10	1.960(2)
N1-C2-C8	179.1(2)
N2-C1-C3	178.0(2)
C6-N3-C9	116.76(18)
C5-N4-C11	116.85(18)
Br1-C12-C11	107.48(13)
Br2-C10-C9	109.09(13)

6.7. 2,3-Bis (metilen) fulleren-dikarbonitril pirazin (11) Bileşiği

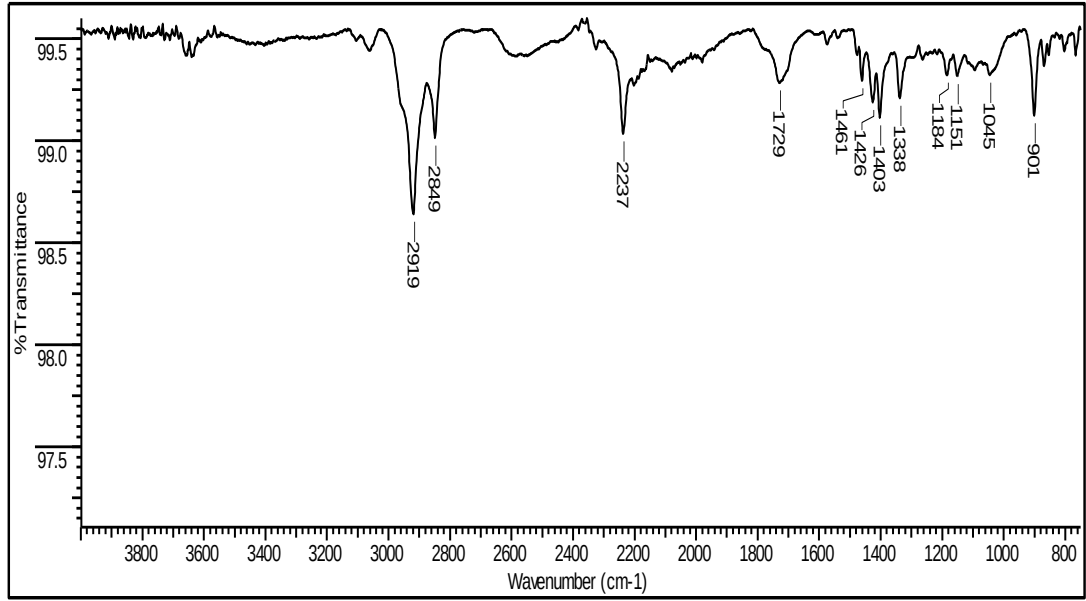


Şekil 6.15: 11 numaralı bileşiğin gösterimi.

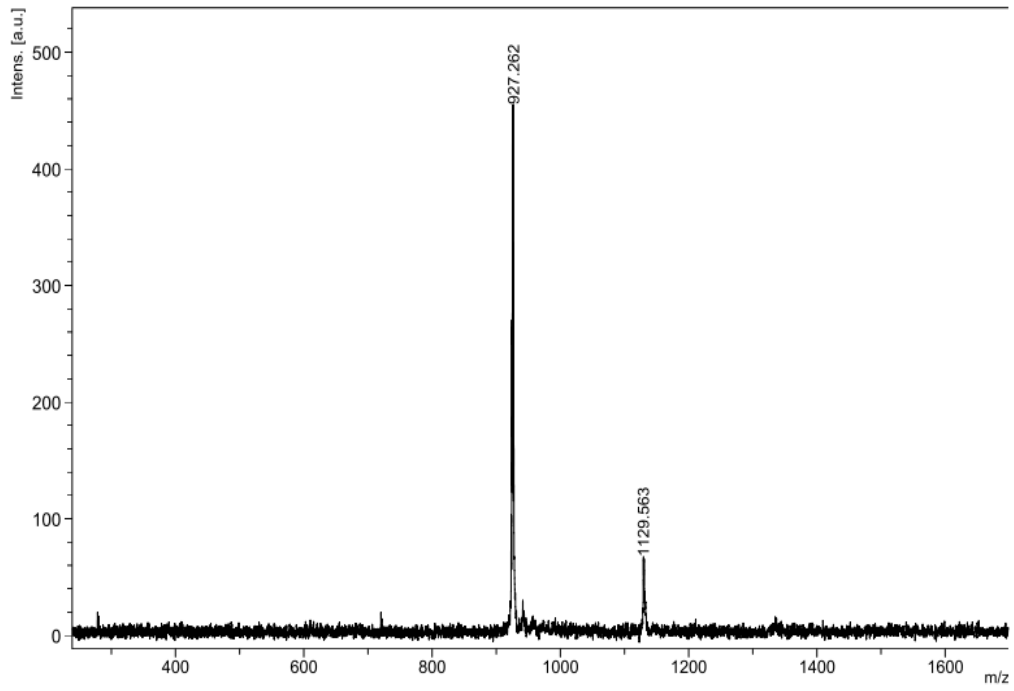
FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3065 ve 3050 (aromatik CH gerilmesi), 2919 ve 2849 (alifatik CH gerilmesi), 2237 (CN gerilmesi), 1560 (aromatik C=N gerilmesi), 1461 (aromatik C=C gerilmesi) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.16).

Kütle Spektrumu (MALDI-TOF): m/z (%), 927’de $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1129’da $[\text{M}+\text{DHB}+2\text{Na}]^+$ molekül iyon piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 6.17).

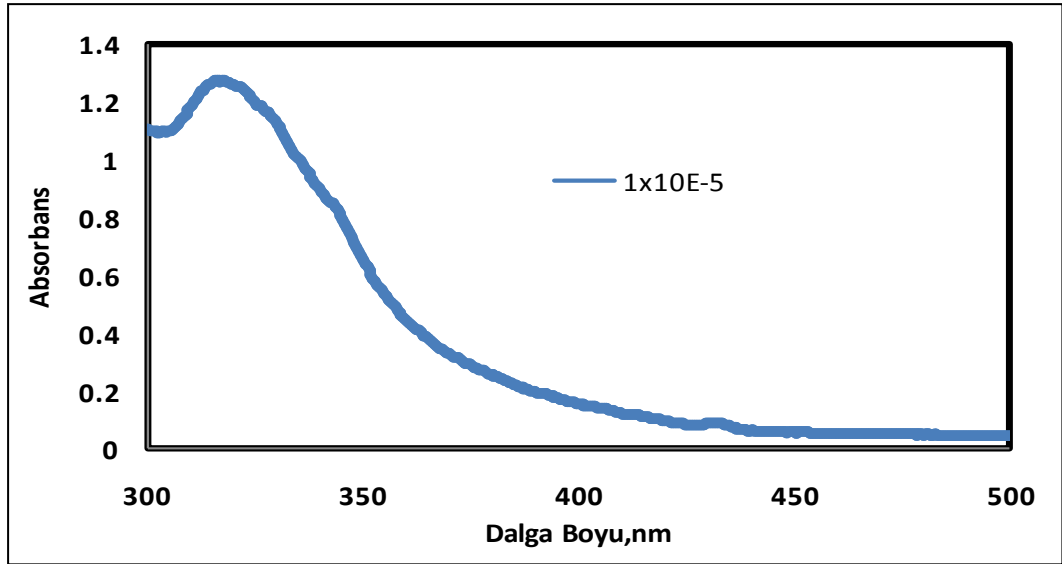
Elde edilen bu veriler 11 bileşiğinin yapısı ile uyumludur.



Şekil 6.16: 11 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 6.17: 11 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



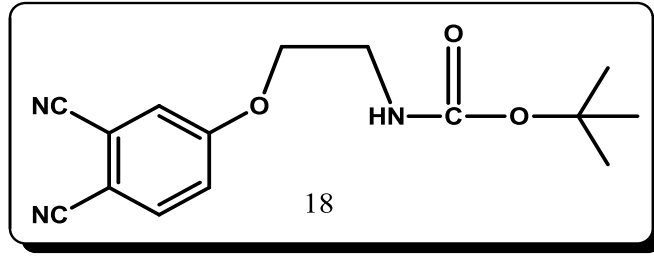
Şekil 6.18: 11 Bileşiğinin absorpsiyon spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: $\lambda_{\max}(\text{nm})$, 11 bileşiği için kloroform içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin absorpsiyon spektrumu görülmektedir (Şekil 6.18). Bu spektrum incelendiğinde 317 nm civarında bir band gözlenmiştir.

Tablo 6.3: 11 numaralı bileşiğin UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ).

Bileşik	$\lambda_{\max} (\text{nm})$	$\epsilon (1 \text{ mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) \times 10^4$
11	317	12,75

6.8. 4-{2'-[(tert-bütoksikarbonil)amino]etoksi}ftalonitril (18) Bileşiğı

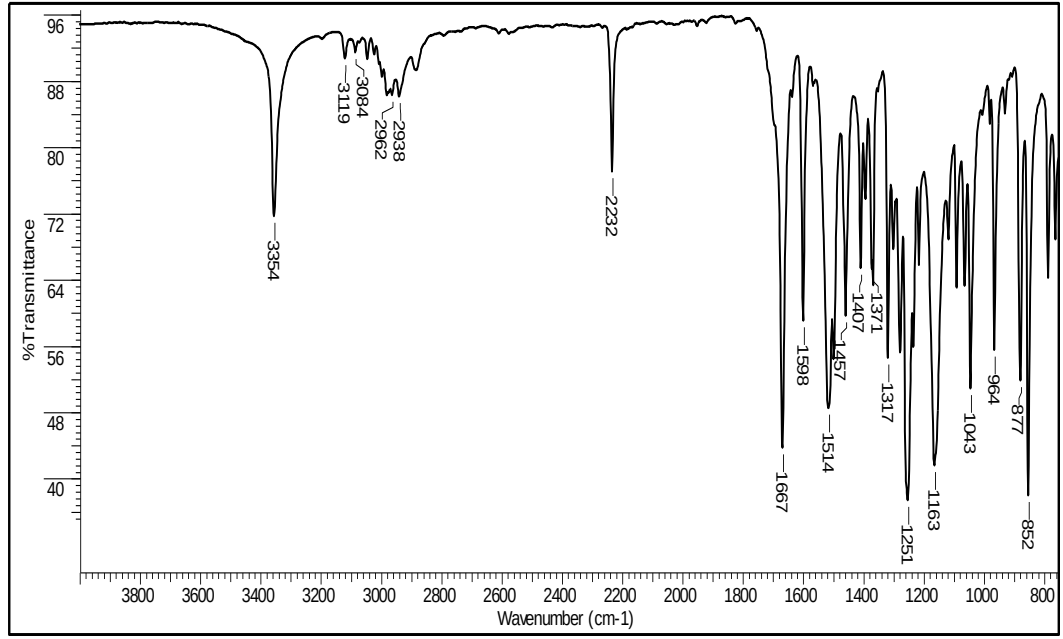


Şekil 6.19: 18 numaralı bileşiğın gösterimi.

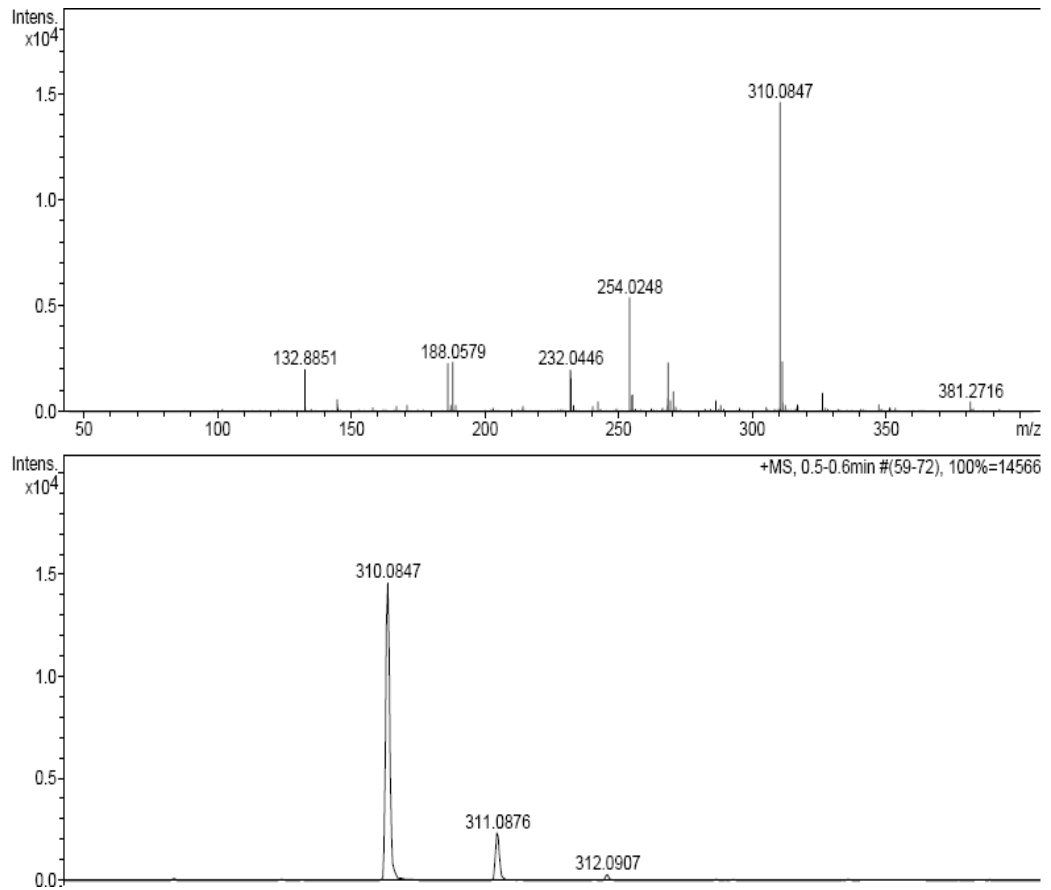
FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3354 (NH simetrik gerilmesi), 3119 ve 3084(aromatik CH gerilmesi), 2962, 2938(alifatik CH gerilmesi), 2232 (CN gerilmesi), 1667 (C=O gerilmesi), 1598 (NH düzlem içi eğilmesi), 1251 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}$ gerilmesi), 1163 (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.20).

Kütle Spektrumu (ESI): m/z (%), 310'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 6.21).

Elde edilen bu veriler 18 bileşiğının yapısı ile uyumludur.

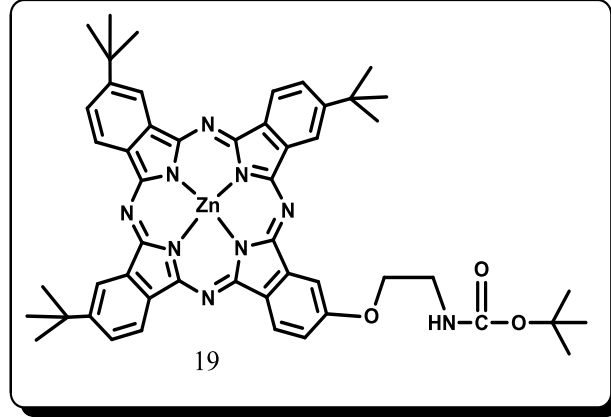


Şekil 6.20: 18 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 6.21: 18 Bileşiğinin ESI kütle spektrumu.

6.9. 2-{2'-[(*tert*-bütoksikarbonil)amino]etoksi}-9,16,23-tri-*tert*-bütillftalosiyeninato çinko (II) (19) Bileşiği



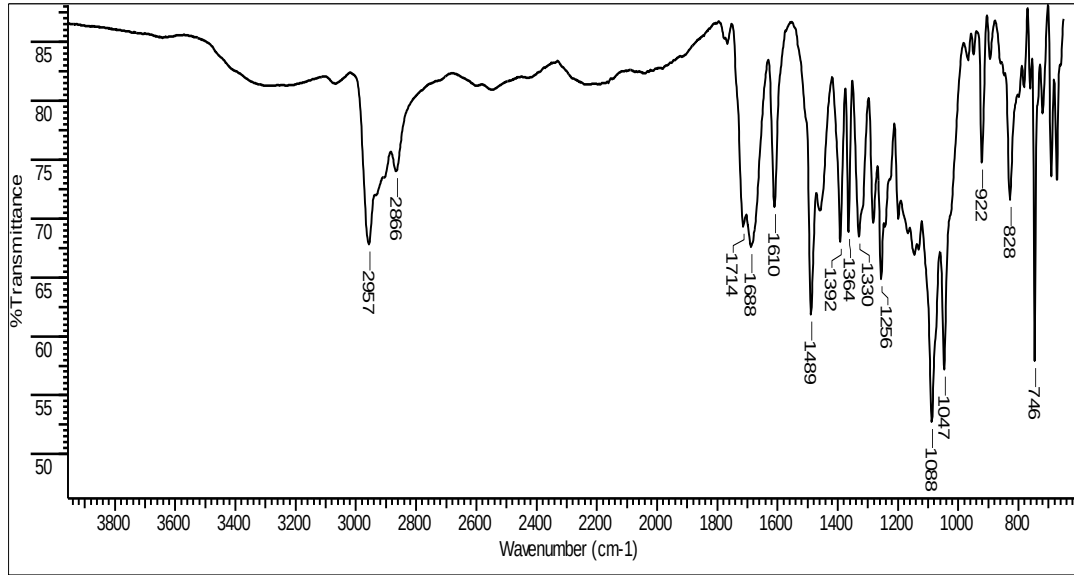
Şekil 6.22: 19 numaralı bileşiğin gösterimi.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), 3304 (NH simetrik gerilmesi), 3068 (aromatik CH gerilmesi), 2957 ve 2851 (alifatik CH gerilmesi), 1688 (C=O gerilmesi), 1610 (C=N gerilmesi), 1489 (NH düzlem içi eğilmesi) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.23).

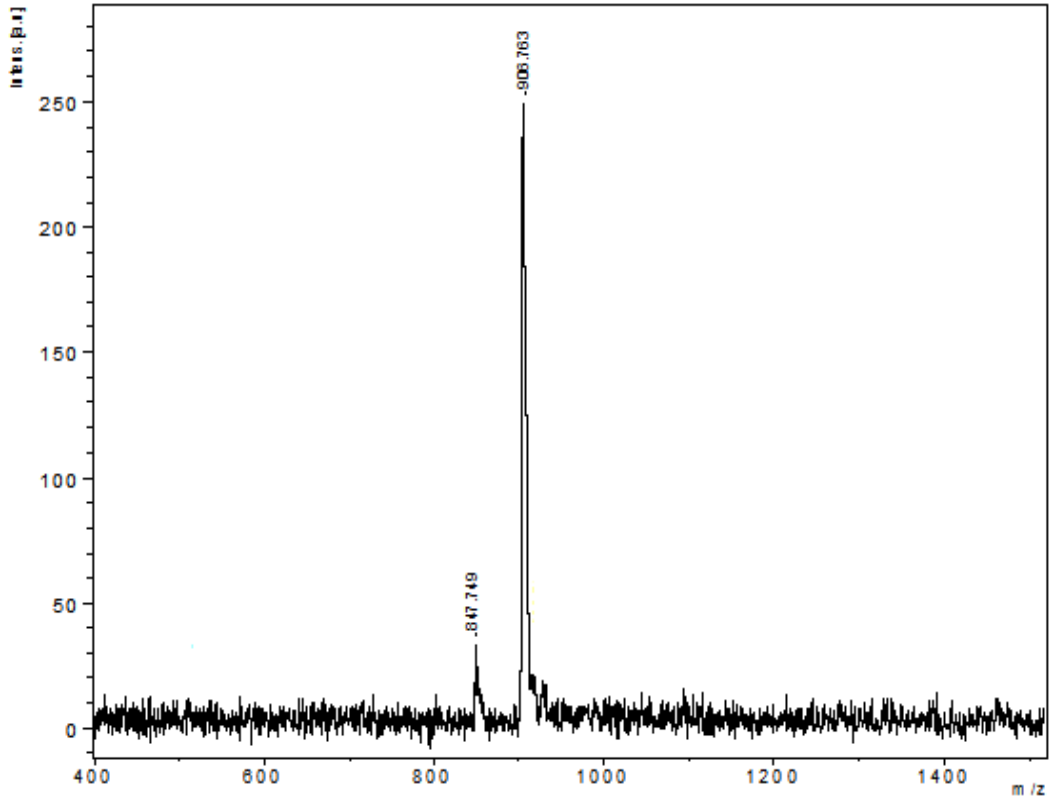
Kütle Spektrumu (MALDI-TOF): m/z (%), 906' da $[M]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 6.24).

^1H NMR Spektrumu: (500 MHz, δ (ppm), THF- d_8), 9.46-8.90 (9H, Ar), 8.57-8.65 (1H, Ar), 8.12-8.23 (1H, Ar), 7.52 (1H, Ar), 6.5 (1H, NH), 4.48 (2H, -OCH₂), 3.69 (2H, -NCH₂), 1.77(27H, (CH₃)₃C-Ar), 1.45 (9H, (CH₃)₃CO) (Şekil 6.25).

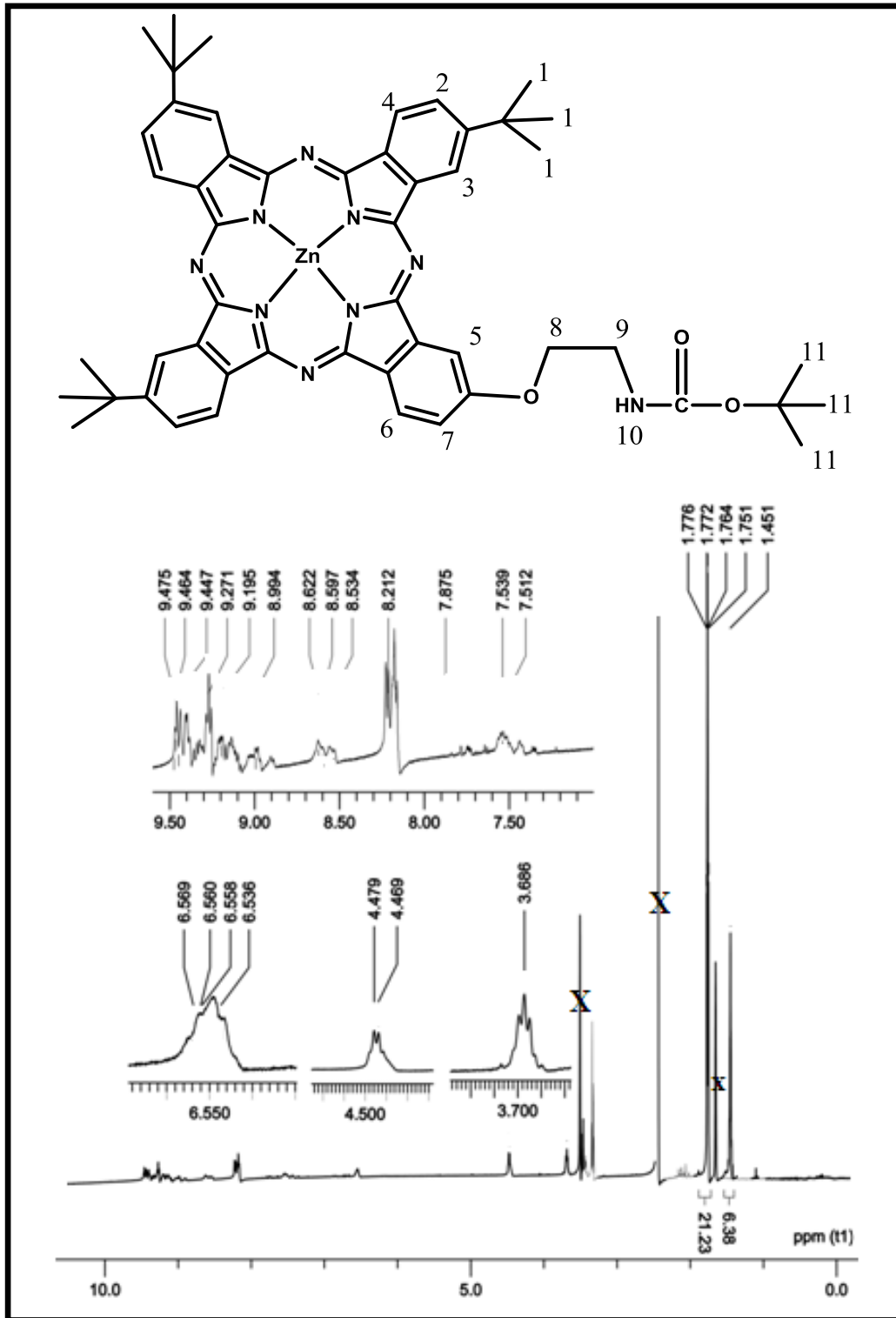
Elde edilen bu veriler 19 bileşiğinin yapısı ile uyumludur.



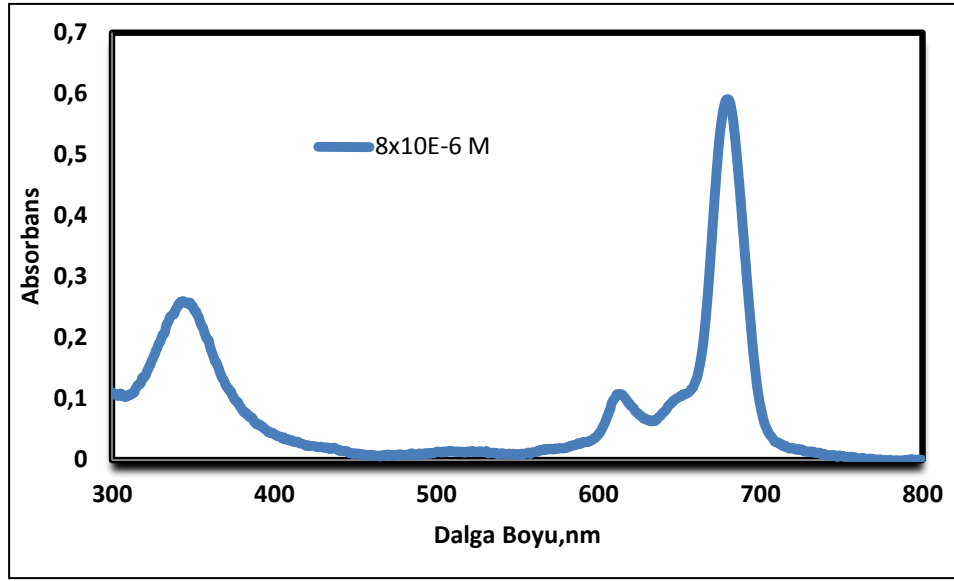
Şekil 6.23: 19 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 6.24: 19 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



Şekil 6.25: 19 Bileşiğinin THF- d_8 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu.



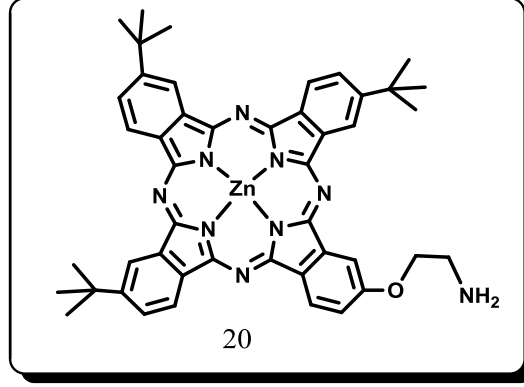
Şekil 6.26: 19 Bileşığının absorbsiyon spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: $\lambda_{\max}$ (nm), 19 bileşığı için THF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin absorpsiyon spektrumu görölmektedir (Şekil 6.26) Bu spektrum incelendiğinde Q bandının 680 nm’de, Soret bandının ise 344 nm civarında göröldüğü gözlenmiştir.

Tablo 6.4: 19 numaralı bileşığın UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ).

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)x 10^4
19	680	7,4
	344	3.2

6.10. 2-(2'-aminoetoksi)-9,16,23-tri-*tert*-bütilftalosiyaninato çinko (II) (20) Bileşiğı



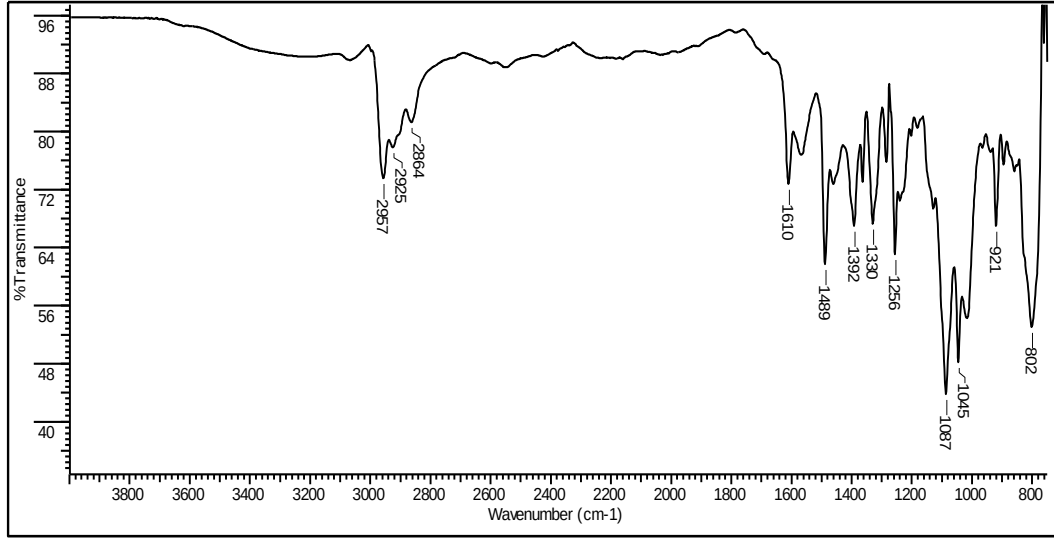
Şekil 6.27: 20 numaralı bileşiğın gösterimi.

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3065 (NH simetrik gerilmesi), 2957, 2925 (aromatik CH gerilmesi), 2864 (alifatik CH gerilmesi), 1610 (NH düzlem içi eğilmesi), 1251 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}$ gerilmesi), 1256, 1087 (C-NH_2 gerilmesi) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.28).

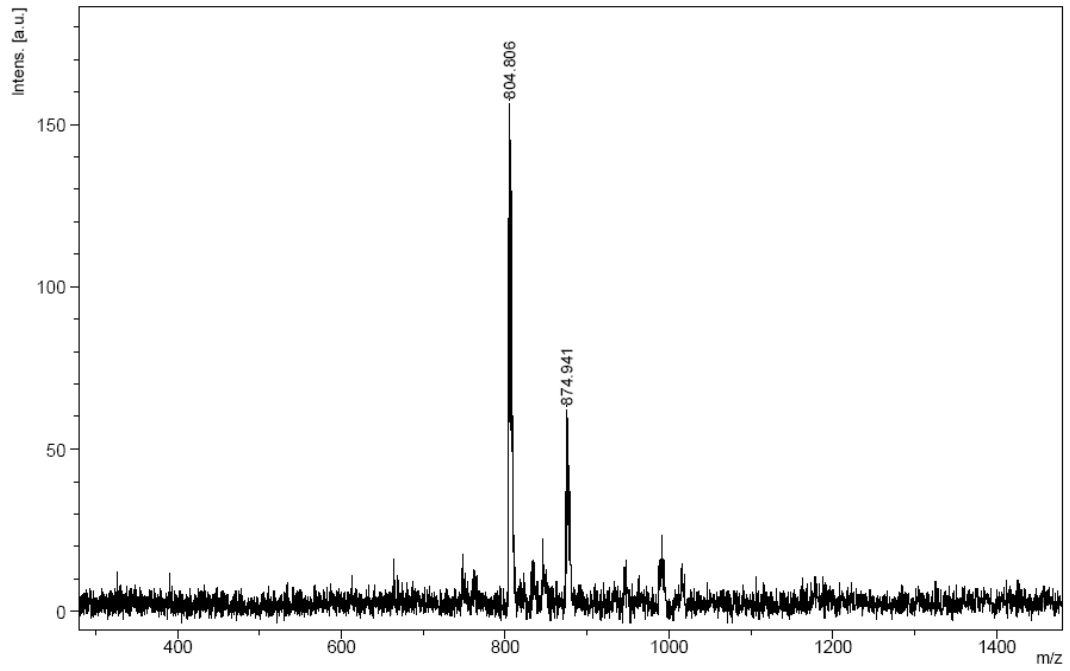
Kütle Spektrumu (MALDI-TOF): m/z (%), 804' de $[\text{M}-1]^+$, 874'de $[\text{M}+3\text{Na}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 6.29).

^1H NMR Spektrumu: (500 MHz, δ (ppm), THF- d_8), 9.58-8.32 (12H, Ar), 6.5 (1H, NH), 4.076 (2H, $-\text{OCH}_2$), 3.57 (2H, $-\text{NCH}_2$), 1.80 (27H, $(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$) (Şekil 6.30).

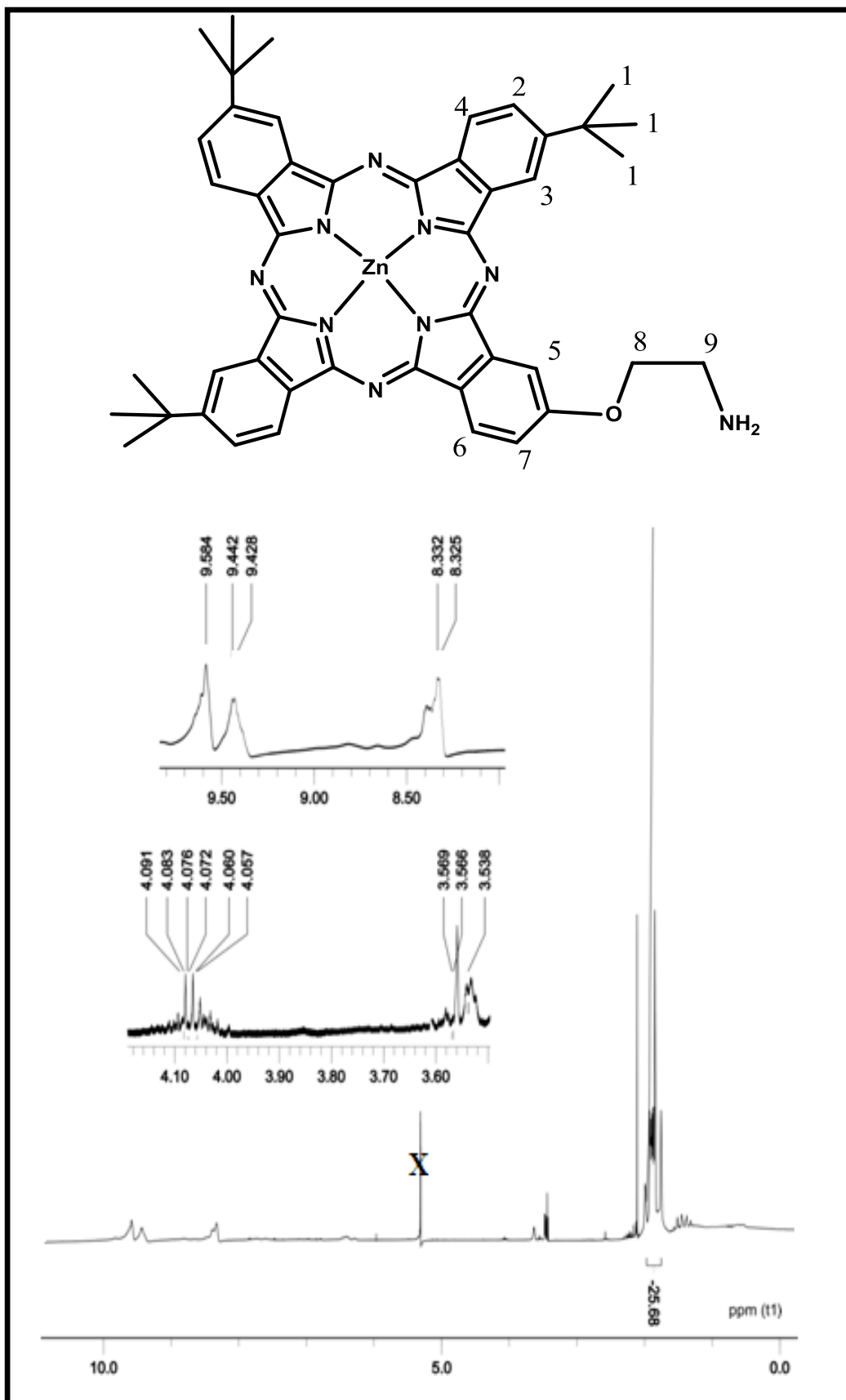
Elde edilen bu veriler 20 bileşiğının yapısı ile uyumludur.



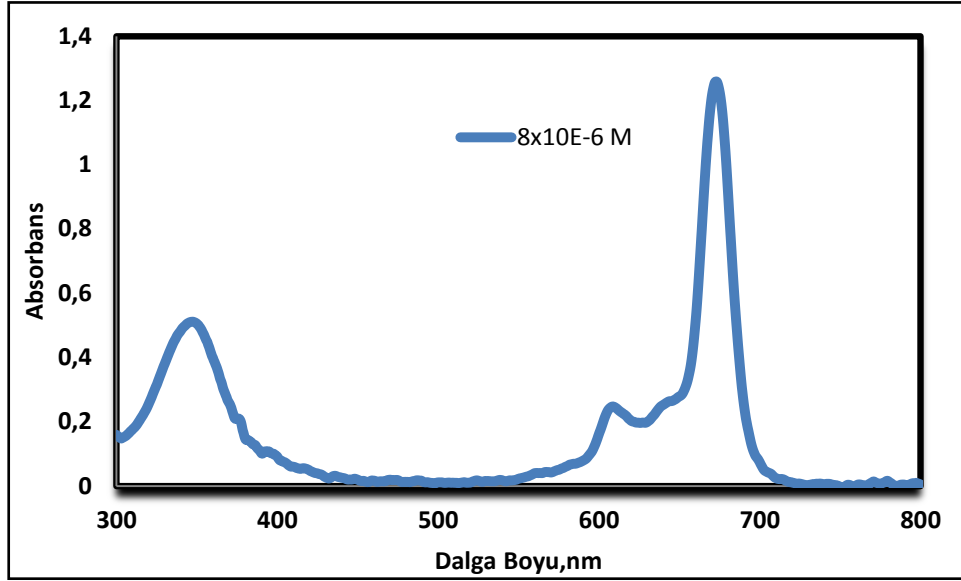
Şekil 6.28: 20 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 6.29: 20 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



Şekil 6.30: 20 Bileşiğinin CH₂Cl₂-d₂ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.



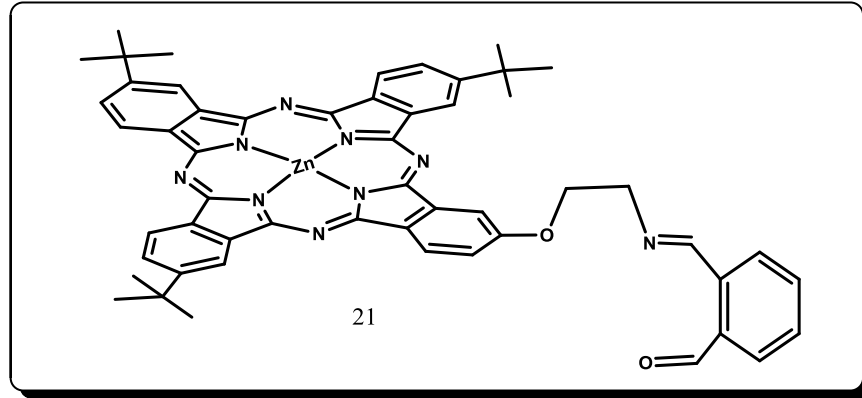
Şekil 6.31: 20 Bileşiğinin absorpsiyon spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: $\lambda_{\max}(\text{nm})$, 20 bileşiği için THF içerisinde 8×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin absorpsiyon spektrumu görülmektedir (Şekil 6.31). Bu spektrum incelendiğinde Q bandının 695 nm’de, Soret bandının ise 353 nm civarında görüldüğü gözlenmiştir.

Tablo 6.5: 20 numaralı bileşiğin UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ).

Bileşik	$\lambda_{\max} (\text{nm})$	$\epsilon (1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \times 10^4$
20	673	15,7
	347	6,47

6.11. 2-[imino-2-etoksi-9,16,23-tri-*tert*-bütilftalosiyaninato-çinko(II)]benzaldehit (21) Bileşiğı



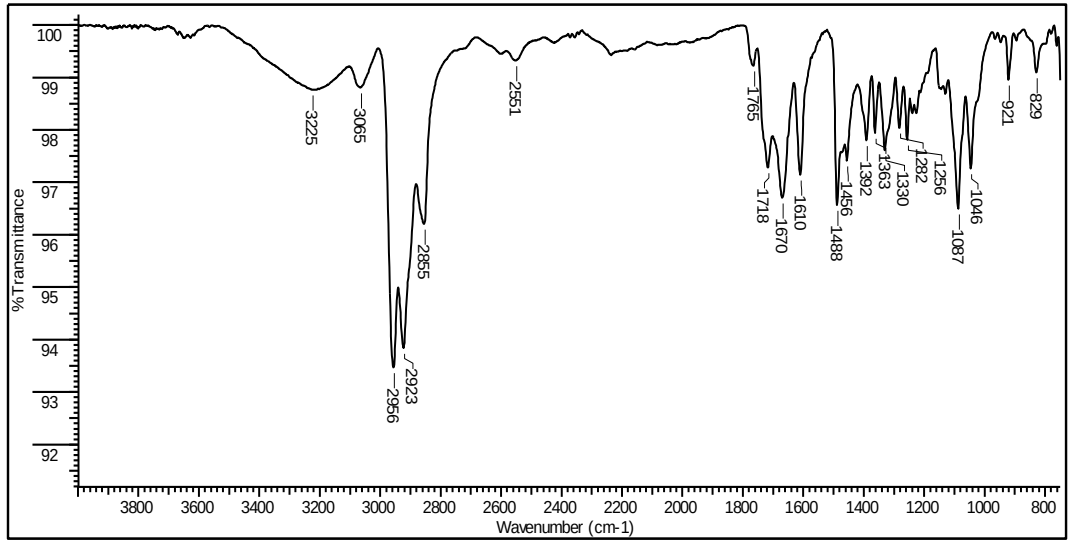
Şekil 6.32: 21 numaralı bileşiğın gösterimi.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), 3065 (aromatik CH gerilmesi), 2956-2855 (alifatik CH gerilmesi), 2551 (C-H gerilmesi H-C=O için) 1718 (C=O gerilmesi Ar-CHO için), 1670 (R-C=N gerilmesi), 1610 (C=N gerilmesi, ftalosiyanın), 1488, 1256 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}$ gerilmesi), 1087 ve 1046 (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.33).

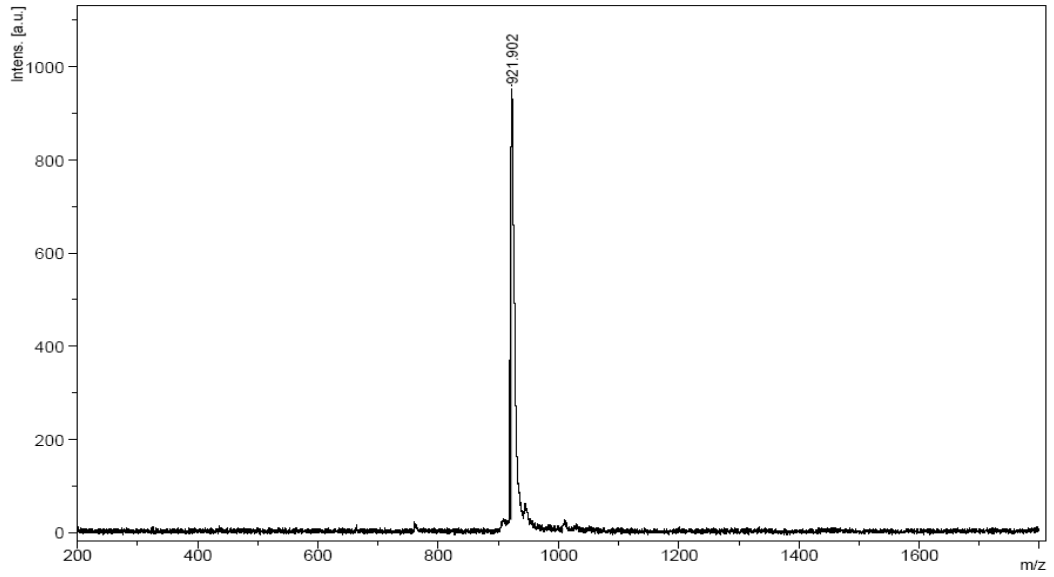
Kütle Spektrumu (MALDI-TOF): m/z (%), 921’de $[\text{M}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 6.34).

Elde edilen bu veriler 21 bileşiğının yapısı ile uyumludur.

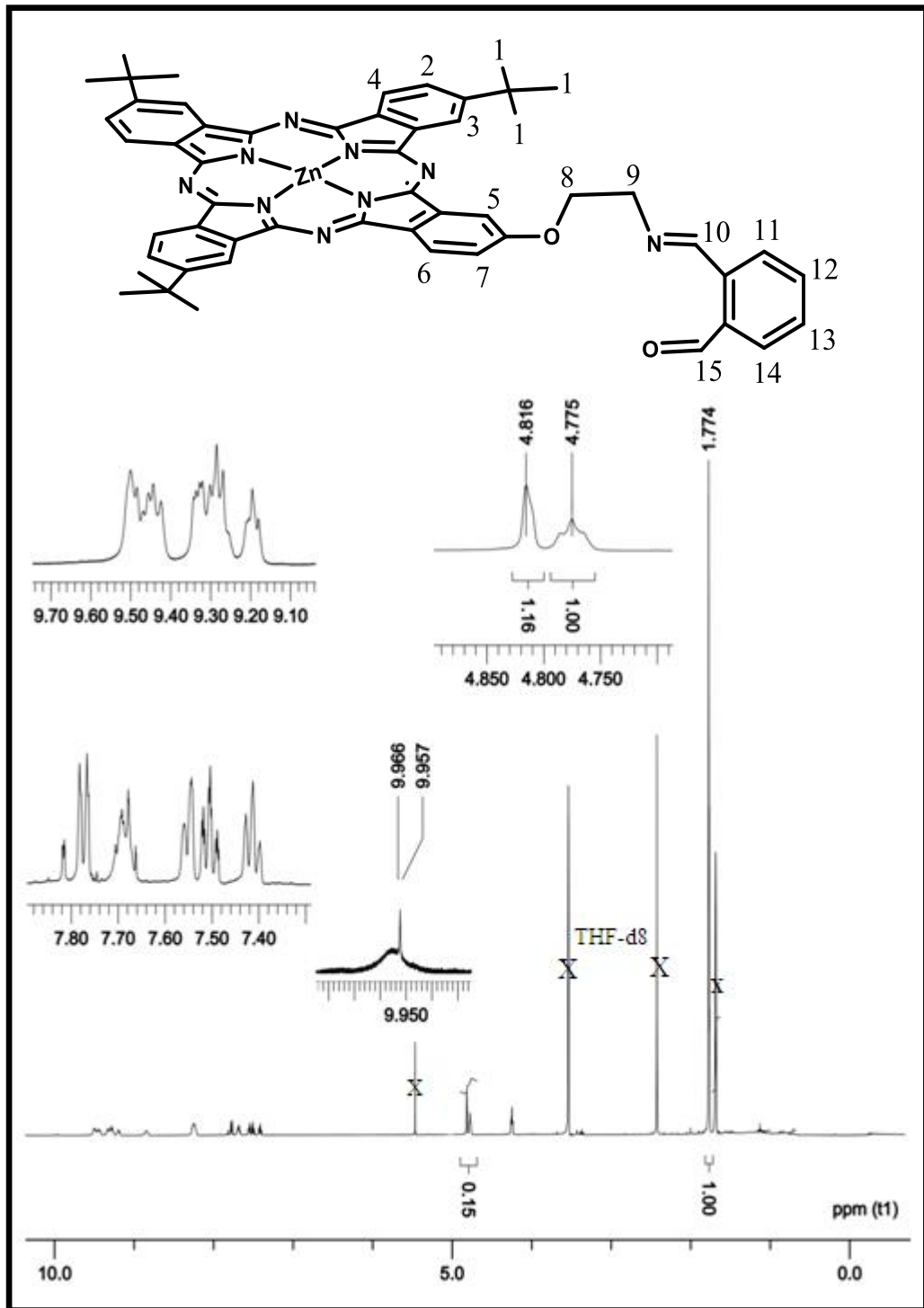
^1H NMR Spektrumu: (500 MHz, δ (ppm), THF-d_8), 9.95 (1H, Ar-CHO) 9.50-9.20 (12H, Ar), 7.80-7.40 (4H, Ar), 4.82 (2H, $-\text{OCH}_2$), 4.77 (2H, $-\text{NCH}_2$), 1.77 (27H, $(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$) (Şekil 6.35).



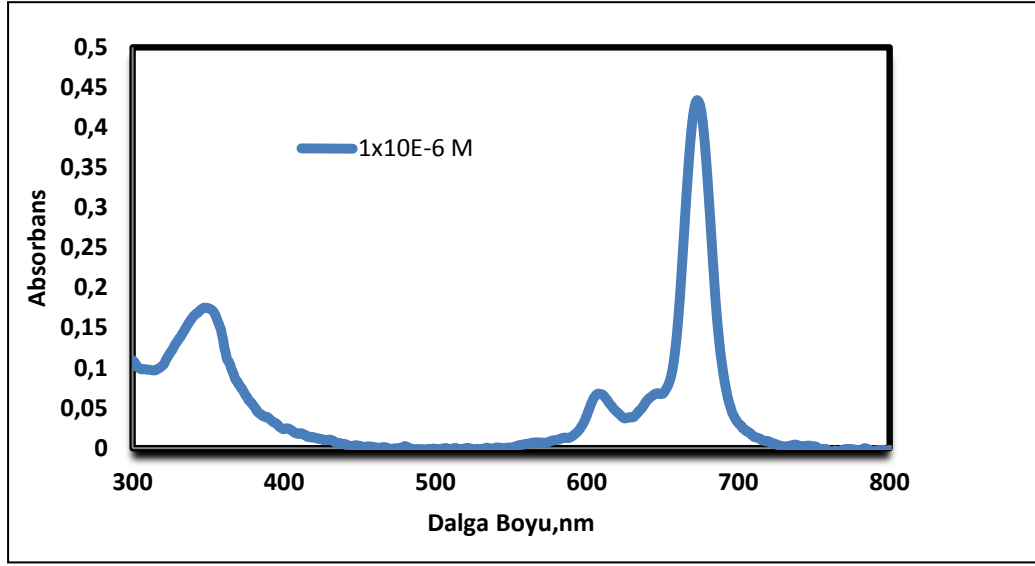
Şekil 6.33: 21 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 6.34: 21 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



Şekil 6.35: 21 Bileşiğinin THF- d_8 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 6.36: 21 Bileşiğinin absorpsiyon spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$, 21 bileşiği için THF içerisinde $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin absorpsiyon spektrumu görülmektedir (Şekil 6.36) Bu spektrum incelendiğinde Q bandının 673 nm’de, Soret bandının ise 347 nm civarında görüldüğü gözlenmiştir.

Tablo 6.6: 21 numaralı bileşiğin UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ).

Bileşik	$\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$	$\epsilon (1 \text{ mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) \times 10^4$
21	673	43,43
	347	17,53

7.TARTIŞMA ve SONUÇLAR

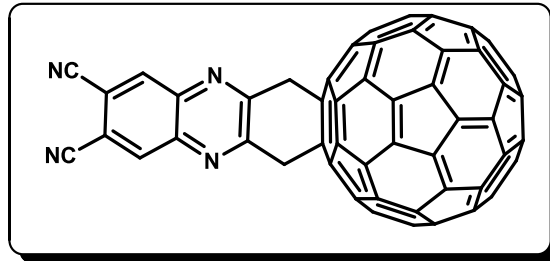
7.1. Sentez Çalışmaları

Bu tez çalışmasında, yan gruplarında fulleren- C_{60} ve imino grupları barındıran iki farklı türde yeni asimetrik ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Her iki türde de asimetrik ftalosiyanın bileşiklerinin bir tarafında spektral özelliklerine etki eden fulleren- C_{60} veya imino grubu içerirken diğer üç tarafında organik çözücülerde çözünürlüğü arttırıcı alkil gruplarının bulunması tasarlanmıştır. Sonuç moleküllerin floresans özelliğe sahip olmaları için, her iki türde de merkez metal atomu çinko(II) olarak seçilmiştir.

7.1.1. Fulleren Sübstitüe Asimetrik Ftalosiyanınlar

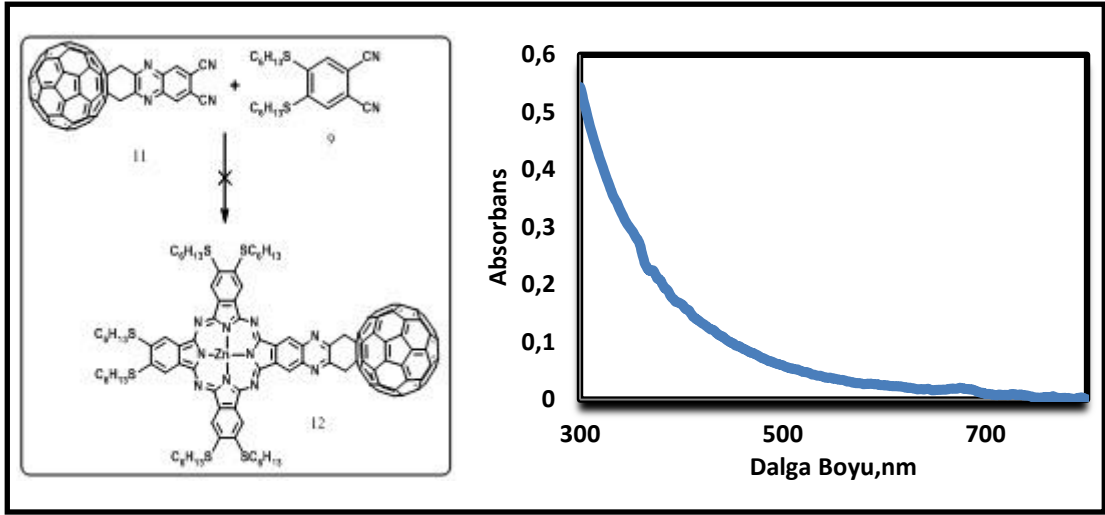
Bu tez kapsamında sentezi planlanan 1. tür asimetrik ftalosiyanın bileşiği yapısında barındırdığı fulleren (C_{60}) ve ftalosiyanın (Pc) ikilisi arasında molekül içi elektron/enerji transferinin olması ve bu sayede özellikle absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında ilginç özellikler göstermesi ve organik güneş pillerinde kullanılabilirliği hedeflenmiştir.

Bu hedeflere ulaşabilmek için, literatürde bulunmayan 2,3-bis(bromometil)-dikarbonitril pirazin (11) bileşiği ara ürün olarak sentezlenmiştir. 11 no'lu bileşiğin sentezi iki farklı yoldan gerçekleştirilmiş ve yapısı FT-IR ve kütle spektrofotometresi ile aydınlatılmıştır.



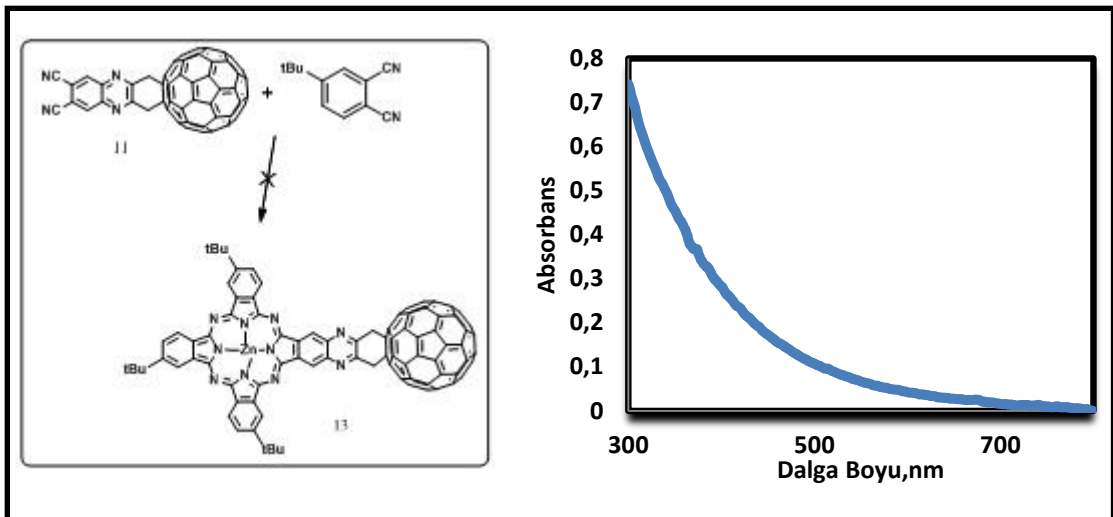
Şekil 7.1: 11 numaralı bileşiğin gösterimi.

Bir sonraki kademe de, asimetrik ftalosiyanın elde etmek amacı ile 2,3-bis(bromometil)-dikarbonitril pirazin (11) ve 1,2-di(hekziltiyo)-4,5-ftalonitril ile yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol (n-pentanol) içerisinde, DBU ve $Zn(OAc)_2$ varlığında tetramerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucunda yapılan ince tabaka kromatografisi ve UV/Vis. spektrumundan edinilen bilgiye göre, hedeflenen ftalosiyanın bileşiğinin oluşmadığı anlaşılmıştır.



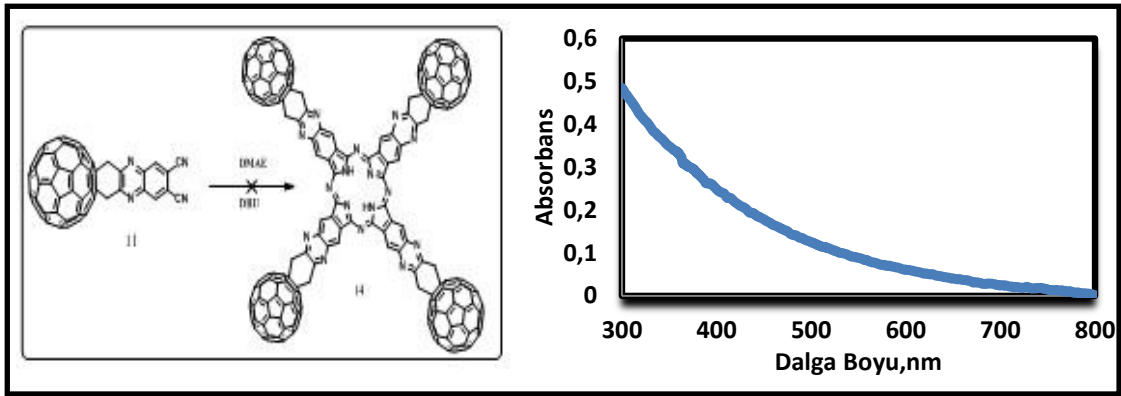
Şekil 7.2: Fulleren (C₆₀)- Ftalosiyanın bileşiği ve UV/Vis. spektrumu.

Aynı reaksiyon 1,2-di(hekziltiyo)-4,5-ftalonitril (9) yerine 4-*tert*-bütil ftalonitril bileşiği kullanılarak ve yüksek kaynama noktasına sahip alkol olarak da dimetilaminoetanol (DMAE) kullanılarak tekrarlandı. Ancak, yine reaksiyon sonucunda yapılan ince tabaka kromatografisi ve UV/Vis. spektrumundan hedeflenen ftalosiyanın bileşiğinin oluşmadığı anlaşılmıştır.



Şekil 7.3: Fulleren (C₆₀)- Ftalosiyanin bileşiği ve UV/Vis. spektrumu.

2,3-bis(bromometil)-dikarbonitril pirazin (11) bileşiğinin ftalosiyanin reaksiyonu ortamında davranışını izlemek amacı ile bu ftalonitril bileşiğinin dimetilaminoetanol içerisinde, DBU ve Zn(OAc)₂ varlığında tetramerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucunda yapılan ince tabaka kromatografisi ve UV/Vis. spektrumundan edinilen bilgiye göre, hedeflenen simetrik ftalosiyanin bileşiğinin oluşmadığı anlaşılmıştır.

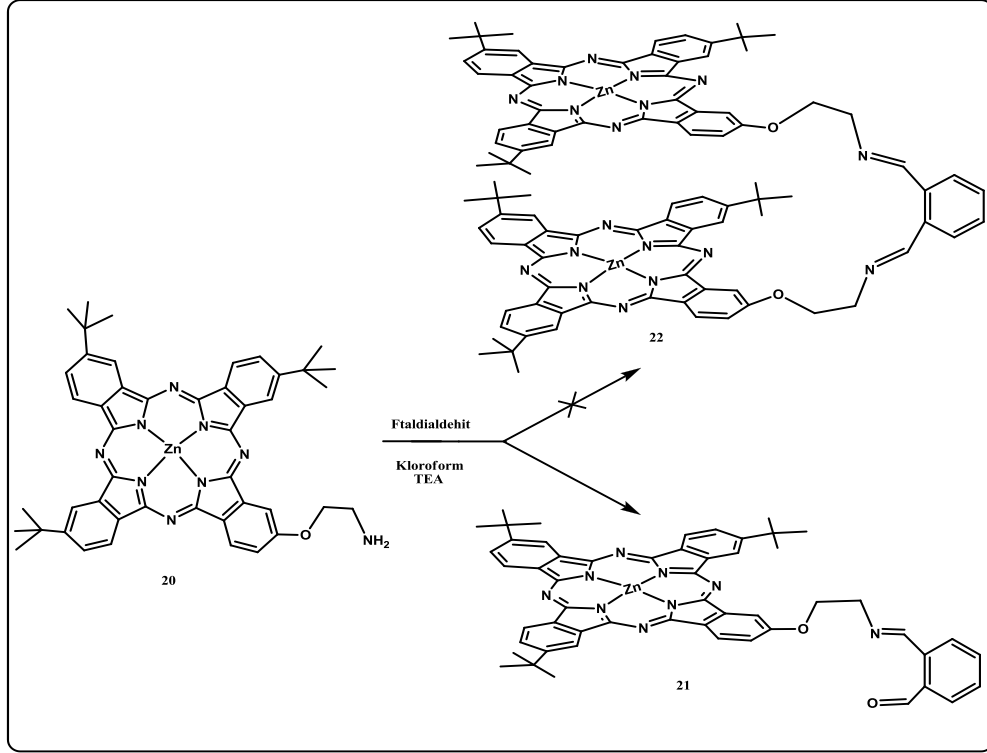


Şekil 7.4: Fulleren (C₆₀)- Ftalosiyanin bileşiği ve UV/Vis. spektrumu.

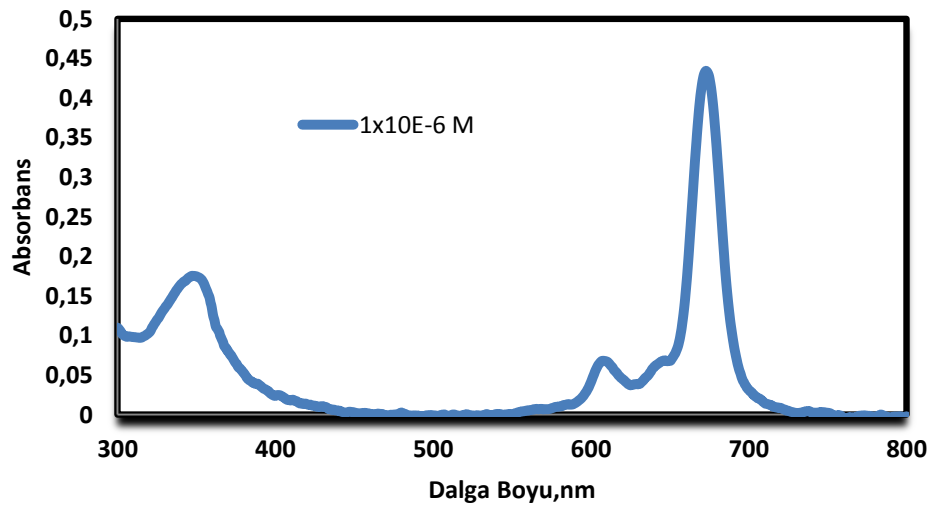
7.1.2. İmino Süstitüe Asimetrik Ftalosiyanin

Bu tez kapsamında sentezlenen 2. tür asimetrik ftalosiyanin bileşiği yapısında imino süstitüe grubu barındıran 2-[imino-2-etoksi-9,16,23-tri-*tert*-bütilftalosiyaninato-çinko(II)]benzaldehit (21) bileşiğidir. Bu bileşiğin sentezinde öncelikle, sırası ile 2-{2'-[(*tert*-bütoksikarbonil)amino]etoksi}-9,16,23-tri-*tert*-bütilftalosiyaninato çinko (II) (19) ve 2-(2'-aminoetoksi)-9,16,23-tri-*tert*-bütilftalosiyaninato çinko (II) (20) bileşikler literatüre uygun olarak sentezlendi ve saflaştırıldı. Daha sonra 2-(2'-aminoetoksi)-9,16,23-tri-*tert*-bütilftalosiyaninato çinko (II) (20) bileşiğinin *o*-ftaldialdehit ile Schiif bazı reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu reaksiyonda 2-(2'-aminoetoksi)-9,16,23-tri-*tert*-bütilftalosiyaninato çinko (II) (20) bileşiğinin miktarı *o*-ftaldialdehit miktarının 3 eşdeğer gramı olmasına rağmen N,N'-bis[2-etoksi-9,16,23-tri-*tert*-bütilftalosiyaninato çinko(II)]ftaldiimin (22) bileşiğinin oluşmadığı, yalnızca 2-[imino-2-etoksi-9,16,23-tri-*tert*-bütilftalosiyaninato çinko(II)]benzaldehit (21) bileşiğinin oluştuğu gözlenmiştir.

2-[imino-2-etoksi-9,16,23-tri-*tert*-bütillftalosiyano-çinko(II)]benzaldehyt (21) bileşiğı 3:1 toluen: etilasetat yürütücü sistemi kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Bu bileşiğın yapısı kütle (MALDI-TOF), infrared, ^1H NMR spektrometrik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



Şekil 7.5: 21 numaralı bileşiğın gösterimi.



Şekil 7.6: 21 Bileşiğının absorpsiyon spektrumu.

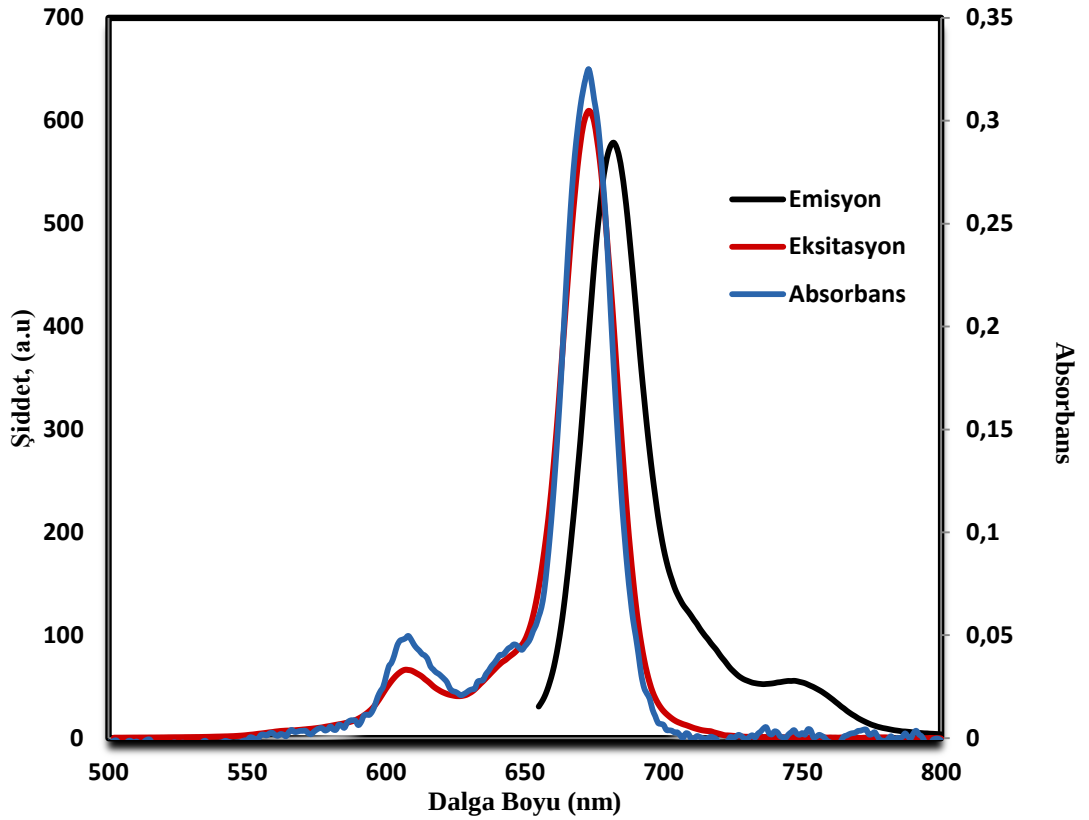
UV-Vis Spektrumu: λ_{max} (nm), 21 bileşiğı için THF içerisinde 1×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin absorpsiyon spektrumu görölmektedir (Şekil

7.6) Bu spektrum incelendiğinde Q bandının 673 nm’de, Soret bandının ise 347 nm civarında görüldüğü gözlenmiştir.

Tablo 7.1: 21 numaralı bileşiğin UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ)

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ (1 mol ⁻¹ cm ⁻¹)x 10 ⁴
21	673	43,43
	347	17,53

Fotofiziksel ölçümler için imino süstitüe asimetrik ftalosiyanin bileşiği UV-Vis. ve floresans spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlar kullanılarak sentezlenen bileşiklerin floresans kuantum verimi tespit edildi. 21 numaralı imino süstitüe ftalosiyanin bileşiği absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları Şekil 7.7’de verilmiştir. Şekil 7.7’de görüldüğü gibi 21 numaralı ftalosiyanin bileşiği eksitasyon dalga boyunda, Q bandına göre herhangi bir kayma gözlenmemiştir. Bu eksitasyon sırasında uyarılan ftalosiyanin bileşiğinin nükleer konfigürasyonlarında bir değişikliğin meydana gelmediğini gösterir.



Şekil 7.7: 21 Bileşiğinin THF içinde (1×10^{-6} M) Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon spektrumları ($\lambda_{ex} = 673$).

Floresans kuantum verimleri aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\Phi_F = \Phi_F(Std) \frac{F \cdot A_{Std} \cdot \eta^2}{F_{Std} \cdot A \cdot \eta_{Std}^2} \quad (1.1)$$

Floresans kuantum verimi ölçümlerinde, çinko ftalosiyenin (ZnPc) standart olarak alınır.

Bu formüle;

- Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi.
- $\Phi_{F(Std)}$: Standart bileşiğin floresans kuantum verimi.
- F : Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.
- F_{Std} : Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.
- A : Numunenin absorbansı.
- A_{Std} : Standart bileşiğin absorbansı.
- η : Numunenin çözöldüğü çözücünün refraktif indisi.
- η_{Std} : Standart bileşiğin çözöldüğü çözücünün refraktif indisi.

Bu çalışma sonucunda sentezlenen imino süstitüe asimetrik ftalosiyenin bileşiğinin yukarıda belirtilen ölçümler yardımıyla floresans kuantum verimi hesaplanmıştır (Tablo 7.2). Standart olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin bileşiği kullanılmıştır.

Tablo 7.2: 21 numaralı bileşiğinin THF içerisinde fotofiziksel ölçüm değerleri.

Bileşik	λ_{abs}^1 (nm)	$\epsilon_{max} \times 10^4$	λ_{abs}^2 (nm)	$\epsilon_{max} \times 10^4$	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ_F
21	673	43,43	347	17,53	673	680	0,37
λ_{abs}^1 : Q bandının maksimum dalga boyu (nm) λ_{abs}^2 : B bandının maksimum dalga boyu (nm) λ_{ex} : Maksimum eksitasyon dalga boyu (nm) λ_{em} : Maksimum emisyon dalga boyu (nm) Φ_F : Floresans kuantum verimi							

KAYNAKLAR

Atila D., Saydan N., Durmuş M., Gürek A.G., Khan T., Rück A., Walt H., Nyokong T., Ahsen V., (2007), "Synthesis and Photodynamic Potential of Tetra- and Octa-Triethyleneoxysulfonyl Substituted Zinc Phthalocyanines", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 186(2), 298-307.

Balzani V., Credi A., Raymo F. M., Stoddart J. F., (2000), "Artificial Molecular Machines", Angewandte Chemie International Edition, 39(19), 3348-3391.

Birbiçer N., (1998), "Suda Çözünebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.

Braun A. and Tcherniac J., (1907), "Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid", Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40(2), 2709-2714.

Boyd P. D. W. and C. A. Reed, (2005), "Fullerene-Porphyrin Constructs", Account of Chemical Research, 38(4), 235-242.

Clarkson G. J., Hassan B. M., Maloney D. R. M., Mckeown N. B., (1996), "Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine-Centered", Poly(oxyethylene)s", Macromolecules, 29, 1854-1856.

Cheeseman G.W.H., (1962), "Quinoxalines and related compounds. Part VI. Substitution of 2,3-dihydroxyquinoxaline and its 1,4-dimethyl derivative", Journal of Chemical Society, 1170-1176.

Cook M. J., (1993), "Spectroscopy of New Materials", 1st Edition, Wiley:New York.

Cook M.J., (1999), "Phthalocyanine thin films", Pure and Applied Chemistry, 71(11), 2145-2151.

D'Souza F., Bikram K. C., Subbaiyan N. K., (2012), "Supramolecular Donor-Acceptor Assembly Derived from Tetracarbazole-Zinc Phthalocyanine Coordinated to Fullerene: Design, Synthesis, Photochemical and Photoelectrochemical Studies", Journal of Physical Chemistry C, 116(22), 11964-11972.

Dang Z., Gao Y., Xu H., Bai J., (2008), "Fabrication and characteristics of organic semiconductor nanoparticles of copper phthalocyanine oligomers", Journal of Colloid and Interface Science, 322(2), 491-496.

Erdem S. S., Nesterova I. V., Soper S. A., Hammer R. P., (2008), "Solid-Phase Synthesis of Asymmetrically Substituted "AB₃-Type" Phthalocyanines", Journal of Organic Chemistry, 73(13), 5003–5007.

Ermiş, E., Berber H., Dal, H., (2005), "N-(2,2'-metilenbis(metoksifenil)-salisilidin ve n-(2, 2' - metilenbis(metoksifenil) - 2- hidroksi -1- naftalidin-metilamin bileşiklerinin sentezi ve fenol-imin keto-amin tautomerlerinin araştırılması", XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, Türkiye, 30 Eylül-4 Ekim.

Faust R., Burmester C., (2008), "A Reliable route to 1,2-diamino-4,5-phthalodinitrile", Journal of Synthetic Organic Chemistry, 8, 1179-1181.

Fox J. M., Katz T. J., Elshocht S. V., Verbiest T., Kauranen M., Persoons A., Thongpanchang T., Krauss T., Brus L., (1999), "Synthesis, Self-Assembly, and Nonlinear Optical Properties of Conjugated Helical Metal Phthalocyanine Derivatives", Journal of American Chemical Society, 121(14), 3453–3459.

Guldi D. M., Gouloumis A., Vanquez P., Torres T., (2002), "Charge-transfer states in strongly coupled phthalocyanine fullerene ensembles", Chemical Communications, 18, 2056-2057.

Gürek A. Musluoğlu E., Ahsen V., Gül A., Bekaroğlu Ö., (1992), "Unsymmetrical Phthalocyanines with a single Macrocyclic Substituent", Chemische Berichte, 125, 2337-2339.

Gürek A. G., Bekaroğlu Ö., (1994), "Octakis(alkylthio)-substituted Phthalocyanines and their Interactions with Silver(I) and Palladium(ii) Ions", Journal of Chemistry Society Dalton Transactions, 1419-1423.

Gürek, A. G., (1996), "Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Gürek A.G., Basova T., Luneau D., Lebrun C., Kol'tsov E., Hassan A. K., Ahsen V., (2006), "Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Magnetic Properties of Mesomorphic Octakis(hexylthio)-Substituted Phthalocyanine Rare-Earth Metal Sandwich Complexes", Inorganic Chemistry, 45(4), 1667-1676.

Hanack M., Dini D., (2003), "The Porphyrin Handbook", 1st Edition, San Diego: Academic Press.

Hanack M., Torres T., O'Flaherty S. M., Hold S. V., Cook MJ, Chen Y., , Blau W. J., (2003), "Molecular Engineering of Peripherally And Axially Modified Phthalocyanines for Optical Limiting and Nonlinear Optics", Advanced Materials, 15(1), 19–32.

Hanack M., Durr K., Fiedler, S., Linssen, T., Hirsch, A., (1997), "Synthesis and Electrochemistry of Diels-Alder Adducts of Fullerene with a Phthalocyanine and a Hemiporphyrine", Chemische Berichte, 130, 1375.

Harvey D., Hach C. C., (1950), "Bis (N,N'- Disalicylaethylenediamine)-μ-Aquodibalt (II) ", Inorganic Synthesis, 3, 196–201.

Hirsch A., (1999), "Fullerenes and Related Structures", 1st Edition, Springer Verlag Berlin.

Hutchison K., Gao J., Schick G., Rubin Y., Wudl F., (1999), "Bucky Light Bulbs: White Light Electroluminescence from a Fluorescent C₆₀ Adduct-Single Layer Organic LED", Journal of American Chemical Society, 121 (23), 5611–5612.

Iglesias R. S., Claessens C. G., Torres T., Rahman G. M. A., Guldi D. M., (2005), "Synthesis and photophysical characterization of a subphthalocyanine fused dimer-C₆₀ dyad", Chemical Communications, 16, 2113-2115.

Imahori H., Hagiwara K., Akiyama T., Akoi M., Taniguchi S., Okada T., Shirakawa M., Sakata Y., (1996), "The small reorganization energy of C₆₀ in electron transfer", Chem. Phys. Lett., 263(3-4), 545-550.

İşci Ü., Afanasiev P., Millet M., Kudrik V. E., Ahsen V., Sorokin A. B., (2009), "Preparation and characterization of μ -nitrido diiron phthalocyanines with electron-withdrawing substituents: application for catalytic aromatic oxidation", Dalton Transactions., 7410-7420.

Kadish K.M., Smith K. M., Guilar R., (2000), "The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis", 1st Edition, Academic Press.

Kanbara H., Tohru M., Yamashita A., Matsumoto S., Hayashi T., Konami H., Tanaka N., (1996), "Third-order nonlinear optical properties of phthalocyanine and fullerene", Journal of Applied Physics, 80(7), 3674.

Kobayashi N., Kondo R., Osa T., Nakajima S., (1990), "New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines", Journal of American Chemical Society, 112(40), 9640-9641.

Kurreck H., Huber M., (1995), "Model Reactions for Photosynthesis-Photoinduced Charge and Energy Transfer between Covalently Linked Porphyrin and Quinone Units", Angewandte Chemie International Edition, 34(8), 849-866.

Lee C. H., (2008), "Design and Synthesis of Advanced Organic Materials with Phthalocyanines", PhD Thesis, Illinois Institute of Technology.

Lever A.B.P., (1965), "The Phthalocyanines", Advanced Inorganic Chemistry Radiochemistry, 27 (7), 114.

Leznoff C. C., Lever A.B.P., (1996), "Phthalocyanines: Properties and Applications", 1st Edition, Wiley: VCH,

Leznoff C. C., Lever A.B.P., (1989), "Phthalocyanines: Properties and Applications", 1st Edition, Weinheim: VCH.

Linstead R.P., (1934), "Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters", Journal of the Chemical Society, 1016-1017.

Ma B., Claire H. W., Yoshikazu M., Jean M. J. F., (2009), "Solution Processing of a Small Molecule, Subnaphthalocyanine, for Efficient Organic Photovoltaic Cells", *Chemistry of Materials*, 21 (8), 1413–1417.

Mack J., Stillman M. J., (2003), "The Porphyrin Handbook, phthalocyanines: spectroscopic and electrochemical characterization", 1st Edition, Academic Press: USA.

McKeown N.B., (1999), "Out of the Blue: Recent advances in the applications of phthalocyanines", *Chemistry and Industry*, 31, 92-98.

McKeown. N. B., (1998), "Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function", 1st Edition, Cambridge University Press: Cambridge.

Meller, A., Ossko, A., (1972), "Phthalocyaninartige Bor-Komplexe", *Monatshefte Chemie*, 103, 150-155.

Moser F. H., Thomas A. L., (1983), "The Phthalocyanines: Properties", 1st Edition, Boca Raton: CRC Press.

Moser F. H., Thomas A. L., "The Phthalocyanines: Manufacture and Applications", 1st Edition, Florida CRC Press: Boca Raton.

Patai S., (1970), "Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", 1st Edition, Wiley: New York.

Raman N., Muthuraj V., Ravichandran S., Kulandaisamy A., (2003), "Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity", *Proceedings Indian Academy of Sciences (Chemical Science)*, 115(3), 161-167.

Rispens M. T., Sa'nchez L., Knol J., Hummelen J. C., (2001), "Supramolecular organization of fullerenes by quadruple hydrogen bonding", *Chemical Communications*, 2, 161-162.

Rosenthal I., (1996), "The Phthalocyanines: Properties and Applications", 1st Edition, VCH: Weinheim.

Sastre-Santos A., Fukuzumi S., Ohkubo K., Ortiz J., Gutierrez A. M., Lazaro F. F., (2008), "Control of Photoinduced Electron Transfer in Zinc Phthalocyanine-Perylenediimide Dyad and Triad by the Magnesium Ion", *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 10744-10752.

Schiff, H., (1869), "Untersuchungen Über Salicinderivate", *Annalen der Chemie*, 150, 197.

Scovill P., Klayman D., Franchino F., (1982), "2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 3. complexes with transition-metals as antimalarial and antileukemic agents", *Journal of Medicinal Chemistry*, 25(10), 1261-1264.

Serin S., (1980), "1,3-Difenil-2-To-5-Bis(Hidroksimino)-1,2,4,5-Tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları", Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Simon J., Bassoul P., (1993), "The Phthalocyanines: Properties and Applications", 1st Edition, Weinheim: VCH.

Torres T., Gouloumis A., Escosura A., Va'zquez P., Kahnt A., Guldi D. M., Neugebauer H., Winder C., Drees M., Sariciftci N. S., (2006), "Photoinduced Electron Transfer in a New Bis(C₆₀)–Phthalocyanine Triad", *Journal of Organic Letters*, 8 (23), 5187-5190.

Torres T., Claessens C. G., Torre G., (2007), "cPhthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology", *Chemical Communications*, 20, 2000-2015.

Torres T., Torre G., Vazquez P., Agullo-Lopez F., (1998), "Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications", *Journal of Materials Chemistry*, 8, 1671–1683.

Torres T., Hahn U., Claessens C., (2008), "Phthalocyanine: From outstanding electronic properties to emerging applications", *The Chemical Record*, 8, 75.

Torres T., Bottari G., Olea D., Gomez-Navarro C.; Zamora F., Gomez-Herrero J., (2008), "Highly Conductive Supramolecular Nanostructures of a Covalently Linked Phthalocyanine–C₆₀ Fullerene Conjugate", *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 2026.

Torres T., Gonza'lez-Rodri'guez D., Herranz M. A., Rivera J., Echegoyen L., Guldi D. M., (2004), "Subphthalocyanines: Tuneable Molecular Scaffolds for Intramolecular Electron and Energy Transfer Processes", *Journal of American Chemical Society*, 126(20), 6301-6313.

Torres T., Gouloumis A., Sanchez-Garcia D., Jayawickramarajah J., Seitz W., Guldi D. M., Sessler L. J., (2007), "Photophysical characterization of a cytidine–guanosine tethered phthalocyanine–fullerene dyad", *Chemical Communications*, 3, 292-294.

Tümer M., Köksal H., Sener M. K., Serin S., (1999), "Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands", *Transition Metal Chemistry*, 24, 414.

Valli L., (2005), "Phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films as chemical sensors", *Advances in Colloid and Interface Science*, 116 (1), 13-44.

Verhoeven J. W., (1999), "From close contact to long-range intramolecular elektron transfer", *Advances in Chemical Physics*, 106, 603-644.

West D. X., Pannel L. K., (1989), "Transition metal ion complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetylpyridine N-oxide⁴ N-dimethyl derivative", *Transition Metal Chemistry*, 14(6), 457-462.

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", *Synthesis*, 194-196.

Young J. G., Onyebuagu W., (1990), "Synthesis and characterization of substituted phthalocyanines", *Journal of Organic Chemistry*, 55, 2155-2159.

Yüksel F., Gürek A. G., Lebrun C., Ahsen V., (2005), "Synthesis and solvent effects on the spectroscopic properties of octatosylamido phthalocyanines", *New Journal of Chemistry*, 29, 726-732.

Yüksel F., Atilla D., Ahsen V., (2007), "Synthesis and characterization of liquid crystalline unsymmetrically substituted phthalocyanines", *Polyhedron*, 26 (15), 4551-4556.

Zorlu Y., Ermeydan M. A., Dumoulin F., Ahsen V., Savoie H., Boyle R.W., (2009), "Glycerol and galactose substituted zinc phthalocyanines. Synthesis and photodynamic activity", *Photochemical and Photobiological Sciences*, 8, 312-318.

ÖZGEÇMİŞ

Meltem Bayar 1987 yılında Sinop'ta doğdu. 2005 yılında başladığı Bülent Ecevit Üniversitesi'nde (BEÜ), Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nü 2010 yılında başarıyla tamamlayarak, aynı yıl içinde yüksek lisans eğitimine Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE), Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladı.