



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SÜLFA GRUBU İÇEREN SCHIFF BAZI TEMELLİ  
FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**GÜLEN ATIYE ÖNCÜL**

**Tez Danışmanı**

**PROF. DR. ÖMER FARUK ÖZTÜRK**

**ÇANAKKALE – 2022**





T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**SÜLFA GRUBU İÇEREN SCHIFF BAZI TEMELLİ FTALOSİYANİN  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

GÜLEN ATIYE ÖNCÜL

Tez Danışmanı

PROF. DR. ÖMER FARUK ÖZTÜRK

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FDK-2018-2567

ÇANAKKALE – 2022



T.C.  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Gülen Atiye ÖNCÜL tarafından Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK yönetiminde hazırlanan ve **31/08/2022** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Sülfa Grubu İçeren Schiff Bazı Temelli Ftalosiyanın Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**İmza**

Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

.....

(Danışman)

Prof. Dr. Erdal CANPOLAT

.....

Prof. Dr. Fatma BAYCAN

.....

Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE

.....

Doç. Dr. Mehmet PİŞKİN

.....

Tez No : .....

Tez Savunma Tarihi : 31/08/2022

Yener PAZARCIK

Enstitü Müdürü

.././2022

## ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

(İmza)

Gülen Atiye ÖNCÜL

31/ 08/2022

## TEŞEKKÜR

Tez çalışma süresince yardımları ve desteği için değerli danışman hocam Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK' e, çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Mehmet PİŞKİN' e, laboratuvar çalışma arkadaşlarıma, bana her zaman destek olan sevgili aileme ve eşime teşekkürlerimi sunarım.

Gülen Atiye Öncül  
Çanakkale, Ağustos 2022



## ÖZET

### SÜLFA GRUBU İÇEREN SCHIFF BAZI TEMELLİ FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Gülen Atiye ÖNCÜL

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

31/08/2022, 166

Bu tez çalışmasında, Schiff bazı içeren yeni benzensülfonamid türevli ftalonitril türevleri, sırasıyla; (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid (**3**), (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid (**5**), (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi) benziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid (**7**) ve (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(piridin-2-il) benzensülfonamid (**9**) nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu aracılığıyla ve bunların çinko (II) metalli ftalosiyanın kompleksleri, sırasıyla, 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzen sülfonamid] çinko (II) ftalosiyanın (**10**), 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzen sülfonamid] çinko(II) ftalosiyanın (**11**), 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis [((E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid] çinko(II) ftalosiyanın (**12**) ve 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid] çinko(II) ftalosiyanın (**13**) siklotetramerizasyon reaksiyonuyla aracılığıyla sentezlenerek özellikleri incelendi. Bu bileşiklerin ve bunların çinko(II) ftalosiyanın komplekslerinin yapıları FTIR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, floresans, MALDI-TOF MS spektroskopik teknikler ve elemental analizle karakterize edildi. Schiff bazı içeren yeni benzensülfonamid türevli ftalonitril türevleri ve bunların çinko(II) metalli ftalosiyanın kompleksleri termal özellikleri de termogravimetrik

analiz yöntemi ile incelenmiştir. Ayrıca, çinko(II) ftalosiyanın komplekslerinin agregasyon davranışları hem yaygın olarak bilinen farklı çözücülerde hem de Dimetil sülfoksit çözücüsünde farklı konsantrasyonlarda araştırıldı.

Bu çalışmada elde edilen tüm spektroskopik ve termal analiz veriler ışığında, Schiff bazı içeren yeni benzensülfonamid türevli ftalonitril türevleri ve özellikle de onların çinko(II) metalli ftalosiyanın komplekslerinin tıptan çeşitli teknolojik uygulama alanlarına kadar kullanılabilabileceği rapor edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Çinko(II) Ftalosiyanın, Schiff Bazı, Benzensülfonamid, Spektroskopik, Termal Analiz





## ABSTRACT

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SCHIFF BASE-BASED PHTHALOCYANINE COMPLEXES CONTAINING SULFA GROUPS

Gülen Atiye ÖNCÜL

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Doctoral Dissertation in Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

31/08/2022, 166

In this thesis, new benzenesulfonamide-derived phthalonitrile derivatives containing Schiff base, respectively; (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-dicyanophenoxy)benzylidene)amino)-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl) benzenesulfonamide (**3**), (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-dicyanophenoxy)-3-methoxybenzylidene)amino)-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl) benzenesulfonamide (**5**), (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-dicyanophenoxy)benzylidene)amino)-N-(pyridine-2-yl) benzenesulfonamide (**7**) and (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-dicyanophenoxy)-3-methoxybenzylidene)amino)-N-(pyridine-2-yl) benzenesulfonamide (**9**) compounds through the nucleophilic aromatic substitution reaction and their zinc (II) metal phthalocyanine complexes, respectively; 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis [(E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oxidanyl)benzylidene)amino)-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl) benzenesulfonamide] zinc(II) phthalocyanine (**10**), 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[[(E)-4-((5-bromo-3-methoxy-2-( $\lambda^1$ -oxidanyl)benzylidene)amino)-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzenesulfonamide] zinc(II) phthalocyanine (**11**), 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[[(E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oxidanyl)benzylidene)amino)-N-(pyridine-2-yl)benzenesulfonamide] zinc(II) phthalocyanine (**12**) and 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[[(E)-4-((5-bromo-3-methoxy-2-( $\lambda^1$ -oxidanyl)benzylidene)amino)-N-(pyridine-2-yl)benzenesulfonamide] zinc(II) Phthalocyanine (**13**) were synthesized by cyclotetramerization reaction and their properties were investigated. The structures of these compounds and their zinc(II) phthalocyanine complexes were characterized by FTIR, UV-vis,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , fluorescence, MALDI-TOF MS spectroscopic techniques and elemental analysis. The thermal properties of new benzenesulfonamide-derived phthalonitrile derivatives containing

Schiff base and their zinc(II) metal phthalocyanine complexes were also investigated by thermogravimetric analysis method. In addition, the aggregation behavior of zinc(II) phthalocyanine complexes was investigated both in different commonly known solvents and in dimethyl sulfoxide solvent at different concentrations. In the light of all the spectroscopic and thermal analysis data obtained in this study, it has been reported that new benzenesulfonamide-derived phthalonitrile derivatives containing Schiff base and especially their zinc(II) metal phthalocyanine complexes can be used in various technological application areas from medicine.

**Keywords:** Zinc(II) Phthalocyanine, Schiff Base, Benzenesulfonamide, Spectroscopic, Thermal Analysis

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xiii
TABLolar DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv

## BİRİNCİ BÖLÜM

### GİRİŞ

1.1. Ftalosiyanın Keşfi.....	1
1.2. Ftalosiyanın Tanımı.....	3
1.3. Ftalosiyanın İsimlendirilmesi.....	6
1.4. Ftalosiyanın Sınıflandırılması.....	7
1.4.1. Ftalosiyanın Süstitüsü.....	7
Periferal Süstitüe Ftalosiyanınler .....	7
Periferal Tetrasüstitüe Ftalosiyanınler.....	8
Periferal Oktasüstitüe Ftalosiyanınler.....	8
Nonperiferal Süstitüe Ftalosiyanınler.....	9
Nonperiferal Tetrasüstitüe Ftalosiyanınler.....	9
Nonperiferal Oktasüstitüe Ftalosiyanınler.....	10
1.5. Metalloftalosiyanınler.....	10
1.6. Metalsiz Ftalosiyanınler.....	11
1.7. Polimerik Ftalosiyanınler .....	12
1.8. Naftalosiyanınler.....	12
1.9. Simetrik Ftalosiyanınler.....	13

1.10	Asimetrik Ftalosiyeninler.....	14
1.11	Sub-ftalosiyeninler.....	14
1.12	Süper Ftalosiyeninler.....	15
1.13	Sandviç Ftalosiyeninler.....	16
1.14	Binükleer Ftalosiyeninler ve Polinükleer Analogları.....	16
1.15	Dendrik Ftalosiyeninler.....	17
1.16	Ftalosiyeninlerin Özellikleri.....	18
1.16.1.	Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri .....	18
1.16.2.	Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri.....	20
1.16.3.	Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri.....	21
	İnfrared Spektroskopisi .....	21
	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.....	21
	UV- <i>vis</i> Spektroskopisi.....	23
	Kütle Spektroskopisi.....	24
	Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi.....	25
1.17	Ftalosiyeninlerde Agregasyon.....	27
1.18	Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	28
1.18.1.	Metalsiz Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	29
1.18.2.	Metalloftalosiyeninlerin Sentezi.....	30
1.18.3.	Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	31
1.18.4.	Okta Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	32
1.18.5.	Sandviç Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	34
1.18.6.	Binükleer Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	34
1.19	Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri.....	36
1.20	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	37
1.20.1.	Boya ve Pigment.....	37
1.20.2.	Optik Veri Depolama.....	37
1.20.3.	Katalizör.....	38
1.20.4.	Kimyasal Sensörler.....	39
1.20.5.	Organik Alan Etkili Transistörler.....	39
1.20.6.	Optik Filtreler.....	39
1.20.7.	Fotodinamik Terapi (PDT).....	39
1.20.8.	Nükleer Kimya.....	43
1.20.9.	Fotovoltaik Piller.....	43

1.20.10. Analiz ve Kromatografik Ayırma.....	44
1.20.11. Elektrokromik Görüntüleme.....	44
1.21 Schiff Bazları.....	45
1.21.1. Schiff Bazlarının Özellikleri.....	45
1.22 Schiff Bazlarının Sentezi.....	46
1.22.1. Karbonil Bileşikleri ile Primer Aminlerden Schiff Bazı Sentezi.....	46
1.22.2. Fenilhidrazin veya Hidrazinden Schiff Bazı Sentezi.....	47
1.23 Schiff Bazı Komplekslerin Sınıflandırılması.....	48
1.24 Schiff Bazı Metal Kompleksleri.....	49
1.24.1. Zn (II) Kompleksleri.....	49
1.24.2. Cu (II) Kompleksleri.....	50
1.24.3. Ni (II) Kompleksleri.....	50
1.24.4. Mn (II) Kompleksleri.....	51
1.25 Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları.....	51
1.26 Sülfonamidler.....	52
1.26.1 Sülfonamidlerin Genel Özellikleri.....	52
1.27 Sülfonamidlerin Sınıflandırılması.....	53
1.28 Sülfonamidlerin Fiziksel Özellikleri.....	55
1.29 Sülfonamidlerin Etki Mekanizmaları.....	56
1.30 Sülfonamidlerin Biyolojik Özellikleri (Etki Spektrumları).....	56
1.31 Sülfonamidlerin Farmakokinetik Özellikleri.....	57
1.32 Sülfonamidlerin Sentez Yöntemleri.....	58
1.33 Benzen Sülfonamidler.....	60

## İKİNCİ BÖLÜM

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1 Tez Konusuyla Benzer Önceki Çalışmalar.....	61
---	----

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM  
MATERYAL YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	76
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	77
3.3. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler.....	77
3.3.1. Schiff Bazlı Benzensülfonamid Türevli Bileşiklerin (1, 4, 6 ve 8) Sentezi..	77
3.3.2. Schiff Bazlı Benzensülfonamid Türevi İçeren Yeni Ftalonitril Türevlerinin ve Onların Çinko(II) Metalli Ftalosiyenin Komplekslerinin Sentezi.....	78
(E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid (3) Bileşiğinin Sentezi.....	78
2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid] Çinko(II) Ftalosiyenin (10) Kompleksinin Sentezi.....	79
(E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid (5) Bileşiğinin Sentezi.....	80
2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid] Çinko(II) Ftalosiyenin (11) Kompleksinin Sentezi.....	81
(E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden)amino)-N-(piridin-2-il) benzensülfonamid (7) Bileşiğinin Sentezi .....	82
2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid] Çinko(II) Ftalosiyenin (12) Kompleksinin Sentezi.....	83
(E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid (9) Bileşiğinin Sentezi.....	84
2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid] Çinko (II) Ftalosiyenin (13) Kompleksinin Sentezi.....	85

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM  
ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1.	(E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid (3) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	87
4.2.	2,9 (10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [(E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid] Çinko (II) Ftalosiyanın (10) Kompleksinin Karakterizasyonu.....	91
4.3.	(E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid (5) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	101
4.4.	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid] Çinko (II) Ftalosiyanın (11) Kompleksinin Karakterizasyonu.....	105
4.5.	(E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden)amino)-N-(piridin-2-yl)benzensülfonamid (7) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	114
4.6.	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(piridin-2-yl)benzensülfonamid] Çinko (II) Ftalosiyanın (12) Kompleksinin Karakterizasyonu.....	118
4.7.	(E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid (9) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	127
4.8.	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden) amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid] Çinko (II) Ftalosiyanın (13) Kompleksinin Karakterizasyonu.....	132

BEŞİNCİ BÖLÜM  
SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1	Sonuç ve Öneriler.....	143
	KAYNAKÇA .....	152
	EKLER .....	I
	EK 1. ....	II
	EK 2.....	III
	ÖZGEÇMİŞ .....	IV

## SİMGELER VE KISALTMALAR

CHCl <sub>3</sub>	Kloroform
<sup>13</sup> C-NMR	<sup>13</sup> C-nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
DBU	1,8-Diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene
DBH	2,5-Dihidroksibenzoik asit
DCM	Diklorometan
DIT	Ditranol
DMAE	Dimetilaminoetanol
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
ESIPT	Uyarılmış durum molekül içi proton transferi
FTIR	Kızılötesi spektroskopisi
<sup>1</sup> H-NMR	<sup>1</sup> H-nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
HCl	Hidroklorik asit
HNO <sub>3</sub>	Nitrik asit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
H <sub>2</sub> Pc	Metalsiz ftalosiyenin



HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
KMnO <sub>4</sub>	Potasyum permanganat
LCD	Sıvı kristal renkli ekran
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MS	Kütle spektrometresi
MPc	Metalloftalosiyanin
MPc <sub>2</sub>	Sandviç ftalosiyanin
NaOH	Sodyum hidroksit
Nc	Naftalosiyanin
<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	Singlet oksijen
Pc	Ftalosiyanin
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fosfor pentaoksit
THF	Tetrahidrofur
TMS	Tetrametilsilan
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TGA	Termogravimetrik analiz
UV-vis	Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi
Zn(OAc) <sub>2</sub>	Çinko asetat

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo No</b>	<b>Tablo Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 1</b>	Ftalosiyanın Genel Sentez Metodları	28
<b>Tablo 2</b>	Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması	48
<b>Tablo 3</b>	Sülfonamidlerin Sınıflandırılması	53
<b>Tablo 4</b>	Yaygın Sülfonamid Bileşikleri	54
<b>Tablo 5</b>	Fotohassaslaştırıcı Olarak Kullanılan Ftalosiyaninler	61
<b>Tablo 6</b>	Sentez ve Karakterizasyonda Kullanılan Kimyasal Maddeler	76
<b>Tablo 7</b>	10 Numaralı Kompleksin Elementel Analiz Verileri	95
<b>Tablo 8</b>	11 Numaralı Kompleksin Elementel Analiz Verileri	108
<b>Tablo 9</b>	12 Numaralı Kompleksin Elementel Analiz Verileri	121
<b>Tablo 10</b>	13 Numaralı Kompleksin Elementel Analiz Verileri	136

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil No</b>	<b>Şekil Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>Şekil 1</b>	Ftalosiyanın ilk sentez reaksiyonu	2
<b>Şekil 2</b>	Bakır ftalosiyanın sentezi	2
<b>Şekil 3</b>	Metil (a) ve Aza (b) grubu	4
<b>Şekil 4</b>	Çeşitli porfirin bileşikleriyle ftalosiyanın ilişkisi	4
<b>Şekil 5</b>	Metalli ve metallsiz ftalosiyanın	4
<b>Şekil 6</b>	Naftalosiyaninler (1,2-Nc, 2,3-Nc), Antrasenftalosiyanın (2,3-Ac) ve Fenantrenftalosiyanın (9,10-Phc)	5

<b>Şekil 7</b>	Ftalosiyenin isimlendirilmesi	6
<b>Şekil 8</b>	Ftalosiyenin süstitüsyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması	7
<b>Şekil 9</b>	Periferel süstitüe ftalosiyenin genel gösterimi	8
<b>Şekil 10</b>	Periferel tetrasüstitüe ftalosiyenin yapısal izomerleri	8
<b>Şekil 11</b>	Periferel oktasüstitüe ftalosiyenin genel gösterimi	9
<b>Şekil 12</b>	Nonperiferel süstitüe ftalosiyenin genel gösterimi	9
<b>Şekil 13</b>	Nonperiferel tetrasüstitüe ftalosiyenin yapısal izomerleri	10
<b>Şekil 14</b>	Nonperiferel oktasüstitüe ftalosiyenin genel gösterimi	10
<b>Şekil 15</b>	Metalloftalosiyenin genel gösterimi	11
<b>Şekil 16</b>	Metalsiz ftalosiyenin genel gösterimi	11
<b>Şekil 17</b>	Polimerik ftalosiyenler	12
<b>Şekil 18</b>	1,2-Nc ve 2,3-Nc naftalosiyenin genel gösterimi	13
<b>Şekil 19</b>	Simetrik ftalosiyenin genel gösterimi	13
<b>Şekil 20</b>	Asimetrik periferel ftalosiyenin genel gösterimi	14
<b>Şekil 21</b>	Sub-ftalosiyenin genel gösterimi	14
<b>Şekil 22</b>	Süper ftalosiyenin genel gösterimi	15
<b>Şekil 23</b>	Sandviç ftalosiyenin genel gösterimi	15
<b>Şekil 24</b>	(9,9-bis(4-hidroksifenil) fluoren sepet tipi ftalosiyenin örneği	17
<b>Şekil 25</b>	Dendritik ftalosiyenin örneği	18
<b>Şekil 26</b>	Metalloftalosiyenin kristal yapısının şematik gösterimi	19
<b>Şekil 27</b>	Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısı	19
<b>Şekil 28</b>	Metalli ve metalsiz ftalosiyenin UV- <i>vis</i> spektrumları	23
<b>Şekil 29</b>	Ftalosiyenin elektron geçişleri	24
<b>Şekil 30</b>	Fotoluminesans bir sistemde kısmi enerji diyagramı ve geçişler	26
<b>Şekil 31</b>	Ftalosiyenlerde agregasyonu türleri	27
<b>Şekil 32</b>	Metalsiz ftalosiyenin sentez yöntemleri	30

<b>Şekil 33</b>	Metalloftalosiyaninlerin sentez yöntemleri	30
<b>Şekil 34</b>	Metalloftalosiyanin oluşum mekanizması	31
<b>Şekil 35</b>	Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri	32
<b>Şekil 36</b>	Oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri	33
<b>Şekil 37</b>	Nonperiferal oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri	33
<b>Şekil 38</b>	Sandviç ftalosiyanin (LuPc <sub>2</sub> ) sentezi	34
<b>Şekil 39</b>	4 MOD köprülü sepet tipi ftalosiyanin sentezi	35
<b>Şekil 40</b>	Mavi renkli bakır ftalosiyanin ve yeşil renkli bakır ftalosiyanin	37
<b>Şekil 41</b>	Fotodinamik terapinin aşamaları	40
<b>Şekil 42</b>	Triplet ve singlet oksijenin moleküler enerji diyagramı	41
<b>Şekil 43</b>	Singlet oksijen üretimi	41
<b>Şekil 44</b>	Fotodinamik terapinin hareket mekanizması	42
<b>Şekil 45</b>	Ftalosiyanin halkasının singlet oksijen ile verdiği bozunma reaksiyonu	43
<b>Şekil 46</b>	İmin bağı oluşumu (R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril, hidroksil harici moleküller)	45
<b>Şekil 47</b>	Karbonil bileşikleri ile primer aminlerden Schiff bazı sentezi	47
<b>Şekil 48</b>	Fenilhidrazin veya hidrazinden Schiff bazı sentezi	47
<b>Şekil 49</b>	Salen (sal <sub>2</sub> en) ve Salphen (sal <sub>2</sub> ph) ligandının gösterimi	49
<b>Şekil 50</b>	Zn(II) kompleksinin tetrahedral yapısı	50
<b>Şekil 51</b>	Cu(II) kompleksinin a)Tetrahedral b)Oktahedral c)Kare düzlem yapıları	50
<b>Şekil 52</b>	Ni(II) kompleksinin a)Tetrahedral b)Oktahedral c)Kare düzlem yapıları	51
<b>Şekil 53</b>	Mn(II) kompleksinin oktahedral yapısı	51
<b>Şekil 54</b>	Sülfonamidlerin genel gösterimi	52
<b>Şekil 55</b>	Klinik çalışmaları yapılmış sülfonamid bileşikleri	57

<b>Şekil 56</b>	Amino bileşiklerinin sülfonil klorür reaksiyonu ile sülfonamid sentezi	58
<b>Şekil 57</b>	Sülfonamidlerin genel sentez yöntemleri	59
<b>Şekil 58</b>	Sodyum sülfinat ve amin türevlerinden sülfonamid türev bileşiklerinin sentezi	59
<b>Şekil 59</b>	Zn ve CuI ortamında sülfonamid türevlerinin sentezi	59
<b>Şekil 60</b>	Benzensülfonamidlerin genel gösterimi	60
<b>Şekil 61</b>	Fotohassaslaştırıcı olarak kullanılan ftalosiyanimler	62
<b>Şekil 62</b>	H <sub>2</sub> Pc, Zn ve Ni ftalosiyanim komplekslerinin sentezi	63
<b>Şekil 63</b>	Periferel4-[4-((E)-{[4-(dimetilamino)fenil]imino}metil)fenoksi]sübstütientli H <sub>2</sub> Pc, Zn ve Co ftalosiyanimlerin sentezi	64
<b>Şekil 64</b>	Dörtlü (quaternized) Zn, Co metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin sentezi	65
<b>Şekil 65</b>	Ni, Co ve Cu metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin sentezi	66
<b>Şekil 66</b>	ESIPT gösteren ilk ftalosiyanim örnekleri (1a, 1b)	67
<b>Şekil 67</b>	2'-aminofenil sülfanil içeren Schiff bazından ZnPc sentezi	67
<b>Şekil 68</b>	Schiff bazlı Zn (II) ftalosiyanim sentezi	68
<b>Şekil 69</b>	ZPS, ZPN, HPN kodlu çalışılan ftalosiyanimlerin kimyasal yapısı	69
<b>Şekil 70</b>	a) ZPS(1), ZPN(2), HPN(3) ve ZnPc(4) absorpsiyon spektrumları b) (1), (2) ve (3) filmlerinin optik yoğunluk spektrumları	70
<b>Şekil 71</b>	Çalışılan metalloftalosiyanimler ve sübstütientleri	71
<b>Şekil 72</b>	a) Zn 3-dietilamino-1 sülfonamid ftalosiyanimin absorpsiyon spektrumları b) Sübstütientlerin ftalosiyanimin absorpsiyon spektumuna etkisi c) Metalli sülfonamid sübstütie ftalosiyanimlerin kloroformda optik absorpsiyon spektrumları	71
<b>Şekil 73</b>	Çalışılan ZnPc (3) ve ve onun tetra katyonik ZnPc (5) kompleksinin sentezi	72
<b>Şekil 74</b>	a) Çalışılan kuarternize ZnPc (6) kompleksi b) Çalışılan Pc'lerin (2, 3, 5, 6) THF' deki UV-vis spektrumları	73
<b>Şekil 75</b>	Eter köprülü sülfonamid grubu içeren metalli ve metallsiz Pc'lerin sentez şeması	74

<b>Şekil 76</b>	(Z)-4-((kinolin-2-ylmetilenamino)metil) fenol içeren metalloftalosiyaninlerin sentezi	75
<b>Şekil 77</b>	(E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il) benzensülfonamid ( <b>3</b> ) bileşiğinin sentez şeması	78
<b>Şekil 78</b>	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il) benzensülfonamid] çinko(II) ftalosiyanin ( <b>10</b> ) kompleksinin sentez şeması	80
<b>Şekil 79</b>	(E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden) amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid ( <b>5</b> ) bileşiğinin sentez şeması	81
<b>Şekil 80</b>	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid] çinko(II) ftalosiyanin ( <b>11</b> ) kompleksinin sentez şeması	82
<b>Şekil 81</b>	(E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden)amino)-N-(piridin-2-il) benzen sülfonamid ( <b>7</b> ) bileşiğinin sentez şeması	83
<b>Şekil 82</b>	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden) amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid] çinko(II) ftalosiyanin ( <b>12</b> ) kompleksinin sentez şeması	84
<b>Şekil 83</b>	(E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden) amino)-N-(piridin-2-il) benzensülfonamid ( <b>9</b> ) bileşiğinin sentez şeması	85
<b>Şekil 84</b>	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benzyliden)amino)-N-(pidin-2-il) benzensülfonamid] çinko(II) ftalosiyanin ( <b>13</b> ) kompleksinin sentez şeması	86
<b>Şekil 85</b>	<b>3</b> Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu	87
<b>Şekil 86</b>	<b>3</b> Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	88
<b>Şekil 87</b>	<b>3</b> Numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	89
<b>Şekil 88</b>	<b>3</b> Numaralı bileşiğin elektronik absorpsiyon spektrumu	90
<b>Şekil 89</b>	<b>3</b> Numaralı bileşiğin TGA eğrisi	91
<b>Şekil 90</b>	<b>10</b> Numaralı kompleksin FTIR spektrumu	92
<b>Şekil 91</b>	<b>1, 3 ve 10</b> Numaralı bileşiklerin FTIR spektrumları	93

<b>Şekil 92</b>	10 Numaralı kompleksin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	93
<b>Şekil 93</b>	10 Numaralı kompleksin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	94
<b>Şekil 94</b>	10 Numaralı kompleksin kütle spektrumu	95
<b>Şekil 95</b>	10 Numaralı kompleksin elektronik absorpsiyon spektrumu	96
<b>Şekil 96</b>	10 Numaralı kompleksin farklı çözücülerde elektronik absorpsiyon spektrumları	97
<b>Şekil 97</b>	10 Numaralı kompleksin DMSO' da farklı konsantrasyonlardaki elektronik absorpsiyon spektrumları	98
<b>Şekil 98</b>	10 Numaralı kompleksin DMSO' da floresans emisyon ve uyarma spektrumları	99
<b>Şekil 99</b>	10 Numaralı kompleksin TGA eğrisi	100
<b>Şekil 100</b>	5 Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu	101
<b>Şekil 101</b>	5 Numaralı bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	102
<b>Şekil 102</b>	5 Numaralı bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	102
<b>Şekil 103</b>	5 Numaralı bileşiğin elektronik absorpsiyon spektrumu	103
<b>Şekil 104</b>	5 Numaralı bileşiğin TGA eğrisi	104
<b>Şekil 105</b>	11 Numaralı kompleksin FTIR spektrumu	105
<b>Şekil 106</b>	4, 5 ve 11 Numaralı bileşiklerin FTIR spektrumları	106
<b>Şekil 107</b>	11 Numaralı kompleksin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	106
<b>Şekil 108</b>	11 Numaralı kompleksin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	107
<b>Şekil 109</b>	11 Numaralı kompleksin kütle spektrumu	108
<b>Şekil 110</b>	11 Numaralı kompleksin elektronik absorpsiyon spektrumu	109
<b>Şekil 111</b>	11 Numaralı kompleksin farklı çözücülerde elektronik absorpsiyon spektrumları	110
<b>Şekil 112</b>	11 Numaralı kompleksin DMSO' da farklı konsantrasyonlardaki elektronik absorpsiyon spektrumları	111
<b>Şekil 113</b>	11 Numaralı kompleksin DMSO' da floresans emisyon ve uyarma spektrumları	112
<b>Şekil 114</b>	11 Numaralı kompleksin TGA eğrisi	114

<b>Şekil 115</b>	7 Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu	114
<b>Şekil 116</b>	7 Numaralı bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	115
<b>Şekil 117</b>	7 Numaralı bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	116
<b>Şekil 118</b>	7 Numaralı bileşiğin elektronik absorpsiyon spektrumu	117
<b>Şekil 119</b>	7 Numaralı bileşiğin TGA eğrisi	118
<b>Şekil 120</b>	12 Numaralı kompleksin FTIR spektrumu	119
<b>Şekil 121</b>	6, 7 ve 12 Numaralı bileşiklerin FTIR spektrumları	119
<b>Şekil 122</b>	12 Numaralı kompleksin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	120
<b>Şekil 123</b>	12 Numaralı kompleksin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	120
<b>Şekil 124</b>	12 Numaralı kompleksin kütle spektrumu	122
<b>Şekil 125</b>	12 Numaralı kompleksin elektronik absorpsiyon spektrumu	122
<b>Şekil 126</b>	12 Numaralı kompleksin farklı çözücülerde elektronik absorpsiyon spektrumları	124
<b>Şekil 127</b>	12 Numaralı kompleksin DMSO' da farklı konsantrasyonlardaki elektronik absorpsiyon spektrumları	125
<b>Şekil 128</b>	12 Numaralı kompleksin DMSO' da floresans emisyon ve uyarma spektrumları	126
<b>Şekil 129</b>	12 Numaralı kompleksin TGA eğrisi	127
<b>Şekil 130</b>	9 Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu	128
<b>Şekil 131</b>	9 Numaralı bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	129
<b>Şekil 132</b>	9 Numaralı bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	130
<b>Şekil 133</b>	9 Numaralı bileşiğin elektronik absorpsiyon spektrumu	131
<b>Şekil 134</b>	9 Numaralı bileşiğin TGA eğrisi	132
<b>Şekil 135</b>	13 Numaralı kompleksin FTIR spektrumu	133
<b>Şekil 136</b>	8, 9 ve 13 numaralı bileşiklerin FTIR spektrumları	134
<b>Şekil 137</b>	13 Numaralı kompleksin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	134
<b>Şekil 138</b>	13 Numaralı kompleksin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	135
<b>Şekil 139</b>	13 Numaralı kompleksin kütle spektrumu	137



<b>Şekil 140</b>	13 Numaralı kompleksin elektronik absorpsiyon spektrumu	137
<b>Şekil 141</b>	13 Numaralı kompleksin farklı çözücülerde elektronik absorpsiyon spektrumları	139
<b>Şekil 142</b>	13 Numaralı kompleksin DMSO' da farklı konsantrasyonlardaki elektronik absorpsiyon spektrumları	139
<b>Şekil 143</b>	13 Numaralı kompleksin DMSO' da floresans emisyon ve uyarma spektrumları	140
<b>Şekil 144</b>	13 Numaralı kompleksin TGA eğrisi	142
<b>Şekil 145</b>	3, 5, 7 ve 9 numaralı benzen-sülfonamid türevli ftalonitril bileşikleri	143
<b>Şekil 146</b>	10, 11, 12 ve 13 numaralı benzen-sülfonamid türevli çinko(II) metalli ftalosiyanın kompleksleri	144

# BİRİNCİ BÖLÜM

## GİRİŞ

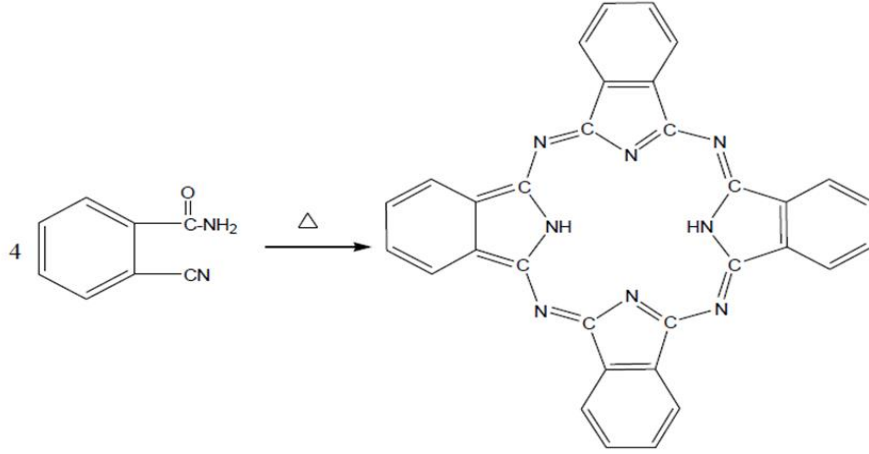
Ftalosiyanın (Pc) kompleksleri, düzlemsel ve delokalize 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip makro halka yapılı koordinasyon bileşikleridir. 20. yüzyılın başlarında rastlantı sonucu bulunmuşlardır. Ftalosiyanın ismi ise 1933 yılında ilk kez Reginald Patrick Linstead tarafından metallsiz ftalosiyanınlar, metalloftalosiyanınlar ve türevlerini tanımlamada kullanılmıştır. Bu bileşikler kimyasal ve ısıl olarak kararlıdır. Kuvvetli oksitleyiciler dışındaki kuvvetli asit ve kuvvetli bazlara dayanıklı olan bu bileşiklerin su ve organik çözücülerde çözünmemesi özellikleri vardır. Tüm bu özelliklerle birlikte gelişmiş spektroskopik özellikleri ve esnek yapıları sayesinde çok fazla alan için ilgi çekici özelliktedirler. Bu sebeple yeni gelişmiş özellikli ftalosiyanınların eldesi için yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Ftalosiyanınlara farklı sübstitüentler eklendiğinde fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Ftalosiyanınların bu özellikleri çeşitli metallerin bağlanması yoluyla da değiştirilebilmektedir. Sübstitüe ftalosiyanınlar doğrudan veya dolaylı olarak sentezlenebilirler. Sübstitüe ftalosiyanınlar çoğu organik çözücü içinde daha kolay çözünebilir eğilimindedirler ve bu sebeple yeni uygulamalarda daha çok tercih edilirler.

Sübstitüe ve sübstitüe olmayan ftalosiyanınlar, uzun yıllardır pigment madde ve boya olarak yaygın bir şekilde kullanılmışlardır. Günümüzde ise pigment ve boya olarak kullanımların dışında daha çok başta kanserin fotodinamik terapisi (PDT) ve diğer tıbbi görüntüleme uygulamalarında olmak üzere tıpta, fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman olarak, elektrokromik görüntü cihazlarında, bilgisayar optik disklerinde, veri depolama sistemlerinde, lazer boyalarında, Langmuir-Blodgett filmlerde, doymuş hidrokarbonların düşük sıcaklıkta yükseltgenmesinde, sıvı kristal renkli ekran (LCD) uygulamalarında, enerji üretiminde (güneş panellerinde), fotovoltaik pil üretiminde, azotdioksitli ve kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede kullanılan sensörler gibi pek çok teknolojik alanda kullanılmaktadırlar.

### 1.1. Ftalosiyanınların Keşfi

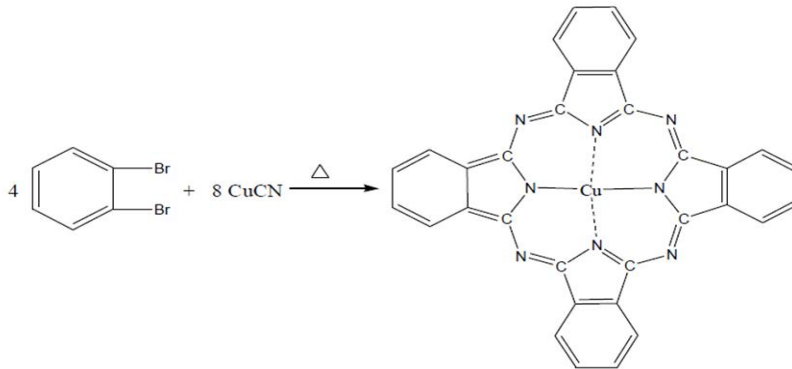
Phthalocyanine (Pc) sözcüğü Yunanca mineral yağı anlamında "naphtha" ve koyu mavi anlamındaki "cyanine" kelimelerinden türetilmiştir, renkleri maviden sarımsı yeşile kadar farklılık göstermektedir (Pür, 2011).

Braun ve Tscherniac tarafından ilk defa 1907 yılında tesadüfen bulunan metallsiz ftalosiyanin, asetik anhidrit ve ftalimid' den ortosiyanobenzamid' in sentezi esnasında yan ürün olarak koyu, çözünmeyen bir madde olarak elde edilmiştir ve fazla ilgi çekmemiştir (Braun ve Tscherniac, 1907).



Şekil 1. Ftalosiyaninin ilk sentez reaksiyonu

1927'de ise De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromoksilen ve dibromobenzen' i bakır siyanürle ısıttıkları zaman koyu mavi bir bileşik görmüşlerdir ve bu maddenin yapısı başlangıçta aydınlatılmamış ve özellikleri anlaşılmamıştır (De Diesbach ve Von Der Weid, 1927).



Şekil 2. Bakır ftalosiyanin sentezi

Ftalosiyaninlerin yapılarının aydınlatılması, ftalik anhidritten ftalimid üretimi ile başlamıştır. 1928 yılında endüstriyel olarak ftalik anhidritten ftalimid' in eldesi sırasında

cam reaksiyon kabında bulunan reaksiyon karışımı, oluşan çatlaktan çelik dış kısımına sızarak mavimsi yeşil bir madde oluşturmuştur. Oluşan bu yapı Dandridge ve Dunsworth isimli çalışanlar tarafından incelenmiştir. İlk çalışmalarında demir içeren renkli yan ürünün kararlı ve çözünmeyen pigment potansiyeline sahip olduğunu göstermişlerdir (Gündüz,1994; Smith,1966). Çalışmalarına devam ederek bu maddenin özelliklerini içeren patenti 1929 yılında almışlardır (Dandridge, vd., 1929).

1934 yılında Linstead ve grubu, ftalosiyanınların dört iminoizindol biriminden meydana gelmiş simetrik makrosiklik halka yapılı olduğunu ve molekülün merkezine metalin çapına uygun olabilecek çeşitli metalleri bulundurabileceğini tespit etmiştir. Böylece metalli ve metalsiz ftalosiyanınların yapılarının aydınlatılması sağlanmıştır. Metalloftalosiyanınların yapılarının aydınlatılmasıyla neredeyse tüm metal iyonları kullanılarak çok sayıda metalloftalosiyanın sentezi yapılmıştır (Linstead, 1934). Ayrıca Linstead 1929-1939 yılları arasında farklı metaller içeren ftalosiyanınlar için sentez yöntemleri de geliştirmiştir (Byrne, vd., 1934; Dent ve Linstead, 1934; Dent, vd., 1934; Linstead ve Lowe, 1934a, 1934b).

1934 yılında Robertson ve arkadaşları X-ışını kırınım tekniğini ftalosiyanınlarda kullanarak yapıyı aydınlatmışlardır. 1935 yılında ftalosiyanınlar endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır (Ziolo, vd., 1981).

Süstitüentsiz ftalosiyanınlar organik çözücülerde genellikle çözünmezler. Ftalosiyanınlardaki bu az çözünürlük ftalosiyanınlarla ilgili gerçekleştirilen akademik çalışmaları azaltmıştır. 1960' da yeniden hız kazanan araştırmalar ile ftalosiyanınların çözünür bileşikleri sentezlenmeye başlanmıştır (Andre, vd., 1985). Günümüzde ise akademik ilgi yoğun bir şekilde devam etmektedir.

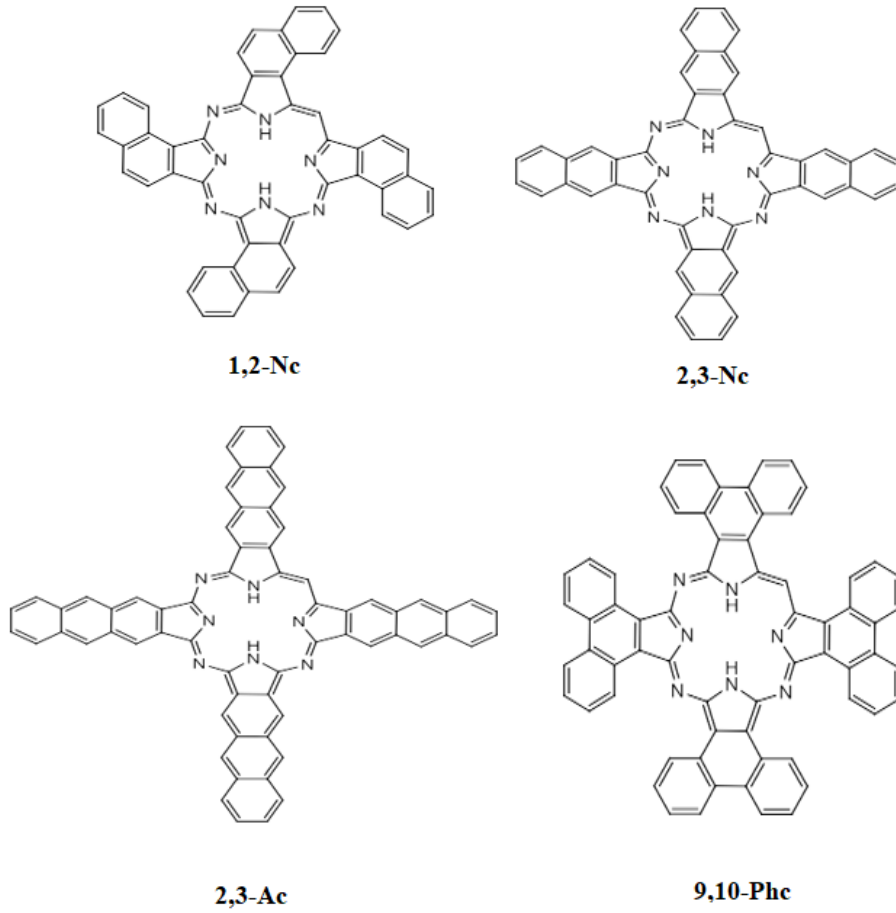
## **1.2. Ftalosiyanınların Tanımı**

Ftalosiyanınlar 18  $\pi$  elektron sistemli, düzlemsel makro halkadan oluşmaktadır ve porfirinlerle yapısal şekilde benzemektedir. Ancak klorofil A, hemoglobin ve B12 vitamini gibi doğal bulunmazlar. Kısaca ftalosiyanınlar dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleri olan tetrabenzotetraazaporfirinlerdir (Ziolo ve Extine, 1981).

Ftalosiyanınlar dört benzo birimi ve mezo konumunda dört azot atomu içerirler. Porfirinde bulunan metil grupları, aza köprüleriyle yer değiştirmiştir (Koray, vd., 1986). 1, 3-konumlarından dört izoindolinin, azo köprüleriyle bağlanması sayesinde ftalosiyanınlar oluşabilmektedir (Wöhrle, vd., 1985).



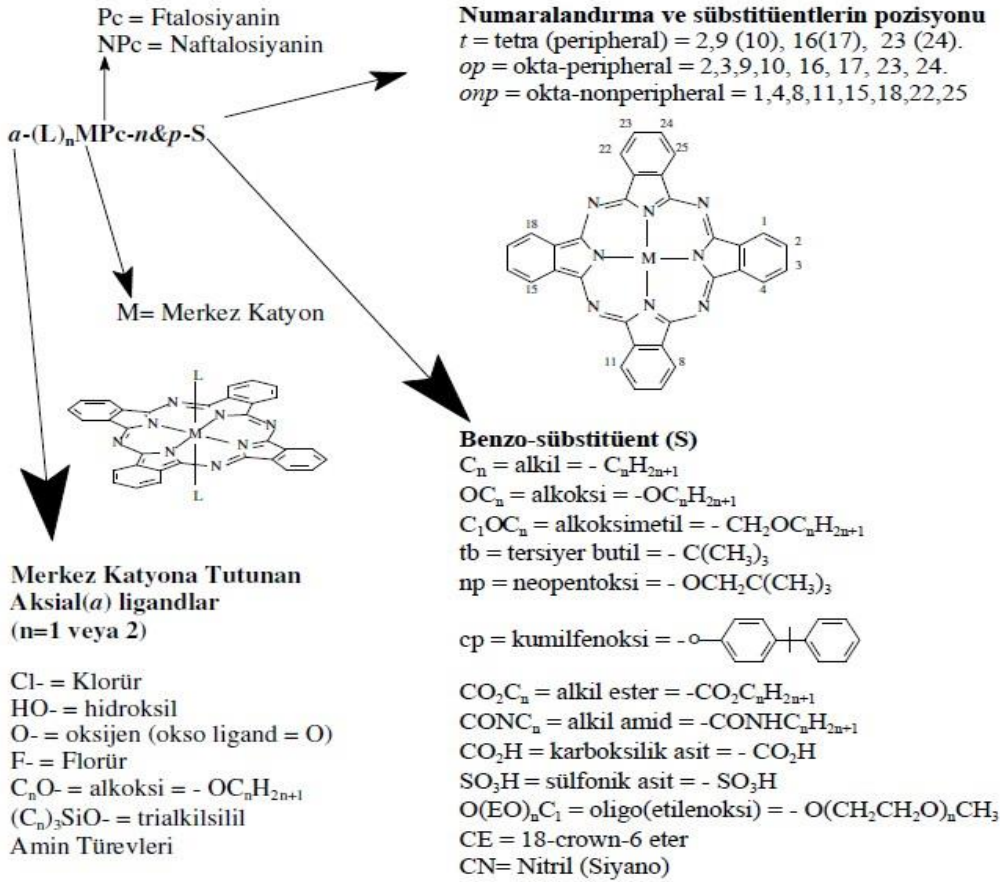
J. M. Robertson, metallsiz ftalosiyeninler ile yaptığı çalışmalar sonucu ftalosiyeninlerin düzlemsel yapıda ve  $D_{2h}$  molekül simetrisine sahip olduklarını göstermiştir. Ftalosiyeninlerin porfirinlerin tetragonal simetrilerinden farkı, komşu olan mezo azot atomlarının oluşturduğu açılar arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Mezo azot atomları üzerinden gerçekleşen köprü bağları ciddi miktarda küçülür ve bu sayede ftalosiyenin 16 üyeli iç makro halka bağları porfirindekinden daha kısa olur. Hem bağ uzunluklarında hemde bağ açılarında oluşan bu azalma ftalosiyenin merkezindeki koordinasyon boşluğunun porfirindekinden daha küçük olmasına sebep olur (Dulog ve Gittinger, 1993). Yapıya katılan azo nitrojenleri ftalosiyanine porfirinlere kıyasla oksidasyon ve ısıya karşı daha iyi dayanıklılık sağlar (Stillman ve Thomson, 1974). Ancak bu olay  $\pi$  konjugasyonunu artırarak ftalosiyenin halkaları arasındaki agregasyonun da artmasına neden olur. Bu yüzden ftalosiyenin molekülün çözünürlüğü azalmaktadır. Ayrıca ftalosiyenin ailesinde, benzen çekirdeğini yerine genişletilmiş  $\pi$  sistemli bazı benzen türevlerin ilavesiyle; antrasen, fenantren ve naftalen ftalosiyeninler de bulunmaktadır (Şekil 6).



Şekil 6. Naftalosiyeninler (1,2-Nc, 2,3-Nc), Antrasenftalosiyenin (2,3-Ac) ve Fenantrenftalosiyenin (9,10-Phc)

### 1.3. Ftalosiyenin İsimlendirilmesi

Ftalosiyenin; 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı halka karbonları periferel (p), 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı halka karbonları ise periferel olmayan (np: nonperiferel) olarak isimlendirilmektedir. Ftalosiyenin adlandırılması sırasında süstitüe grupların periferel pozisyonlarda mı yoksa nonperiferel pozisyonlarda mı olduklarına bakılır. Daha sonra metal bağlanmış ftalosiyenin ligandı varsa bu durum göz önünde bulundurulur. En son olarak ftalosiyenlerde süstitüe gruplarının okta ya da tetra pozisyonlarda mı olduklarına bakılır. İsimlendirmede t- kısaltması; periferel tetra süstitüe ftalosiyenleri ifade eder. Ftalosiyenin halkasına bağlanmış olan süstitüentler de Pc kısaltmasından sonra yer alırlar. İsimlendirmede o- kısaltması; okta süstitüe ftalosiyenleri ifade eder. Periferel ve nonperiferel süstitüentli okta süstitüe ftalosiyenler; Op ve Onp kısaltmaları ile gösterilirler (Şekil 7).

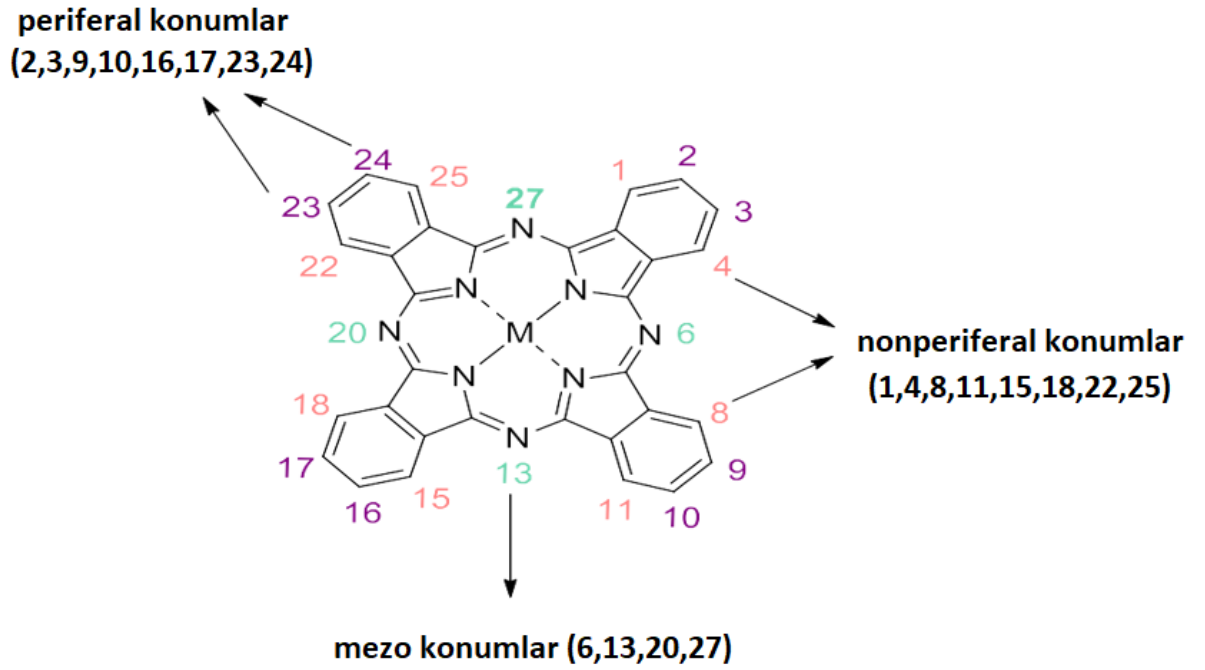


Şekil 7. Ftalosiyenin isimlendirilmesi

## 1.4. Ftalosiyeninlerin Sınıflandırılması

### 1.4.1. Ftalosiyeninlerin Süstitüsüonu

Makrosiklik yapıdaki ftalosiyenin halkasında süstitüsyon yapılabilen sekiz periferel, sekiz de nonperiferel olmak üzere onaltı kısım vardır (Şekil 8). Halkadaki periferel ve nonperiferel konumlara çeşitli süstitüentlerin bağlanması sayesinde ftalosiyeninlerin çözünlükleri büyük oranda artmaktadır. Bağlanan bu süstitüentler makro halkalar arasındaki uzaklığı arttırarak ftalosiyeninlerin çözünmelerini sağlamaktadır.

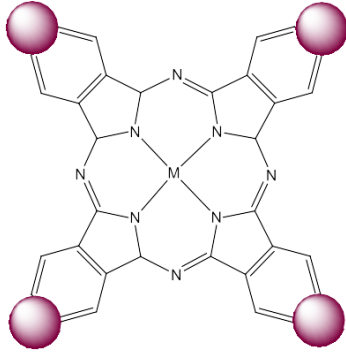


Şekil 8. Ftalosiyeninlerin süstitüsyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması

### Periferel Süstitüe Ftalosiyeninler

Ftalosiyanlere, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbonlarından süstitüentler bağlandığında periferel süstitüe ftalosiyeninler olarak tanımlanırlar (Şekil 9) (Malkoç, 2011).

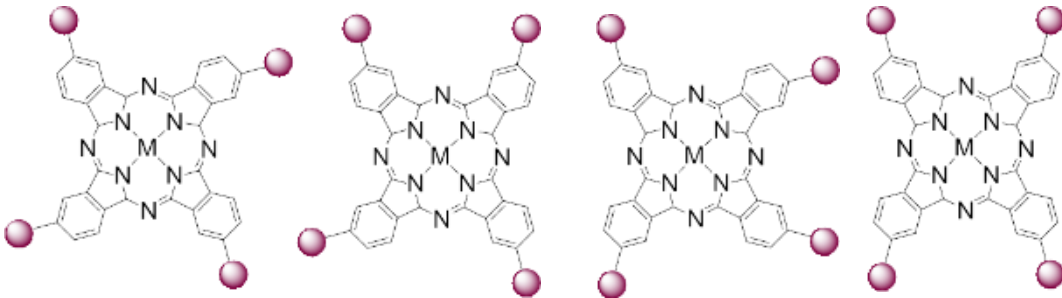




Şekil 9. Periferal süstitüe ftalosiyanınların genel gösterimi

### Periferal Tetrasüstitüe Ftalosiyanınlar

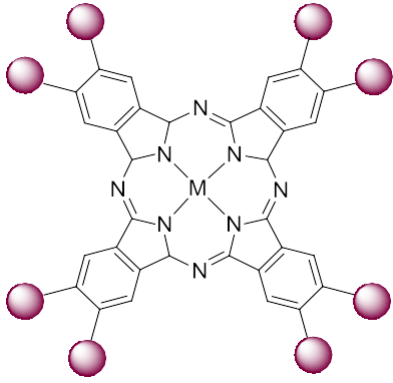
4-süstitüe ftalonitril bileşikleri kullanılarak sentezlenen dört yapı izomerinin karışımı halinde elde edilen ve bağı olan süstitüentlerinin ftalosiyanın halkasına 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) pozisyonlarından bağlanmış ftalosiyanınlar tetra periferal olarak adlandırılırlar. (Şekil 10). İzomerlerin oranları süstitüe gruplara bağı olarak değışmektedir ve elde edilen izomer karışımları birbirlerinden ayırmak için karışım kromatografik olarak ayrılabilir veya seçici sentez yolu ile tek izomer şeklinde sentezlenebilir. (Hanack, vd., 1993).



Şekil 10. Periferal tetra süstitüe ftalosiyanınların yapısal izomerleri

### Periferal Oktasüstitüe Ftalosiyanınlar

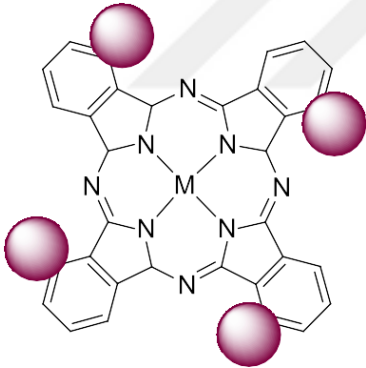
Ftalosiyanınlar; Pc halkalarına 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbonlarından süstitüentler bağılandığında periferal okta süstitüe ftalosiyanınlar olarak isimlendirilirler. Tek izomerli olarak elde edilen bu ftalosiyanınlar; 4,5-disüstitüe ftalonitril bileşiklerinden sentezlenebilirler. (Şekil 11) (Malkoç, 2011).



Şekil 11. Periferel okta süstitüe ftalosiyeninlerin genel gösterimi

### Nonperiferel Süstitüe Ftalosiyeninler

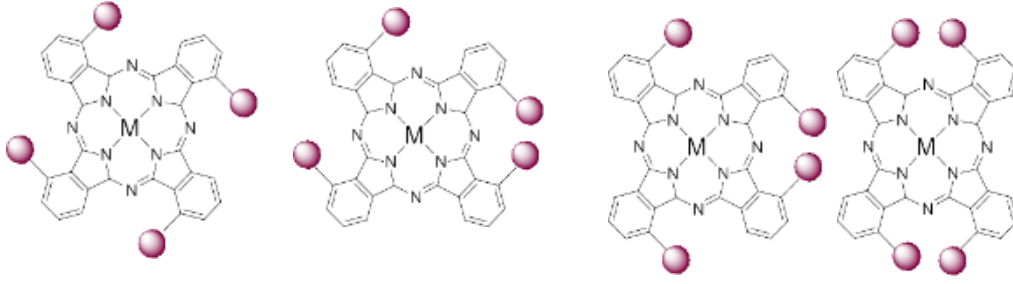
Süstitüentler, ftalosiyenin halkasına 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbonlarından bağlandığında nonperiferel süstitüe ftalosiyeninler olarak adlandırılırlar (Şekil 12).



Şekil 12. Nonperiferel süstitüe ftalosiyeninlerin genel gösterimi

### Nonperiferel Tetrasüstitüe Ftalosiyeninler

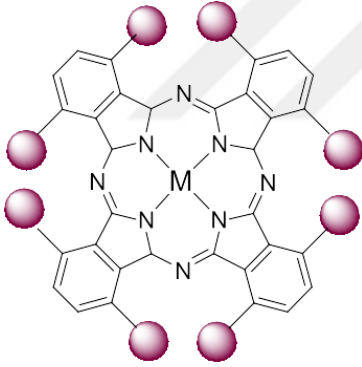
Süstitüentlerin ftalosiyenin halkasına 1(4), 8(11), 15(18), 22(25) karbonlarından bağlanmış olduğu ftalosiyeninler tetra nonperiferel olarak adlandırılırlar. Dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilen bu ftalosiyeninler, 3-süstitüe ftalonitril bileşikleri ile sentezlenebilirler (Şekil 13) (Köç, 2011).



Şekil 13. Nonperiferal tetra sübstitüe ftalosiyenin yapısal izomerleri

### Nonperiferal Oktasübstitüe Ftalosiyeninler

Sübstitüentlerin ftalosiyenin halkasına 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbonlarından bağlandığı ftalosiyeninler, nonperiferal okta sübstitüe olarak adlandırılırlar. Tek izomerli olarak elde edilen bu ftalosiyeninler, 3,6-disübstitüe ftalonitril bileşiklerinden sentezlenebilirler (Şekil 14).



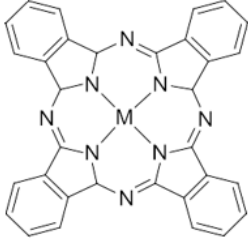
Şekil 14. Nonperiferal okta sübstitüe ftalosiyeninlerin genel gösterimi

### 1.5. Metalloftalosiyeninler

Metalloftalosiyeninler (MPc) düşük maliyetlerle, çok kolay yöntemlerle sentezlenebilen, ticari değerleri yüksek olan, çeşitli ligandlar ve metaller içerdikleri zaman genellikle mavi veya yeşil renkli, yapıları yüksek kimyasal ve ısıl kararlılıkta olan ftalosiyenin kompleksleridir.

Metalloftalosiyeninlerin yapıları merkez metal atomu etrafında düzlemsel şekildedir. Çok kez indirgenip yükseltgenebilen, hızlı elektron transferi yapabilen katalizörlerdir ve oksijeni aktifleştirerek, organik bileşiklerin yükseltgenmesini katalizleyebilirler (Mckeown,

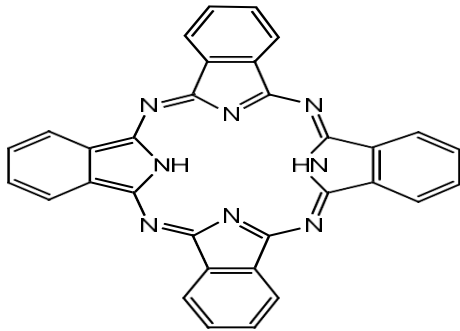
1998). Metalloftalosiyaninler iyi elektriksel özellik gösterebildikleri ve yüksek kalitede ince film oluşturabildikleri için Langmuir-Blodgett (LB) filmlerde, nonlinear optik (NLO) cihazlar ve farklı elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılmaktadırlar (Hanack, vd., 1991).



Şekil 15. Metalloftalosiyaninlerin genel gösterimi

### 1.6. Metalsiz Ftalosiyaninler

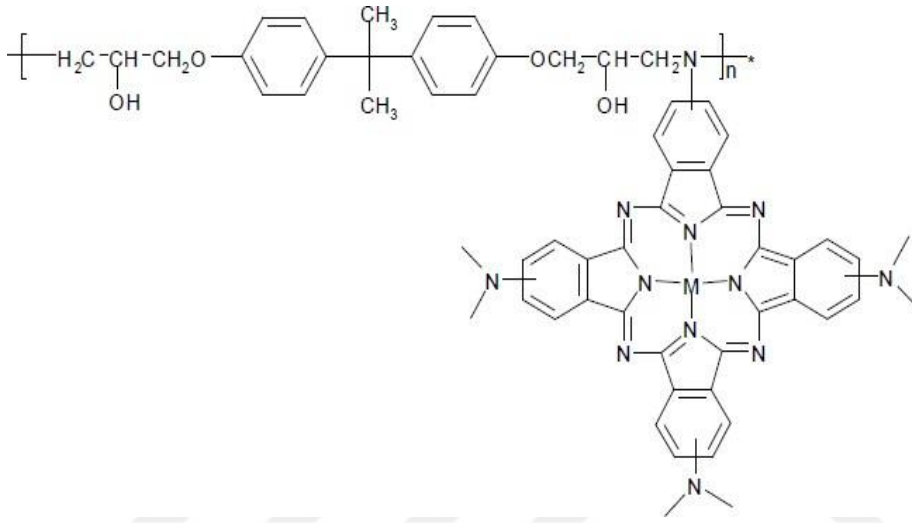
Metalsiz ftalosiyaninler ( $H_2Pc$ ), renk çeşitliliği çok fazla olan, özellikle boya, pigment ve otomobil sanayiinde sıklıkla kullanılan bileşiklerdir. Diğer bir yaygın kullanımları ise lazer yazıcılarda foto kondüktör madde olarak kullanımlarıdır (Matsumoto, vd., 1999). Metalsiz ftalosiyaninlerin sentezinde ftalonitril, diiminoizoidol gibi bileşikler ve DMAE ve pentan-1-ol gibi hidrojen verebilen çözücüler kullanılmaktadır. Reaksiyonun verimini artırmak için de DBU gibi bazik katalizörler kullanılır. Başka bir sentez yöntemlerinde ise bazik lityum veya sodyum alkaloid bileşikleri kullanılarak ftalosiyaninlerin alkali metal kompleksleri oluşturulur ve bunların asit ve su ile yıkanmasıyla da kolayca  $PcH_2$  elde edilir (Terekhov, vd., 1996).



Şekil 16. Metalsiz ftalosiyaninlerin genel gösterimi

## 1.7. Polimerik Ftalosiyanimler

Polimerik ftalosiyanimler, molekül ağırlıkları oldukça büyük olan ftalosiyanimlerdir. Bu tür ftalosiyanimlerin sentezi için birkaç yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin en kolayı yan grup vasıtasıyla ftalosiyanimin, normal bir polimer zincirine veya polikondenze haldeki yan gruplara bağlanmasıdır. Bu yöntemde polistiren gibi bir polimer zinciri kullanılabilir (Quia, vd., 2005).



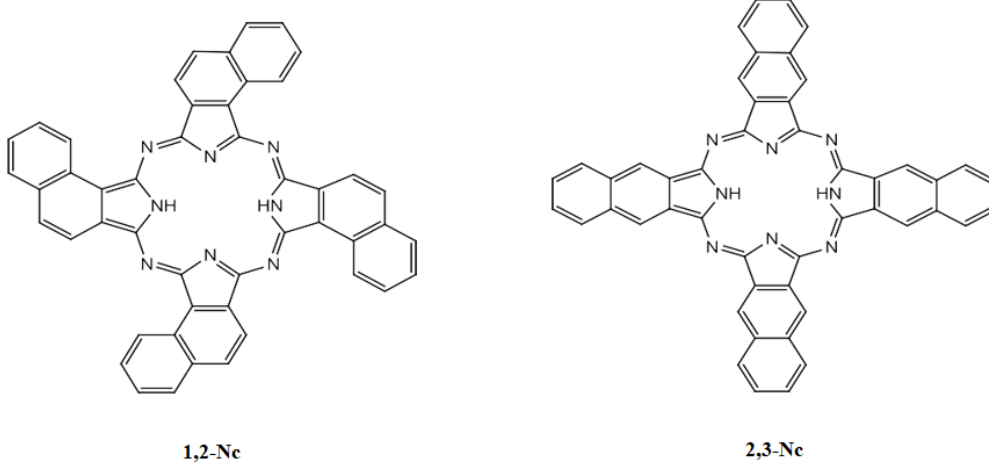
Şekil 17. Polimerik ftalosiyanimler

Polimerik ftalosiyanimler, sahip oldukları konjuge yapıları ve elektriksel özellikleri sayesinde hava, ışık, sıcaklık ve nem gibi çevre şartlarına dayanıklıdır. Termal kararlılıkları 500 °C' ye kadar çok iyidir. İletkenlikleri de düşük molekül ağırlıktaki ftalosiyanimlere göre daha yüksektir. Elektriksel iletken malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Organik çözücülerde çözünmezler ve bu ftalosiyanimler ile ilgili çalışmalar az sayıdadır (Wöhrle, vd., 2000).

## 1.8. Naftalosiyanimler

Ftalosiyanimlerdeki her izoindol alt birimine, bir benzo halkası eklenmesiyle oluşturulabilen ftalosiyanimlerdir (Şekil 18). Yapılarındaki ilave  $\pi$  elektron sistemleri sayesinde çokça çalışılan bir ftalosiyanim çeşididir. Koyu yeşil renkteki kristal bileşikler spektrumda Q bandında 740-780 nm civarlarında şiddetli absorpsiyon piki verirler. Kolayca süblimleşmeyen naftalosiyanimler yüksek kaynama noktalı çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılabilirler. İlave  $\pi$ -elektron sistemleri elektriksel, foto

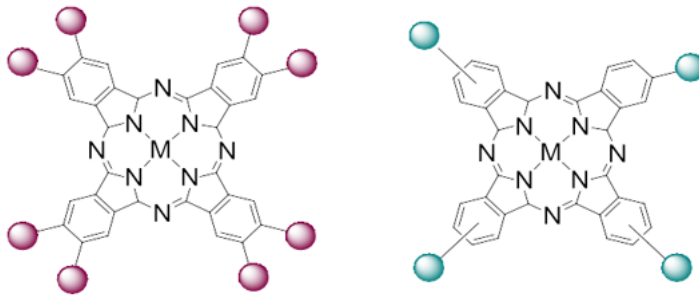
iletkenliklerini, katalitik aktivitelerini ve redoks potansiyellerini geliştirmektedir (Ali ve Van Lier, 1999).



şekil 18. 1,2-Nc ve 2,3-Nc naftalosiyaninlerin genel gösterimi

### 1.9. Simetrik Ftalosiyaninler

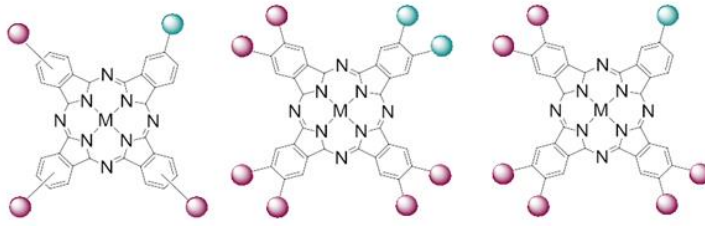
Ftalosiyanin halkasına bağlı süstitüentlerin hepsi aynıysa, yapı simetriktir. Simetrik ftalosiyaninler sentezleneceğinde, ilk fonksiyonel grup belirlenir. Tetrasüstitüe ftalosiyaninler izomer karışım olarak elde edildikleri için her izomer yapı tamamen simetrik değildir. Oktasüstitüe ftalosiyaninler de ise yapı simetriktir. Çünkü tek izomer halinde elde edilirler (şekil 19), (Köç, 2011).



şekil 19. Simetrik ftalosiyaninlerin genel gösterimi

### 1.10. Asimetrik Ftalosiyanimler

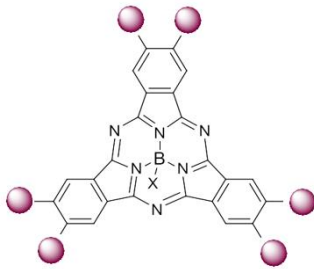
Ftalosiyanim halkasının iminoizindolin biriminden birisinde, diğer üçünden farklı bir süstitüe grup bağlıysa yapılar asimetrik olarak adlandırılır. Bu ftalosiyanimler genellikle iki farklı başlangıç maddesinden yola çıkılarak sentezlenirler ve bu sayede iki farklı izindolin ünitesi içeren bileşikler oluşur. Asimetrik ftalosiyanimler periferel ve nonperiferel şekilde olabilirler. Sentezlenmek istenen ürüne göre farklı metotlarla sentezlenirler. Ayrıca istenen ftalosiyanim kromatografik yöntemler ile sentezlenmiş diğer maddelerin arasından ayrılabilir (Şekil 20), (Dulog ve Gittinger, 1993).



Şekil 20. Asimetrik periferel ftalosiyanimlerin genel gösterimi

### 1.11. Sub-ftalosiyanimler

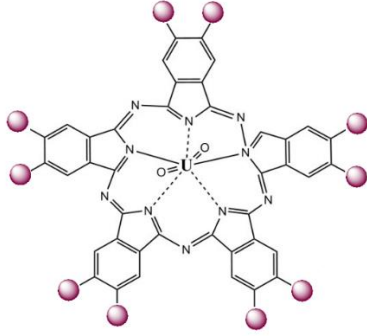
Sub-ftalosiyanimler ftalonitril ve bor halojenürler kullanılarak 1972 yılında elde edilmişlerdir. Yapıları düzlemsel değildir ve sahip oldukları 14  $\pi$  elektron sistemi sayesinde kase biçiminde aromatik makro halka şeklindedir (Şekil 21). UV-*vis* spektrumunda 305 nm ve 565 nm civarlarında şiddetli pikler gösterirler. Optiksel ve elektriksel özelliklerinden dolayı fotosensör, sıvı kristal, optik kayıt araçları, PDT gibi alanlardaki kullanımları geniştir. Ayrıca asimetrik ftalosiyanimlerin sentezinde halka genişletme aracı olarak da kullanılmaktadırlar (Dur, 2009; Altun, 2011; Tuncel, 2006).



Şekil 21. Sub-ftalosiyanimlerin genel gösterimi

### 1.12. Süper Ftalosiyanimler

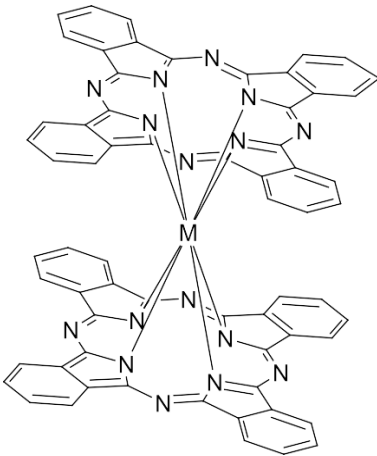
Merkezi uranyum iyonlu ve beş iminoizindolin ünitesinden oluşan  $(4n+2) \pi$  kuralına uyan 22  $\pi$  elektron sisteminli ftalosiyanimler süper ftalosiyanimler olarak adlandırılırlar. PDT ve güneş pillerinde kullanımları bulunmaktadır (Şekil 22) (Dur, 2009; Köylübay, 2014).



Şekil 22. Süper ftalosiyanimlerin genel gösterimi

### 1.13. Sandviç Ftalosiyanimler

Nadir toprak metalleri veya titanyum, civa, kalay, bizmut gibi yüksek koordinasyon sayısına çıkabilen metallerin iki ftalosiyanim halkasını birbirlerine bağlamasıyla elde edilen ftalosiyanimler, sandviç tipi ftalosiyanimler olarak adlandırılırlar. Ftalonitrillerin uygun metal tuzları ile 350 °C’ de ısıtılmasıyla sentezlenebilirler (Şekil 23) (Altun, 2011; Köylübay, 2014).



Şekil 23. Sandviç ftalosiyanimlerin genel gösterimi

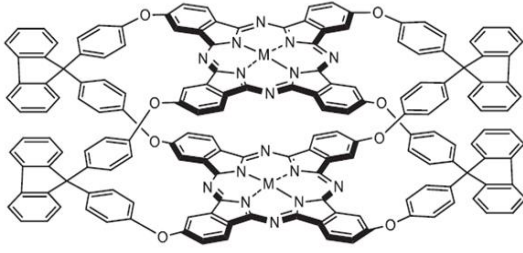


#### **1.14. Binükleer Ftalosiyeninler (clamshell, planar, ball) ve Polinükleer Analogları**

Dimer ve multimer metalloftalosiyeninlerin sentezi ve bunlarla ilgili çalışmalar modern ftalosiyenin kimyasında önemli bir yer tutmaktadır. Bunun sebebi bu tip komplekslerin güneş pilleri, yakıt pilleri, yarı iletkenler olarak kullanılmaları ve nonlinear optik, optik limiter ve elektrokimyasal olarak ilginç özellikler göstermelerinden kaynaklanmaktadır. Farklı türlerde binükleer ftalosiyeninler (clamshell, planar, ball) ve onların polinükleer analoglarının sentezleri bulunmaktadır. Geleneksel olarak boya ve pigment olarak kullanılan ftalosiyeninler günümüzde ise aromatik konjugasyonun çok çevreli sistemine ve neredeyse periyodik cetveldeki tüm elementlerle kompleks yapabilme yeteneğine sahip olmaları, eşsiz spektral, elektrokromik, manyetik, yarı iletken ve diğer özelliklerinden dolayı kullanılmaktadırlar.

Farklı yapılarıdaki bu ftalosiyeninler, makrohalkalar arası elektronik etkileşimden veya bir makrohalkadan diğerine elektron transferinden kaynaklanan benzersiz spektrokimyasal ve nonlinear optik özelliklere sahiptirler. Ancak bu bileşiklerin sentezi az sayıdadır. Sıkıntılar hedeflenen bileşiğin ayrılmasının zor olması ve veriminin düşük olmasıdır. Çalışmalar bunları geliştirme ve kabul edilebilir sentez metodlarının gerçekleştirilmesini amaçlamaktadır. Çoğu çalışmada binükleer ftalosiyeninler farklı yapıdaki iki ftalojenin senteziyle oluşmaktayken, kabul edilmiş başka bir alternatif rota; simetrik olmayan süstitüe mononükleer ftalosiyeninlerden binükleer ftalosiyenin eldesidir. Bu yaklaşımla sürecin seçiciliğine bağlı olarak kontrollü pek çok ürün eldesi mümkündür. 1980' lerin ortasında bir kovalent köprülü zincirli binükleer ftalosiyenin (clamshell) ilk kez sentezlenmiştir. Bunların geleneksel sentez yöntemi bis(1,3-diiminoisoindolin)lerin halkalaşmasını içermektedir. 1987 ve 1994' te Kanadalı araştırmacılar, benzer benzen halkasını paylaşan makrohalkalarda planar binükleer ftalosiyeninleri sentezlemişlerdir (Leznoff, vd., 1987). Günümüzde ise büyük numaralı planar binükleer ftalosiyeninleri aynı benzen ya da naftalen çekirdeği içinden bağlantılı olarak sentezlemişlerdir. Mono ve bis(diiminoizoindolin)lerin türevleri genellikle bu tip ligantların ftalosiyeninlerin ana bileşikler olarak kullanılmasıyla sentezlenir. Bu ligantlar da kolayca metallenmiş kompleksleri verirler.

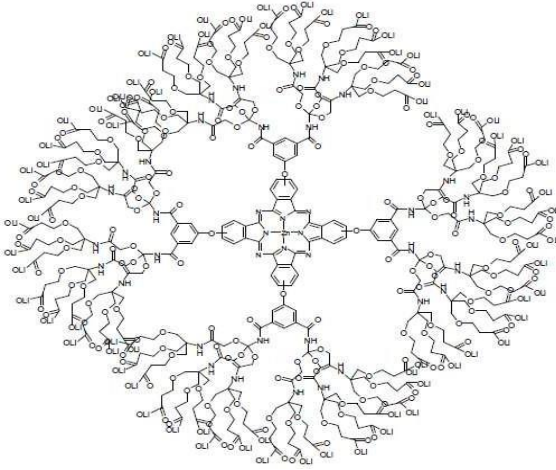
Ayrıca sentez için başka yöntemler de bulunmaktadır. Sepet Tipi Binükleer ftalosiyanimler de (Ball Type Binuclear Phtalocyanines) 2002’ de Tolbin, Tomilava ve Zefirov tarafından ilk kez sentezlenerek ‘ball’ olarak isimlendirilmiştir (Tolbin, vd., 2002). Bu tip ftalosiyanimlerdeki makrohalkalar 4 kovalent köprüyle birleştirilmiştir. Sepet tipi ftalosiyanimlerin elektriksel, optik, elektrokimyasal, kemosensör ve diğer özelliklerinden kaynaklı farklı bağlayıcılarla pek çok metalli ve metalsiz bileşiği kaydedilmiştir. Sepet tipi bisftalosiyanimler, monoftalasiyanimlere göre daha iyi elektriksel ve elektrokimyasal özellik gösterirler (Odabaş, vd., 2007). Bu farklılık iki ftalosiyanim halkası veya iki merkez metal atomu arasındaki molekül orbitallerinin örtüşmesinden kaynaklanan orbitaller arası güçlü etkileşimden kaynaklanır (Tolbin, vd., 2002; Ceyhan, vd., 2006a, 2006b).



Şekil 24. (9,9-bis(4-hidroksifenil) fluoren sepet tipi ftalosiyanim örneği (Tolbin, vd., 2002).

### 1.15. Dendritik Ftalosiyanimler

Sterik etkisi büyük gruplar içeren ftalosiyanimlerdir. Homojen katalitik tepkimeler ve seçimli katalitik oksidasyon tepkimelerinde dendritik ftalosiyanim türevlerinin kullanımları çok yaygındır. Elektron sağlayıcı ve sterik etkisi büyük olan gruplara sahip dendritik ftalosiyanimler, katalitik reaksiyonlar, gaz sensörleri, sıvı kristaller, güneş pilleri ve kanserin fotodinamik tedavisi gibi değişik alanlarda kullanılmalarından dolayı önemlidir. Kobayashi ve arkadaşları ilk suda çözünebilir dendritik ftalosiyanim türevini 1997 yılında sentezlemiştir (Kimura, vd., 1997). İkinci dendritik ftalosiyanim örneği silisyum ftalosiyanimidir (Brevis, vd., 1998). Üç boyutlu olan dendritik ftalosiyanimler, önemli makromoleküller oldukları için çok farklı teknoloji alanlarında kullanılmaktadır. Bu nedenle dendritik ftalosiyanimler günümüzde ilgi görmektedir ve çeşitli elektron çekici süstitüentler içeren dendritik ftalosiyanimler sentezlenmektedir.



Şekil 25. Dendritik ftalosiyanın örneği (Kimura, vd., 1997)

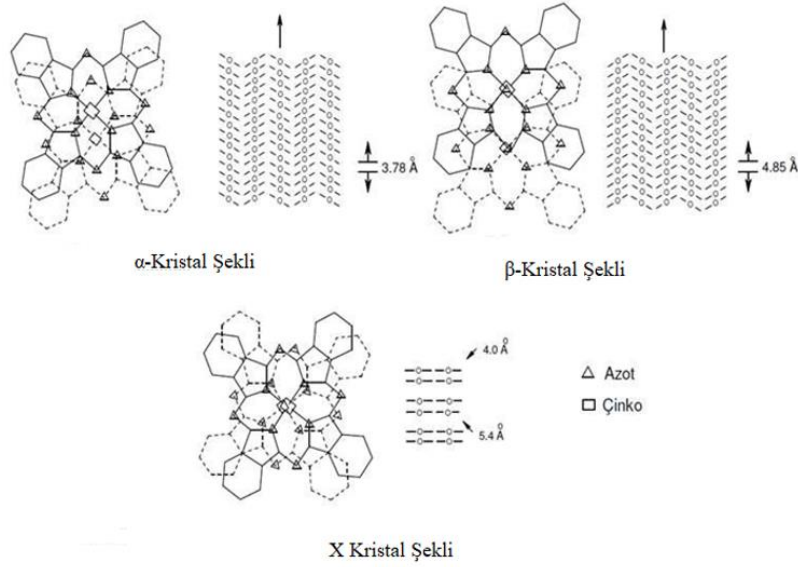
### 1.16. Ftalosiyanın Özellikleri

Ftalosiyanınler süstitüe grup içermedikleri zaman su ve organik çözücülerdeki çözünlükleri çok azdır. Ftalosiyanınlerin periferel konumlardaki süstitüentleri değiştikçe çözünlükleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilir. Ftalosiyanınlere -CONHR, -COOH, -Cl gibi fonksiyonel gruplar eklendiği zaman genellikle suda çözünebilir hale gelirler. Ayrıca ftalosiyanın halkasının çevresel konumlarından uzun alkil zincirli yapıda ya da hacimli gruplar içeren süstitüentler bağlanarak ve merkez atomuna aksiyal konumlarından ligandlar eklenerek farklı organik çözücülerde çözünlükleri arttırılabilmektedir (Pür, 2011).

#### 1.16.1. Ftalosiyanınlerin Fiziksel Özellikleri

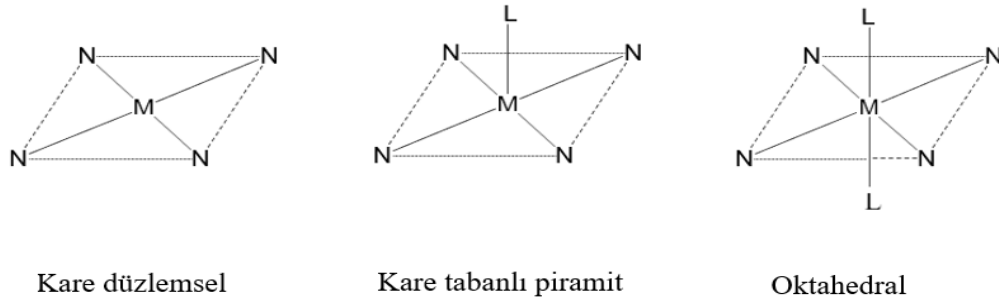
Ftalosiyanınler sahip oldukları farklı kimyasal özellikler ve kristal yapıları sayesinde renkli ve yüksek kararlı yapıda bileşiklerdir. Merkez metallerinin cinsi, süstitüentlerin özellikleriyle bağlanma şekilleri gibi durumlar ftalosiyanın yapısında kararlılık ve renk değişimlerine, optik, elektriksel, mekanik ve manyetik özellikler gibi diğer fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirir (Dur, 2009). Ftalosiyanınlerin belirli bir erime noktaları yoktur, dayanıklı yapıya sahiptirler ve 400-500 °C' ye kadar bozunmadan kalabilirler. Ftalosiyanınler sentez şekillerine göre birçok kristal yapıda ( $\alpha$ -formu,  $\beta$ -formu, X-formu) oluşabilmektedirler (Robertson, 1935).  $\alpha$ -formu daha sık bir şekilde istiflenen ftalosiyanın moleküllerinden oluşur ve kararsızdır.  $\alpha$ -formunun ısıtılmasıyla daha kararlı olan  $\beta$ -formu elde edilir. Ftalosiyanınin  $\alpha$ -formunun öğütülmesiyle de X-formu elde edilir.

Bu form optoelektronik uygulamaların fotoduyarlılığını arttırdığından ve infrared bölgede kuvvetli absorpsiyon göstermesinden dolayı ilgi çekici bulunmuştur (Sharp ve Lardon, 1968).



Şekil 26. Metalloftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik gösterimi

Metalsiz ftalosiyanin molekülünün simetrisi  $D_{2h}$  şeklindedir. Metalloftalosiyanin bileşikleri ise  $D_{4h}$  simetrisinde, kare düzlemsel yapıdadır. Bu yapıdaki metale, değişik moleküllerin aksiyel olarak bağlanmasıyla 5 koordinasyonlu kare düzlemsel piramit yapı veya 6 koordinasyonlu oktahedral yapı oluşur (Şekil 27) (Fischer, vd., 1971; Mooney, vd., 1975; Tuncel, 2006; Bilen, 2014).



Şekil 27. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapıları

### 1.16.2. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninler, mezo konumundaki azot atomları ile birbirine bağlanmış 4 izoindol ünitesinden oluşan aromatik yapıları düzlemsel bileşiklerdir. Bu koyu yeşil ve mavi renkli aromatik bileşikler; 8 karbon ve 8 azot olmak üzere toplam 16 atomdan oluşur ve yapısında 18  $\pi$  elektronu bulunur. Dört izoindol üniteden oluşan ftalosiyenin molekülü metali ve metalsiz olmak üzere iki şekilde sentezlenebilir. Metalloftalosiyeninlerin sentezi sırasında reaksiyon ortamında metal iyonunun sağladığı yönlendirici etki, ürünün verimini artırır. Bu nedenle metal içermeyen ftalosiyeninlerin verimi metallilerine kıyasla düşüktür. Ftalosiyeninlerin merkez atomları ve yapıda bulunan süstitüe grupları kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir (Claessens, vd.,2008).

Ftalosiyenin yapıları suda çözünmezler. Bu durum periferik konuma sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplar eklenerek suda çözülebilir forma dönüştürülürler (Darwent, vd., 1982). Metalloftalosiyeninlerde merkezi metal atomunun oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkilemekle birlikte metal iyonun çapının 1,35 Å boşluk çapından büyük veya küçük olduğu durumlarda bileşik yapısından kolaylıkla ayrılabilir.

Metalloftalosiyeninler elektrokovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılır. Alkali ve toprak alkali metalloftalosiyeninler elektrokovalent ftalosiyeninler sınıfındadır. Süstitüe olmayan, alkali ve toprak alkali metallerini içeren ftalosiyeninler organik çözücülerde çözünmezler. Metalloftalosiyeninler seyreltik anorganik asitler, sulu alkoller gibi çözücülerle işlem gördükleri zaman metal iyonu kolay bir şekilde yapıdan ayrılarak metalsiz ftalosiyeninlere dönüşür ve bu ftalosiyeninlere elektrovalent ftalosiyeninler denir. Kovalent yapıya sahip ftalosiyeninler elektrovalent olanlara kıyasla kararlı yapıdadırlar. Bazı organik çözücülerde sıcaklığın etkisiyle kısmen çözünürler. Bazıları  $N_2$  ortamında ve vakumda, 400–500 °C civarında bozunmadan süblimleşebilirler. Metal ile ftalosiyenin yapısı arasındaki bağ çok sağlamdır asitlerle muamele edildiklerinde ( $HNO_3$  hariç) yapılarında bir değişiklik gözlenmez. Ftalosiyeninler, porfirinlerden daha kolay oksitlenebilir veya indirgenbilir. Oksidasyon ve indirgeme, koşullara bağlı olarak metal atomunda veya ftalosiyenin halkasında gerçekleşebilir. Tüm ftalosiyeninler,  $HNO_3$  ve  $KMnO_4$  gibi güçlü oksitleyici reaktiflerle ftalimide oksitlenir (Pedersen,1957).

### 1.16.3. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyenin yapı karakterizasyonları için; Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrumu (UV-*vis*), Nükleer Manyetik Rezonans Spektrumu (NMR), Kütle Spektrumu (MALDI-TOF MS) ve Infrared Spektrumu (FTIR) başta olmak üzere temel spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır.

#### İnfrared spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi organik yapı bir molekül üzerine gönderilen kızılötesi (infrared) ışınları sayesinde yapı içerisindeki gruplar hakkında bilgi veren bir spektroskopi türüdür. FT-IR spektrum grafiği ışığın geçirgenliği ya da absorbansa denk gelen dalga sayısı tespit edilerek çizilir. Ftalosiyeninlerin infrared (IR) spektroskopisindeki sinyalleri 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  değerleri arasında ölçülmektedir (Kobayashi,1970). Ftalosiyenin yapısal olarak çok büyük olması nedeniyle, infrared spektrumlarında birçok band (pik) gözlenebilmektedir.

Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin infrared spektrumları birbirine benzerdir; ancak metalsiz ftalosiyenin iç kısmındaki -NH titreşimlerinden kaynaklı 3000-3300  $\text{cm}^{-1}$  N-H gerilme piki ve 1540  $\text{cm}^{-1}$  N-H eğilme piki gözlenmesi, en önemli farktır. Ftalosiyeninlerin aromatik yapıları sayesinde infrared spektrumlarında C-H gerilme pikleri 3000-3050  $\text{cm}^{-1}$ ' de, -C=C- gerilme pikleri 1450-1600  $\text{cm}^{-1}$ ' de, C-C, C-N gerilme pikleri 1200-1650  $\text{cm}^{-1}$ ' de ve düzlem dışı C-H eğilme pikleri ise 750-800  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlenmektedir (Van Nostrum ve Nolte, 1996; Cook, 1993). Ftalosiyenin karakterizasyonunda FT-IR spektrumlarının en önemli avantajlarından biri ise ftalonitril başlangıç maddelerinin spektrumlarındaki 2200-2250  $\text{cm}^{-1}$  civarı karakteristik nitril (-C $\equiv$ N) gerilmesine ait olan keskin piklerin ftalosiyenin oluşumundan sonra kaybolmasıdır.

#### Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

NMR spektroskopisi moleküllerin çekirdeklerinin manyetik özelliklerinden yararlanılarak, moleküllerin atomları ve yapıları hakkında bilgi veren spektroskopi türüdür. Ftalosiyeninlerde karakteristik özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için NMR analizi sıklıkla kullanılmaktadır. Ftalosiyeninler 16 atom ve 18  $\pi$  elektrondan oluşan makrosiklik

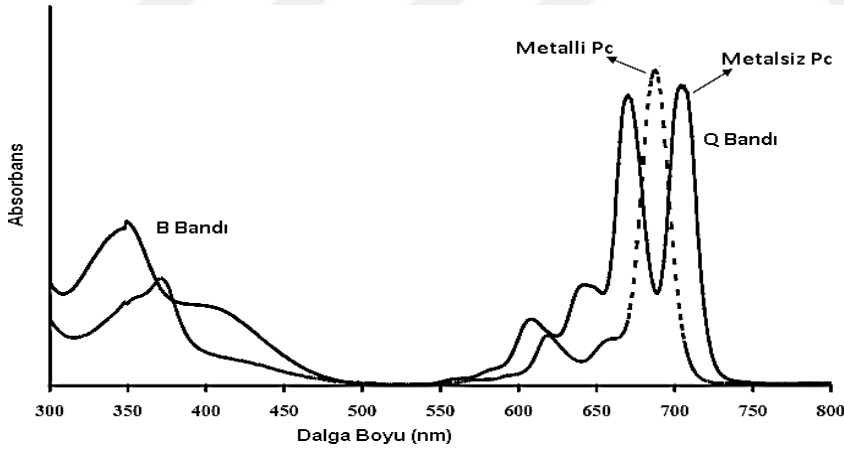
bileşiklerdir, bu özelliklerinden dolayı NMR spektroskopisinde geniş diyamanyetik halka kayması gözlemlenmektedir. Moleküllerin çözünürlükleri NMR spektroskopisinde çok önemlidir. Çözünürlük problemi ftalosiyanın yapılarında aksiyal veya periferel konumlara farklı sübsitü gruplar bağlanarak çözüme ulaştırılmaktadır. Yapıya eklenen sübsitü grubun türüne ve bağladığı konuma göre NMR spektrumundaki düşük ya da yüksek rezonans alanına kayma gözlenebilir (Sutton ve Kenney,1967). Elektron donör sübsitü gruplar, NMR sinyallerini düşük rezonans alanına, elekton akseptör gruplar ise yüksek rezonans alanına kaydırırlar.

Önceleri sübstitü edilmemiş ftalosiyanınlerin organik çözücüler içinde çözünürlüğü az olduğundan karakterizasyonlarında NMR spektroskopisinden fazla faydalanılamamıştır. Günümüzde ise ftalosiyanınlerin sübstitü gruplar sayesinde çözünürlük kazanması ile NMR ölçümlerinin yapılabilmesi mümkün hale gelmiştir. Ftalosiyanınler makrohalkalı  $\pi$ -elektron sistemleri sayesinde, diğer büyük diyamanyetik halkalı bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında gözlenen kaymaları göstermezler.

Düzlemsel ftalosiyanınlerin agregasyon göstermeleri sebebiyle farklı derişim ve sıcaklıklarda alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında hem aromatik hem de merkez halka proton sinyallerinde büyük kayma göstermişlerdir. Ayrıca ftalosiyanınlere aksiyal konumdan ligandlar veya 1,4- pozisyonlardan uzun yan zincirler eklenmesiyle agregasyon engellenebildiği zaman, bu etki azalabilmektedir (Cook, 1993; Altun, 2011). Ftalosiyanın yapısına periferel olmayan konumdan elektron donör bir sübsitü grup, periferel konumdan eklenen aynı sübsitü gruba kıyasla daha düşük rezonans alanına kaydırmaktadır (Tau ve Nyokong, 2006). Metalsiz ftalosiyanınlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları metalloftalosiyanınlerden farklı olarak merkezlerinde bulunan N-H atomları sayesinde tetrametilsilan (TMS)' dan daha yüksek rezonans bölgesinde görülür ve geniş yayvan bir pik olarak ortaya çıkmaktadır (Riek, vd., 2002; Gürek, 1996). Ftalosiyanınlerin aromatik proton sinyalleri, 8-10 ppm aralığında yani düşük alanda görülürken yapıya aksiyel ligandların eklenmesiyle proton sinyalleri yüksek alana doğru kayar. Ftalosiyanınlerin NMR spektrumlarında merkezi metal atomları da önemlidir. Paramanyetik özellikteki metal atomuna sahip ftalosiyanınler NMR spektrumu vermezler. Tetrasübstitü ftalosiyanınler izomer karışımları halinde elde edilebildiklerinden spektrumları izomer türüne göre farklılık gösterir ve geniş pikler verirler. Oktasübstitü ftalosiyanınler ise tek izomer halinde elde edilebildikleri için keskin pikler gösterirler. Agregasyon gösteren ftalosiyanınlerin halka yapısında bulunan proton sinyalleri spektroskopi de görülememektedir (Kantekin, vd., 2007).

## UV-vis Spektroskopisi

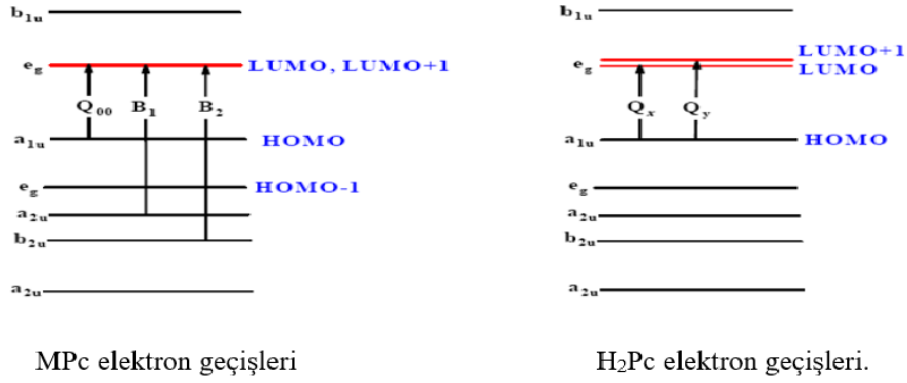
Ftalosiyeninler yapılarında 18  $\pi$  elektronu bulundurduklarından yapılarındaki elektron zenginliği sayesinde ultraviyole ve görünür bölgede  $n-\pi^*$  ya da  $\pi-\pi^*$  elektronik geçişlerine karşılık olan karakteristik absorpsiyon sergilerler (Mack ve Stillman, 2003). Bu pikler çözülmüş halde bulunan ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumundaki B Bandı (Soret band) ve Q Bandı olarak adlandırılır (Nyokong, 2007). Karakteristik özellikler hakkında bilgi veren bu piklerden B bandı yaklaşık 350 nm' de absorpsiyon gösterirken Q bandı ise yaklaşık 650-700 nm' de absorpsiyon göstermektedir (Ceyhan, vd., 2006). B bandı orbitaller arasındaki  $\pi-\pi^*$  geçişleri hakkında bilgi verir ve bağlanan sübsitüe gruplara, çözücü cinsi, çözünü konstrasyonuna, metal iyonu ve değerliğine göre değişkenlik gösterir. Q bandı ise yapının simetrisi ve temel halden (HOMO) uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanır (Kobayashi, 1999). Ftalosiyenin bileşiklerinin metalli olup olmadığı hakkındaki bilgi Q bandlarından belirlenebilmektedir. Metalloftalosiyeninler Q bandında şiddetli tek pik verirken,  $H_2Pc$ 'ler ikiye yarılmış çift pik vermektedirler (Şekil 28) (Mack ve Stillman, 2001).



Şekil 28. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumları

Metalsiz ftalosiyeninlerin merkezinde bulunan azot (N) ve hidrojen (H) atomları  $D_{2h}$  simetrisi oluşturur ve LUMO orbitalinde bozunma meydana getirir. Bu durumdan ötürü  $H_2Pc$ 'lerin Q bandında ikiye yarılmış çift band gözlenmektedir. Metalloftalosiyeninler ise merkezde bulunan metal atomu sayesinde yapıdaki azot atomları, metal ile bağ yaparak  $D_{4h}$  simetrisi oluşturur. Q bandında HOMO seviyeden LUMO seviyeye geçtiğini gösteren tek ve şiddetli bir band verirler (Şekil 29).





Şekil 29. Ftalosiyanın elektron geçişleri

Ftalosiyanın bileşiklerindeki Q bandının yeri ve yoğunluğu, spesifik uygulamalar açısından önemlidir. Ftalosiyanın spektral özelliklerini etkileyen faktörler; merkezi metal atomu, agregasyon,  $\pi$  konjugasyonu, çözücü cinsi, ftalosiyanın molekülün simetrisi ve ftalosiyanın halkasına bağlı gruplar şeklindedir. Polar çözücülerin kullanıldığı yüksek konsantrasyonlarda veya durumlarda, agregasyon arttığından Q bandının sol tarafında bir bant görünür, dolayısıyla Q bandının yoğunluğu azalır. Q bandının şiddeti ve yeri, hazırlanan çözeltinin konsantrasyonuna, kullanılan çözücünün cinsine, yapıya bağlanan süstitüentlere, merkezdeki metal iyonuna ve yapının çözücü içerisindeki agregasyonuna bağlı olarak değişiklikler gösterebilmektedir.

Periferel süstitüe gruplar, Q bandının konumunu etkilemezler. Ancak Q bandı, benzen halkalarıyla,  $\pi$  yörünge sistemini uzatabilen gruplardan etkilenebilir. Naftalosiyanın Q bandları kırmızıya kayarken (Kobayashi ve Issoda, 1993), periferel olmayan elektron verici süstitüe grupları (amino, alkoksi, fenoksi gibi) içeren ftalosiyanın bandları da daha uzun dalga boylarına kayar (Cook, vd., 1988).

### Kütle Spektroskopisi

Kütle spektrumu moleküllerin kendine özgü kütleli spektrallarının olduğunu ispatlamak için yapılan bir yöntemdir. Molekülün ağırlığının yanı sıra aynı zamanda molekülde meydana gelen parçalanmalar hakkında da bilgi verir (Tolbin, vd., 2009). Matris destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyon (MALDI) yöntemi ftalosiyanın moleküler ağırlığının belirlenmesinde kullanılan önemli karakterizasyon yöntemlerinden biridir. (Kobayashi ve Fukuda, 2006).

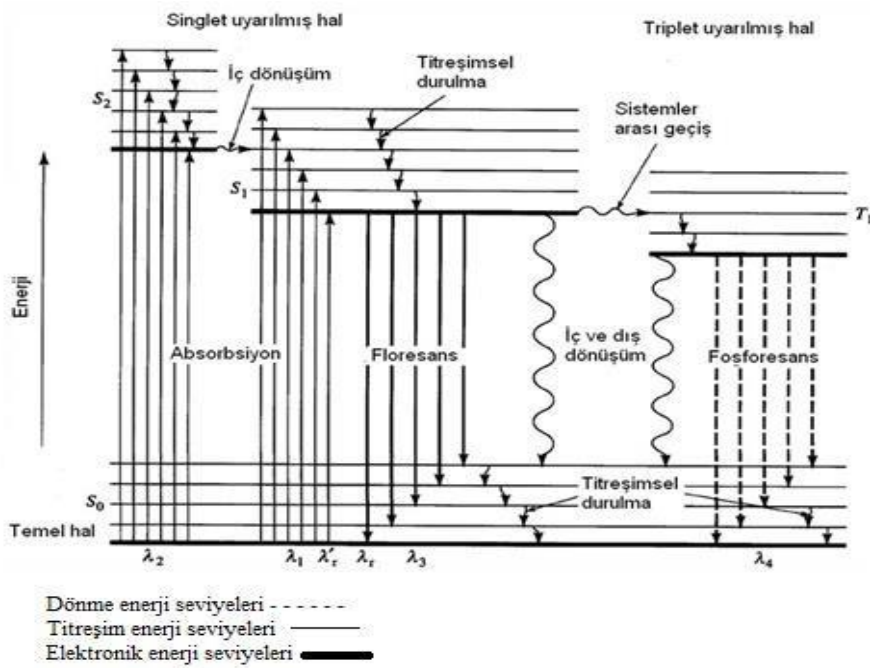
Kütle spektrumları bileşiklerin hareketli iyonlara yani gaz fazına dönüştürülüp, bu iyonların kütle/yük oranına göre sıralanmasıyla elde edilirler. Numune, UV ışını absorblayabilen matriks bileşikleriyle belli oranda karıştırılır ve üzerlerine kontrollü lazer atışı yapılır. Ftalosiyanimlerde genellikle matriks olarak 2,5-Dihidroksibenzoik asit (DBH) ve Ditranol (DIT) kullanılmaktadır (Lastovickova, vd., 2009).

Ftalosiyanimler makrohalka yapıda olduklarından kütle spektrumları yapı tayininde sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem sayesinde moleküler parçalanmalar ve oluşan moleküler iyonların kararlılıkları belirlenebilir. Metalloftalosiyanimlerin spektrumlarında  $[MPc]^+$  ve  $[MPc]^{++}$  moleküler iyonları gözlenebilir. Yapıdaki metal  $Mn^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  olduğu zaman ftalosiyanimin molekülü parçalanır ve oluşan  $[MPc]^+$  ve  $[MPc]^{++}$  iyonları kararlı olmazken; metaller  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Pt^{+2}$  olduğu zaman ise ftalosiyanimin molekülü parçalanmaz ve metal ftalosiyanimin halkasından ayrılmaz. Ayrıca ftalosiyanimin halkasına bağlı bazı gruplar da ayrılarak parçalanma ürünleri olarak gözlenebilmektedir (Altun, 2011).

### **Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi**

Floresans ve fosforesans spektroskopisi, ışın fotonlarının soğurulmasıyla meydana gelen uyarılmaları içerdiğinden fotoluminesans spektroskopisi olarak da adlandırılmaktadır. Floresans spektroskopisi, UV-*vis* absorpsiyon spektroskopisiyle benzerdir ve kaynakları farklıdır. UV-*vis* spektroskopisinde numunelerin transmittans veya absorbansı ölçülürken, floresans spektroskopisinde ise yoğunluk, ömür ve polarizasyon ölçülür. Floresans spektroskopisi; emisyon ve uyarma (eksitasyon) spektrumları olarak kaydedilir ve genellikle emisyon spektrumu olarak sunulur (Kobayashi ve Fukuda, 2006).

Sistemler arası geçiş esnasında uyarılan bir singlet sistemden temel halde bulunan bir başka singlet sisteme geçiş oluyorsa ve bu sırada ışınlama kesildiği anda yayılan ışımaya sonlanıyorsa floresans olayı; geçiş olayı uyarılmış triplet sistemden temel haldeki singlet sisteme doğruysa ve ışınlama kesilse bile ışın yayılmaya devam ediyorsa fosforesans olayı meydana gelir. Elektronik geçişlerde, floresansda spin değişikliği gerçekleşmezken, fosforesansta spin değişikliği gerçekleşir.



Şekil 30. Fotolüminesans bir sistemde kısmi enerji diyagramı ve geçişler

Basit heterosiklik halkalar (furan, piridin gibi) floresans özellik göstermezler. (Gündüz, 1999). Kinin, aromatik yapıli moleküllerde ilk floresans özellik gösteren molekül dür. Konjuge dienler ve polien gibi gruplar da floresans özellik gösteren moleküllerdendir.

Lüminesans maddeler gelen ışını absorplayıp uzun dalga boyundaki düşük enerjili ışınlarla dönüştürürler. Absorplanan bu ışın yakın UV bölgesine yakınsa ve görünür bölgede değil ise yansıyan ışın görünür bölgeye düşer ve bu sayede görünür bölgenin yoğunluğu artar. Bu hafif parlak floresans ışınıdır. UV ışını ile uyarıldığında çinko sülfür ve kadmiyum sülfür gibi ışın yayan bileşikler floresans maddelere örnek verilebilir.

Metalloftalosiyanimler kırmızı görünür bölgede genellikle yoğun absorbands verirler. Ftalosiyanimlerin fotofiziksel özelliklerini merkez metal iyonu değiştirebilmektedir. Metal iyonları diamanyetik olan ftalosiyanimler floresans özellik gösterdikleri için çinko, alüminyum ve silikon gibi diamanyetik metaller bunun için özellikle sık kullanılır. Metal iyonları paramanyetik olan ftalosiyanimler ise çok hızlı ışınmasız deaktivasyonla sistemler arası geçiş gösterdiklerinden floresans göstermezler. Ftalosiyanimlerin floresans özellikleri halka büyüklüğünden çok fazla etkilenir. Ayrıca çözücünün cinsi ve pH' ı ile emisyon spektrumlarında değişiklikler gözlenebilir.

### 1.17. Ftalosiyeninlerde Agregasyon

Agregasyon, moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde iki veya daha fazla ftalosiyenin halkasının birbirinin üzerine istiflenmesi olarak tanımlanmaktadır. Ftalosiyenin halkalarındaki bu etkileşim, kimyasal bağ oluşmadan önce gerçekleşir. Konsantrasyon, çözücü, sıcaklık, merkez iyonun atom ağırlığı, metalli ya da metallsiz ftalosiyenin olması gibi birçok faktör agregasyonu etkilemektedir. Agregasyonun varlığı UV-*vis* spektrumlarında absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kaymasıyla (hipsokromizm) gözlenmektedir. İstiflenmiş ftalosiyenin moleküllerinin disagregasyonu etanol, metanol gibi çözücülerin kullanılmasıyla kolaylaşmaktadır (Darwent, vd.,1982) Metalloftalosiyeninler metallsiz ftalosiyeninlere göre daha çok agregasyonu yapma eğilimine sahiptirler. PDT’de foto uyarıcıların birikmesi sonucunda oluşan fotodinamik tepkimelerin sebep olduğu olumsuz olabilecek yan etkilerden sakınılmalıdır. Ftalosiyenin bileşikleri, foto uyarıcı olarak kullanılabilir, ancak agregasyon özellik gösterebilen ftalosiyenin bileşikleri herhangi bir aktiflik göstermezler. İstiflenme geometrisine bağlı olarak H-tipi ve J-tipi olarak iki türlü agregasyondan söz edilebilir (şekil 31). Çözeltideki ftalosiyenin molekülleri, moleküller arası etkileşimlerle yan yana gelirse, buna J tipi agregasyon denir ve alt alta istifleniyorsa H tipi agregasyon olarak adlandırılır. Agregasyonlar dimerik veya oligomerik formlarda istiflenebilir.



Şekil 31. Ftalosiyeninlerde agregasyonu türleri

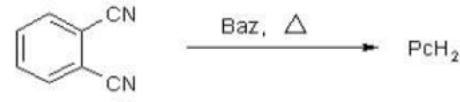
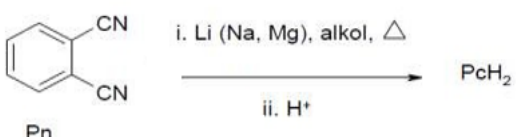


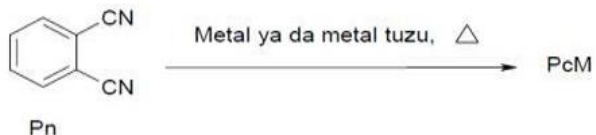
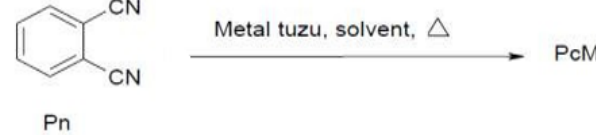
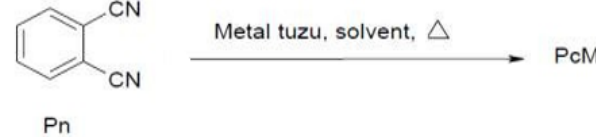
UV-*vis* spektrumunda; J-tipi agregasyonda düşük frekanslı bölgede yüksek dalga boyuna sahip geniş Q bandlarının oluştuğu gözlenirken (batokromik kayma), H-tipi agregasyonda ise Q bandının yüksek enerjili bölgede daha düşük dalga boyunda (hipsokromik kayma) oluştuğu gözlenir.

### 1.18. Ftalosiyeninlerin Sentezi

Ftalosiyeninlerin sentezinde genel olarak kullanılan metodlar tablo 1’ de verilmiştir:

Tablo 1

Ftalosiyeninlerin genel sentez metodları

Metot	
I	 <p>Ftalonitril (Pn)</p>
II	 <p>Pn</p>
III	 <p>Pn</p>
IV	 <p>Di</p>
V	 <p>Pn</p>
VI	 <p>Pn</p>
VII	 <p>Pn</p>

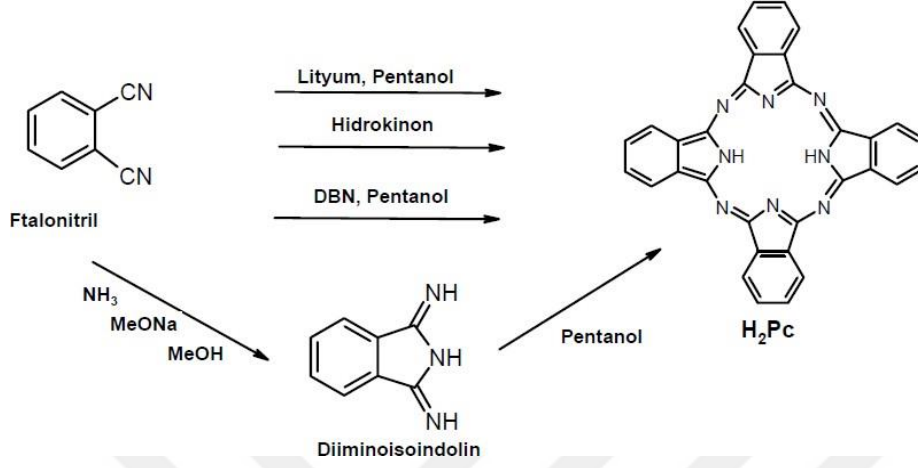
VIII	<p>Phthalic acid (Pa) reacts with urea and metal ions under heat to form phthalocyanine metal complex (PcM). Phthalic anhydride (Pan) also reacts with urea and metal ions under heat to form PcM. Phthalonitrile (Pi) reacts with urea and metal ions under heat to form PcM.</p>
IX	<p>Diiminoisoindole reacts with metal salt and DMAE under heat to form PcM.</p>
X	<p>1,2-dibromobenzene reacts with CuCN under heat to form PcCu.</p>
XI	<p>2-cyanoacetophenone reacts with DMAE under heat to form PcH<sub>2</sub>.</p>
XII	<p>PcH<sub>2</sub> reacts with metal or metal salt under heat to form PcM.</p>
XIII	<p>PcM' reacts with metal or metal salt under heat to form PcM.</p>

Tablo 1' in devamı

### 1.18.1. Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi

Metalsiz ftalosiyanın sentezi ftalik asit, disiyano gibi türev bileşiklerinin yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen siklotetramerizasyon reaksiyonları ile sentezlenebilirler (Topal, 2008). Ftalonitril türevlerinin, amonyak ile reaksiyonundan diiminoisoindolin oluşur ve diiminoisoindolinin pentanol ile muamelesi sonucu metalsiz ftalosiyanın elde edilir (Leznoff, 1989). Yine ftalonitril türevlerinin lityumla reaksiyonları sonucunda metalsiz

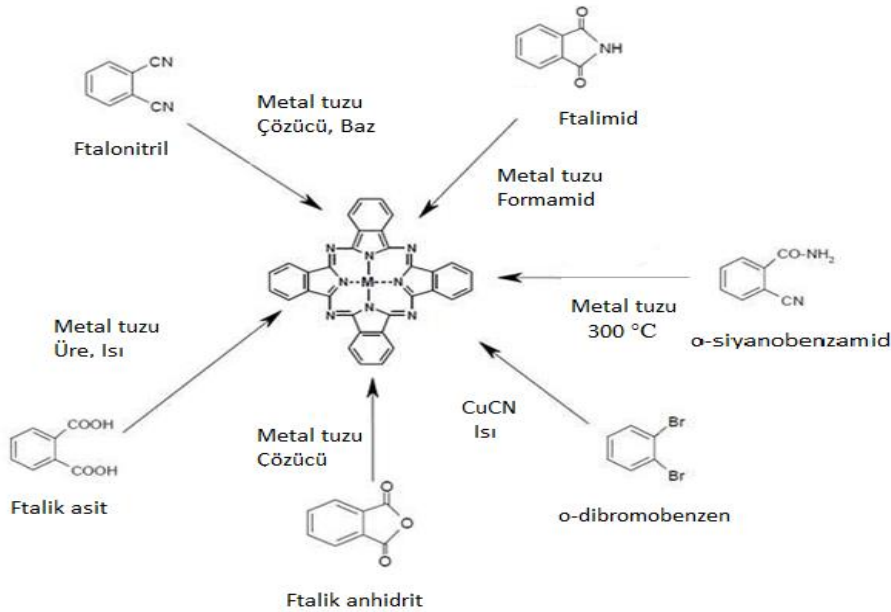
ftalosiyanimler elde edilebilmektedir. Hidrokinon içinde ftalonitril türevlerinin eritilmesiyle gerçekleşen siklotetramerizasyon reaksiyonuyla da metallsiz ftalosiyanimler hazırlanabilir.



Şekil 32. Metallsiz ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri

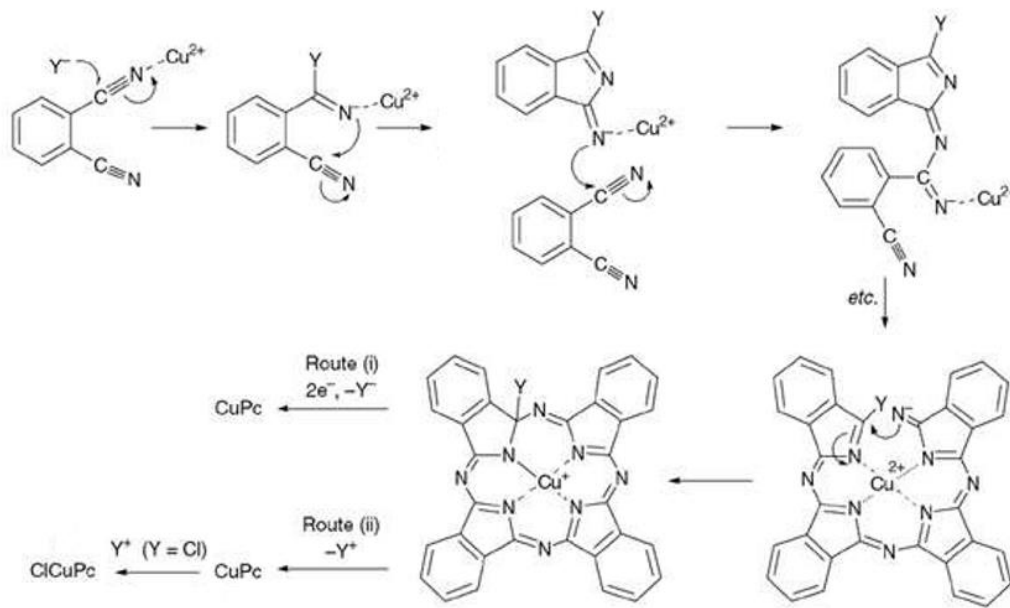
### 1.18.2. Metalloftalosiyanimlerin Sentezi

Metalloftalosiyanimler; şekil 33' de gösterilen başlangıç bileşikleri ve bunların türev bileşiklerinden siklotetramerizasyon reaksiyonları ile sentezlenebilirler.



Şekil 33. Metalloftalosiyanimlerin sentez yöntemleri

Ftalonitrillerden metalloftalosiyanin sentezlenirken reaksiyon oluşumu; önce metal tuzu anyonunun nitril karbonuna saldırması ve üçlü bağın  $\pi$  elektronlarından ikisinin azot üzerine çıkmasıyla başlar. Azot üzerine elektronların çıkması ile metal katyonu buraya saldırır ve eksi yük bitişikteki karbon atomuna aktarılır. Buradaki üçlü bağın  $\pi$  elektronlarından ikisinin de azot atomuna çıkmasıyla devam eder ve bitişikteki ftalonitrilin de nitril karbonuna saldırması ile oluşan zincirleme reaksiyon sonucu metalloftalosiyanin oluşur (Christie, 2001). Ftalonitril bileşiklerinden metalloftalosiyanin sentez reaksiyonunun mekanizması SN2 tipindedir (Şekil 34).



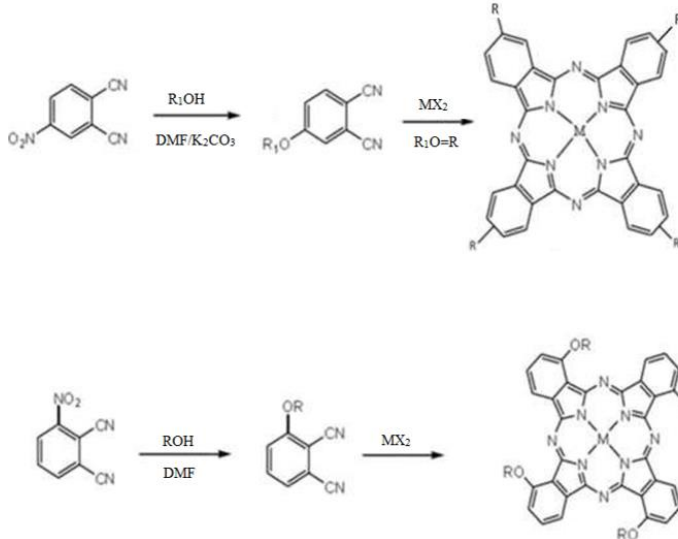
Şekil 34. Metalloftalosiyanin oluşum mekanizması

### 1.18.3. Tetrasüstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Periferal süstitüe ftalosiyaninler 4-süstitüe ftalonitril bileşiklerinden, nonperiferal süstitüe ftalosiyaninler ise 3-süstitüe ftalonitril bileşiklerinden başlanarak sentezlenebilirler (Şekil 35). Tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezi sonucunda dört yapısal izomer karışımı elde edilmektedir. İzomer karışımların kromatografik olarak ayrılması sağlanabilmektedir. (Sharp ve Lardon, 1968).



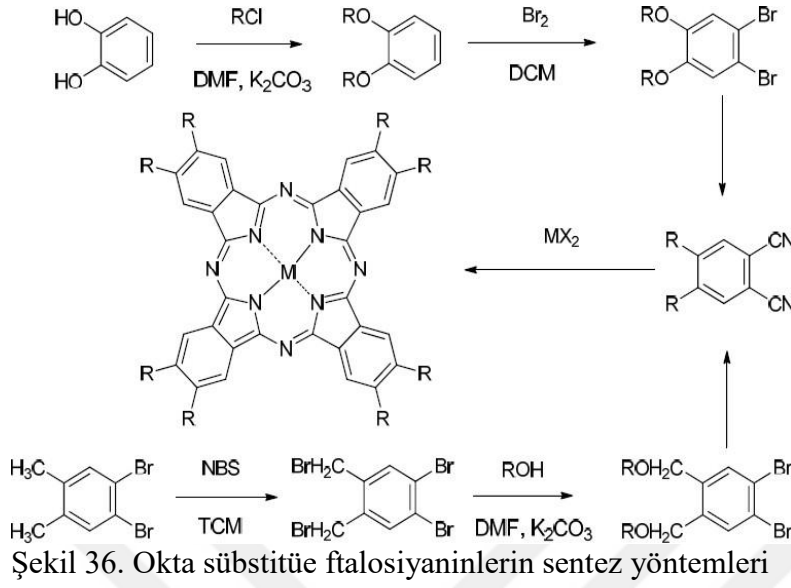
Seçici sentez yolu ile de tek izomerin sentezlenmesi sağlanabilmektedir (Moser and Thomas, 1983). Ftalosiyanın izomer karışımı halinde elde edilmesi çözünürlüğü arttırmaktadır.



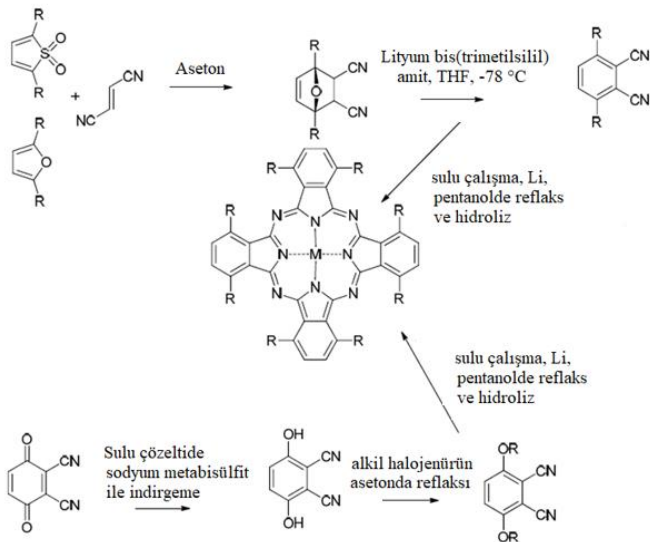
Şekil 35. Tetrasüstitüe ftalosiyanın sentez yöntemleri

#### 1.18.4. Oktasüstitüe Ftalosiyanın Sentezi

Tetrasüstitüe ftalosiyanın sentezlenirken kullanılan 3- ve 4-monosüstitüe ftalonitrillerin yerine; 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller kullanılırsa oktasüstitüe ftalosiyanın elde edilirler. Oktasüstitüe ftalosiyanın sentezi sonucunda iki çeşit ürün elde edilir. Bunlar; 1,4,8,11,15,18,22,25 ve 2,3,9,10,16,17,23,23 pozisyonlarında süstitüent bulunduran nonperiferal 1,4-oktasüstitüe ve periferal 2,3-oktasüstitüe ftalosiyanınlardır. 1,4-oktasüstitüe ftalosiyanın sentezi, sterik engel oluşmasından dolayı; 2,3-oktasüstitüelerin sentezlerine göre daha zor gerçekleşir ve düşük verimlidir (Moustafa, 2004). Oktasüstitüe ftalosiyanın sentezi Şekil 36' da gösterilmiştir.

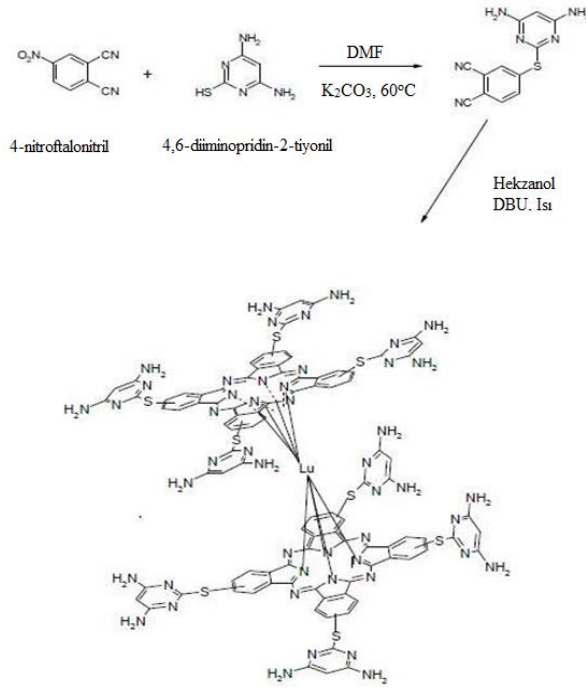


Nonperiferal oktasübstitüe ftalosiyanınların sentezi Şekil 37' de gösterilmiştir. Cook ve arkadaşları, 2,3-disiyano-1,4- benzokinon' u sentezleyip bu molekül üzerinden bir başka yöntem bulmuşlardır (Mckeown, 1998). Ayrıca 1,4-oktasübstitüe ftalosiyanın bileşikleri; 3,6-dialkilftalonitril, 2,5-dialkilfuran ve tiyofen bileşiklerinden başlanarak da sentezlenebilirler. Sentez, beş üyeli heterosiklik yapı ile fumaronitrilin, Diels-Alder siklo katılma reaksiyonu sonucunda gerçekleşir.



### 1.18.5. Sandviç Ftalosiyanın Sentezi

Sandviç tipi ftalosiyanimler ( $MPC_2$ ), 4-ftalonitril ile lantanitlerin yönlendirme reaksiyonu sonucunda elde edilirler. Reaksiyon lantanit tuzu ile ligandın, 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler ile reflaksıyla gerçekleştirilir.  $MPC_2$  sentezleri için başka yöntemlerde bulunmaktadır. Serbest ftalosiyanimin amilalkol içinde potasyum amilat ile deprotonlanarak dianyon lantanit tuzunu oluşturur ve  $Pc_2Ln$  kompleksini verir (Topal, 2008). Şekil 38’ de  $MPC_2$  sentezi verilmiştir;  $60^\circ C$ ’ de 4-nitroftalonitril ile 4,6-diiminopridin-2-tiyonil reaksiyonundan elde edilen bileşik ile sandviç lutasyum ftalosiyanim sentezlenmiştir (Yağlıoğlu, vd., 2008).

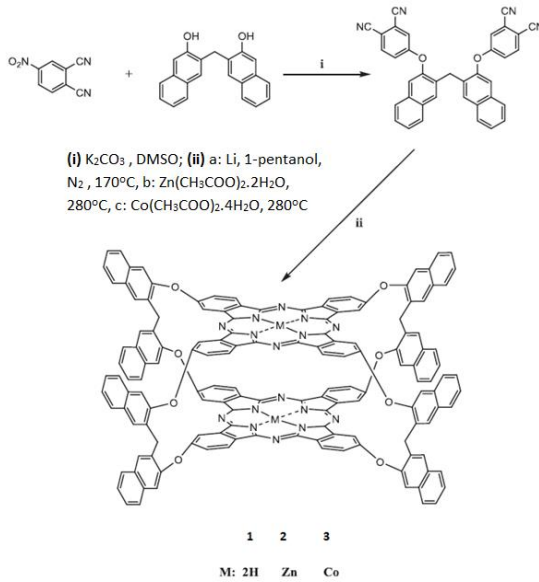


Şekil 38. Sandviç ftalosiyanim (LuPc<sub>2</sub>) sentezi

### 1.18.6. Binükleer Ftalosiyanimlerin Sentezi

Binükleer ftalosiyanimlerin geleneksel sentez yöntemi bis 1,3diiminoisindolinler’ in halkalaşmasını içermektedir ve ilk olarak benzer benzen halkasını paylaşan makrohalkalardan sentezlenmişlerdir. Günümüzde ise büyük numaralı planar binükleer

ftalosiyanimler, aynı benzen ya da naftalen çekirdeği içinden bağlantılı olarak sentezlenmektedir (Leznoff, vd., 1987; Kobayashi, 1999). Mono ve bis(diiminoizoidolinler)' in türevleri genellikle bu tip ligantların ftalosiyanimlerin ana bileşikler olarak kullanılmasıyla sentezlenirler. Bu ligantlar da kolayca metallenmiş kompleksleri verirler. Yine sentez için başka yöntemler de bulunmaktadır. Sepet Tipi Binükleer ftalosiyanimler ilk kez sentezlendiklerinde bis(ftalonitril)lerin kendi kendine kristallenmesi yan tutturulmuş monoftalosiyanimlerin hazırlanmasında; iki kovalent köprü ve polimerlerin karşı zıt taraflarının çapraz bağlanması kullanılmıştır. Bu kompleksin sentezinde en iyi metot; fazla miktarda çinko asetat ile parent bis(ftalonitril)in füzyonudur. Böylece verim %33'e ulaşmıştır. Daha sonraları ftalosiyanimlerdeki makrohalkalar 4 kovalent köprüyle birleştirilmiştir (Tolbin, 2007). Burada 1,2-bis(oksümetil)benzen köprüleri birleştirilerek, 1,2-bis(3,4-disiyanofenoksümetil) benzenin, çinko asetat varlığında kendi kendine kristallenmesiyle kompleks elde edilmiştir. Daha sonralarda benzer yapılarda ftalosiyanimler, daha kısa köprülü hazırlanmıştır. 2007'de de Türk bilim adamları makrohalkaların kaliksaren ve bis(naftofuran) köprüleri ile bağlanmış binükleer sepet tipi ftalosiyanimlerin sentezlerini gerçekleştirmişlerdir (Ceyhan, vd., 2006a; Odabaş, 2007). Ayrıca bis(ftalonitril)in tetramerizasyonu fazla miktarda metalik lityumla gerçekleştirilip, %55 verime ulaşmışlardır (Ceyhan, 2007b).



Şekil 39. 4 MOD köprülü sepet tipi ftalosiyanim sentezi (Odabaş, 2007)

### 1.19. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri

Yüksek çözünürlüğe sahip ftalosiyeninlerin, çözelti içinde sahip oldukları güçlü agregasyon özellikleri nedeniyle kromatografik yöntemlerle analizinde veya saflaştırılma esnasında dikkatli olunması gerekmektedir. Seyreltik çözeltilerin kullanılması, elüentin ısıtılması gibi önlemler alınarak net ve temiz bir ayırım gerçekleştirmek mümkündür. Sübstitüe ftalosiyeninler için kullanılan saflaştırma yöntemleri:

1. Kolon kromatografisinde silikajel kullanılarak normal, vakum veya flaş metodlarından bir tanesinin uygulanması, bunu takiben çözücünün buharlaştırılması ya da kristallendirmeye saflaştırma
2. Alümina üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra kristallendirilme veya çözücünün ortamdan buharlaştırılması ile saflaştırılma
3. Derişik sülfirik asit içindeki ftalosiyeninlerin su veya buz ile çöktürerek saflaştırma
4. Amino sübstitüeli ftalosiyeninlerin, derişik HCl içinde çözülmesi ve sulu baz çözeltilerinin yardımıyla yeniden çöktürme yapılması
5. Jel geçirgenlik kromatografisi ile saflaştırma
6. Ekstraksiyon yöntemiyle çözünebilen ftalosiyeninlerindeki safsızlıkların ayrılması, çözücüyü uzaklaştırma veya ekstrakte edilmiş ftalosiyeninlerin yeniden kristallendirilmesi ile saflaştırma (Arslanoğlu, 2004).
7. Çözünürlükleri az olan ftalosiyenin bileşikleri çeşitli çözücülerle yıkayarak safsızlıkları uzaklaştırma
8. Süblimasyon yöntemi ile saflaştırma
9. İnce tabaka kromatografisi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi yöntemlerini kullanarak saflaştırma (Ağırtaş, 1999; Gürsoy, 1999) şeklindedir.

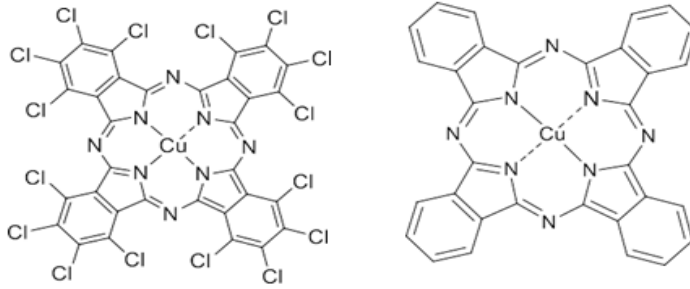
Kromatografik yöntemler ile yapılan saflaştırma işlemleri, basit formdaki ftalosiyeninler için olumlu sonuç vermektedir, fakat agregasyon yapan ftalosiyeninlerde ise istiflenmiş biçimde olmasından kaynaklı bantların birbirine girmesine neden olur ve maddenin kolon boyunca ilerlemesini engeller.

## 1.20. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

### 1.20.1. Boya ve Pigment

1900 yıllarının başlarında bir rastlantı sonucu bulunan ftalosiyeninlerin pigment özelliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Bakır ftalosiyenin 1935 yılında ilk kez endüstriyel amaçlı olarak üretilmeye başlanmış ve tekstil kullanımı için kalıcı boyalar elde edilmiştir. Bakır ftalosiyenin parlaklığını arttırmak için  $H_2SO_4$ ' ten yeniden çöktürülmüş ve  $\alpha$ -tipi tanecikler elde edilmiştir. Halojelenmiş ftalosiyeninler, bu taneciklerin mat ve daha büyük  $\beta$ -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek amacıyla kullanılmıştır (McKeown, 1998).  $\alpha$ -tipindeki tanecikler yarı kararlı olup kırmızı renklidir ve boyama için tercih edilir. Ancak  $\beta$ -tipindeki tanecikler ise yeşil renklidir ve daha kararlı yapıdadırlar (Şekil 40). Bu sayede polimorf yazıcı mürekkebi olarak kullanılmaktadır (Gordon ve Gregory, 1983).

Günümüzde ftalosiyeninler tekstil haricinde, plastik ve metallerin yüzeylerinin renklendirilmesinde, kalem mürekkeplerinde ve kağıt endüstrisinde boyar madde olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple tonlarca ftalosiyenin çeşitli endüstrilerde başta boyar madde olarak kullanılmak üzere üretilmektedir (McKeown, 1998).



Klor Pigment Yeşil

Ftalosiyenin Mavi BN

Şekil 40. Mavi renkli bakır ftalosiyenin ve yeşil renkli bakır ftalosiyenin

### 1.20.2. Optik Veri Depolama

Optik veri depolama genel olarak, optik tekniklerde bilginin depolanması ve depolanan bu bilgilerin tekrar geri çağırılması olarak tanımlanmaktadır. Ftalosiyeninlerin

yüksek stabiliteye sahip olmaları ve yarı iletken diod lazerlerinde kullanımları için uygunlukları ve bu alanda öncü olmaları, çok yaygın bir kullanım alanı haline gelmiştir. Bir kez yazılıp çok kez okunabilen diskler üzerine optik veri depolamasında ftalosiyanimler, ilk önce ince bir film haline getirilir ve malzeme üzerine noktasal lazer ısıtma yapılır. Bu lazer ısıtma yardımıyla, malzeme noktasal olarak süblimleşmektedir. Ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma veya yazma işini gerçekleştirilir. Bu sayede ftalosiyanim ve subftalosiyanim boyaları, kompakt disklerin ana bileşenleri olmuştur (Moussavi, vd., 1988).

### 1.20.3. Katalizör

Ftalosiyanim molekülleri periyodik tablodaki birçok metalle kompleks oluşturabilmektedir. Bununla birlikte, redoks aktif olan bir merkez metal iyonları içeren ftalosiyanim bileşiklerinin, çoğu kimyasal reaksiyonu kataliz edebildiği bilinmektedir. Bu reaksiyonların birçoğu, reaksiyona giren maddeler ile metalloftalosiyanim katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemleri kapsamaktadır. Aynı zamanda, katalizörün geri kazanılması kolay olduğundan, metalloftalosiyanimlerin katı fazında olduğu heterojen işlemlerde de tercih edilmektedir.

Günümüzde yaygın olarak çalışılan katalitik sistemlerden biri oksijendir ve uygun bir metalle ftalosiyanim kompleksi elde edildiğinde oksijenin reaktifliği de arttığı bilinmektedir. Kristal demir ya da kobalt ftalosiyanimler, parçalanma reaksiyonun katalizörünü zehirleyebilen ve ham petrolün içinde bulunan esanslı tiyollerin uzaklaştırılması için heterojen oksitleyici katalizör görevi görmektedir. Bu işlemlere Merox yöntemi denir (Thomas, 1990). Merox, merkaptan oksidasyonunun kısaltmasıdır. Merox işlemi de; LPG, propan, butan, hafif nafta, gazyağı ve jet yakıtından merkaptanları sıvı hidrokarbon disülfidlere dönüştürerek çıkarmak için petrol rafinerileri ve doğal gaz tesislerinde kullanılan tescilli bir katalitik kimyasal işlemdir. Bu işleminin iyileştirilmesinde metalloftalosiyanim bileşikleri önce çözünmeyen bir polimere bağlanır ve sonrasında silikajellerden oluşan kolloid tanecikler kullanılır.

#### **1.20.4. Kimyasal Sensörler**

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri sensör cihazlarının yapımında kullanıldıkları zaman azot oksit (NO<sub>x</sub>) gibi gazları ve organik çözücülerin buharlarını hissedebilirler (Zhou, vd., 1996). Ftalosiyanimler, ısıya karşı dayanıklılıkları sayesinde de optik ve elektrokimyasal sensörlerin yapımında tercih edilirler.

#### **1.20.5. Organik Alan Etkili Transistörler**

Ftalosiyanimler organik alan etkili transistörlerin (OFET) aktif bileşenlerinden biri olarak kullanılabilir. İlk tasarlanmış ftalosiyanim temelli transistörler, yarı iletken lutesyum ftalosiyanim ve yalıtkan çinko ftalosiyanimden oluşmuş iki katlı yapıdan oluşmuştur. Daha sonra ftalosiyanimlerin sahip oldukları doğal yük taşıma özellikleri sayesinde, yüksek yük hareketliliklerinin belirlenmesi için submikrometre boyutta tek kristal sıralı bakır ftalosiyanim kuşakları sentezlenerek düşük eşik voltajlı OFET cihazları üretilmiştir (Tang, vd., 2006).

#### **1.20.6. Optik Filtreler**

Monomerik ftalosiyanimler sahip oldukları fotokimyasal kararlılık ve spektral absorpsiyonları sayesinde optik filtre uygulamalarında kullanılırlar. Ftalosiyanimlerin özellikle termoplastik ve termoset polimerlere uygulanabilir olması sayesinde istenilen şekillerde esnek optik filtreler üretilebilmektedir (Göbel, 2008).

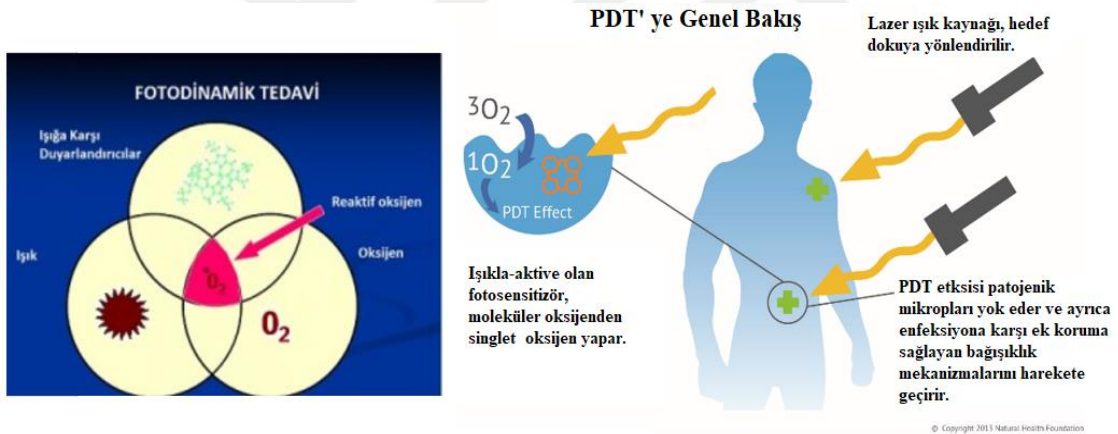
#### **1.20.7. Fotodinamik Terapi (PDT)**

Kansere karşı etkin tedavi yöntemleri tam anlamıyla aydınlatılamamıştır. Tedavi amacıyla uygulamada kabul görmüş ve yıllardır kullanılan tıbbi operasyon, uygulamalar, kemoterapi ve radyoterapi gibi tedavi yöntemleri ise oldukça fazla yan etkiye sahip olup kanser hastası insanların hayat kalitelerini önemli bir boyutta etkilemektedir (Zhou vd., 1996). Bu hastalıkların tedavisi için birçok alternatif tedavi yöntemi içerisinde en etkili, diğerlerine kıyasla yan etkilerin asgari düzeyde olduğu ve en mutlak sonuca varılması



muhtemel yöntem fotodinamik terapi (PDT)'dir. PDT, ışık tarafından uyarılarak aktive edilen bir fotosensörün hastaya verilerek kanserli dokunun parçalanması esasına dayanır. Kısaca PDT; ışık, oksijen ve fotosensitizerden oluşan üç ajanın birlikte oluşturduğu etki ve fotosensitizerin uygun dalga boyunda uyarılmasıyla gerçekleşen farklı türlerdeki fotokimyasal reaksiyonlara dayanan tedavi şeklidir (Şekil 41).

PDT, özellikle kalp, damar hastalıkları ve cilt hastalıklarının tedavilerinde kullanılmaktadır. Bu tedavi yöntemi fotosensitizerin konsantrasyonunun, hedeflenen doku ve etrafındaki normal dokulardan farklı olması sayesinde seçimlidir. Bu farklılık ile sadece yok edilmek istenen doku hedeflenip seçilebildiğinden PDT; kemoterapi ve radyoterapi yöntemlerinden daha üstün özelliktedir. Fotodinamik terapi hasta vücudunda bulunan sağlıklı dokulara zarar vermez, bu yüzden tekrarlanabilir uygulama olup diğer tedavi yöntemleriyle de birlikte kullanılabilir (Dougherty, vd., 1998).



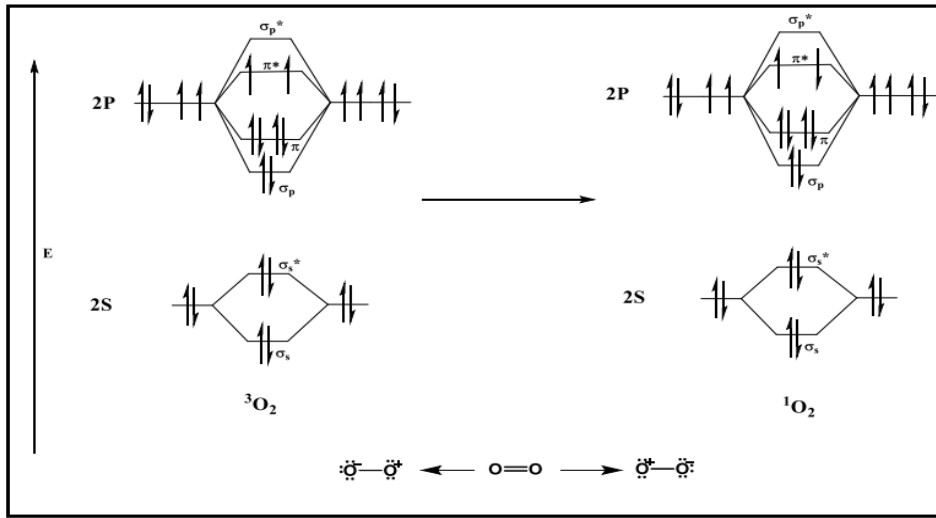
Şekil 41. Fotodinamik terapinin aşamaları

PDT, üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; toksik olmayan ışığa duyarlı bir fotosensör, uygun dalga boyuna sahip ışık ve moleküler oksijendir. Fotosensörün uygun dalga boyuna sahip ışık ile elektronik olarak uyarılması sonucu reaktif oksijen türleri üretilerek hastalıklı hücrelerin tedavisi sağlanır.

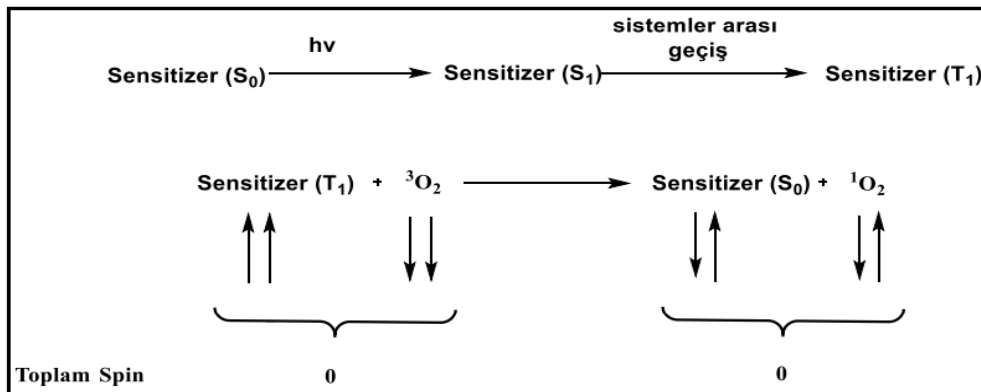
Fotodinamik terapi esnasında üretilen, bir oksijen türü olan singlet oksijen ( $^1O_2$ ), oksijenin yüksek reaktif halidir. Siglet oksijen, temel halde oksijen spinleri aynı yönlü iki elektron taşırken uyarıldığında farklı yönlü iki elektron bulundurur; bu hal temel halden daha

yüksek enerjili ve daha kısa ömürlüdür. Singlet oksijen, dıştaki bir elektronun spininin ters yönde çevrilmesiyle oluşur ve normalde iki eşleşmemiş elektrona sahip en düşük enerji seviyesindeki oksijen dıştaki anti bağ orbitallerine ayrı olarak durur. Elektronların spinleri; iki spin yukarı hizalanan, iki spin aşağı hizalanan ve biri aşağı diğeri yukarı hizalanan şekilde üç farklı elektronik konfigürasyon şeklinde bulunabildiğinden temel haldeki oksijen, triplet hal olarak adlandırılır.

PDT’ de kullanılan fotosensitizerlerden elektronik uyarılma yoluyla enerji transferi, singlet oksijen üretimi için en önemli yöntemdir (Şekil 42, Şekil 43).



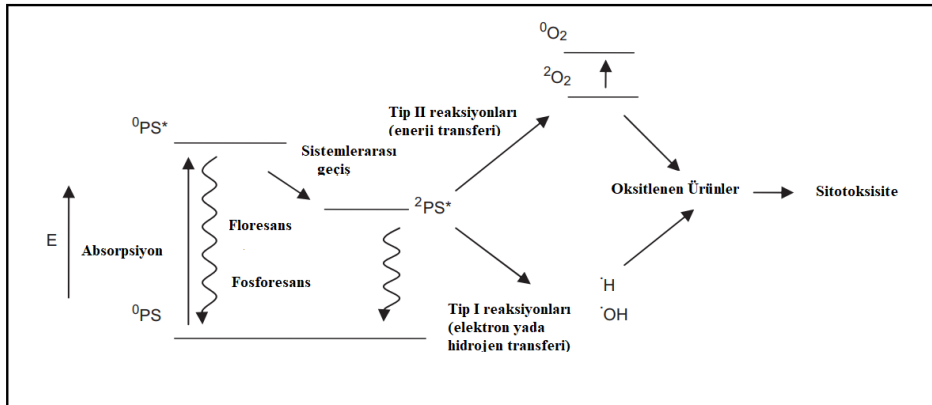
Şekil 42. Triplet ve singlet oksijenin moleküler enerji diyagramı



Şekil 43. Singlet oksijen üretimi

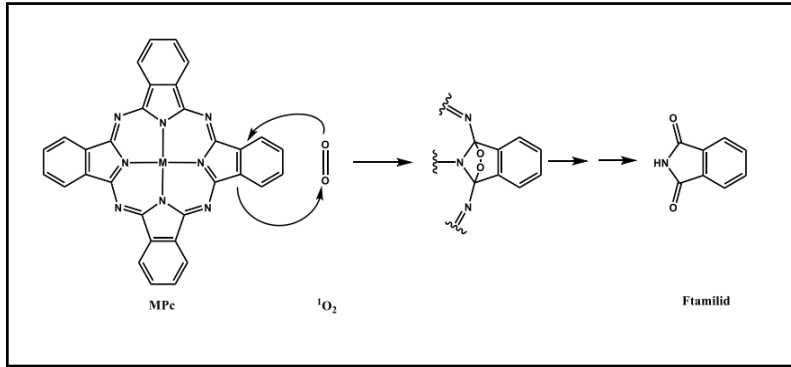
PDT' de periferel sübtitüe ftalosiyenin kompleksleri, uzun dalga boyundaki ışığı kuvvetli absorplamaları sayesinde fotohassaslaştırıcı (fotosensör) olarak kullanılmaktadır. Sülfolanmış çinko ftalosiyenin ve alüminyum ftalosiyenin enjeksiyon işlemi için suda çözünebilir olmaları PDT' de rahatlıkla kullanılabilmelerini sağlamaktadır. Ftalosiyenin kuvvetli bir şekilde absorpladıkları ışınlar, görünür dalga boyu aralığında olduğundan güneş ışığına duyarlılığı azaltırlar. Bu yüzden PDT uygulanan hastaların uzun süre güneş ışınlarına maruz kalmaması gereklidir.

PDT sürecinde meydana gelen olaylar Jablonski diyagramı üzerinden Şekil 44' de gösterilmektedir (Longevial, vd., 2018). Temel seviyede bulunan fotosensör ( $^0PS$ ) uygun dalga boyundaki ışık ile uyarıldıktan sonra uyarılmış birinci singlet seviyeye geçer ( $^0PS^*$ ). Birinci seviyeye geçen PS sistemler arası geçiş yaparak (intersystem crossing ISC) triplet (daha uzun ömürlü) seviyeye ulaşır ( $^2PS^*$ ). Triplet seviyedeki PS sahip olduğu enerjiyi ya fosforesans (ışımaya) yaparak geri verebilir ya da sistemdeki moleküler oksijen ile etkileşim gerçekleştirebilir.  $^2PS^*$  seviyesinde bulunan fotosensörün gerçekleştirdiği reaksiyon iki farklı mekanizmaya sahip olabilir. Birincisi elektron transferi sayesinde gerçekleşerek reaktif oksijen meydana getirir ve kanserli hücrenin parçalanmasını sağlar. İkinci mekanizma ise enerji transferi ile meydana gelerek singlet oksijen oluşmasını sağlamaktadır. Oluşan bu reaktif singlet oksijen ise kanser hücreleriyle etkileşime girerek onların parçalanmasını sağlar (Berezin ve Achilefu, 2010).



Şekil 44. Fotodinamik terapinin hareket mekanizması

Fotobozunma, fotokimyasal bir olay olduğundan absorplanan ışık moleküllerin; dehidrojenasyon, dehidrometilasyon ve depolimerizasyon gibi ayrılma ile sonuçlanan reaksiyonlarına neden olur. Ftalosiyanın fotobozunmalarında ise singlet oksijen, ftalosiyanın halkasına katılarak, depolimerizasyona uğrar ve ayrılma reaksiyonu gerçekleşir. Bu bir Diels-Alder tepkimesidir. Ftalosiyanın halkası dien, singlet oksijen ise dienofil gibi davranır (Şekil 45).



Şekil 45. Ftalosiyanın halkasının singlet oksijen ile verdiği bozunma reaksiyonu

### 1.20.8. Nükleer Kimya

Ftalosiyanın radyasyona karşı yüksek kararlılıkta olan komplekslerdir. Metalloftalosiyanın nötronlarla ışınlandırdıktan sonra merkez metal atomunda zenginleştirilmiş radyonükleoidler oluşur (Ali ve Lier, 1999; Yağlıoğlu, vd., 2008).  $^{99}Mo$ ,  $^{60}Co$ ,  $^{64}Cu$  gibi bu nükleotidler ftalosiyanın ile şelatlaşmadıklarından, sülfürik asit ile çöktürülüp süzöldükten sonra metalloftalosiyanınlardan ayrılabilirler.

### 1.20.9. Fotovoltaik Piller

Fotovoltaik teknolojiler mevcut ve gelecekteki enerji sorunlarının üstesinden gelmek için her gün dünyaya gelen muazzam miktardaki güneş ışığından yararlanma çabasıyla sürekli artan enerji ihtiyaçlarını karşılamak ve geleneksel yakıtlara alternatif olarak karşımıza çıkmaktadırlar (Ragoussi ve Torres, 2015). Organik fotovoltaikler (OPV), bulk hetero junction (BHJ) güneş hücreleri (Beaujuge ve Frechet, 2011), boya temelli güneş

hücreleri (DSSC) (Urbani, vd., 2014), perovskit güneş hücreleri (Saliba, vd., 2018) ve silikon tabanlı güneş hücreleri fotovoltaiik teknolojilerindedir. Ftalosiyanimler 400-700 nm' de kuvvetli foton absorblayabilmeleri, fiziksel ve kimyasal olarak kararlı yapıda olmaları nedeniyle fotovoltaiik teknolojilerde kullanılmaktadır. Pc bileşikleri ilk kez 1999 yılında boya temelli güneş hücrelerinde kullanılmıştır (Nazeeruddin vd., 1999). Yüksek LUMO seviyelerine sahip olmaları, zengin redoks özellikleri ve p-tipi yarı iletken özellikleri göstermeleri ftalosiyanimleri, güneş enerjisi dönüştürme sistemlerinde günümüzde fazlaca çalışılan bileşiklerden yapmaktadır (Rostalki ve Meissner, 2000).

#### **1.20.10. Analiz ve Kromatografik Ayırma**

Birçok poliaromatik hidrokarbon kanser yapıcı olduğu için ortamdan kolayca izole edilip ayrılmaları veya zararsız hale dönüştürülmeleri çok önemlidir. Endüstride kullanılan reaktif boyama yöntemi ile pamuk üzerine bağlı ftalosiyanim boyalar, kanser yapıcı maddeleri adsorblayabilme özelliğine sahiptirler. Ayrıca bu özellikleri sayesinde su kirliliği analizlerinde de kullanılırlar. Aromatik bileşiklerin ftalosiyanimlerin üzerine iyi adsorplanabilmelerinden dolayı silikajelin ftalosiyanimler ile kaplanmasıyla sabit bir faz oluşturulur. Aromatik bileşikler de bu faz üzerinde kromatografik yöntemler kullanılarak ayrılabilirler (Fang, 2007).

#### **1.20.11. Elektrokromik Görüntüleme**

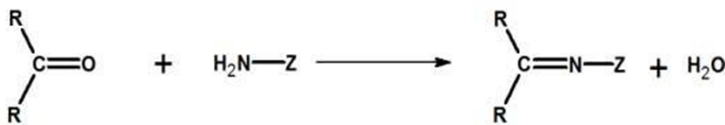
Bir elektrik alanı uygulandığında, malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemlere elektrokromizm denir. Ftalosiyanim türev bileşikleri de ilginç redoks özellikleri gösterdikleri için elektrokromik bileşiklerdir ve görüntü panolarında kullanılan akıllı malzemelerin üretiminde kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanimler nadir toprak metalli bisftalosiyanimleridir ve en iyi örneği de lantanit bisftalosiyanimleridir ( $\text{LnPc}_2$ ). Nadir toprak metalli monoftalosiyanim komplekslerinin elektrokimyasal çalışmalarında, bunların bisftalosiyanimlerle birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanabileceği bulunmuştur. Elektrokromik özellikler gösteren lutesyumbisftalosiyanim ( $\text{LuPc}_2$ ) türevleri de buna çok güzel bir örnektir.

## 1.21. Schiff Bazları

Schiff bazları, Hugo Schiff tarafından, 1860 yılında primer amin ve aktif karbonil grubunun kondenzasyonu sonucu elde edilmiştir. Sonraki yıllarda kompleks oluşturma özellikleri geniş ölçüde çalışılmıştır ve oluşum mekanizmaları da gösterilmiştir (Schiff, 1869). Schiff bazları; aminoasitler, minofenoller, aminotiyoller ve aminoalkollere, asetil salisilaldehit ya da aseton gibi çeşitli grupların katılmasıyla türetilenler (Bilen, 2014).  $RCH=NR_1$  genel formülü (R ve  $R_1$ : alkil veya aril sübstituentleri) ile gösterilen Schiff bazları çok iyi azot verici ligantlardır ve bu sayede koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti verebilirler. Kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksleri oluşturabilmeleri için Schiff bazlarının azometin grubuna yakın ve yer değiştirebilen hidrojen atomu içeren hidroksil grubu gibi ikinci bir fonksiyonel grup içermeleri gereklidir. Schiff bazlarının çift bağ içeren karbon atomu üstünde bir veya iki aril grubu bulunduğu için rezonans gösterirler ve bu sayede kararlıdırlar. Schiff bazlarının metal kompleksleri geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Schiff bazları, bazı bakteri türlerine karşı antimikrobiyal aktivite gösterirler. Ayrıca bazı tepkimelerde katalizör olarak kullanılırlar (Birbiçer, 1998).

### 1.21.1. Schiff Bazlarının Özellikleri

Schiff bazları aldehit veya ketonların, primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan karbon-azot çift bağına (C=N); azometin veya imin bağı denir (Şekil 46).



Şekil 46. İmin bağı oluşumu (R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril, hidroksil harici moleküller)

Schiff bazları ilk kez 1860 yılında Schiff tarafından sentezlenmesine rağmen, ligand olarak kullanımları 1930' larda Paul Pfeifer tarafından olmuştur (Pfeifer, 1977). Aldehit ve aminlerin çeşitlerinin fazla olması sayesinde çok fazla sayıda Schiff bazı

sentezlenebilmektedir. Günümüzde hala Schiff bazların koordinasyon bileşikleri ile ilgili çok sayıda çalışması yapılmaktadır. Ayrıca aldehit ve amin bileşiklerinde bulunan çeşitli süstitüentlerin, Schiff bazlarının imin azotunun bazlığı üzerine etkilerinin olduğu bilindiğinden bu konuda birçok çalışma yapılmıştır (Kılıç ve Gündüz, 1986; Gündüz, vd., 1989).

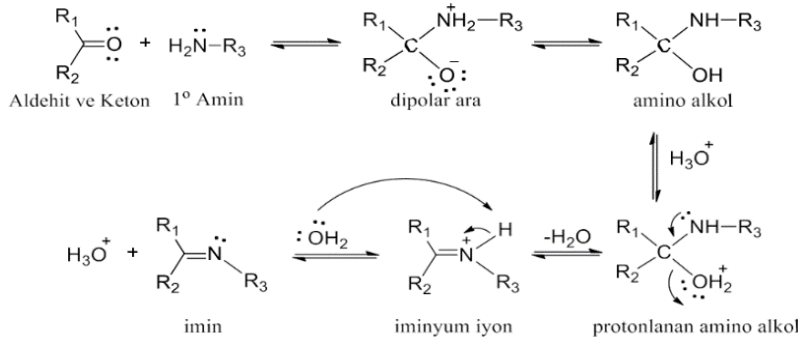
Schiff bazları ve metal kompleksleri çeşitli tayinlerde başta olmak üzere, ilaç, boya ve plastik sanayinde ve radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde kullanımları ve özellikle de sahip oldukları biyokimyasal aktiviteleri sayesinde ilgi çekmektedirler. Özellikle sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilen pek çok Schiff bazının sentezlenmesiyle de bu maddelerle yapılan çalışmalar önem kazanmıştır (Marck, 1980). Schiff bazları genellikle katıdır. Bu sayede boya endüstrisinde yaygın kullanılmaktadırlar. Parfüm üretiminde ve ilaç sanayinde de fazlaca kullanılırlar. Schiff bazlarının sentetik oksijen taşıyıcı ve enzimatik reaksiyonlar için ara ürün oluşturucu olarak kullanımları, bazı metal iyonlarına karşı hem spesifik hem de seçici reaksiyon vererek analitik kimyada spektrofotometrik reaktif olarak kullanımları bulunmaktadır (Burger, 1973; Bader, 1975).

Schiff bazlarının farklı kullanım alanlarına yönelik çalışmalarda ise sentetik polimerlerin Schiff bazları ile vulkanizasyonu yapılarak dayanıklılıklarının artırılabilirdiği tespit edilmiştir. Bazı aromatik diaminler ve 2-klorobenzotiazol bileşiğinin oluşturduğu Schiff bazları, sarıdan siyaha kadar değişik renklerdeki plastiğe katılan pigmentlerin yapımında kullanılmıştır (Csaszer, vd., 1987). Poliazometinlerin selüloz triasetat flimlerinin ışığa karşı dayanıklılığını artırdığı gözlenmiştir (Rothkopf, 1978). Bazı sülfonamidli Schiff bazların ise antibakteriyel aktivite gösterdikleri bulunmuş ve incelenmiştir (Studzinskii, 1984).

## **1.22. Schiff Bazlarının Sentezi**

### **1.22.1. Karbonil Bileşikleri ve Primer Aminlerden Schiff Bazı Sentezi**

Schiff bazları sentezinde kullanılmakta olan en yaygın yöntemlerden biri aldehit ve ketonların aminlerle reaksiyonudur. Aromatik veya alifatik aldehit bileşikleri ve primer amin grubu içeren bileşiklerin katılma reaksiyonu vermesiyle elde edilebilmektedirler (Şekil 47)

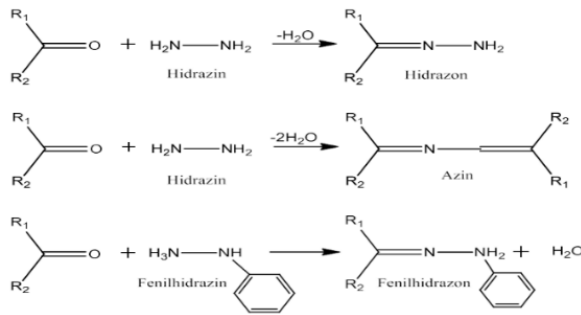


Şekil 47. Karbonil bileşikleri ile primer aminlerden Schiff bazı sentezi

Bu reaksiyonlar sayesinde primer, sekonder ve tersiyer aminler kullanılarak ürün çeşitliliği sağlanabilir. Ürün oluşumu denge tepkimesi üzerinden gerçekleştiği için ürün verimini arttırmak için; Schiff bazı eldesi sırasında çözücünün apolar karakterde olması sağlanarak tepkime sağa ilerletilir. Çünkü ürün olarak oluşan su polar karakterdedir. Primer aminlerden oluşan Schiff bazları kararlıdır. Azot atomuna bir hidrojen atomunun bağlı olduğu iminler daha kararsızdır. Genellikle aldehitteki sterik engel, ketonlardan daha azdır (Cengiz, 2007).

### 1.22.2. Fenilhidrazin veya Hidrazinden Schiff Bazı Sentezi

Ketonların ve aldehitlerin, hidrazin veya fenilhidrazinler ile verdikleri reaksiyonlardır. Fenilhidrazinlerle reaksiyon sonucunda fenilhidrazonlar oluşur. Hidrazinle gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda da 1 mol su çıkışı ile hidrazon ve 2 mol su çıkışıyla azin oluşur (Şekil 48) (Karaoğlu, 2009).



Şekil 48. Fenilhidrazin veya hidrazinden Schiff bazı sentezi

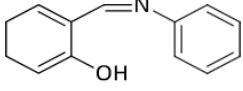
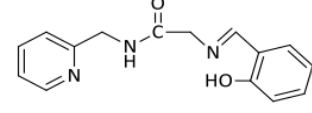
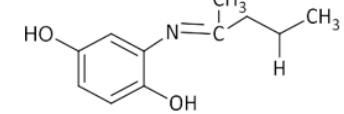
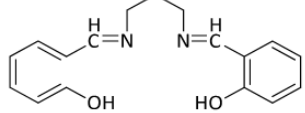
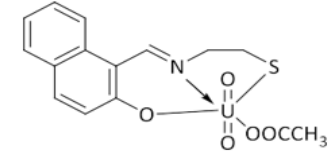
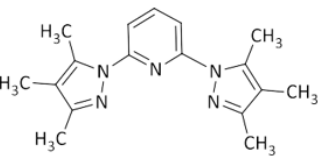
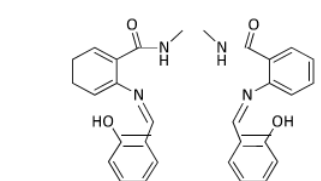
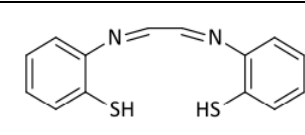


### 1.23. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazların ligandları ve Schiff bazların metal kompleksleri sınıflandırılırken bileşiklerin sahip oldukları donör atomlarına bakılır (Karaoğlu, 2009).

Tablo 2

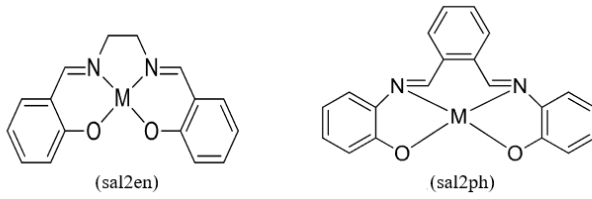
Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması

Donör Atom Tipi	Molekül Şekli
ON	
ONN	
ONO	
ONNO	
ONS	
NNN	
NNNN	
SNNS	

## 1.24. Schiff Bazı Metal Kompleksleri

Schiff bazların yani iminlerin, yapısında içerdikleri  $-C=N$  grubunun, metal iyonları ile kompleks oluşturması en karakteristik özelliklerinden birisidir. Oluşan komplekslerin özellikleri sentezde kullanılan ligant ve metal cinsine göre değişmektedir (Birbiçer, 1998).

Schiff bazı metal komplekslerinin bilinen ilk örneği salen' (N,N-etilenbis(salisilideniminato)) dir. Başka iyi bilinen Schiff bazı metal kompleks ligandı ise salpen' dir (Şekil 49).

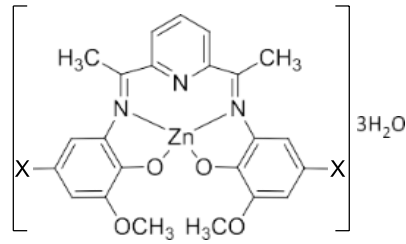


Şekil 49. Salen (sal2en) ve Salphen (sal2ph) ligandının gösterimi

Amin veya karbonil bileşiklerinin yapıları, beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilmekte ise metal iyonlarıyla kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturabilirler. Schiff bazların  $+2$  değerlikli metal iyonlu komplekslerinin yapısal geometrileri; düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedraldir (Wasiak ve Urbaniak, 1997). Metal komplekslerin sentezinde üç farklı yöntem kullanılabilir. Bu yöntemler arasında; metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan reaksiyona sokulması, aldehit komplekslerinin aminlerle kondenzasyonu ve aldehit, amin ve metal tuzunun template olarak kondenzasyonu bulunmaktadır (Koçer, 2012; Baran, 2009). Aromatik Schiff bazları ile bunların farklı metal iyonlu kompleksleri oksidasyon, hidroliz, parçalanma ve elektro indirgenme gibi reaksiyonlarda katalitik aktiviteye sahiptirler (Uluçay, 2013).

### 1.24.1. Zn (II) Kompleksleri

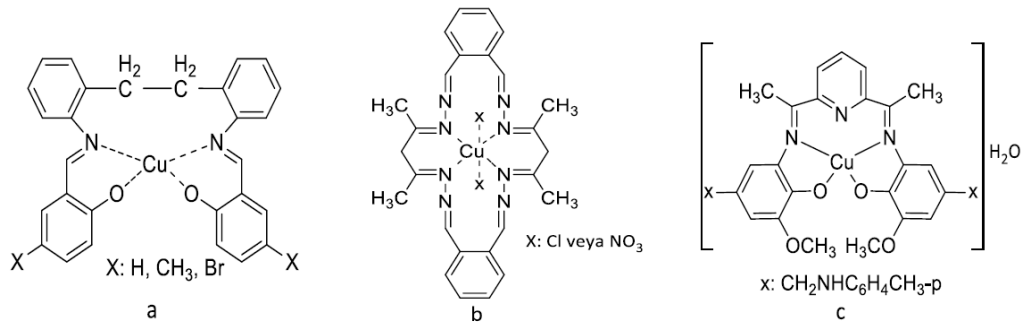
Schiff bazlarının Zn (II) kompleksleri antibakteriyel aktivite gösterirler. Bu nedenle günümüzde bu komplekslerin çalışmaları giderek artmaktadır. Genellikle bu tür komplekslerde Zn (II) iyonları, N ve O gibi donör atomları dörtlü koordine olarak yalnızca tetrahedral yapıda koordinasyon geometrisinde olurlar (Şekil 50).



Şekil 50. Zn(II) kompleksinin tetrahedral yapısı

### 1.24.2. Cu (II) Kompleksleri

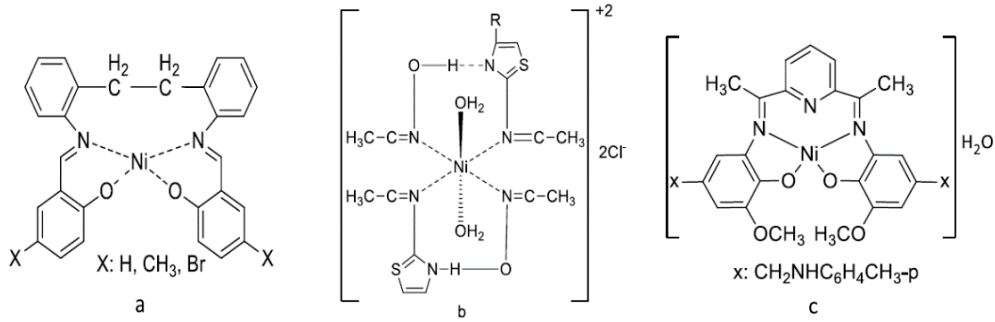
Schiff bazlarının bakır kompleksleri antibakteriyel aktivite gösterirler. Bu sebeple sentezlenen kompleksler ile yapılan çalışmalar giderek artmaktadır. Cu (II) iyonlu bu kompleksler kare düzlem, tetrahedral ve oktahedral yapılarda olabilirler (Şekil 51).



Şekil 51. Cu(II) kompleksinin a)Tetrahedral b)Oktahedral c)Kare düzlem yapıları

### 1.24.3. Ni (II) Kompleksleri

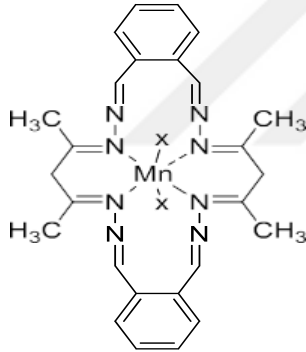
Schiff bazlarının Ni (II) kompleksleri birçok yükseltgenme basamağı gösterebildikleri için ilgi çeken komplekslerdir. Farklı oksidasyon basamaklı bu kompleksler biyoorganik kimyada ve özellikle redoks enzim sistemlerinde katalizör olarak sıklıkla kullanılırlar. Tetrahedral, kare düzlem, oktahedral yapıda olabilirler (Şekil 52).



Şekil 52. Ni(II) kompleksinin a) Tetrahedral b) Oktahedral c) Kare düzlem yapıları

#### 1.24.4. Mn (II) Kompleksleri

Mn iyonları pek çok mikroorganizmaların, bitkilerin ve hayvanların biyolojik redoks enzim sistemlerinde bulunurlar ve bu sistemlerin işleyişinde önemli rol oynarlar. Schiff bazların mangan kompleksleri ise çoğu zaman katalizör olarak işlev görürler ve bu alanda fazlaca çalışılırlar. Mn (II) kompleksleri, tetrahedral veya oktahedral yapıda olabilirler (Şekil 53), (Baran, 2009).



Şekil 53. Mn(II) kompleksinin oktahedral yapısı

#### 1.25. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

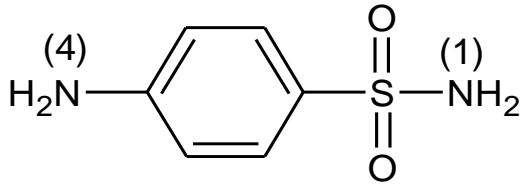
Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligand olarak kullanılabilen Schiff bazlarıyla çok sayıda çalışma yapılarak çeşitli kompleksler elde edilmiştir (Uluçay, 2013; Koçer, 2012; Baran, 2009). Biyolojik ve yapısal önemleri sayesinde metal komplekslerinin kullanım alanları oldukça genişir ve özellikle ilaç sanayii ve tarım sanayiinde yoğun kullanılmaktadırlar (Birbiçer, 1998). Schiff bazı ligandları ve beraber oluşturdukları metal

kompleksleri maya, mantar ve bakterilerin biyolojik aktivitesini engelleyebilen özelliktedirler (Bowden, 1993). Özellikle de Schiff bazı metal kompleksleri, ligantlarına göre biyolojik aktivite engellemede daha etkin bileşiklerdir (Tuna, 2011). Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivite göstermeleri tıpta önemlerini arttırmaktadır ve kanser hücreleriyle mücadelede reaktif madde olarak kullanımları araştırılmaktadır (Kazancı, 2010). Yapılarında oksokrom gruplar içeren metal kompleksleri olduklarından boyar madde üretiminde ve tekstil sanayinde pigment olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca elektronik endüstrisinde ve plastik sanayinde de sıklıkla kullanılmaktadırlar (Birbiçer, 1998). Schiff bazı metal kompleksleri katalitik uygulamalarda özellikle nemli ortam ve yüksek sıcaklıklarda yüksek katalitik aktivite gösterdikleri için katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Kozmetik sanayinde ve polimer teknolojileri için kullanılan polimerlerde ise dayanıklılık kazanılmasında kullanılmaktadırlar (Tansu, 2007).

## 1.26. Sülfonamidler

### 1.26.1 Sülfonamidlerin Genel Özellikleri

Sülfonamidler, sülfanilamid (para-aminobenzensülfonamid) türevidirler. Sülfonamidlerin genel yapısı benzol çekirdeğine,  $-SO_2NH_2$  grubu ile amino grubunun para pozisyonundan bağlanmasıyla oluşmaktadır (Şekil 54), (Budavarı, 1996). İsimlendirilmeleri, sülfon- ön ekiyle birlikte N<sup>1</sup>- kalıntısının birleştirilmesiyle (Sülfapiridin, Sülfaguanidin gibi) yapılır.



Şekil 54. Sülfonamidlerin genel gösterimi

Sülfanilamidler ilk kez 1908 yılında sentezlenmiştir. Sülfonamidlerin antibakteriyel etkisinin olduğu ise 1932 yılında boya maddesi olarak kullanılan prontosil' in, fareleri öldüren dozlardaki Streptococcus haemolyticus' a karşı koruduğu bulunarak anlaşılmıştır. Bunun üzerine sülfonamid bileşikleri geliştirilmeye başlanmış ve 1930' ların sonlarında ise

sülfonilamid halkası geliştirilerek insanlarda kullanımları başlamıştır (Bowden, 1993).

### 1.27. Sülfonamidlerin sınıflandırılması

Sülfonamidler genellikle yarılanma ömürlerine göre sınıflandırılırlar.

Tablo 3

Sülfonamidlerin Sınıflandırılması (Tansu, 2007).

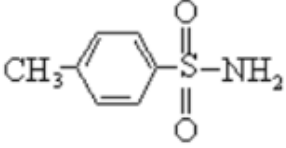
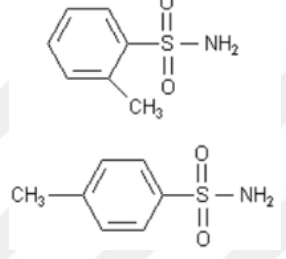
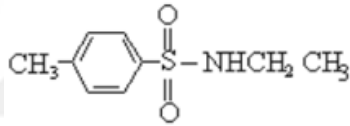
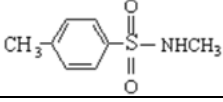
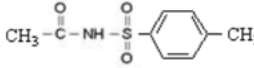
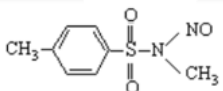
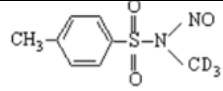
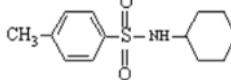
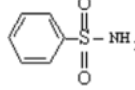
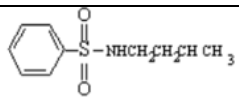
Sülfonamidler	Etki şekilleri
Sülfisaksazol, Sülfametoksazol	Kısa ve orta etki süreli (Yarılanma ömrü: < 8 ve 8-16 saat)
Sülfadiazin	Uzun etki süreli (Yarılanma ömrü: > 48 saat)
Sülfalen	Çok uzun etki süreli (Yarılanma ömrü: > 180 saat)
Sülfoguanol, Sülfosalazin, Sülfaloksik asit	Emilimi güç ve gastro-intestinal sistemde sınırlı etkinlikte olanlar
Gümüş sülfadiazin, Sülfasetamid sodyum	Topikal etkili olanlar

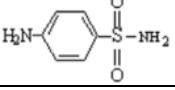
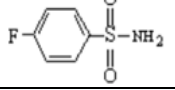
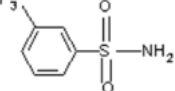
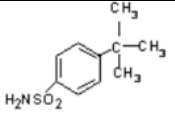
Sülfonamid türevi tüm bileşikler sentetik olarak hazırlanırlar ve benzer yapıdadırlar. 1940' lı yıllardan beri enfeksiyon tedavisinde kullanılırlar ve eski antibiyotikler olarak adlandırılırlar. Çeşitli özel endikasyonlarda hâlâ vazgeçilmezdirler. Sülfonamidlerin yapısındaki azot atomlarından birisinin yerine değişik gruplar bağlanmasıyla, etki güçleri ve süreleri farklı pek çok çeşit sülfonamid bileşiği sentezlenebilir. Sülfonamidlerin bakteriler üzerinde etkin olabilmesi için molekülün yapısındaki N<sup>4</sup>-para amino grubunun serbest şekilde bulunması şarttır (Bevil, 1988). Sülfonamid bileşikleri kimya alanında polimerik, iyon taşıyıcı, reaktif, antiseptik ajan ve ligant olarak kullanılmaktadırlar. Eczacılık alanında ise antimikrobiyal ajan olarak sıklıkla kullanılmaktadırlar. Sülfonamidlerin etki spektrumlarının geniş ve kolay uygulanabilir olmaları, ucuz ve dayanıklı olmaları yaygın

kullanımlarını sağlamaktadır. Özellikle diğer ilaçlarla kullanıldıkları zaman etki spektrumları daha da genişlemektedir (Bywater, 1991).

Tablo 4

Yaygın Sülfonamid Bileşikleri

Sülfonamid Bileşikleri	Yapısı	Uygulama Alanları
p-Toluen Sülfonamid		ısıyla sertleşen reçinede plastikleştirici, floresan pigment, pestisit, ilaç ve yapıştırıcı hammaddesi, nikel kaplama ve cilalamada
o-/p- Toluen Sülfonamid		ısıyla sertleşen reçinede plastikleştirici, organik sentez hammaddesi, boyalar, oje, floresan pigment ve kaplama
N-Etil p- Toluen Sülfonamid		poliamidler için plastikleştirici, cila, selüloz asetat, protein malzemeleri, yağlara, greslere ve solventlere karşı direnci artırıcı
N-Metil p- Toluen Sülfonamid		plastikleştirici
N-asetil p- Toluen Sülfonamid		organik sentez hammaddesi
N-Metil N-Nitroso p- Toluen Sülfonamid		ilaçlar için ara ürün
N-Fenil N-Nitroso p- Toluen Sülfonamid		ilaçlar için ara ürün
N-Sikloheksil p- Toluen Sülfonamid		yapıştırıcılar için plastikleştirici
Benzensülfonamid		boya, fotokimyasal ve dezenfektan sentezi için ara madde, elektrokaplama ve poliamid üretim endüstrisinde
N-Bütül Benzensülfonamid		poliasetat, polikarbonat ve poliamid gibi resinler için plastikleştirici

p-Amino Benzen Sülfonamid (Sülfanilamid)		sülfanilamid ilaçlar, pestistler ve diğer sülfanilamid ilaçlar için ara ürün
4-Floro Benzen Sülfonamid		ilaçlar için ara ürün
3,3,3-Trifloro Benzen Sülfonamid		ilaçlar için ara ürün
4-tert Bütıl Benzen Sülfonamid		organik sentez hammaddesi

Tablo 4' ün devamı

Sülfonamidler, 1930' larda sülfamiazol antibiyotiklerinin geliştirilmesinden bu yana birçok ilaç ve tıbbi bileşikte ortak motiflerdir ve bunların biyoaktivitelerinde önemli bir rol oynarlar. Glibenklamid, sultiam ve COX-II inhibitörleri Piroxicam, Ampiroxicam ve Celecoxib gibi yaygın ilaçlar, çeşitli biyolojik hedeflerde potansiyel aktivite gösteren bir sülfonil parçası içerirler. Sülfonamidler, daha iyi farmakolojik aktiviteleri nedeniyle dikkat çeken organik kükürt bileşikleridir ve sülfonamid içeren parçanın antitümör, antibakteriyel, trombin inhibisyonu ve antifungal aktiviteler gibi bazı biyolojik ve farmasötik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir (Şahindokuyucu, 2003).

### 1.28. Sülfonamidlerin Fiziksel Özellikleri

Sülfonamidlerin baz halleri kokusuz, tatları acı ve suda neredeyse hiç çözünmeyen beyaz renkli kristal toz bileşiklerdir. Işıkla temas ettikleri zaman esmerleşirler. Işığa duyarlı bileşikler olmaları haricinde genellikle dayanıklı yapıdadırlar. Amfoterik özellikteki sülfonamidler ise asidik ve bazik maddelerle tuz oluştururlar. Sülfonamidlerin sodyumlu tuzları, ana sülfonamid bileşiklerine göre suda daha iyi çözünmektedir. Bu çözünme şiddetli alkali tepkimeli gerçekleşir. Ortamın pH' ı arttıkça sülfonamidlerin sudaki çözünürlükleri de artmaktadır. Sağaltımda kullanılan sülfonamidler, zayıf asit karakterli ve tuz şeklinde bileşiklerdir (Şahindokuyucu, 2003).



### 1.29. Sülfonamidlerin Etki Mekanizmaları

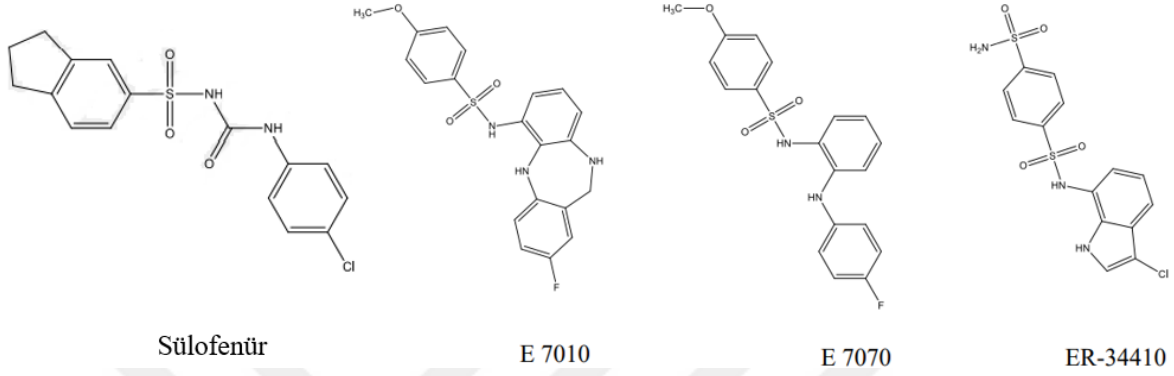
Sülfonamidlerin ucuz, dayanıklı ve kolay uygulanabilir olmaları, geniş etki spektrumlarına sahip olmaları ve başka ilaçlarla birlikte kullanımlarında etki spektrumlarının daha çok genişlemesi gibi avantajları vardır. Bu sayede, günümüzde bakteri kaynaklı idrar yolu, solunum ve sindirim sistemi gibi hastalıklarda tek başlarına ya da trimetoprim, ormetoprim gibi diaminoprimidin türev bileşikleriyle birlikte sıklıkla kullanılmaktadırlar. Bu kombinasyon sayesinde bakterilere karşı sinerjistik tipli bir etkileşim meydana gelerek bakteriler ölür. Ayrı ayrı kullanıldıkları zaman iki ilaç grubu da sadece bakterilerin gelişmesini engellerken, birlikte kullanıldıkları zaman bakterilerdeki pürin sentezi üzerinde etkili olurlar. Bu şekilde sülfonamidler bakterilerin üremelerini durdurarak veya gelişmelerini engelleyerek etkilerini gösterirler. Yüksek yoğunluklarda kullanıldıkları zaman ise bakterilerde öldürücü etki oluşturmaktadırlar. Özellikle sülfonamidler, bakteriler hızlı gelişme ve üreme dönemlerindeyken, bakteri ve parazite dışarıdan besin girişi fazla ve vücutlarının savunma sistemleri daha etkin olduğu için daha etkili olurlar (Şahindokuyucu, 2003).

### 1.30. Sülfonamidlerin Biyolojik Özellikleri (Etki Spektrumları)

Sülfonamidler, gram pozitif ve gram negatif bakterilere, eimeria türlerine, chlamydia türlerine ve toxoplazma türleri gibi pek çok protozoon türüne karşı kullanabilen etkili geniş spektrumlu antibiyotiklerdir. Anaerob bakterilere karşı ise sülfonamidler etkisiz olduklarından, anaerob enfeksiyonlarının sağaltımında kullanılmazlar. Streptococcus, Actinomyces, Chlamydia, Cryptosporidium, E. rhusiopathiae, L. Monocytogenes, Bacillus, Brusella, Coccidia türleri ve Pneumocystis carinii türleri sülfonamidlere duyarlılığı iyi olan bakteri ve protozoa türlerindedir (Prescott ve Baggot, 1993; Kaya, 2000).

N<sup>1</sup>, N<sup>3</sup>-diarilsülfonilüre ve tiyoüre fonksiyonel grupları içeren sülfonamid bileşikleri geniş etki potansiyelleri nedeniyle antikanser ajan olarak denenmiştir. Diarilsülfonil üre bileşiklerinin antitümör özellikleri mitokondriyi parçalamalarından kaynaklanır. Bu bileşiklerden Sülofenür (LY 186641) akciğer, kolon, meme, ovaryum, mide ve pankreas

kanserlerinde klinik olarak değerlendirilen ve antineoplastik ajan olarak kullanılan sülfonilüre grubu bir ilaçtır ve ER-34410, E7010 ve E7070 olarak isimlendirilen sülfonamid bileşikler ise klinik çalışmalarda denenmiş potansiyel antitümör bileşiklerdir. Bu bileşiklerden E7070 (indisulam) ise günümüzde antitümör ajan olarak kullanılmaktadır (Şekil 55).



Şekil 55. Klinik çalışmaları yapılmış sülfonamid bileşikler

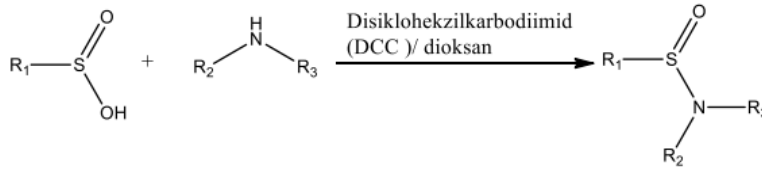
### 1.31. Sülfonamidlerin Farmakokinetik Özellikleri

Sülfonamidlerin terapötik etkinliklerini, çoğunlukla sudaki çözünürlükleri etkilemektedir. Sülfonamidlerin dokulardaki yoğunlukları bağırsaklar ve enjeksiyon yerlerinden emilme oranlarıyla etkilenmektedir. Sülfonamid çeşitlerinin farmakokinetikleri, birbirlerine benzerdir. Sindirim kanalında etkili olan sülfasalazin, sülfaguanidin, fitalilsülfatiazol gibi sülfonamidlerin ise farmakokinetikleri daha farklıdır. Aralarında sadece emilme hızları, emilim oranları, vücutta dağılımları ve etkinlikleri bakımından farklılıklar vardır. Sülfonamidler, kas içi ya da periton içi yolla uygulandıkları zaman ilk saatte etkili olmaya başlarlar, 2 ile 4 saat arasında da plazmada maksimum yoğunluğa ulaşırlar. Sülfonamidler damar içi yolla verildikleri zaman idrarla atılan ilaç miktarının çok fazla olması böbreklerde kristalleşmeye neden olur. Bu yüzden genellikle damar içi yolla verilen sülfonamidler plazma yarı ömrü uzun olan ilaçlardır. Sülfonamidlerin ağız yoluyla kullanımları en yaygın şeklidir. Genellikle acı tatta olan bu bileşikler sindirim kanalından basit geçişle emilirler ve bu yolla verildiklerinde sindirim kanalından %70-90 oranında emilirler, 30 dakika sonunda da idrarda bulunurlar. Sülfonamidlerin asıl emilim yerleri ise ince bağırsaklardır. Sülfonamidler kana karıştıkları zaman vücutta dağılımları

gruplarına göre farklılık gösterir. Örneğin sülfametoksazol ağızdan verildiğinde sindirim kanalından genellikle yavaş emilerek vücuttan da yavaşça atılır. Sülfonamid ve metabolitleri genellikle böbrekler yoluyla vücuttan atılırlar (Şahindokuyucu, 2003). Üreme sistemi hastalıklarında ise sülfonamidler, uterus içi yolla çözelti ya da tablet şeklinde kullanılırlar.

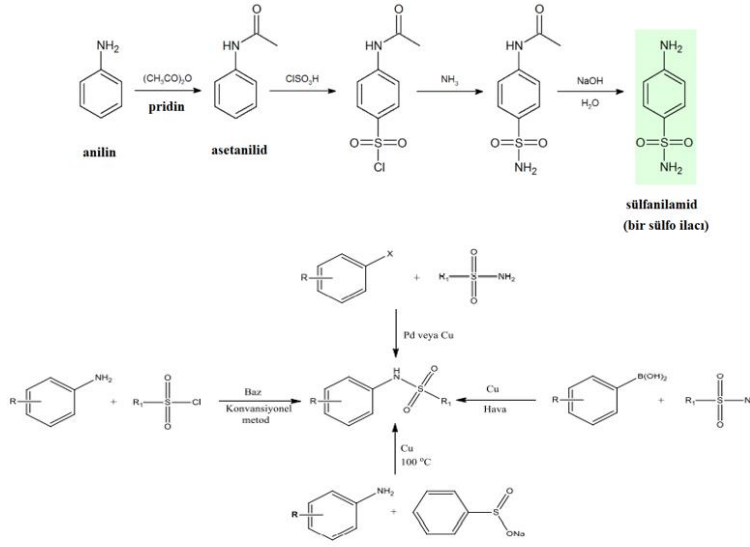
### 1.32. Sülfonamidlerin Sentez Yöntemleri

En iyi bilinen sülfonamid sentez yöntemi, sülfonil klorür ile amino bileşiklerinin reaksiyonu sonucu elde edilmesidir (Şekil 56).



Şekil 56. Amino bileşiklerinin sülfonil klorür reaksiyonu ile sülfonamid sentezi

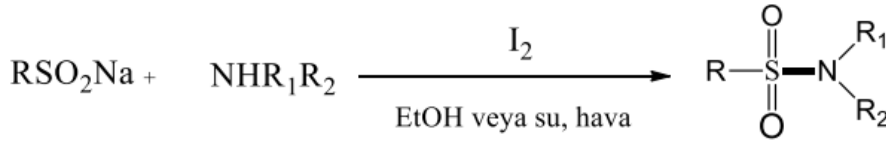
Sülfinil klorürün sekonder aminlerle reaksiyonu, sülfinil aminlerin Grignard reaktifleri ile reaksiyonu ve sülfinil ftalamidlerin primer ya da sekonder aminler ile reaksiyonları sülfonamid sentezleri için geliştirilen ilk yöntemlerdendir (Aydın, 2016). Daha sonraları sülfonamid türevleri sentezinde yine geçiş metalleri katalizör olarak kullanılarak, primer sülfonamid ve aril halojenürlerin (veya arilboronik asitler) kullanıldığı alternatif yöntemler geliştirilmiştir (Aydın, 2016). Daha yakın tarihlerde ise bakır katalizörlüğünde aerobik oksidatif şartlarda, sodyum sülfat ve aminlerin reaksiyonu gerçekleştirilerek daha başarılı sonuçlar veren sentez yöntemleri ve yine bakır katalizörlüğünde, sülfonil azid ve boronik asit kullanarak Chan-Lam tipi reaksiyon sonucu sülfonamid sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 57).



X= B(OH)<sub>2</sub>, Br, Cl R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>= H, alifatik veya (hetero) aromatik gruplar

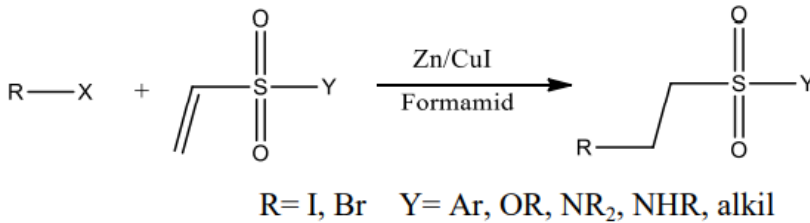
Şekil 57. Sulfonamidlerin genel sentez yöntemleri

Ayrıca sodyum sülfınat ve amin türevleri kullanılarak da sulfonamid türevi bileşikleri sentezlenebilmektedir (Şekil 58).



Şekil 58. Sodyum sülfınat ve amin türevlerinden sulfonamid türev bileşiklerinin sentezi

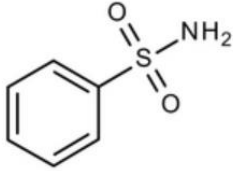
Primer, sekonder ve tersiyer alkil iyodür ya da bromürlerin vinilsülfon, sülfonat ve sülfonamitler ile Zn ve CuI ortamında reaksiyonu sonucu çeşitli sülfonamid türevleri de sentezlenebilmektedir (Şekil 59) (Aydın, 2016).



Şekil 59. Zn ve CuI ortamında sulfonamid türevlerinin sentezi

### 1.33. Benzensülfonamidler

Benzensülfonamid, benzensülfonik asidin amidi veya bu bileşiğin bir türevidir. Toz veya kristal şeklinde beyaz renkli olan benzensülfonamid bileşikleri amonyaklaştırılmış benzensülfonil klorürden türevlendirilebilirler (Şekil 60).



Şekil 60. Benzensülfonamidlerin genel gösterimi

Benzensülfonamidler, boyaların, fotokimyasalların ve dezenfektanların sentezi ve organik sentez için kullanılan bir ara maddedir. Elektrokaplama, ilaç endüstrisi ve poliamid üretim endüstrisinde de sıklıkla kullanılmaktadırlar. Ayrıca bazı benzensülfonamid bileşikleri, güçlü antikanser aktivitesi gösterirler ve bu bileşikler kolay, basit ve tekrarlanabilir koşullarda pahalı kimyasallar gerektirmeden sentezlenebilmektedirler (Dattatraya ve Rohini, 2019). Benzensülfonamid kısım içeren bileşiklerden bazıları, elastaz inhibitörleri, karbonik anhidraz inhibitörleri, clostridium histolyticum kollojenaz inhibitörleri ve ayrıca herbisitler ve bitki büyüme düzenleyicileri olarak geniş spektrumlu biyolojik özellikler gösterirler. Benzensülfonamidler, süstitüe benzen sülfonilklorürün amonyak içindeki reaksiyonu ile elde edilirler.

## İKİNCİ BÖLÜM

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

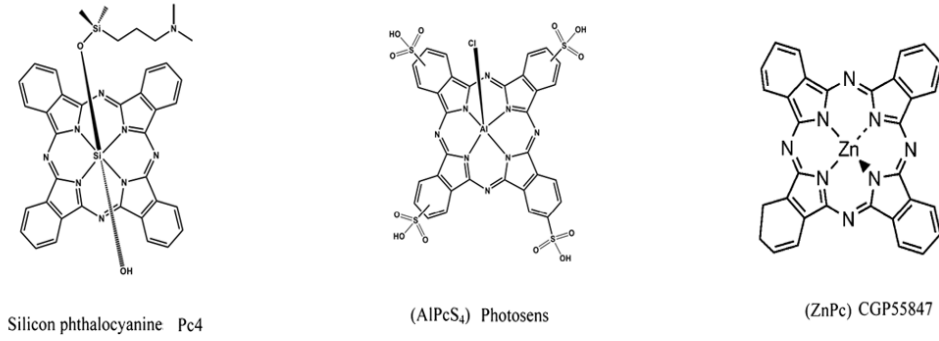
#### 2.1. Tez Konusuyla Benzer Önceki Çalışmalar

Ftalosiyanın uygulama alanlarındaki spesifiklik ftalosiyanın halkasına eklene çeşitli sübstitüentler ve merkezdeki metalin değiştirilmesiyle arttırılabilmektedir (Şahal, vd. 2018; Mutlu, vd., 2020; Pişkin, vd., 2020). Ayrıca ftalosiyanın bileşiklerinin dikkat çekici uygulama alanlarından birisi olan fotodinamik terapi için ftohassaslaştırıcı olarak kullanılmalarıyla yapılan çalışma sayısı günümüzde giderek artmaktadır (Pişkin, 2022). Ftalosiyanın komplekslerinin 700 nm civarındaki yüksek dalga boylu ışık absorplama kabiliyetleri onların ikinci kuşak ftohassaslaştırıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmalarını sağlamaktadır (Şekil 61) (Tablo 5).

Tablo 5

Ftohassaslaştırıcı olarak kullanılan ftalosiyanınlar

Hassaslaştırıcı	Ticari adı	Firma	Potansiyel Uygulamaları	Geçerli Durumu	Formülasyonu/ Uygulama Şekli	Tipik max absorpsiyonu (nm)	Eksitasyon Katsayısı ( $M^{-1}cm^{-1}$ )
Sülfolanmış alüminyum ftalosiyanınlar (AlPcS <sub>4</sub> )	Photosens	General Physics Institute (Rusya)	AMD, çeşitli kanser türleri	Rusya (2001)	Salin enjeksiyonu	675	110000
Silikon ftalosiyanınlar	Pc4	Case Western Reserve University (ABD)	Aktinik keratosis, Bowen's disease, T-cell non-Hodgkin's lenfoma, Cilt kanserleri	Klinik uygulamalar (faz I) ABD	Topikal	670	40000
Çinko ftalosiyanınlar (ZnPc)	CGP55847	Ciba-Geigy Ltd (İsviçre)	Aktinik keratosis, Bowen's disease, Cilt kanseri, Üst sindirim sisteminde SHK	Klinik uygulamalar (faz I) ABD	Lipozomal formülasyon	675	243000



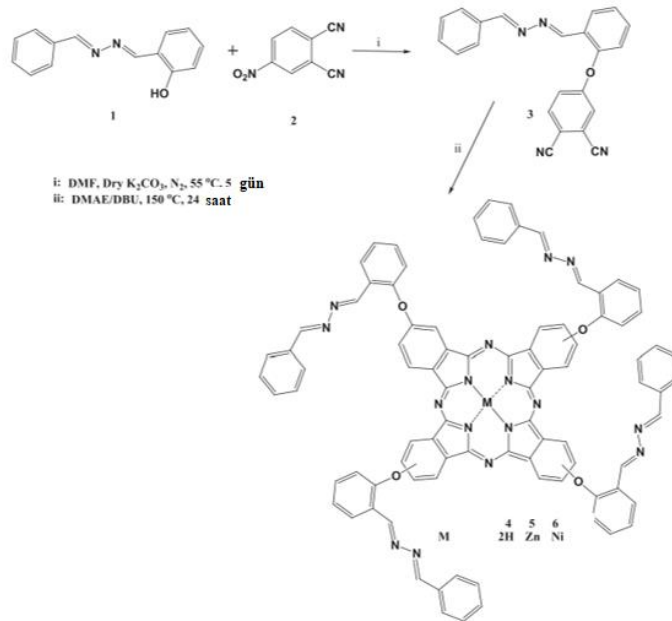
Şekil 61. Fotohassaslaştırıcı olarak kullanılan ftalosiyaninler

Bu özelliklerinin yanı sıra ışık olmadığı zaman, fotokimyasal reaksiyon gerçekleşmediğinden toksik etkilerinin olmaması onların malignant tümörlü hücrelerin fotodinamik terapisinde aktif bir şekilde kullanılmalarını sağlar (Pişkin, vd., 2011). Ayrıca çözünürlüğü düşük olan ftalosiyanin bileşiklerine halkalarındaki benzo gruplarına karbonat, sülfonat, fosfonat ve kuaternerleştirilebilen amino moleküllerinin periferel veya nonperiferel konumlardan bağlanmaları ile suda çözünür ftalosiyanin türev bileşiklerinin geliştirilmesi mümkündür ve bu sayede ftalosiyaninlerin dokuya enjekte edildiği andan itibaren ışık yardımı ile başlayan fotokimyasal reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi önemlerini bir hayli arttırmıştır. Pc halkasının merkezine yerleşen çinko (Zn), indiyum (In) galyum (Ga) ve alüminyum (Al) gibi metal atomları sayesinde ftalosiyanin molekülünün fotofiziksel, fotokimyasal özellikleri olumlu yönde etkilenerek ftalosiyaninleri PDT’ de kullanılabilir hale getirmiştir.

Bu tez çalışmasında; Schiff bazı içeren benzensülfonamid türevi bileşiklerin, biyoaktif özellikleri nedeniyle süstitüent olarak tercih edilmiştir. Geçtiğimiz yıllarda sentezlenen bazı sülfonamidli ftalosiyanin bileşiklerine örnek verirsek; LPG’ nin ekstraktif tatlandırılmasında kobalt ftalosiyanin tetrasülfonamid sentezlenip kullanılmış ve bu yeni bileşiğin katalitik aktivitesine bakılarak bu bileşiğin ticari olarak diğer maddelerden daha az katalizör tüketimi sağladığı bulunmuştur (Thomas, 1990). Bakır ve vanadil sülfonamid ftalosiyaninlerin karışımı içeren optik filtreler, görünür ışıkta opak, yakın IR’de ışığı geçiren özellik kazandığı rapor edilmiştir (Göbel, 2008). Süstitüe sülfonamid demir ftalosiyanin bileşikleri sentezlenerek çözünürlük aralıkları ve kararlılıkları belirlenmiş, bu bileşiklerin oksidatif şartlarda kararlılıklarını sürdürebildikleri bulunmuştur (Kim vd., 2000).

Fotodinamik terapi için polisübstitüe çinko ftalosiyanın hassaslaştırıcıların sentezi üzerine yapılan çalışmalarda bu maddelerin görünür bölge spektroskopik absorpsiyon özelliklerine bakılarak ve tekli oksijen hassaslaştırıcı etkileri belirlenerek bileşiğin invitroda fotositotoksik ve in vivoda ise antitümör foto aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Gürol ve vd., 2007; Durmuş, 2012). Literatürde son yıllarda, tez çalışma konusu ile ilgili farklı sübstitüent içeren ftalosiyanınlarla ilgili çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

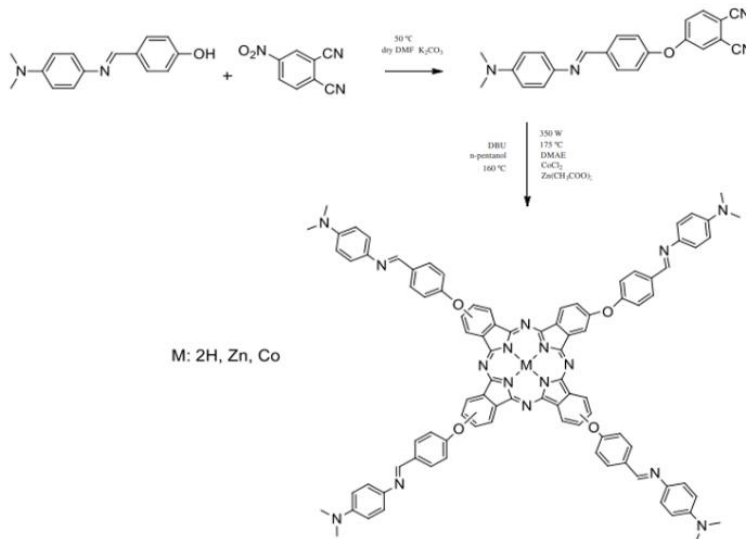
Bayrak ve arkadaşları azin segmenti içeren yeni bir ftalonitril ve bunun tetra aldazin sübstitüentli metalsiz ve metaloftalosiyaninlerini (Zn (II) ve Ni (II)), önce 4-(2-{(E)-[(2E)-(fenilmetiliden) hidrazono]metil}fenoksi) ftalolonitril bileşiğini oluşturarak (3 numaralı bileşik) ve bu bileşik ile N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) ve DBU ile 150 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca ısıtarak şekil 62' deki farklı metaller içeren ftalosiyanın komplekslerini ve metalsiz ftalosiyanın türevlerini sentezleyip, yapılarını karakterize etmişlerdir. Ayrıca bu yeni periferal tetra-aldazin sübstitüe ftalosiyanınin filmlerini oluşturarak, dc ve ac elektriksel özellikleri 295-523 K sıcaklık ve 40-105 Hz frekansta incelenmiştir. Ftalosiyanın filmlerinin aktivasyon enerjisi değerlerini hesaplayarak çalışmanın sonucunda, ftalosiyanın türevlerinin yarı iletken özellik gösterdiğini ve sıcaklık arttıkça toplu direncinin azaldığını belirlemiştir (Bayrak, vd., 2013).



Şekil 62. H<sub>2</sub>Pc, Zn ve Ni ftalosiyanın komplekslerinin sentezi



Acar ve ekibinin çalışmalarında periferal pozisyonlarda 4-[4-((E)-{[4-(dimetilamino)fenil]imino}metil)fenoksi] sübstitüentli metallsiz, Zn ve Co ftalosiyanimler (Şekil 63) ile dimetilaminonun kuarternizasyon gerçekleştirebilmesi sayesinde DMF, DMSO ve piridinde çözünebilen dörtlü katyonik metallsiz, Zn ve Co ftalosiyanimleri sentezlenmiştir. 4-((E)-{[4-(Dimetilamino)fenil]imino}metil)fenol ile 4-nitroftalonitrilin, kuru DMF, kuru  $K_2CO_3$  ve 50 °C’ de ısıtılmasıyla elde edilen 4-[4-((E)-{[4-(Dimetilamino)fenil]imino}metil)fenoksi] ftalonitril bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra bu nitril 160 °C sıcaklıkta DBU, n-pentanol ve metal tuzları ile reaksiyona sokulup Schiff bazlı ftalosiyanim kompleksleri (Şekil 63) ve kuarternize kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 64). Bu ftalosiyanimlerin agregasyon davranışları metallsiz, Zn ve Co ftalosiyanimler için kloroformda ve kuarternize metallsiz, Zn ve Co ftalosiyanimler için de DMF’ de farklı konsantrasyonlarda araştırılmıştır. Solventlerin absorpsiyon spektrumları üzerindeki etkisi ise farklı organik solventlerde incelenmiştir.  $1.4 \times 10^{-5}$  ve  $6 \times 10^{-6}$  M arasında konsantrasyon için kloroform ve DMF’ de agregasyon gözlenmemiştir. Sonuçlar, hafif reaksiyon koşullarında yüksek verimli ürünlerin, kısa reaksiyon süresi ve ucuz reaktifler ile elde edilebileceğini göstermiştir. Ayrıca katalitik sistem 4-nitrofenolün oksidasyonu için kullanışlı bir oksidasyon yöntemi olduğunu ve ftalosiyanim türevinin katalizör olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Acar, 2013).



Şekil 63. Periferal 4-[4-((E)-{[4-(dimetilamino)fenil]imino}metil)fenoksi] sübstitüentli  $H_2Pc$ , Zn ve Co ftalosiyanimlerin sentezi

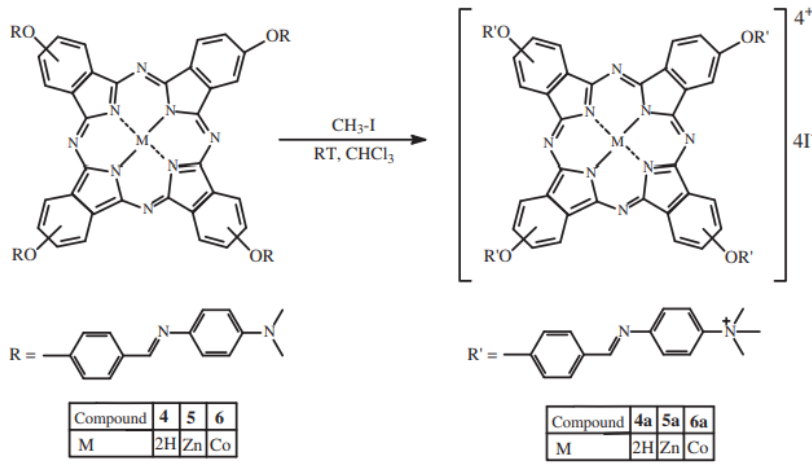
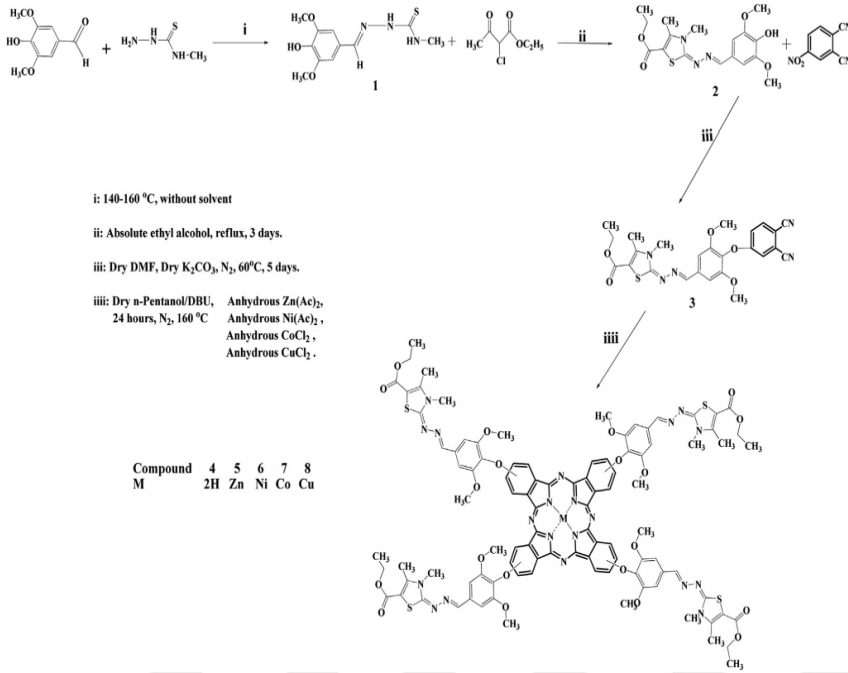


Fig. 2. The synthesis of the quaternized metal-free and metallophthalocyanines.

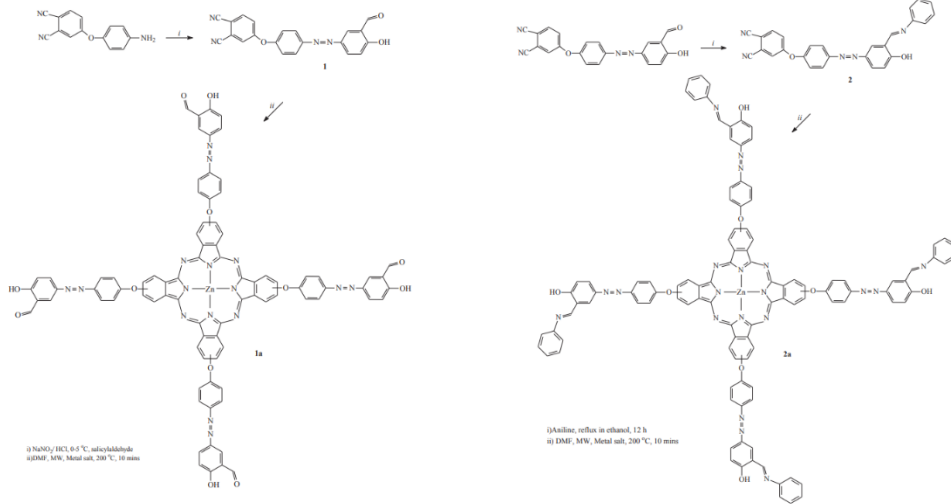
#### Şekil 64. Kuarternize Zn, Co metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin sentezi

Dede ve arkadaşları tarafından karbotiyamid kısmımlı, süstitüe tiyazol türevi içeren yeni Schiff bazı ftalonitril bileşiği ve onun metalsiz ve metalloftalosiyeninleri (Zn(II), Ni(II), Co(II) ve Cu(II) ilk kez sentezlenerek ve karakterize edilmiştir. Siringaldehit ve 4-metil-3-tiyosemikarbazid' den (E)-2-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzilidin)-N-metilhidrazinkarbotiyamid (1) sentezlenmiştir. Sonra bileşik (1) ile etil-2-kloroasetoasetat' ın reflaks edilmesiyle (E)-Etil-2-((E)-(4-hidroksi-3,5-dimetoksibenziliden)hidrazono)-3,4-dimetil-2,3-dihidro-tiyazol-5-karboksilat (2) meydana gelmiştir. Daha sonra bileşik (2) ile 4-nitroftalonitril kuru DMF ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile uygun miktarlarda 60 °C' de beş gün boyunca ısıtılarak (E)-Ethyl2-((E)-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3,5-dimetoksibenziliden)hidrazono)-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiyazole-5-karboksilat (3) bileşiği elde edilmiştir ve bunun kuru n-pentanol, DBU ve farklı metal tuzlarıyla sentezi sonucu da Schiff bazlı ftalosiyenin kompleksleri meydana gelmiştir (şekil 65). Bu yeni ftalosiyeninlerin çözünürlüğü, organik çözücüler bakımından yüksek bulunmuştur ve UV-vis spektrumları 1.6x10<sup>-5</sup> ile 4.0x10<sup>-6</sup> M konsantrasyon aralığı içinde kloroformda agregasyon göstermemiştir. Ftalosiyeninlerin elektrokimyasal özellikleri, voltametri ve kare dalga voltametrileri, dimetilsülfoksit/tetrabutylamonyum perklorat içinde döngüsel olarak da incelenmiştir. Bu ölçümler, bileşiklerin sonraki ligand veya metal bazlı tek elektronlu indirgeme ve oksidasyon süreçlerini gösterdiğini desteklemiştir (Dede, 2013).



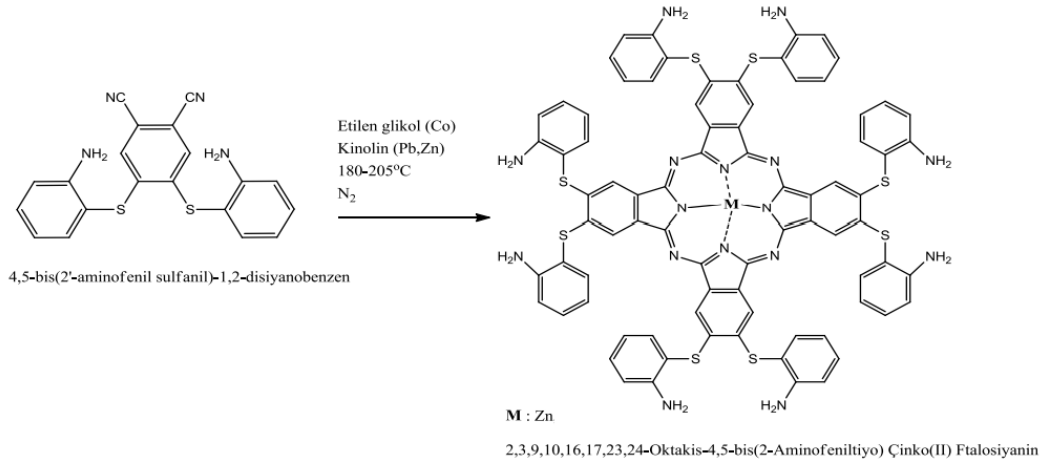
Şekil 65. Ni, Co ve Cu metali ve metalsiz ftalosiyenin sentezi

2016 yılında Kantar ve arkadaşları çalışmalarında azo içeren Schiff bazlı yeni çinko (II) ftalosiyenin kompleksleri sentezleyip, yapılarını karakterize etmişlerdir. Bu bileşiklerin absorpsiyon, emisyon, fotokimyasal ve enzim inhibisyon özellikleri araştırılarak, bileşiklerin emisyon spektrumlarında büyük Stokes kayma değerleri gösterdiklerini kanıtlamışlardır. Şekil 66' da sentezleri verilen ftalosiyenin bileşiklerinin (1a ve 2a), uyarılmış durum molekül içi proton transferi (ESIPT; uyarılmış hal molekül içi proton transfer reaksiyonu) gösteren ilk ftalosiyenin örnekleri oldukları belirtilmiştir. Ayrıca bu ftalosiyenin floresan boyaların sentezi, tekstil boyaları, biyomoleküler floresans görüntüleme ve kemosensör gibi birçok alanda araştırma ve uygulama potansiyeline sahip olduğunu belirlemişlerdir. Bulguları, bileşiklerin gut hastalığının önlenmesi ve tedavisinde faydalı materyaller olabileceğini ve azo içeren Schiff bazlı yeni ksantin oksidaz (XO) inhibitörlerinin geliştirilmesini sağlayabileceği bildirilmiştir (Kantar, 2016).

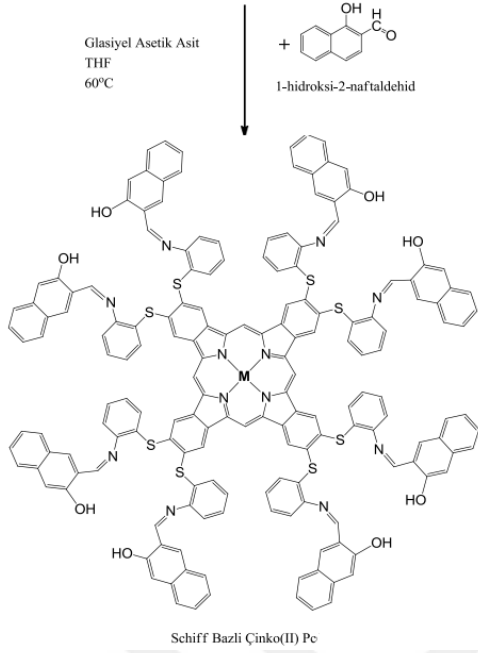


Şekil 66. ESIPT gösteren ilk ftalosiyanın örnekleri (1a, 1b)

Aytekin yüksek lisans tez çalışmasında, Schiff bazlı ftalosiyanın sentezini üç adımda gerçekleştirmiştir (Şekil 67). 4,5-bis (2'-aminofenil sülfanil)-1,2-disiyanobenzen ligantını sentezlendikten sonra bu ligantın çinko tuzuyla reaksiyonundan onun çinko(II) metalli türevini elde etmiştir. Bu ZnPc ile 1-hidroksi-2-naftaldehit (HNA)'nın reaksiyonundan da Schiff bazlı ZnPc elde edilmiştir (Şekil 68). Bu çalışmada sentezlenen Schiff bazlı Zn ftalosiyanın için Q bandının karakteristik piki THF içerisinde 713 nm' de yoğun ve tek band olarak gözlenmiştir (Aytekin, 2016).



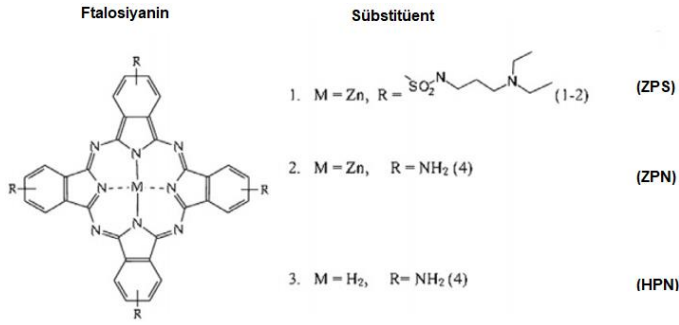
Şekil 67. 2'-aminofenil sülfanil içeren Schiff bazından ZnPc sentezi



Şekil 68. Schiff bazlı Zn (II) ftalosiyanın sentezi

Vertsimakha ve arkadaşları çalışmalarında sülfonamid çinko ftalosiyanın (ZPS), amin çinko ftalosiyanın (ZPN) ve metalsiz amin ftalosiyanın (HPN) ince filmler sentezleyerek, bunlar ve -N, N'-dimetilperilen-tetrakarboksilikasit diimid, pentasen, kurşun ftalosiyanın organik yarı iletkenli ftalosiyanın türevlerinden yapılan ince film heteroyapılarının optik ve fotovoltaik özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 69). Çalışmada ZPS ince filmler, kloroform çözeltilisinden döndürerek kaplama ve DMF çözeltilisinden dökülerek biriktirilmiştir. Kalın film ise döküm hacminin artırılmasıyla elde edilmiştir. HPN ince filmler yukarıda belirtilen yöntemlerin her ikisi kullanılarak sulu NaOH çözeltilisinden hazırlanmıştır. Ftalosiyanın filmleri birkaç hafta havada bekletilmiş, organik yarı iletkenlerin üst katmanları 370 K sıcaklıkta termal olarak biriktirilmiştir. Optik deneyler için fotovoltaik ölçümler, ITO (İndiyum Kalay Oksit) kaplı cam yüzeylerde gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda ftalosiyanın molekülüne sülfonamid ikamesinin pratikte absorpsiyon spektrumlarını etkilemediği gösterilmiştir. ZPS spektrumlarında, NH<sub>2</sub> ikamesi, uzun dalga aralığında ek emilimin ortaya çıkmasına neden olmuş ve bu davranış, NH<sub>2</sub> ikameli ftalosiyanın etkileşimi nedeniyle daha verimli olması, moleküler agregasyonun artmasıyla açıklanmıştır. Ftalosiyanın filmlerin fotovoltaik hassasiyeti sırasıyla ZPS> ZPN> HPN şeklinde azaldığı tespit edilmiştir. İnce filmler üzerinde N, N'-dimetilperilen-

tetrakarboksilikasit diimid ve pentasenin termal birikimi ftalosiyanın türevlerinin, ara yüzeyde yeterince yüksek potansiyel bariyer oluşmasına neden olmuştur. En yüksek fotosensitivite pentasen film heteroyapılarda gözlenmiştir.

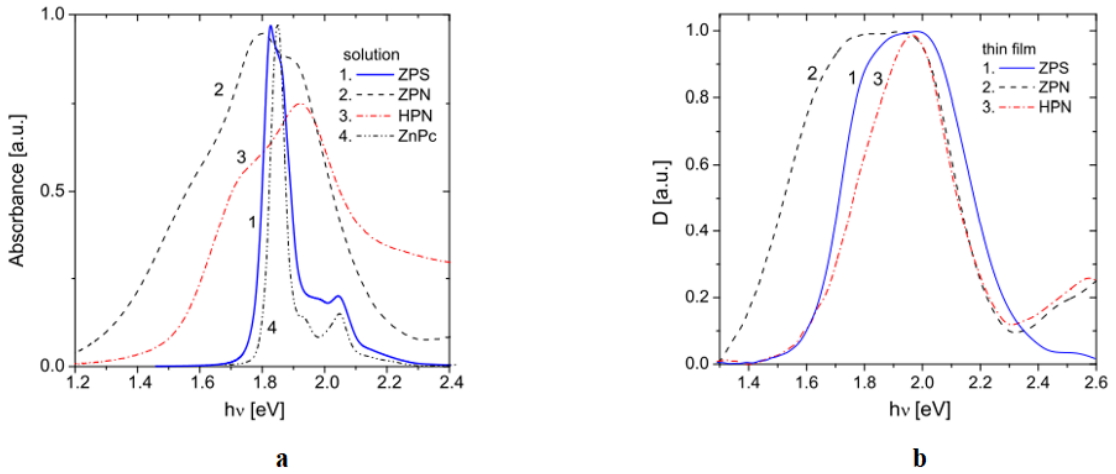


Ya. Vertsimakha et al./Chemical Physics 404 (2012) 16–21

Şekil 69. ZPS, ZPN, HPN kodlu çalışılan ftalosiyanınların kimyasal yapısı

Çalışmanın sonucunda ftalosiyanın molekülündeki sülfonamid gruplarının süstitüsyonunun, zayıf moleküler etkileşimli organik boyalar için tipik çözeltinin absorpsiyon spektrumunu etkilemediğini göstermişlerdir. Sülfonamid grubunun bağlanması çinko ftalosiyanınin uçucu organik çözücüler içindeki çözünürlüğünü önemli ölçüde arttırarak filmlerin çözeltisinin hazırlanmasına ve işlenmesine olanak tanımıştır. Çinko ftalosiyanın ve ZPS çözeltilerinin elde edilen absorpsiyon spektrumlarına göre (Şekil 70), sülfonamid grubunun ftalosiyanın molekülü, emilimi zayıf bir şekilde etkilemiştir. ZPS spektrumu, çinko ftalosiyanın spektrumuna kıyasla biraz daha genişlemiştir. Bu küçük genişleme ZPS molekülündeki iki sülfonamid grubunun çeşitli şekillerdeki pozisyonları ile açıklanmıştır. ZPS spektrumu, tetrabutyl ikameli çinko ftalosiyanın gibi zayıf etkileşimli tipik organik boyaların spektrumuna benzer bulunmuştur. Özellikle uzun dalga aralığında ek bir emilim, ZPN çözücülerini ve filmlerinin spektrumlarında gözlemlenmiştir. ZPN spektrumları, ikame edilmemiş çinko ftalosiyanın ve ZPS absorpsiyon spektrumlarına kıyasla daha geniş olduğu gözlenmiştir (Şekil 70a) Ayrıca kolloid partikülleri, solüsyondaki çok düşük boya konsantrasyonunda bile ZPN solüsyonlarında görülmüştür. Bu etki, ftalosiyanınin  $\text{NH}_2$  ikamesi altında agregasyon artışı ile açıklanmıştır. Çünkü  $\text{NH}_2$  kuyruğu, ZPN moleküllerinin birbirine daha yakın yaklaşmasına ve moleküllerin daha güçlü etkileşime girmesine izin verecek kadar kısadır. Sonuç olarak, ZPN için spektral maksimum

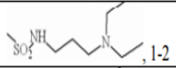
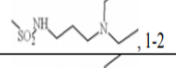
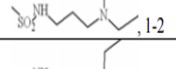

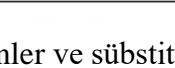
düşük enerjili tarafa kaymış oluğunu ve 1.2-1.7 eV aralığında yeni bantlar geliştiği gözlemlenmiştir (Şekil 70b). Amin grubunun çinko ftalosiyanine bağlanması moleküllerin çözünürlüğünü iyileştirmemiş, ancak çözelti ve filmler için absorpsiyon spektrumlarında uzun dalga boyu aralığında ek bir absorpsiyon gözlenmiştir. Ayrıca çinko ftalosiyaninin sülfonamid ikamesi ince filmlerde yük taşıyıcılarının fotojenerasyonunun verimliliğini etkilediğini, ancak amin gruplarının çinko veya metallsiz ftalosiyanine bağlanması fotovoltaik duyarlılığı ZPS filmler ile karşılaştırıldığında 50 kat daha fazla azaltığını tespit etmişlerdir (Vertsimakha, vd., 2012).

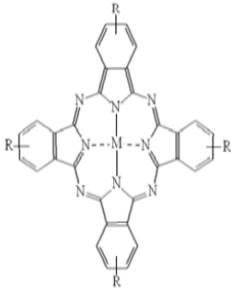


Şekil 70. a) ZPS(1), ZPN(2), HPN(3) ve ZnPc(4) absorpsiyon spektrumları b) (1), (2) ve (3) filmlerinin optik yoğunluk spektrumları

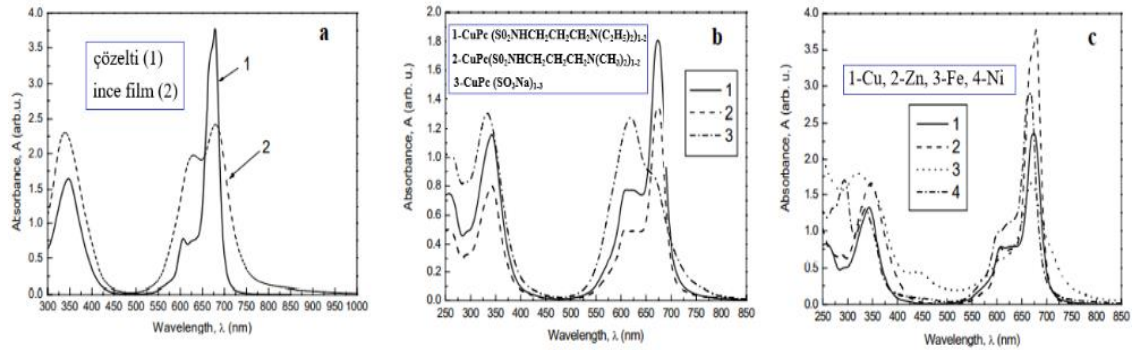
Pochekaylov ve ekibi çalışmalarında, sülfonamid süstitüe ftalosiyaninleri, süstitüe edilmemiş ftalosiyaninlerden klorsülfonasyon ile sentezlemiş ve ürünler uygun amin ile reaksiyona sokulmuştur. Metalloftalosiyanin polisülfonik asit polisodyum tuzları, süstitüe edilmemiş ftalosiyaninlerden sülfonatlanarak sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyaninlerin ince filmlerinin siklik voltametri ölçümleri gerçekleştirilerek ince filmin spektrumunun hafif kırmızı bölgeye kaydığını gözlemişlerdir. Ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumlarının merkez metal atomlarına bağlılıkları karşılaştırılıp, Cu, Zn, Fe ve Ni katyonlarının etkileri verilmiştir. Absorpsiyon bantlarının konumlarının, hafif artan katyon yarıçapı ile daha düşük enerjilere geçtiği gözlenmiştir. Ftalosiyanin ince filmlerine ısıtma işlemi uygulanarak ısıtma sırasında yapısal değişiklikler gözlemlenerek yapı morfolojisinin şekilsizden çok düzenliye doğru değiştiği belirlenmiştir. Pc film 5 saat 140 °C' ye kadar ısıtıldığında, absorpsiyon

spektrumunda 800 nm' deki pikin kaybolduğu, çalışmada HOMO ve LUMO seviyelerinin değerlerinin merkezi katyonlara bağlı olarak ve 0.3 ila 0.5 eV aralığında değiştiği gözlenmiştir. Tetrasiyano-1,4-kinodimetan sülfonamid çinko ftalosiyanın ince filminin spektrumunda, yük transfer kompleksi oluşumuyla ilgili olan 900 nm civarında zayıf ve 450-500 nm civarında iki yeni bant gösterdiği tespit edilmiştir. Bir yük transfer kompleksinin karanlık ve foto iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesinin fotoelektronik uygulamalar için çok önemli olduğu ve çalışmada ısıl işlem kullanılarak yönlendirilmiş ftalosiyanın film yapıları elde edilebileceğini kanıtlamışlardır (PocheKaylov, vd., 2007).

No				zc
		M =	R =	
1	$\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{Na})_{1,3}$	Cu	$\text{SO}_3\text{Na}$ , 1-3	$\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{Al}(\text{OH})\text{Pc}(\text{SO}_3\text{H})_{1,3}$	Al(OH)	$\text{SO}_3\text{H}$ , 1-3	$\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$
3	$\text{CuPc}(\text{Sulphonamide})_{1,2}$	Cu		Kloroform
4	$\text{ZnPc}(\text{Sulphonamide})_{1,2}$	Zn		Kloroform
5	$\text{FePc}(\text{Sulphonamide})_{1,2}$	Fe		Kloroform
6	$\text{NiPc}(\text{Sulphonamide})_{1,2}$	Ni		Kloroform
7	$\text{CuPc}(\text{Sulphonamide})_{1,2}$	Cu		Kloroform



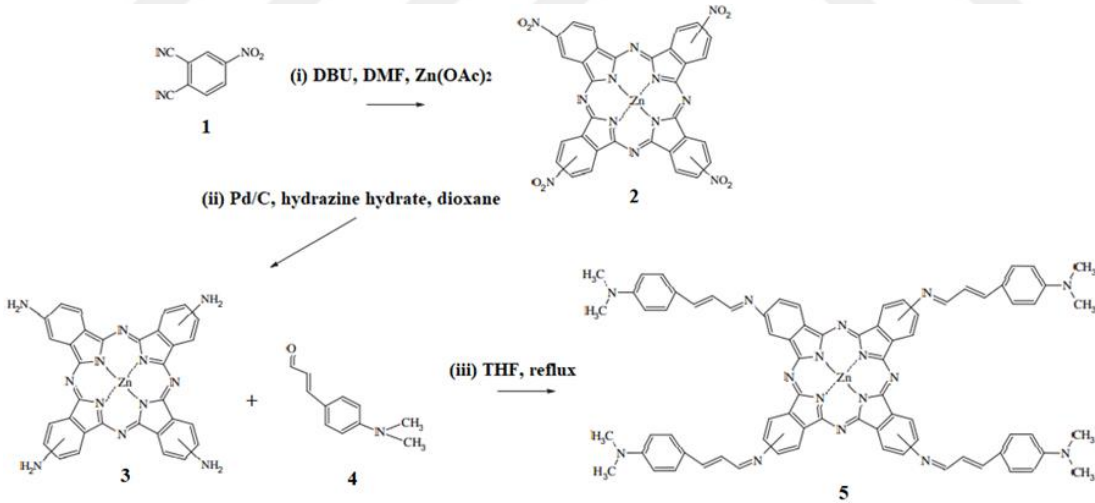
şekil 71. alışılan metalloftalosiyanimler ve sbstitentleri



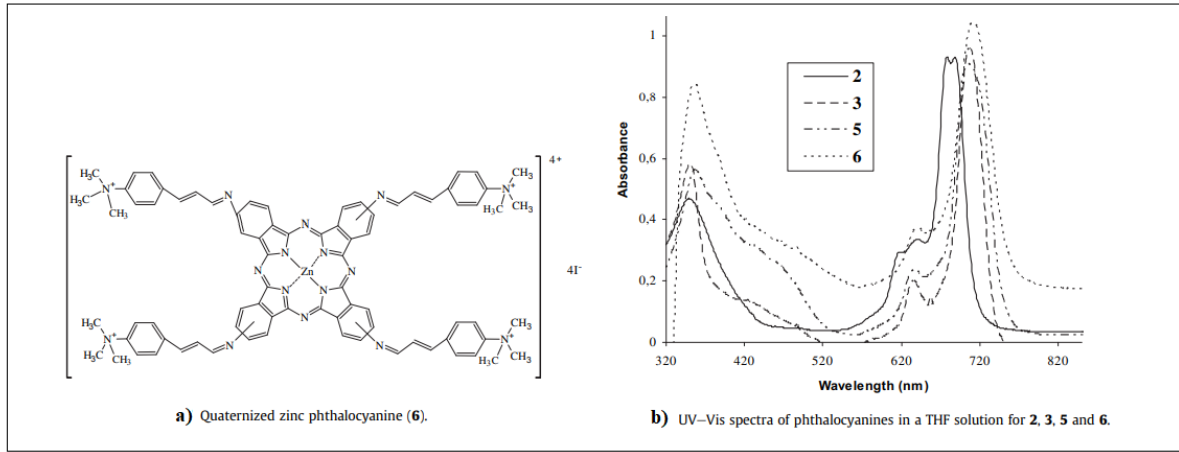
şekil 72. a) Zn 3-diethylamino-1 sülfonamid ftalosiyanınin absorpsiyon spektrumları b) Sübstitüentlerin ftalosiyanınin absorpsiyon spektumuna etkisi c)Metalli sülfonamid sübstitüe ftalosiyanimlerin kloroformda optik absorpsiyon spektrumları



Karaoğlan ve çalışma arkadaşları, çalışmalarında doğrudan periferel pozisyonlar üzerine bağlı dört Schiff baz sbstituenti içeren yeni bir çinko metalli ftalosiyanin ve onun tetra katyonik metalloftalosiyanini (M=Zn) sentezleyip (Şekil 73 ve 74a), bunların yapı karakterizasyonu gerçekleştirilerek, voltametrik ve spektroeletrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 74b). Hem ncl bileşiklerde hem de ürünlerde elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetrik ölçümler gerçekleştirilerek komplekslerin elektroaktif nitro, amin ve Schiff baz grupları sayesinde yaygın Pc halkası tabanlı işlemlere ek olarak ekstra elektron transfer reaksiyonu sergilediği gösterilmiştir. Amin ve sinnamaldehit gruplarının ekstra konjugasyonu, hem Q band maksimumunda batokromik kaymaya (yaklaşık 30 nm) hem de CV ölçümlerinde daha düşük redoks potansiyeline (yaklaşık 400 mV) neden olmuştur. Pc halkasının doymamış sinamaldimin grupları ile doğrudan konjugasyonu, redoks işlemlerinin negatif tarafa kaymasına ve kompleksin çalışma elektrotu üzerinde polimerizasyona neden olmuştur. Elektroaktif nitro, amino ve sinamaldimin grupların varlığının, metalloftalosiyaninlerin elektrokimyasal teknolojik uygulamalarda istenen özelliklerinden biri olan ftalosiyaninin halkasının redoks zenginliğini genişletmiş olduğunu bildirmişlerdir (Karaoğlan, 2011).



Şekil 73. Çalışılan ZnPc (3) ve ve onun tetra katyonik ZnPc (5) kompleksinin sentezi

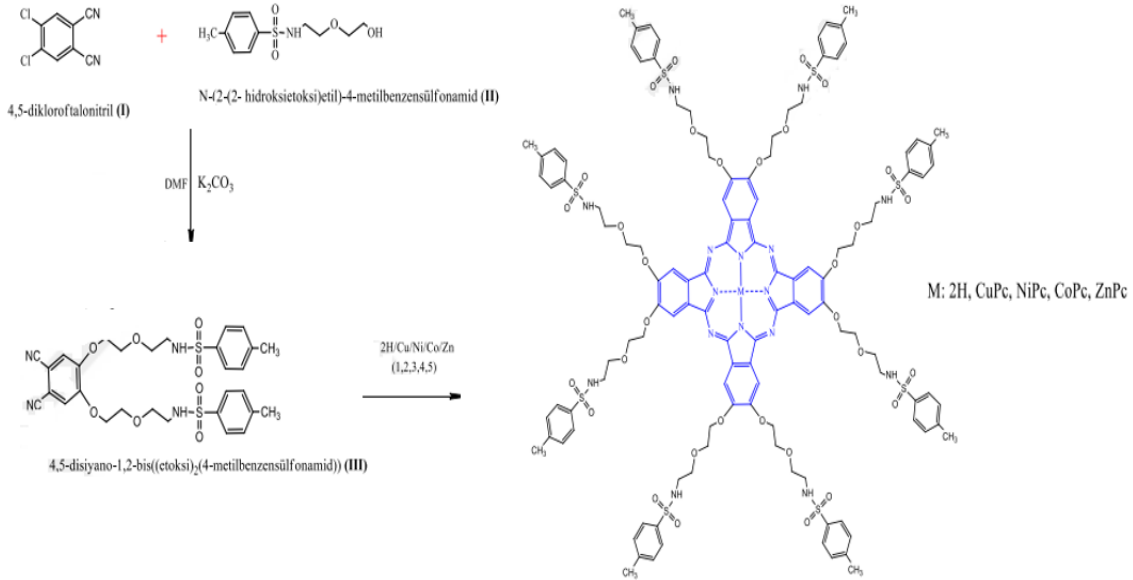


Şekil 74. a) Çalışılan kuarternize ZnPc (6) kompleksi b) Çalışılan Pc'lerin (2, 3, 5, 6) THF' deki UV-vis spektrumları

2003 yılında Amerikan Bilimsel ve Endüstriyel Araştırmalar Konseyi (Council of Scientific and Industrial Research, IND) tarafından LPG' de bulunan merkaptanların, hafif petrol damıtıklarındaki pentanların giderilmesi yani, LPG ve hafif petrol damıtıklarının tatlandırılması için sıvı-sıvı ekstraksiyonu prosesinde metal ftalosiyanın sülfonamid katalizörü kullanarak patent geliştirmişlerdir. US6565740B2 numaralı patent belli sıcaklık, basınç ve derişim aralıklarında metal ftalosiyanın sülfonamid katalizörü varlığında alkali metal hidroksitin alkollü çözeltisi ile ekstrakta bulunan merkaptanları, aynı sıcaklık ve basınçta hava, oksijen veya oksijen içeren herhangi bir gazdan geçirerek disülfidlere dönüştüren ve üstteki disülfid katmanını alkali çözeltiden ayıran süreci içermektedir. Kullanılan metal ftalosiyanın sülfonamid katalizörü sayesinde alkali çözelti yeniden kazanılmaktadır (Sain, 2003).

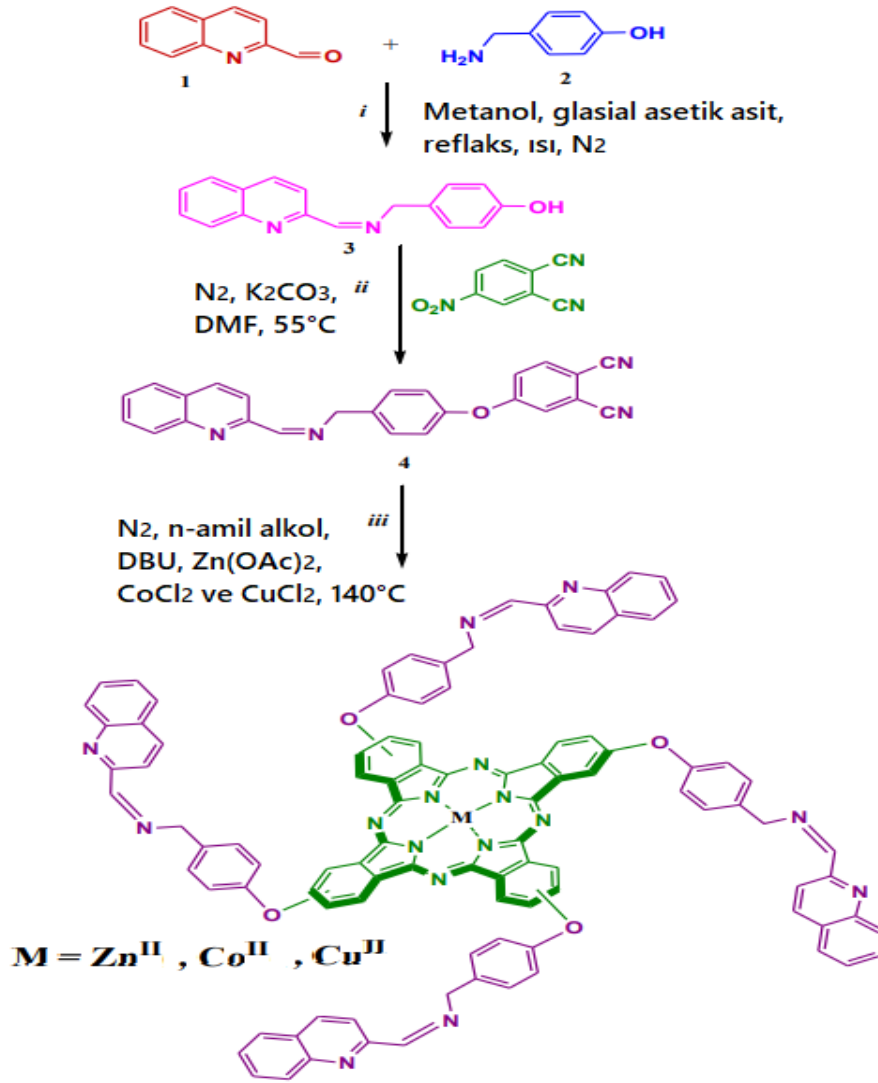
Alagöz yüksek lisans tez çalışmasında 4,5-dikloroftalonitril (I) ve N-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-4-metilbensülfonamid (II) başlangıç maddelerinden 4,5-disiyano-1,2-bis((etoksi)2(4- metilbensülfonamid)) (III) bileşimini sentezleyerek bu bileşiği DBU katalizörü varlığında ve çözücü olarak DMEA (dimetiletanolamin) ile reaksiyonu sonucu metalsiz ftalosiyanın ( $H_2Pc$ ) (1),  $CuCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $Zn(CH_3COO)_2$  tuzları, DBU katalizörü ve DMEA ile de  $CuPc$  (2),  $NiPc$  (3),  $CoPc$  (4) ve  $ZnPc$  (5) metalloftalosiyaninlerini sentezlemiştir (Şekil 75). DMSO, DMF gibi organik çözücülerde

çözünürlükleri düşük bulunan, sentezlenen eter köprülü sülfonamid grubu içeren metallsiz ve metalloftalosiyanınların yapılarını çeşitli analiz teknikleriyle aydınlatılarak literatüre kazandırmıştır (Alagöz, 2019).



Şekil 75. Eter köprülü sülfonamid grubu içeren metalli ve metallsiz Pc'lerin sentez şeması

Yalazan ve arkadaşları çalışmalarında, yeni bir Schiff baz bileşiği (Z)-4-((kinolin-2-ylmetilenamino)metil) fenol (3) ve ftalonitril türev bileşiği (Z)-4-(4-((kinolin-2-ylmetilenamino)metil)fenoksi)ftalonitril (4) sentezleyerek, daha sonra ise periferik pozisyonlarda kinolin grubu içeren Schiff bazlı çinko (II) (Pc-5), kobalt (II) (Pc-6) ve bakır (II) (Pc-7) ftalosiyanın komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 76). Sentezlenen bileşiklerin ve onun ftalosiyanın türevlerinin yapıları karakterize edilerek, metalloftalosiyanınların agregasyon özellikleri de polar ve apolar çözücülerde araştırılmıştır. Sonuç olarak sentezlenen tüm ftalosiyanın komplekslerinin dietil eter, DCM, etil asetat, THF gibi kloroform, DMF ve DMSO gibi birçok organik çözücüde iyi çözünürlük sergilediklerini ve kloroform, THF ve DCM' de  $2.0 \times 10^{-6}$ - $1.2 \times 10^{-6}$  M konsantrasyon aralığında herhangi bir agregasyon göstermediklerini rapor etmişlerdir (Yalazan, 2020).



Şekil 76. (Z)-4-((kinolin-2-ylmetilenamino)metil)fenol içeren metalloftalosiyaninlerin sentezi

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez reaksiyonlarında ve ürünlerin saflaştırılmasında kullanılan kimyasal maddeler aşağıda verilmiştir.

Tablo 6

Sentez ve Karakterizasyonda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	CAS-No
Asetik asit	64-19-7
Aseton	67-64-1
Asetonitril	75-05-8
5-Br Salisilaldehit	1761-61-1
5-Br 3-OCH <sub>3</sub> Salisilaldehit	5034-74-2
Çinko asetat dihidrat	5970-45-6
1,8-Diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene	6674-22-2
Diklorometan	75-09-2
Dimetil formamid	68-12-2
Dimetil sülfoksit	67-68-5
Etanol	64-17-5
Fosfor pentaoksit	110-54-3
Kloroform	67-66-3
Metanol	67-56-1
4-Nitroftalonitril	31643-49-9
Potasyum karbonat	584-08-7
p-Toluen Sülfonik asit	104-15-4
Silika jel	7631-86-9
Sülfametizol	144-82-1
Sülfapiridin	144-83-2
Tetrahidrofuran	108-88-3
Toluen	108-88-3

### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlerin ve saflaştırmaların tümü Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Katı Hal Kimya Laboratuvarında gerçekleştirildi. FTIR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum100 spektrofotometresi ile alındı. Ultraviyole spektrumları için Shimadzu 2001-UV UV-*vis* spektrofotometresi kullanıldı. NMR spektrumları, Varian 500 MHz NMR spektrometresi ile kütle spektrumları Bruker microflex LT MALDI-TOF MS kütle spektrofotometresi ve floresans spektrum ölçümleri Varian Cary Eclipse Floresans Spektrofotometresi ile alındı. Termogravimetrik analizler için Perkin Elmer TGA 8000 cihazı kullanıldı.

### 3.3. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler

Gerçekleşen reaksiyonların aşamaları, sentez basamakları ve reaksiyon yöntemleri aşağıda verilmiştir:

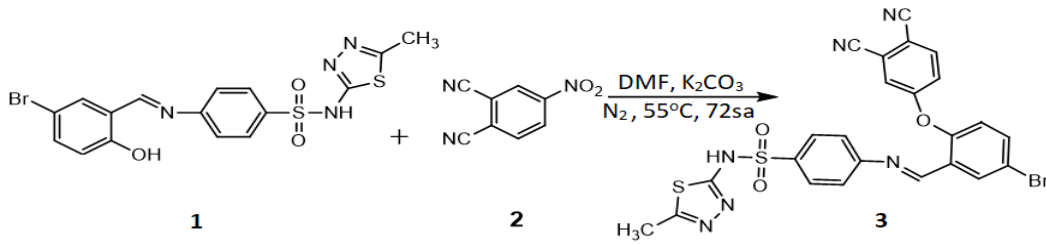
#### 3.3.1. Schiff Bazlı Benzensülfonamid Türevli Bileşiklerin (1, 4, 6 ve 8) Sentezi

4-[[*(1E)*-(5-bromo-2-hidroksifenil)metilen]amino]-*N*-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il) benzensülfonamid (**1**), [[*(1E)*-(5-bromo-2-hidroksi-3-metoksifenil)metilen]amino]-*N*-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)benzensülfonamid (**4**), 4-[[*(E)*-(5-bromo-2-hidroksibenzeniliden)amino]-*N*-(piridin-2-il)benzensülfonamid (**6**) ve 4-[[*(E)*-(5-bromo-2-hidroksi-3-metoksi benzeniliden)amino]-*N*-(piridin-2-il) benzensülfonamid (**8**) sırasıyla, sülfonamid türevleri (sülfapiridin ve sülfametizol) ile salisilaldehit türevleri (5-Br ve 5-Br-3-OCH<sub>3</sub>) 1:1 mol oranlarında alınarak, *p*-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde susuz etanol ortamında 78 °C' de literatüre göre imin oluşumu reaksiyonu aracılığıyla sentezlendi (Şahal, 2016). Sentezlenen bileşiklerin yapılarını belirlemek için kullanılan spektroskopik verilerin, literatürdeki bileşiklerin spektroskopik tekniklerdeki verileri ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

### 3.3.2. Schiff Bazlı Benzensülfonamid Türevi İçeren Yeni Ftalonitril Türevlerinin ve Onların Çinko(II) Metalli Ftalosiyanın Komplekslerinin Sentezi

#### (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il) benzensülfonamid Bileşiğinin (3) Sentezi

Azot atmosferi altında 50 ml' lik iki boyunlu bir reaksiyon balonuna (0.500 g, 1.103 mmol) (1), (0.169 g, 0,976 mmol) 4-nitroftalonitril (2), (0.338 g, 2.452 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 15 ml DMSO eklendi. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında 55 °C sıcaklıkta 72 saat karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi yapılarak reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı buzlu su üzerine damlatılarak çöktürüldü. Süzülen ürün ortam nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Ardından ham ürün, etil alkolde kristalleştirme yoluyla saflaştırıldı. Son olarak, katı bileşik, soğuk etil alkol ile yıkandı, süzüldü ve bir vakumlu desikatörde kurutuldu. (Verim: %82.35; 0.468 g; C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>; 579.45 g/mol; Renk: Sarı; Çözünürlük: DMF, DMSO, THF, Aseton; IR (ATR)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3073 (=C-H str.), 2872 (>CH<sub>2</sub>), 2231 (C≡N str.), 1687 (C=C str.), 1592 (C=N), 1396 (-SO<sub>2</sub> str), 686(C-S str.), 958-662(C-C str.); <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), (δ: ppm): 10.06(s, 1H, -N-H), 8.60(s, 1H, CH=N), 8.25-7.24(m, 10H, Ar-CH), 3.30(s, 3H, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), (δ: ppm): 188.60, 160.88 (-CH=N), 154.94, 115.87 (-C≡N), 139.48-109.76.

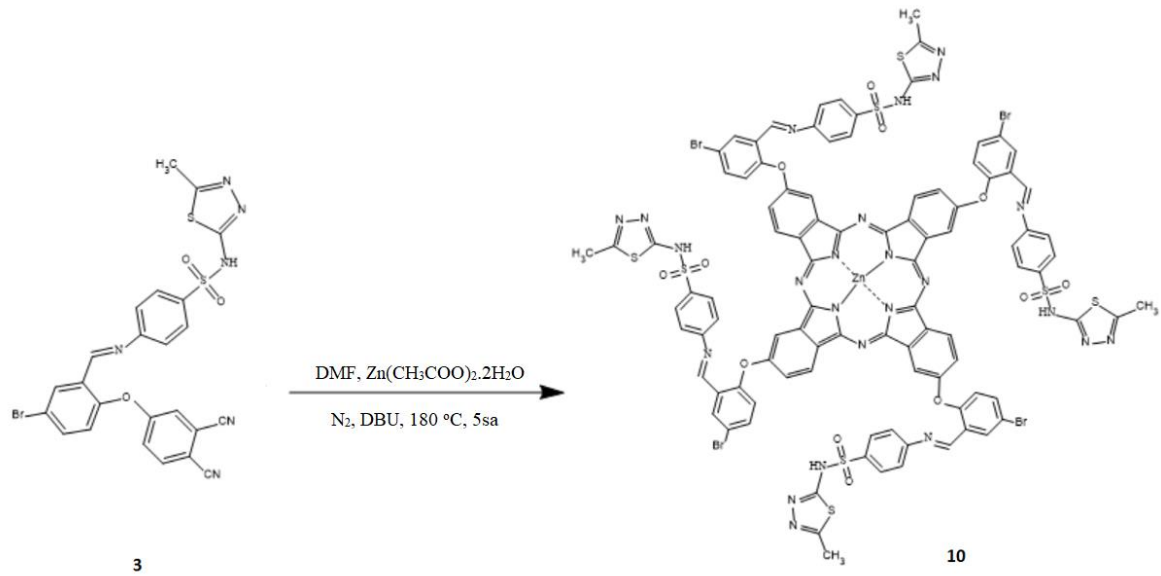


Şekil 77. (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid bileşiğinin (3) sentez şeması

**2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden) amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid] Çinko(II) Ftalosiyenin Kompleksinin (10) Sentezi**

Reaksiyon tüpüne bir kuvars potada toz haline getirilen (3) (0,194 g, 0,336 mmol) ve  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (0,018 g, 0,084 mmol) aktarıldı. Bu reaksiyon karışımına 2 ml kuru DMF ilave edilerek azot atmosferi altında bir saat boyunca 180 °C sıcaklıkta reflaks edildi. Ardından karışıma katalitik miktarda 2, 3 damla 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undek-7-ene (DBU) ilave edilerek tekrar bir azot atmosferi altında 4 saat boyunca 180 °C sıcaklıkta karıştırılarak reflaks edildi. Reaksiyon karışımı, metanol eklenerek çöktüldü. Yeşil renkli ürün süzülme ve safsızlıkları uzaklaştırmak için ürün sırasıyla; *n*-heksan, asetik asit ve saf su karışımı (70:30), saf su, metanol, etanol ve aseton ile bir Soxhlet cihazında 8 saat yıkandı ve ardından ürünün safsızlığı ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Ham ürün, eluent olarak kloroform: metanol solvent sistemi (10: 3) kullanılarak dolgu maddesi olarak silika jel üzerinden kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı. Ürün vakumda  $P_2O_5$  üzerinde kurutuldu. Verim: %22.24; 0.044 g;  $C_{96}H_{60}Br_4N_{24}O_{12}S_8Zn$ ; 2383.17 g/mol; Renk: Yeşil; Çözünürlük: DMF, DMSO, THF, DCM, Asetonitril; EN: >300°C; IR (ATR)  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3045(=C-H str.), 1593 (C=C str.), 1334 (S=O str.), 1246 (C-O std.), 1083-728 (C-C str.);  $^1H$  NMR (400MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 10.06 (s, 4H, -N-H); 8.12 (s, 4H, CH=N); 7.89-7.21 (m, 45H, Ar-CH); 3,29 (s,12H, -CH<sub>3</sub>); 2.84-2.39;  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ : ppm): 163.80(-CH=N), 161.28, 148.99, 137.09, 117.23-110.09; UV-vis (DMSO):  $\lambda_{max}(nm)$  (log $\epsilon$ ): 697 (5.02), 635 (1.34), 335 (1.96).



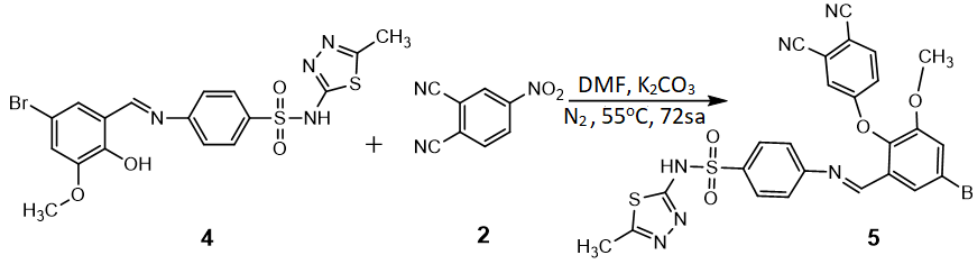


Şekil 78. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden) amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid] çinko(II) ftalosiyanın kompleksinin (10) sentez şeması

### (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid Bileşiğinin (5) Sentezi

Azot atmosferi altında 50 ml' lik iki boyunlu bir reaksiyon balonuna (0,533g, 1.103 mmol) (4), (0,169 g, 0,981 mmol) 4-nitroftalonitril (2), (0,338 g, 2,452 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ve 15 ml DMSO eklendi. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında 55 °C sıcaklıkta 72 saat karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi yapılarak reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı buzlu su üzerine damlatılarak çöktürüldü. Süzülen ürün ortam nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Ardından ham ürün, etil alkolde kristalleştirme yoluyla saflaştırıldı. Son olarak, katı bileşik, soğuk etil alkol ile yıkandı, süzüldü ve bir vakumlu desikatörde kurutuldu. (Verim: %85.50; 0.51 g;  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{BrN}_6\text{O}_4\text{S}_2$ ; 609,47 g/mol; Renk: Koyu sarı; Çözünürlük: DMSO, THF, Aseton, DMF; IR (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3076 (=C-H str.), 2875, 2230 (C $\equiv$ N str.), 1689 (C=C str.), 1597 (C=N), 1388 (-SO<sub>2</sub> str), 1131(C-O std.), 1027-762, 682(C-S str.); <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), ( $\delta$ : ppm): 10.19(s, 1H, -N-H), 8.50(s, 1H, CH=N),

8.26-7.23(m, 9H, Ar-CH), 3.30(s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.30(s, 3H, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), (δ: ppm): 188.67, 161.29 (-CH=N), 153.28, 117.02 (-C≡N), 142.17-108.85.

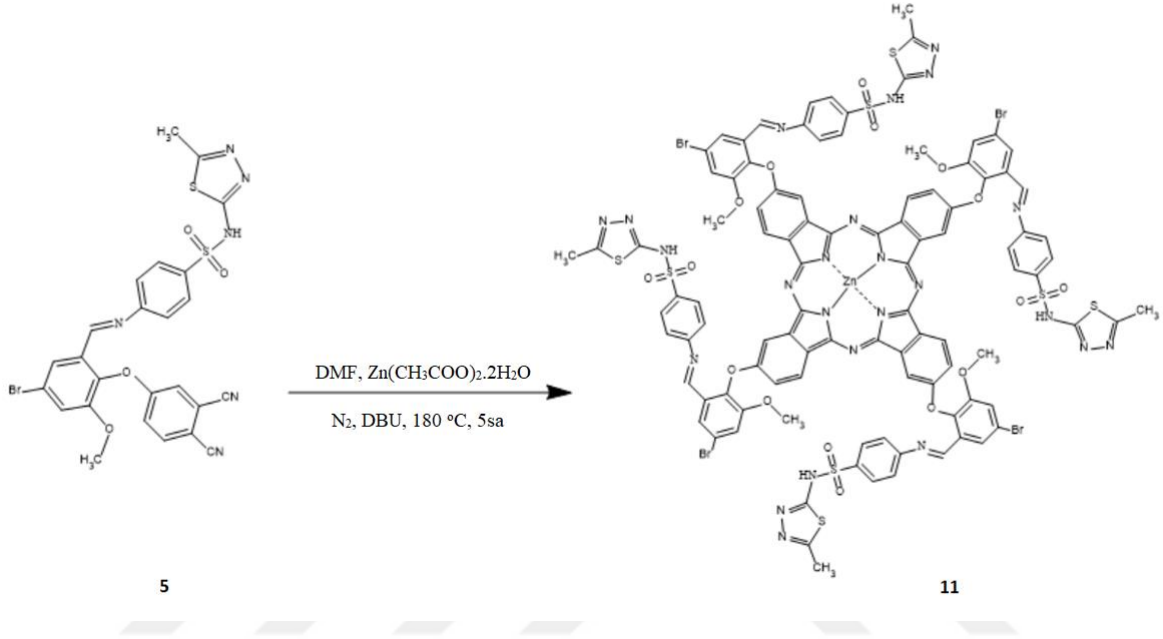


Şekil 79. (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzenesülfonamid bileşiğinin (5) sentez şeması

### 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[[(E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-(λ<sup>1</sup>-oksidanil)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2il)benzenesülfonamid] Çinko(II) Ftalosiyanın Kompleksinin (11) Sentezi

Reaksiyon tüpüne bir kuvars potada toz haline getirilen (5) (0.204 g, 0,336 mmol) ve Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (0.018 g, 0.084 mmol) aktarıldı. Bu reaksiyon karışımına 2 ml kuru DMF ilave edilerek azot atmosferi altında bir saat boyunca 180 °C sıcaklıkta reflaks edildi. Ardından karışıma katalitik miktarda 2, 3 damla 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undek-7-ene (DBU) ilave edilerek tekrar bir azot atmosferi altında 4 saat boyunca 180 °C sıcaklıkta karıştırılarak reflaks edildi. Reaksiyon karışımı, metanol eklenerek çöktüldü. Yeşil renkli ürün süzüldü ve safsızlıkları uzaklaştırmak için ürün sırasıyla; *n*-heksan, asetik asit ve saf su karışımı (70:30), saf su, metanol, etanol ve aseton ile bir Soxhlet cihazında 8 saat yıkandı ve ardından ürünün safsızlığı ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Ham ürün, eluent olarak kloroform: metanol solvent sistemi (10: 3) kullanılarak dolgu maddesi olarak silika jel üzerinden kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı. Ürün vakumda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. Verim: %24.33; 0.51 g; C<sub>100</sub>H<sub>68</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>24</sub>O<sub>16</sub>S<sub>8</sub>Zn; 2503.27 g/mol; Renk: Koyu yeşil; Çözünürlük: DMSO, THF, DCM, Asetonitril, DMF; EN: > 300°C. Renk: Koyu

yeşil; IR (ATR)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3058(=C–H str.), 1590 (C=C str.), 1339 (S=O str.), 1269 (C–O std.), 1082-728 (C–C str.);  $^1\text{H}$  NMR (400MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 11.65 (s, 4H, -N-H); 8.40 (s, 4H, CH=N); 8.04-7.19 (m, 48H, Ar-CH); 3,28 (s,12H, -OCH $_3$ ); 3.71-2.19;  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ : ppm): 162.90 (CH=N), 147.88, 158.54, 142.85-113.22; UV-vis (DMSO):  $\lambda_{\max}(\text{nm})$  (log $\epsilon$ ): 694 (5.01), 646 (1.22), 330 (1.86).

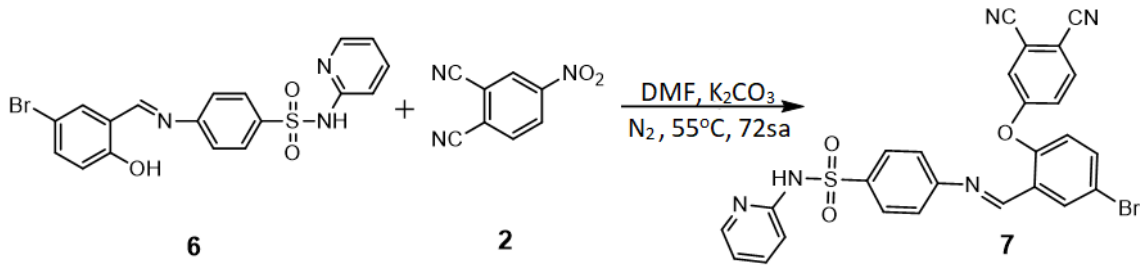


Şekil 80. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzenesülfonamid] çinko(II) ftalosiyanın kompleksinin (**11**) sentez şeması

### (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzenesülfonamid Bileşiğinin (7) Sentezi

Azot atmosferi altında 50 ml' lik iki boyunlu bir reaksiyon balonuna (0.476 g, 1.103 mmol) (**6**), (0,169 g, 0,981 mmol) 4-nitroftalonitril (**2**), (0,338 g, 2.452 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ve 15 ml DMSO eklendi. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında 55 °C sıcaklıkta 72 saat karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi yapılarak reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı buzlu su üzerine damlatılarak çöktürüldü. Süzülen ürün ortam nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Ardından ham ürün, etil alkolde kristalleştirme yoluyla

saflaştırıldı. Son olarak, katı bileşik, soğuk etil alkol ile yıkandı, süzülde ve bir vakumlu desikatörde kurutuldu. Verim: %83.50; 0.457 g; C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S; 558.41 g/mol; Renk: Sarı; Çözünürlük: DMF, DMSO, THF, Aseton. IR (ATR)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3080 (=C-H str.), 2812, 2233 (C≡N str.), 1682 (C=C str.), 1585 (C=N), 1389 (-SO<sub>2</sub> str), 1135(C-O std.), 1029, 953, 828, 768, 662(C-C str.); <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), (δ: ppm): 10.19(s, 1H, -N-H), 8.87(s, 1H, CH=N), 8.23-6.49(m, 14H, Ar-CH); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), (δ: ppm): 156.05, 154.14, 161.02 (CH=N), 117.23 (-C≡N), 147.48-109.50.

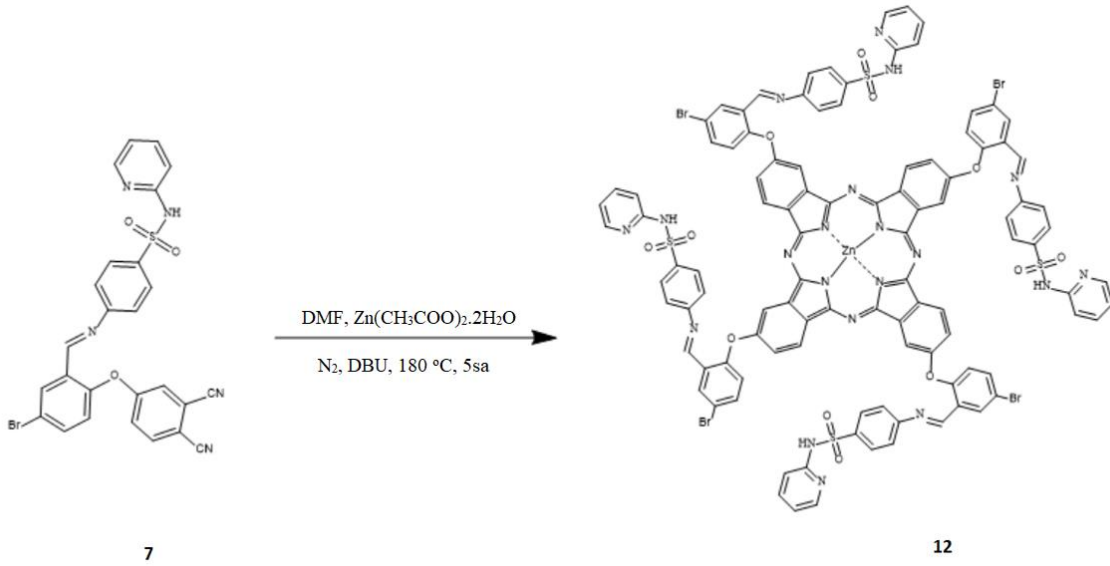


Şekil 81. (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden)amino)-N-(piridin-2-il) benzensülfonamid bileşiğinin (7) sentez şeması

### 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-4-((5-bromo-2-(λ<sup>1</sup>-oksidanil)benziliden) amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid] Çinko(II) Ftalosiyenin Kompleksinin (12) Sentezi

Reaksiyon tüpüne bir kuvars potada toz haline getirilen (7) (0.187 g, 0,336 mmol) ve Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (0.018 g, 0.084 mmol) aktarıldı. Bu reaksiyon karışımına 2 ml kuru DMF ilave edilerek azot atmosferi altında bir saat boyunca 180 °C sıcaklıkta reflaks edildi. Ardından karışıma katalitik miktarda 2, 3 damla 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undek-7-ene (DBU) ilave edilerek tekrar bir azot atmosferi altında 4 saat boyunca 180 °C sıcaklıkta karıştırılarak reflaks edildi. Reaksiyon karışımı, metanol eklenerek çökteldi. Yeşil renkli ürün süzülde ve safsızlıkları uzaklaştırmak için ürün sırasıyla; *n*-heksan, asetik asit ve saf su karışımı

(70:30), saf su, metanol, etanol ve aseton ile bir Soxhlet cihazında 8 saat yıkandı ve ardından ürünün safsızlığı ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Ham ürün, eluent olarak kloroform: metanol solvent sistemi (10: 3) kullanılarak dolgu maddesi olarak silika jel üzerinden kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı. Ürün vakumda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. Verim: %25.55; 0.049 g; C<sub>104</sub>H<sub>64</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>20</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>Zn; 2299.02 g/mol; Renk: Yeşil; Çözünürlük: DMF, DMSO, THF, DCM, Asetonitril; EN:> 300°C; IR (ATR)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3056(=C-H str.), 2924, 1588 (C=C str.), 1353 (S=O str.), 1270 (C-O std.), 1083-720 (C-C str.); <sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 10.06 (s, 4H, -N-H); 8.60 (s, 4H, CH=N); 8.23-6.51 (m, 44H, Ar-CH); 3,31 (s,12H, -OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), ( $\delta$ : ppm): 161.02 (CH=N), 156.06, 147.48, 121.85, 136.98-109.50; UV-vis (DMSO):  $\lambda_{\max}(\text{nm})$  (log $\epsilon$ ): 700 (5.04), 635 (1.27), 325 (1.92).

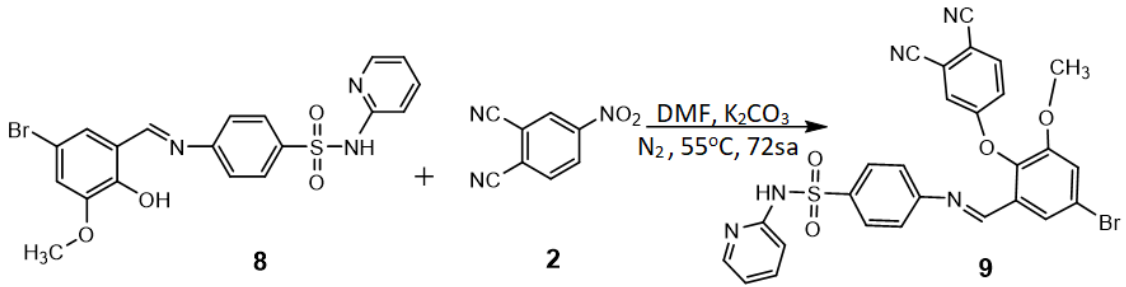


Şekil 82. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-2-(λ<sup>1</sup>-oksidanil)benziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid] çinko(II) ftalosiyanın kompleksinin (12) sentez şeması

### **(E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(piridin-2-il) benzensülfonamid Bileşiğinin (9) Sentezi**

Azot atmosferi altında 50 ml' lik iki boyunlu bir reaksiyon balonuna (0.509 g, 1.103 mmol) (8), (0,169 g, 0,981 mmol) 4-nitroftalonitril (2), (0,338 g, 2.452 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 15 ml

DMSO eklendi. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında 55 °C sıcaklıkta 72 saat karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi yapılarak reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı buzlu su üzerine damlatılarak çöktürüldü. Süzülen ürün ortam nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Ardından ham ürün, etil alkolde kristalleştirme yoluyla saflaştırıldı. Son olarak, katı bileşik, soğuk etil alkol ile yıkandı, süzüldü ve bir vakumlu desikatörde kurutuldu. Verim: %84.70; 0.488 g; C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S; MA: 588,44 g/mol; Renk: Sarı; Çözünürlük: DMF, DMSO, THF, Aseton; IR (ATR)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3056 (=C-H str.), 2812 (C-H str.), 2230 (C≡N str.), 1601 (C=C str.), 1531 (C=N), 1486, 1406 (C-H bend.), 1381 (-SO<sub>2</sub> str), 1265, 1134(C-O std.), 1083, 1027, 958, 873, 837, 762, 662(C-C str.); <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), (δ: ppm): 10.19(s, 1H, -N-H), 8.87(s, 1H, CH=N), 8.52-6.49(m, 13H, Ar-CH), 3.81(s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), (δ: ppm): 161.29 (CH=N), 153.27, 117.03 (-C≡N), 115.87-150.35.

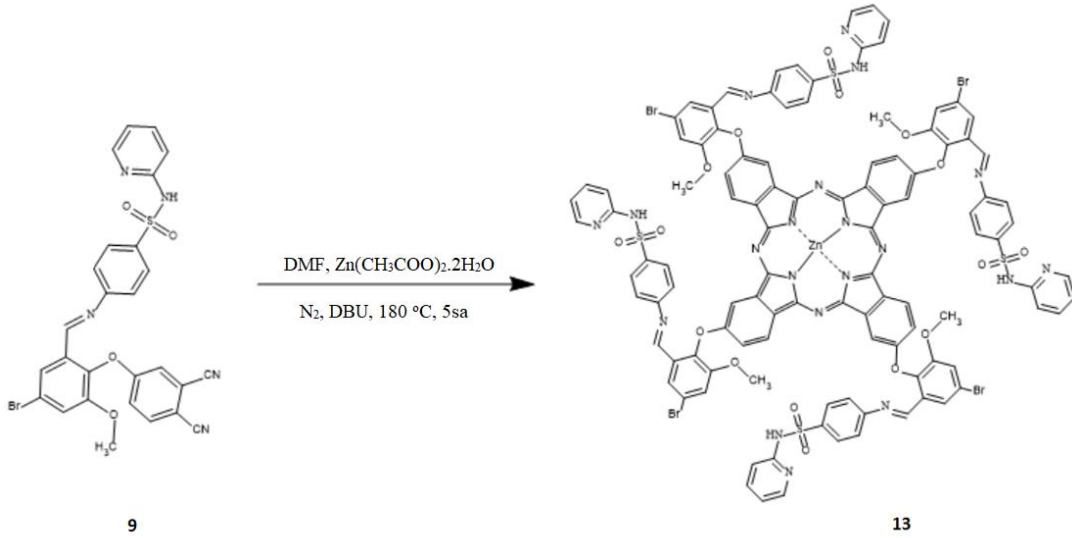


Şekil 83. (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(piridin-2-il) benzensülfonamid bileşiğinin (9) sentez şeması

### 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-(λ<sup>1</sup>-oksidanil)benzyliden)amino)-N-(piridin-2-il) benzensülfonamid] Çinko(II) Ftalosiyanın Kompleksinin (13) Sentezi

Reaksiyon tüpüne bir kuvars potada toz haline getirilen (7) (0.197 g, 0,336 mmol) ve Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (0.018 g, 0.084 mmol) aktarıldı. Bu reaksiyon karışımına 2 ml kuru DMF ilave edilerek azot atmosferi altında bir saat boyunca 180 °C sıcaklıkta reflaks edildi. Ardından karışıma katalitik miktarda 2, 3 damla 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undek-7-ene (DBU)

ilave edilerek tekrar bir azot atmosferi altında 4 saat boyunca 180 °C sıcaklıkta karıştırılarak reflaks edildi. Reaksiyon karışımı, metanol eklenerek çöktüldü. Yeşil renkli ürün süzüldü ve safsızlıkları uzaklaştırmak için ürün sırasıyla; *n*-heksan, asetik asit ve saf su karışımı (70:30), saf su, metanol, etanol ve aseton ile bir Soxhlet cihazında 8 saat yıkandı ve ardından ürünün safsızlığı ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Ham ürün, eluent olarak kloroform: metanol solvent sistemi (10: 3) kullanılarak dolgu maddesi olarak silika jel üzerinden kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı. Ürün vakumda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. Verim: %21.58; 0.043 g; C<sub>108</sub>H<sub>74</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>20</sub>O<sub>16</sub>S<sub>4</sub>Zn; 2421.14 g/mol; Renk: Koyu yeşil; Çözünürlük: DMF, DMSO, THF, DCM, Asetonitril; EN: > 300°C; IR (ATR)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3049(=C-H str.), 2923(Alkil C-H, str.), 1586 (C=C str.), 1459 (S=O str.), 1341 (O=S=O)sym, 1230, 1131 (C-O std.), 1082, 958, 823, 720 (C-C str.); <sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 10.34 (s, 4H, -N-H); 7.92 (s, 4H, CH=N); 8.41-6.47 (m, 54H, Ar-CH); 3,31 (s,12H, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), ( $\delta$ : ppm): 162.86 (CH=N), 125.85, 57.58, 113.05-152.17; UV-vis (DMSO):  $\lambda_{\max}(\text{nm})$  (log $\epsilon$ ): 700 (5.02), 627 (1.25), 322 (1.81).



Şekil 84. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[[(E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benzyliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid]çinko(II) ftalosiyenin kompleksinin (**13**) sentez şeması

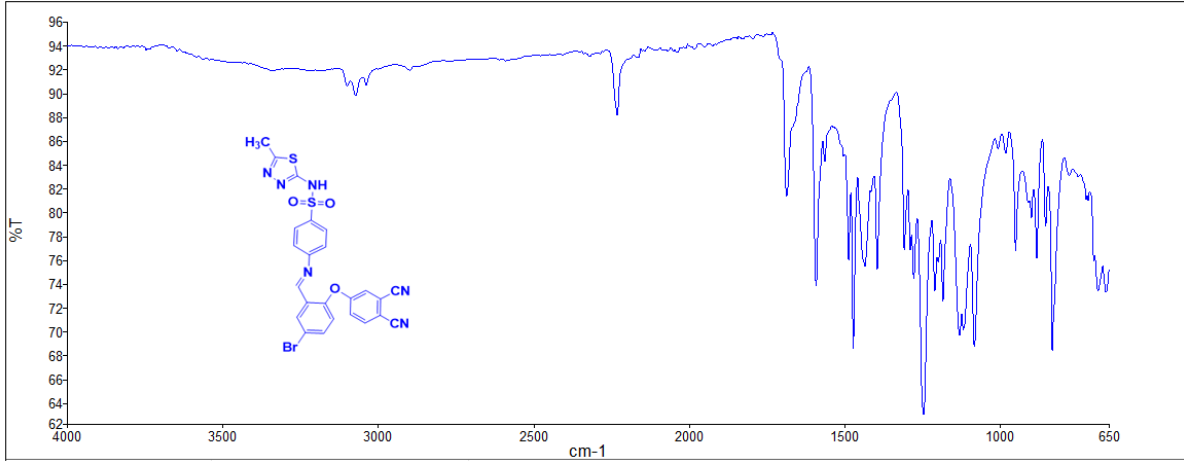
## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

### ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde sentezlenen bileşiklerin yapı karakterizasyonları verilmiştir. Ayrıca çinko(II) ftalosiyanın komplekslerinin çeşitli spektroskopik yöntemler ile değerlendirilmeleri ve yorumlamaları verilmiştir.

#### 4.1. (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid Bileşiğinin (3) Karakterizasyonu

3 numaralı bileşiğin FTIR spektrumu Şekil 85’ da, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 86’ da ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu Şekil 87’ de verilmiştir.

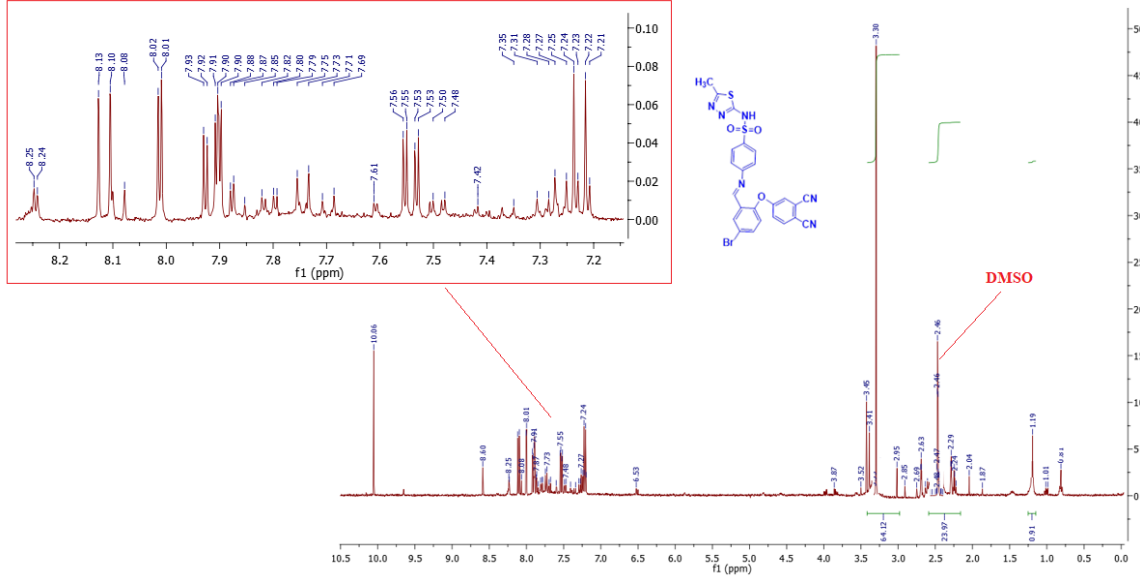


Şekil 85. 3 numaralı bileşiğin FTIR spektrumu

3 numaralı bileşiğin FTIR spektrumunda karakteristik titreşim bantları, 3073.68 cm<sup>-1</sup>’ de (-C-H)<sub>Ar</sub> gerilme, 2231.71 cm<sup>-1</sup>’de -C≡N gerilme, 1592 cm<sup>-1</sup>’ de -C=N gerilme, 1687.70 cm<sup>-1</sup>’ de (-C=C)<sub>Ar</sub> gerilme, 1396.30 cm<sup>-1</sup>’de SO<sub>2</sub> gerilme ve parmak izi bölgesinde 686.04 cm<sup>-1</sup>’ de -C-S gerilme titreşimleri gözlemlendi (Şekil 85). Ayrıca, 1 numaralı bileşiğin fenolik -OH grubuna ait O-H gerilme titreşimine ait 3472 cm<sup>-1</sup>’ deki yayvan bandın ortadan kalkarak, 2231.71 cm<sup>-1</sup>’ de keskin bir nitril (-C≡N) pikinin gözlemlenmiştir (Şekil 85). Azometin grubuna ait C=N gerilme titreşiminin 1592.44 cm<sup>-1</sup>’ de keskin bir band, aromatik C-H gerilme titreşiminin 3073.68 cm<sup>-1</sup>’ de zayıf bir band, alifatik C-H gerilme titreşiminin 2872.24 cm<sup>-1</sup>’ de ve C=C gerilme titreşiminin 1687.70 cm<sup>-1</sup>’ de gözlenmesi ve aromatik C-

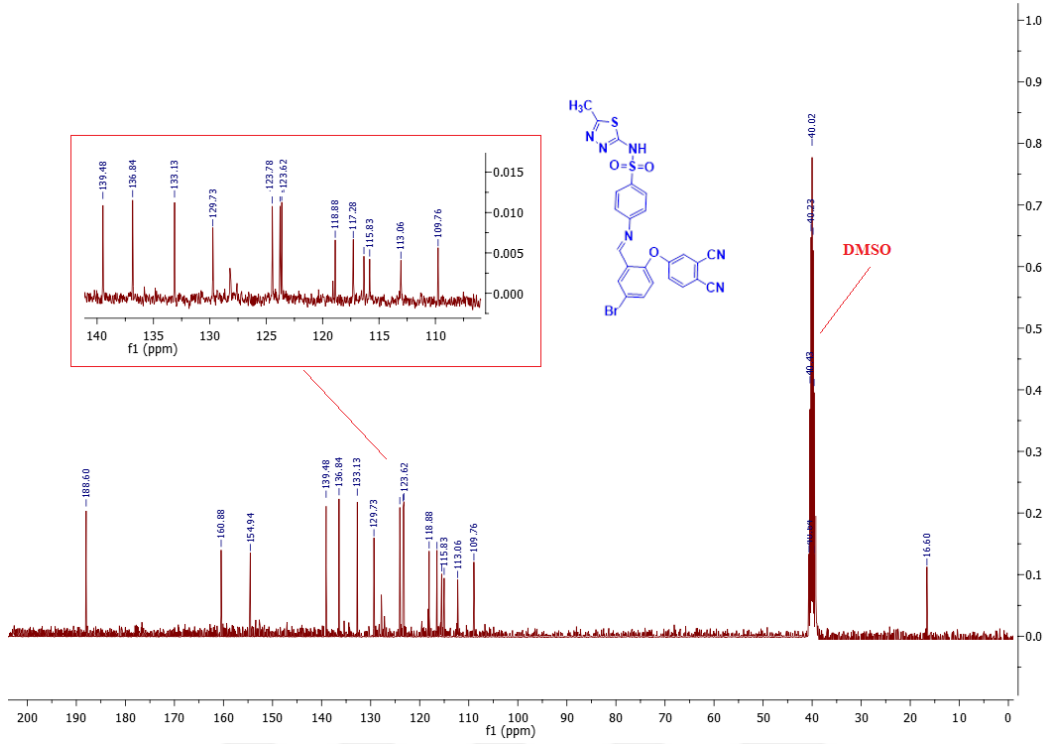


C gerilme titreşimlerine ait yeni bandlar gözlemlenmiştir (Şekil 85). Elde edilen bu veriler önerilen yapı ile uyum içerisindedir (Maurya ve Patel, 1999; Kulaç, vd., 2007; Nyokong, 2010; Akçay, vd., 2013; Demirbaş, vd., 2013; Kantar, 2016).



Şekil 86. 3 numaralı bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

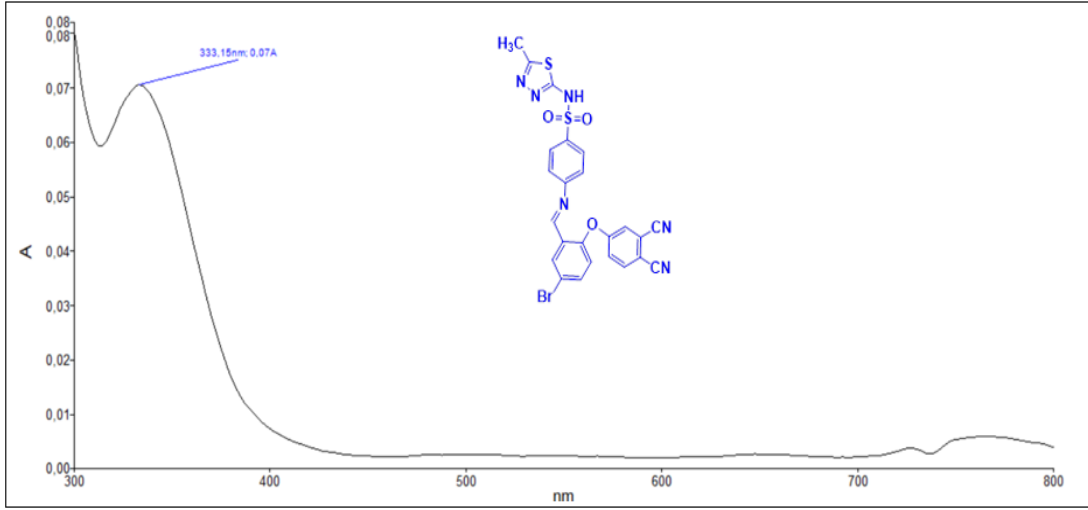
3 numaralı bileşiğin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, 1 numaralı bileşiğin 14.05 ppm' deki -OH pikinin kaybolması ve yeni aromatik protonlara ait piklerin varlığı, sübstitüsyonun başarıyla gerçekleştirildiğini göstermiştir (Şekil 86). 3 numaralı bileşiğin 8.60 ppm' de singlet olarak gözlenen pik yapıda bulunan azometin (-CH=N) protonuna atfedilmektedir (Şekil 86). Ayrıca, metil (-CH<sub>3</sub>) protonları için bir singlet olarak δ 3.30 ppm' de, benzensülfonamid gruplarının aromatik -CH protonları multiplet olarak δ 8.25-7.24 ppm' de ve siyanobenzen üzerindeki aromatik -CH protonları ise multiplet olarak δ 7.42–8.13 ppm' de, gözlemlenmiştir. 3 numaralı bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, tüm aromatik ve alifatik proton pikleri önerilen yapı ile uyum içerisindedir (Şahal, 2016; Şahal, vd., 2018).



Şekil 87. **3** numaralı bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**3** numaralı bileşiğin  $\text{DMSO-d}_6$  çözücüsünde alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda, 188.60, 160.88, 154.94 ppm'deki yeni pikler ve 115.87 ppm'deki nitril karbonuna ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) ait yeni pik, ikamenin 4-nitroftalonitril ile **1** numaralı benzensülfonamid türevi arasında gerçekleştiğine atfedilmektedir. 160.88 ppm'de gözlenen rezonans azometin grubu karbonuna ( $-\text{CH}=\text{N}$ ) ve 139.48-109.76 ppm aralığındaki pikler ise onun aromatik halka karbonlarına atfedilmektedir (Şekil 87). Bu sonuçlar literatürdeki muadillerininkilerle uyum içerisindedir (Dayan, vd., 2014).

$\text{DMSO}$  içerisinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ 'da **3** numaralı bileşiğin çözeltilisine ait UV-*vis* spektrumunda, karakteristik imin grubunun azot atomlarına ait eşleşmemiş elektronlarından kaynaklanan  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine atfedilen band 333.15 nm'de gözlenmiştir (Şekil 88).

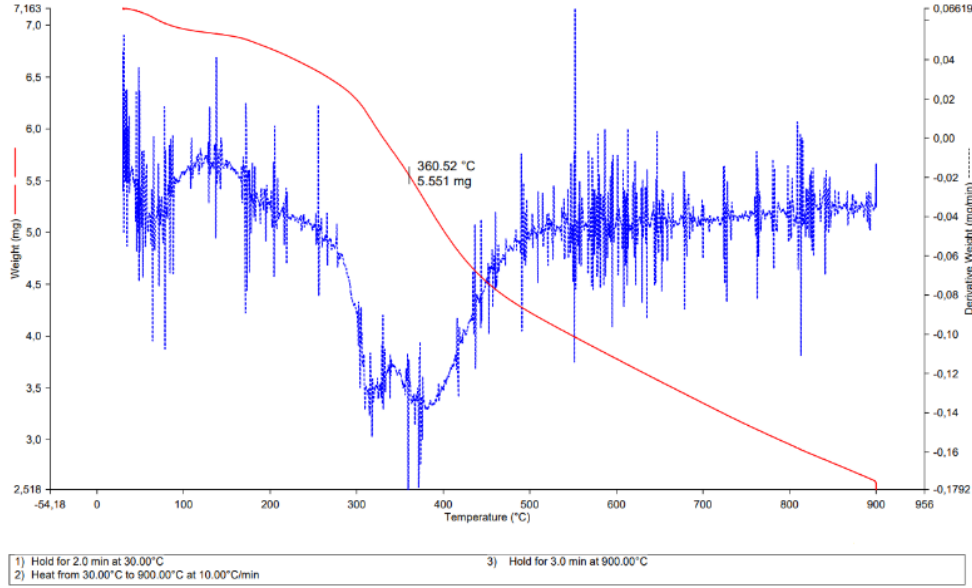


Şekil 88. 3 numaralı bileşiğin elektronik absorpsiyon spektrumu

3 numaralı bileşiğin 25-900 °C sıcaklık aralığında inert azot atmosferinde (10 ml/dk), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> referans alınarak ve 10 °C/dk sıcaklık artışlarıyla alınan termal ağırlık kaybı eğrileri, malzemelerin bünyesinde ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimlerinin tespit edildiği diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri ile simultane olarak kaydedildiler (Şekil 89).

3 numaralı bileşik için kaydedilen TG/DTA eğrileri şekil 89’ da incelendiğinde, 45 °C’ de başlayan birinci bozunma basamağının yaklaşık olarak 278 °C civarlarında sonlandığı düşünülmektedir. Belirtilen bozunma bölgesinde meydana gelen %13’lük ağırlık kaybı 71°C DTA<sub>max</sub> sıcaklığında endotermik bir bozunma sergileyerek gerçekleşmiştir. Bu bozunmada yapıda bulunan –Br kalıntısının (deneysel: 13,20 %; teorik: 13,79 %) buharlaşarak yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir. İkinci bozunma basamağının 279-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği ve bu bölgede gözlemlenen üç farklı DTA<sub>max</sub> sıcaklık piklerinin (307 °C, 379 °C ve 548 °C) bozunmaların dışarıdan ısı alarak (endotermik) olarak gerçekleştikleri saptanmıştır. Üç basamakta gerçekleşen bozunma aralığında molekülün yaklaşık olarak %52’ lik kısmının parçalanarak yapıdan ilgili elementlerin oksitleri (CO/CO<sub>2</sub>/NO/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub>) şeklinde uzaklaştığı düşünülmektedir. İlgili bozunmanın hesaplanan ağırlık kaybı da (52,69 %) önerilen basamakta C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> kalıntısının bozunmasını desteklemektedir. 900 °C’ ye kadar devam ettirilen termal kızdırma sonucunda

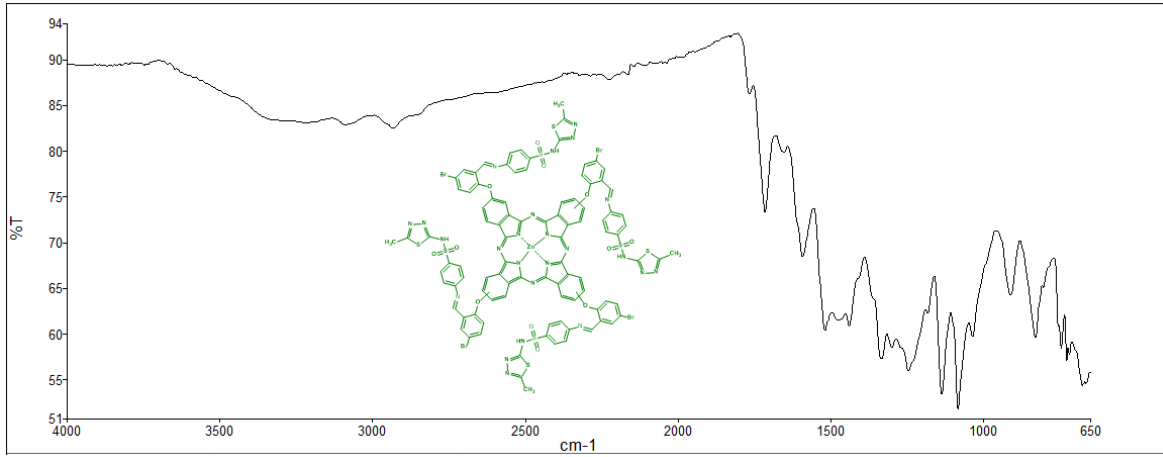
molekülün yaklaşık olarak 35 %' lik kısmının bozunmadan reaksiyon kabında kaldığı ve bu sonucunda belirtilen sıcaklığın termal bozunmanın tam gerçekleşmesi için yeterli olmadığı ve kızdırmanın devam ettirilmesiyle organik kalıntıların bozunmalarının devam ettirilebileceğini göstermektedir.



Şekil 89. 3 numaralı bileşiğin TGA eğrisi

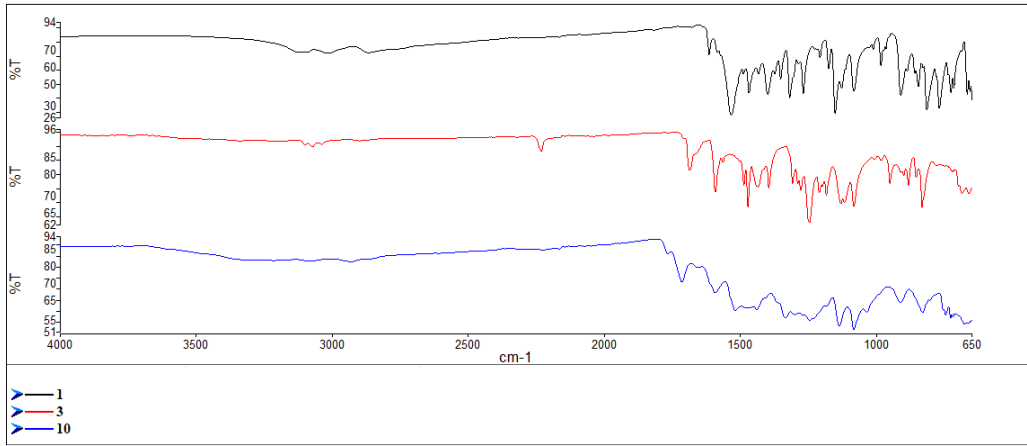
#### 4.2. 2,9 (10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [(E)-4-((5-bromo-2-(λ<sup>1</sup>-oksidanil) benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid] Çinko (II) Ftalosiyanın (10) Kompleksinin Karakterizasyonu

10 numaralı ftalosiyanın kompleksinin FTIR spektrumu şekil 90' da, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu şekil 92' de ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu şekil 93' de verilmiştir.



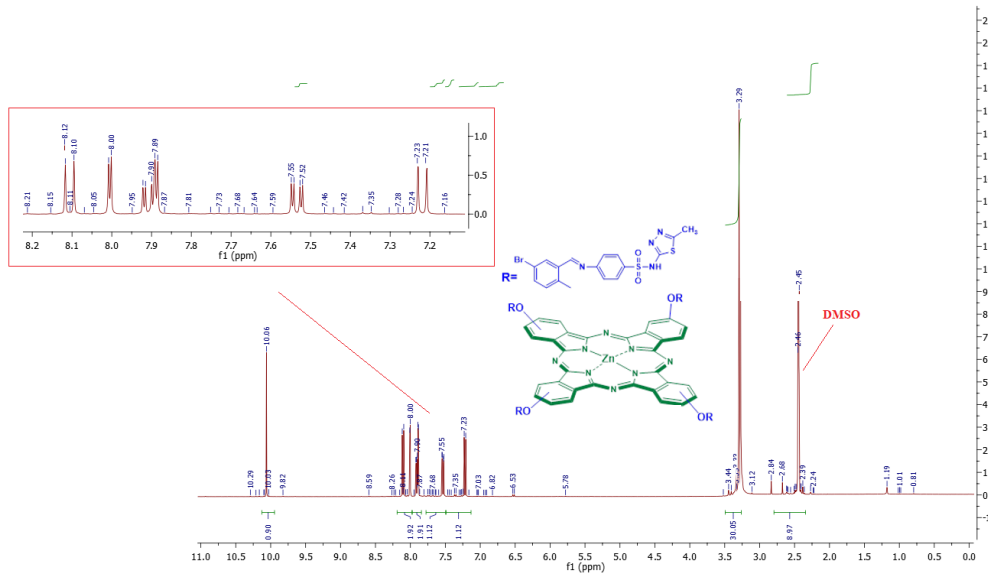
Şekil 90. **10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin FTIR spektrumu

**10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin karakteristik IR pikleri,  $3045.51\text{ cm}^{-1}$ ' de =C-H gerilme,  $1593.14\text{ cm}^{-1}$ ' de -C=C gerilme,  $1334.58\text{ cm}^{-1}$ ' de S=O ve  $1519.12\text{ cm}^{-1}$ ' de (-C=N)<sub>Ar</sub> gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğerleri ise  $1246.93\text{ cm}^{-1}$ ' de -C-O gerilme,  $2934.27\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik (>CH<sub>2</sub>) gerilme ve  $1083.95\text{ cm}^{-1}$  C-C gerilme titreşimi pikleri, parmak izi bölgesinde  $< 1000\text{ cm}^{-1}$ 'de eğilme pikleri gözlemlenmiştir. **10** numaralı bileşiğin FTIR spektrumunda karakteristik titreşim bantlarının çoğu benzerdir. Bu, onun kavitesindeki çinkonun bağlarının titreşimleri üzerinde küçük bir etkiye sahip olduğunu gösterir (Nyokong, 2010). Şekil 91' deki FTIR spektrumu incelendiğinde, **3** bileşiğine ait  $2231.71\text{ cm}^{-1}$ ' deki keskin nitril pikinin ortadan kaybolması ve =C-H ve (C=N)<sub>Ar</sub> gerilme titreşimlerine ait yeni piklerin görülmesi **10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir (Şahal, vd., 2018).



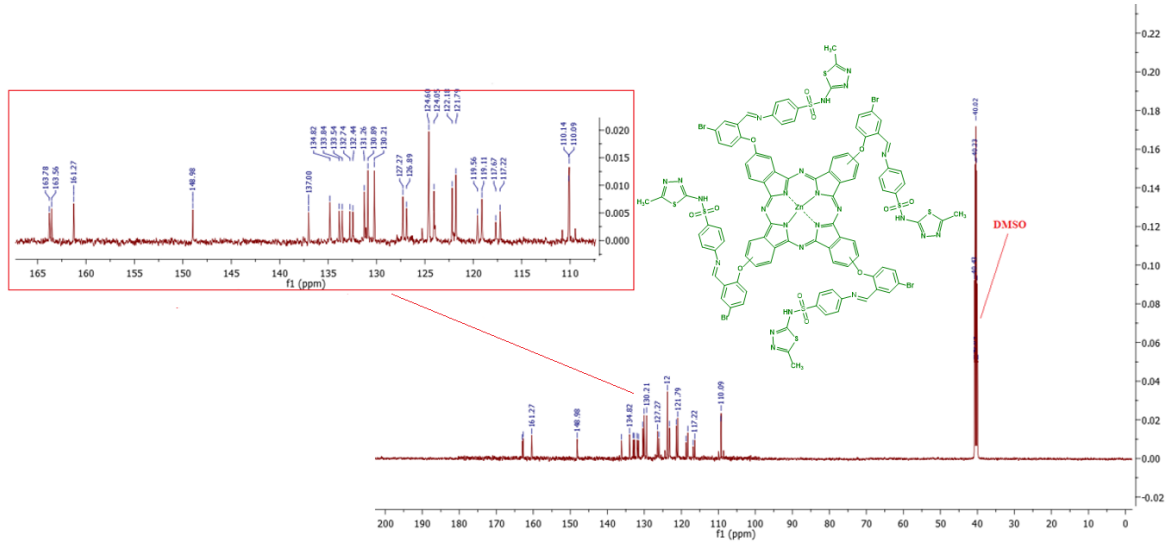
Şekil 91. 1, 3 ve 10 numaralı bileşiklerin FTIR spektrumları

10 numaralı ftalosiyanın kompleksinin şekil 92’ de verilen DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınmış <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 10.06 ppm’ de gözlenen singlet pik (-N-H) protonuna, 8.12 ppm’ de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen pik yapıda bulunan azometin (-CH=N) protonuna aittir. Metil (-CH<sub>3</sub>) protonları için bir singlet pik δ 3.29 ppm’ de gözlenmiştir (Şekil 92). Ayrıca aromatik protonlar ve alifatik protonların multipler olarak sırasıyla 7.89-7.21 ppm ve 2.84-2.39 arasında gözlemlendiği sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisindedir (Brewis, vd., 2000; Değirmencioğlu ve Bayrak, 2011, Dayan, vd., 2014).



Şekil 92. 10 numaralı ftalosiyanın kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

**10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumundaki veriler kompleksin yapısı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 163.78' de gözlenen rezonans azometin grubu karbonuna atfedilmektedir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 163.56, 161.27, 148.98, 117.22 ve 137.00-110.09 ppm arasında gözlenmiştir (Şekil 93). Oluşan bu yeni pikler, siklotetramerizasyon reaksiyonunun tamamlandığı desteklenmiştir. Gözlenen tüm pikler yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Nyokong, 2010; Dayan, vd., 2014).



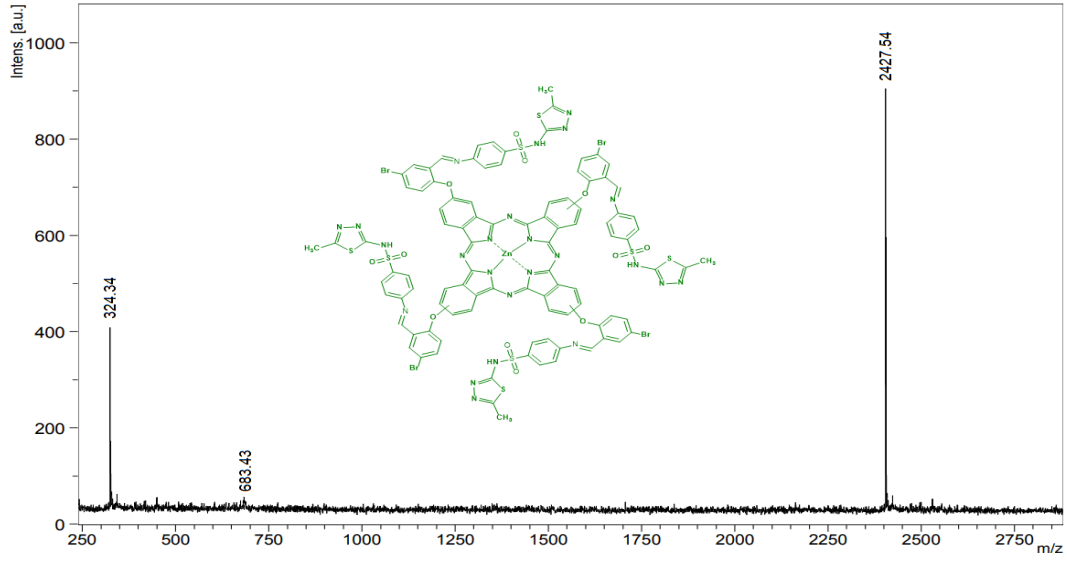
Şekil 93. **10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

MALDI-TOF Kütle Spektrumu'nda **10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin moleküler iyon pikleri  $[M + Na + 6H]^+$ , m/z 2427.54 Da'da gözlemlenmiştir (Şekil 94). **10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin element tayininde ölçülen elementel analiz verileri Tablo 7' de sunulmuş olup önerilen yapıyla uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

Tablo 7

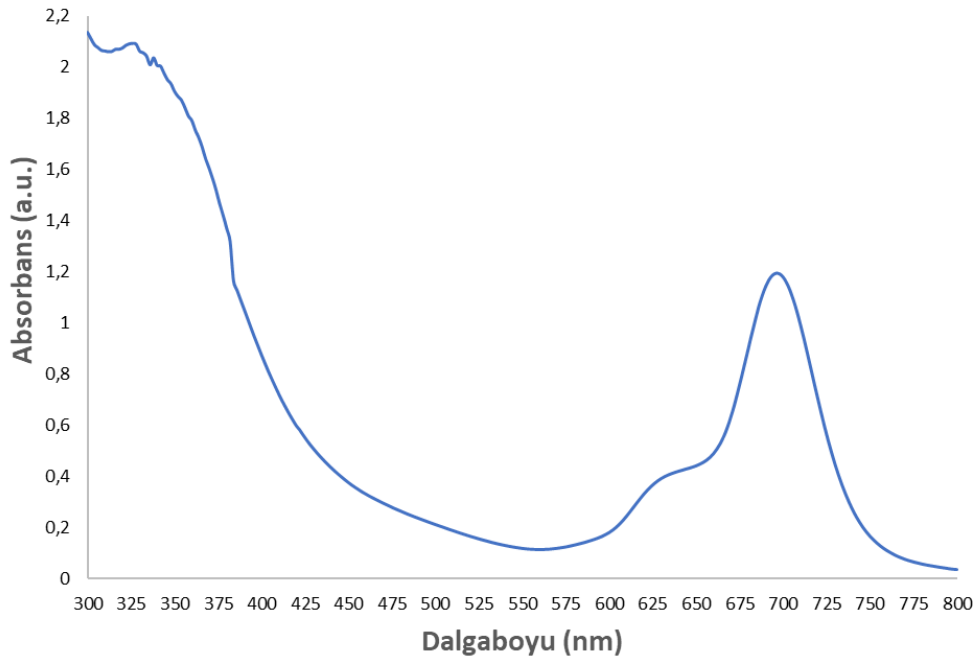
**10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin Elementel Analiz verileri

10 Numaralı Zn(II) Pc	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Renk	Verim (%)	E.N. (°C)	Hesaplanan (Deneysel) (%)		
					C	H	N
[C <sub>96</sub> H <sub>60</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>24</sub> O <sub>12</sub> S <sub>8</sub> Zn]	2383,17	Yeşil	22.24	310	48.38 (48.2)	2.54 (2.50)	14.11 (14.15)



Şekil 94. **10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin MALDI-TOF Kütle Spektrumu





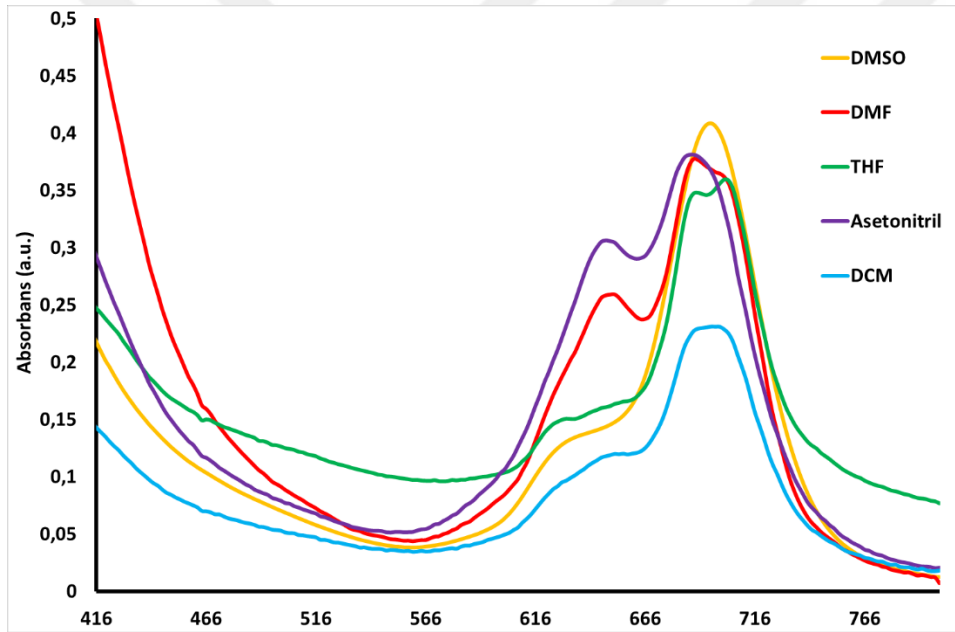
Şekil 95. **10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin DMSO içinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M' daki çözeltisinin elektronik absorpsiyon spektrumu

**10** numaralı ftalosiyanın DMSO çözeltisinde alınan UV-*vis* spektrumunda gözlenen geçişler; aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan band geçişleridir. DMSO çözeltisinde alınan UV-*vis* spektrumunda, Q bandı 697 nm' de 635 nm'deki omuzla birlikte, ve soiret bandı (B bandı) 335 nm' de gözlemlenmiştir (Şekil 95). **3** numaralı bileşiğin UV-*vis* spektrumunda 335 nm' de gözlenen imin grubu azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarından kaynaklanan  $n \rightarrow \pi^*$  geçişinin **10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin UV-*vis* spektrumunda 333 nm' ye hipsokromik etkiyle kaydığı gözlemlenmiştir. Bu, oksokrom varlığında absorpsiyonun daha küçük dalga boyuna kaymasıyla ilgili olabilir.

DMSO içerisinde **10** numaralı ftalosiyanın, metalloftalosiyanın tipik özelliği olan  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M' ye kadar derişimde tek ve dar Q bandı ile monomerik davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. DMSO içerisinde **10** numaralı ftalosiyanın UV-*vis* spektrumunda gözlemlenen Q bandı, onun periferel pozisyonlarındaki 4- $\{[(E)-(5\text{-bromo-2-hidroksifenil)metilen]amino\}$  -N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid gruplarının varlığı sonucu süstitüentsiz Zn(II) Pc'ye ait olan Q bandına kıyasla kırmızıya kaydığı gözlemlenmiştir

(Gürol, vd., 2007). Bununla birlikte, DMSO' daki **10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin Q bandının literatürdeki diğer farklı sübstituent içeren Zn(II) Pc' lerinkinden ve muadillerinkinden daha yüksek molar absorpsiyon katsayısıyla ( $\epsilon$ ) birlikte kırmızıya kaydığı belirlenmiştir (Tayfuroğlu, vd., 2017; Şen, vd., 2017; Kantekin, vd., 2018).

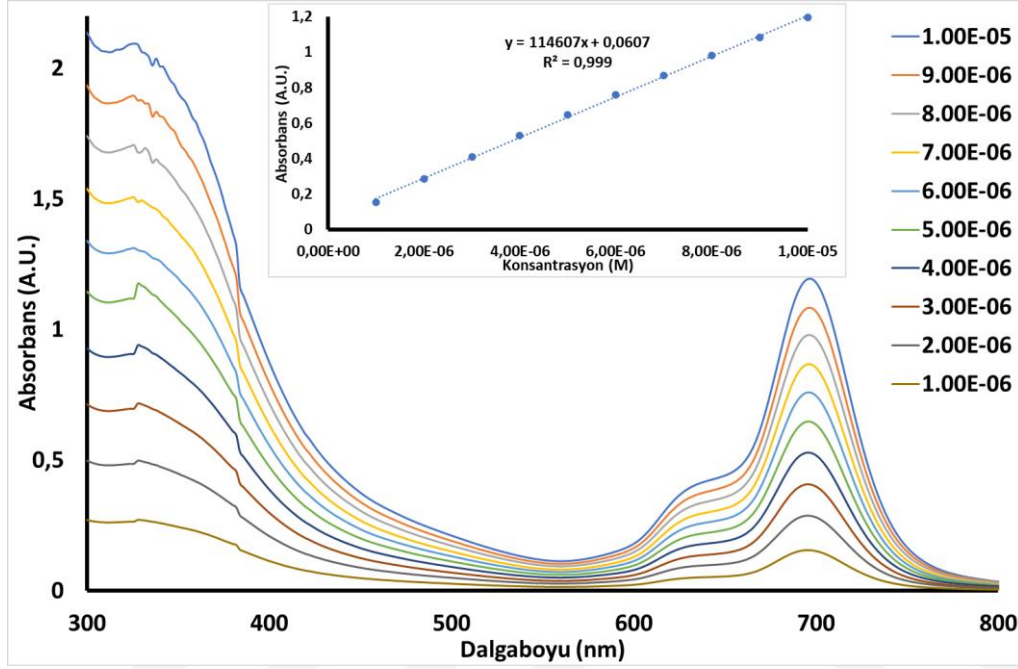
**10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin farklı teknolojilerde kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla agregasyon davranışı,  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M'da DMSO, DMF, THF, DCM, Asetonitril gibi farklı çözücülerde araştırıldı. Bu çözücülerde iyi bir çözünürlükle DMSO ve DCM'de çoğunlukla monomerik türler, çalışılan diğer çözücülerde ise agregasyon gösterdiği gözlemlenmiştir (Şekil 96).



Şekil 96. **10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin farklı çözücüler içinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M' daki çözeltilerinin elektronik absorpsiyon spektrumları

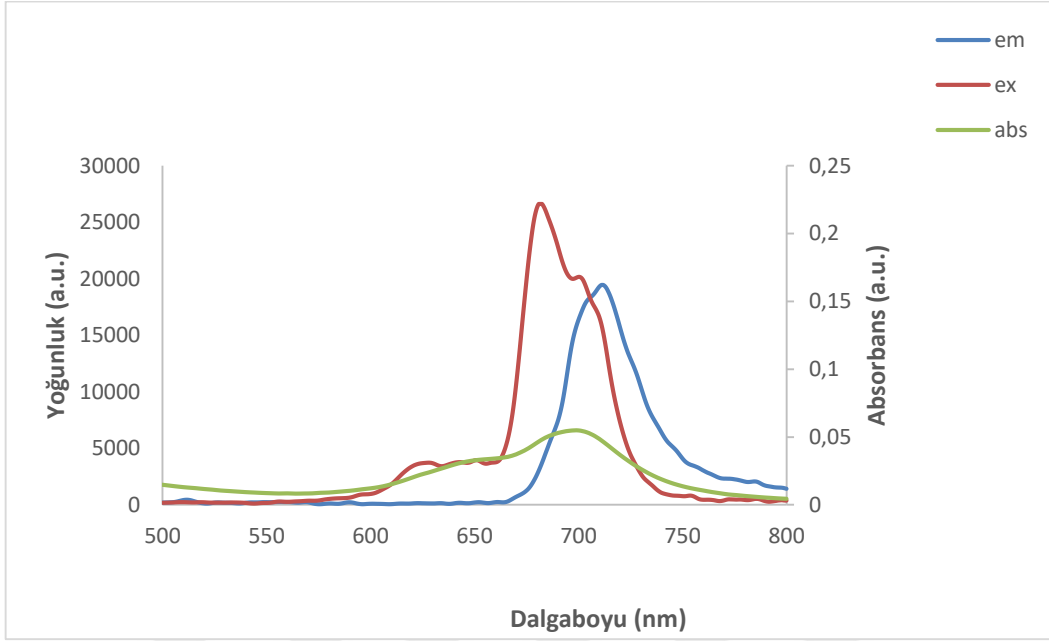
Ftalosiyanın belirli konsantrasyonlar aralığındaki UV-*vis* spektrumlarında yeni bant oluşumu, agregasyon türlerin kanıtıdır. Ayrıca, **10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin agregasyon davranışı, DMSO' da  $1.00 \times 10^{-5}$  ile  $1.00 \times 10^{-6}$  M arasında belirli konsantrasyonlar aralığındaki 10 farklı çözeltisinde de çalışıldı (Şekil 97). **10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin çözeltilerinin konsantrasyonları arttığında, Q-bandının absorpsiyon

yoğunluğunun da arttığı, yeni mavi veya kırmızıya kaymış bant oluşumu gözlenmediği ve Lambert-Beer yasasına uyduğu belirlenmiştir (Stillman ve Nyokong, 1989; Gürol, vd., 2007; Nyokong, 2007; Durmuş, 2012; Şen, vd., 2017; Tayfuroğlu, vd., 2017; Mafukidze ve Nyokong, 2017; Matshitse, vd., 2017; Kantekin, vd., 2018).



Şekil 97. **10** numaralı ftalosiyanın kompleksinin farklı konsantrasyonlarda DMSO içindeki çözeltilerinin elektronik absorpsiyon spektrumları

**10** numaralı Zn(II) Pc kompleksinin floresans emisyon spektrumu, eksitasyon spektrumlarının ayna görüntüleri olmasına rağmen, onun eksitasyon spektrumları ve absorpsiyon spektrumlarının şeklinin biraz farklı olmasının nedeni ftalosiyanın iskeletinde süstitüent olarak Schiff bazı içeren benzensülfonamid türevli bileşiğin varlığına böylece molekülün ışınımsal olmayan geçiş yoluyla uyarılmaları durumuna atfedilebilir. **10** numaralı Zn(II) Pc kompleksinin floresans emisyon spektrumunda, uyarıldıktan sonra güçlü bir floresans sinyali gözlenmiştir (Şekil 98). **10** numaralı Zn(II) Pc kompleksinin maksimum yoğunluğa sahip eksitasyon dalga boyu ( $\lambda_{Ex}$ ) 677 nm' de, maksimum yoğunluğa sahip emisyon bandı ( $\lambda_{Em}$ ) = 712 nm' de gözlenmiştir. Stokes kayması ( $\Delta_{Stokes}$ ) : 15 nm olup, DMSO' da süstitüentsiz Zn(II) Pc' den uzun olduğu belirlenmiştir (Gürol, vd., 2007).

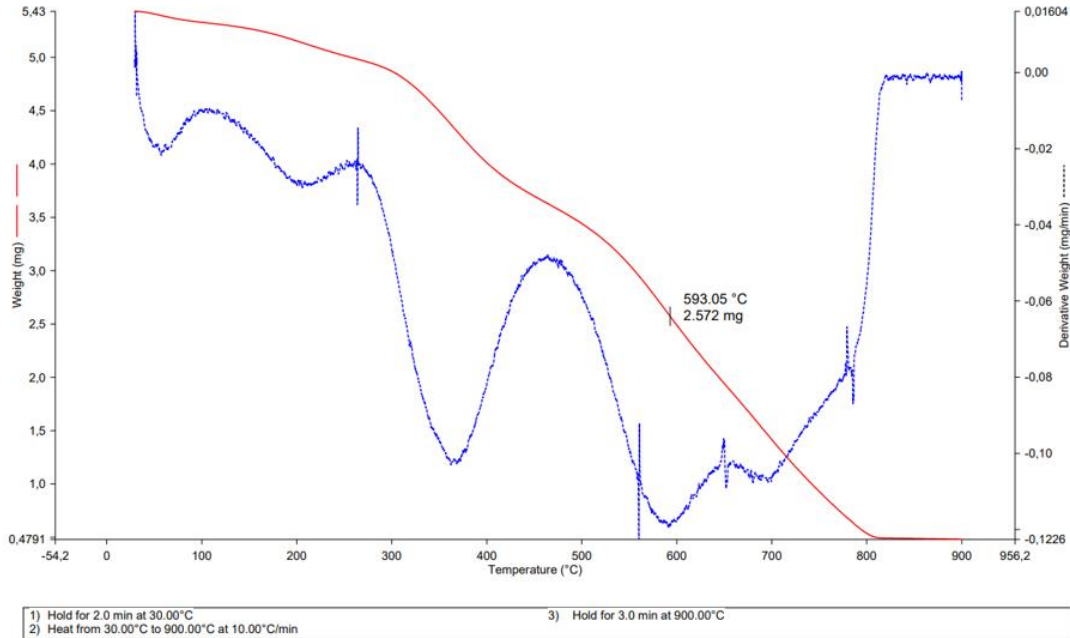


Şekil 98. 10 numaralı ftalosiyanin kompleksinin DMSO’ da floresans emisyon ve uyarma spektrumları

10 numaralı ftalosiyanin kompleksinin 25-900 °C sıcaklık aralığında inert azot atmosferinde (10 ml/dk), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> referans alınarak ve 10 °C/dk sıcaklık artışlarıyla alınan termal ağırlık kaybı eğrileri, malzemelerin bünyesinde ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimlerinin tespit edildiği diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri ile simultane olarak kaydedildiler.

10 numaralı Zn(II) ftalosiyanin için kaydedilen TG/DTA eğrileri şekil 99’ da incelendiğinde termal bozunmanın 4 basamakta gerçekleştiği tespit edilmiştir. 40-101 °C’de aralığında gerçekleşen birinci bozunma basamağının yaklaşık olarak 55 °C DTA<sub>max</sub> civarlarında endotermik olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. İlgili bozunmada deneysel olarak %2’ lik ağırlık kaybı ile dört adet –CH<sub>3</sub> grubunun parçalanması gerçekleşirken, teorik olarak %2,5’ luk ağırlık kaybı hesaplanmıştır. İkinci bozunma basamağında ise yapılan teorik ve deneysel hesaplama sonuçlarının uyumu dikkate alınarak 102-307 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak sekiz adet –CN grubunun yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir (deneysel: 8,00%; teorik: 8,73%). 308-477 °C sıcaklık bölgesinde ve 365 °C DTAm<sub>ax</sub>

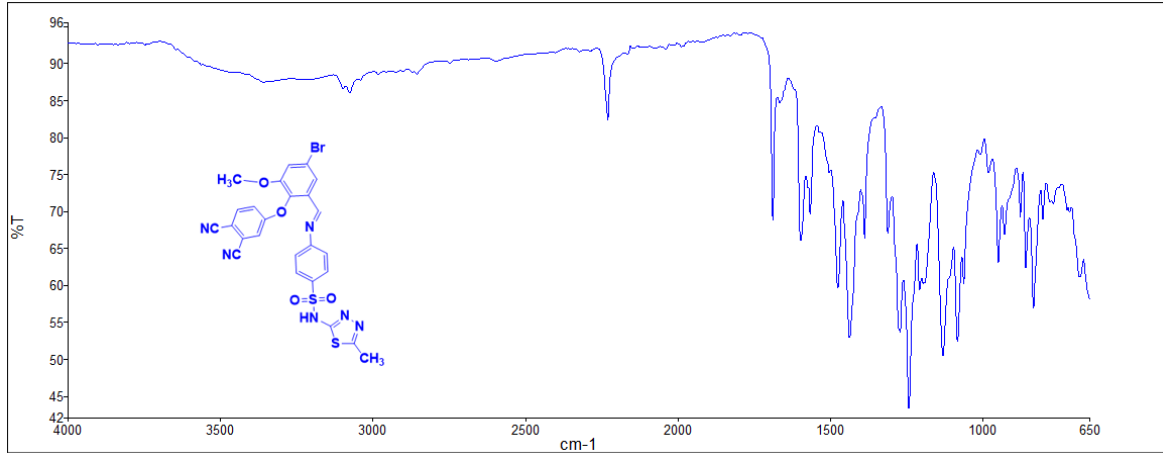
endotermik sıcaklığında gerçekleşen üçüncü bozunma basamağında dört adet thiadiazol ( $C_2HN_3S$ ) grubunun parçalandığı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının birbiri ile uyumlu olmasından önerilmiştir (deneysel: 18,00 %; teorik: 16,64 %). Son bozunma basamağı da 478-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmekte olup geriye kalan organik kalıntının yanarak parçalandığı düşünülmektedir. Deneysel olarak yaklaşık %60,00 ağırlık kaybının olduğu bu basamak sonunda ağırlık kaybı eğrisi stabil duruma gelmekte olup bozunmanın bittiğini işaret etmektedir. Molekülün termal bozunması sonucunda reaksiyon kabında son bozunma ürünü olarak  $ZnSO_4$  kalıntısının kaldığı düşünülmektedir. Teorik olarak %6,86 kalıntı ağırlığına sahip olan reaksiyon kalıntısının, deneysel olarak yaklaşık %12 civarlarında kaldığı bulunmuştur. Kalıntı ürününün deneysel ve teorik ağırlıkları arasındaki yaklaşık %5,14'lük ağırlık farkı inert azot atmosferinde gerçekleştirilen termal bozunma işlemi esnasında ortamda ve molekülün yapısında yeterli miktarda oksijen bulunmamasına bağlı olarak organik kalıntının tam yanmasının gerçekleşmemesine yorumlanabilir. Buna bağlı olarak da tam yanması gerçekleşmeyen karbon kalıntısının karbonize karbon olarak reaksiyon kabında kaldığı iddia edilmektedir.



Şekil 99. 10 numaralı ftalosiyani kompleksinin TGA eğrisi

#### 4.3. (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid Bileşiğinin (5) Karakterizasyonu

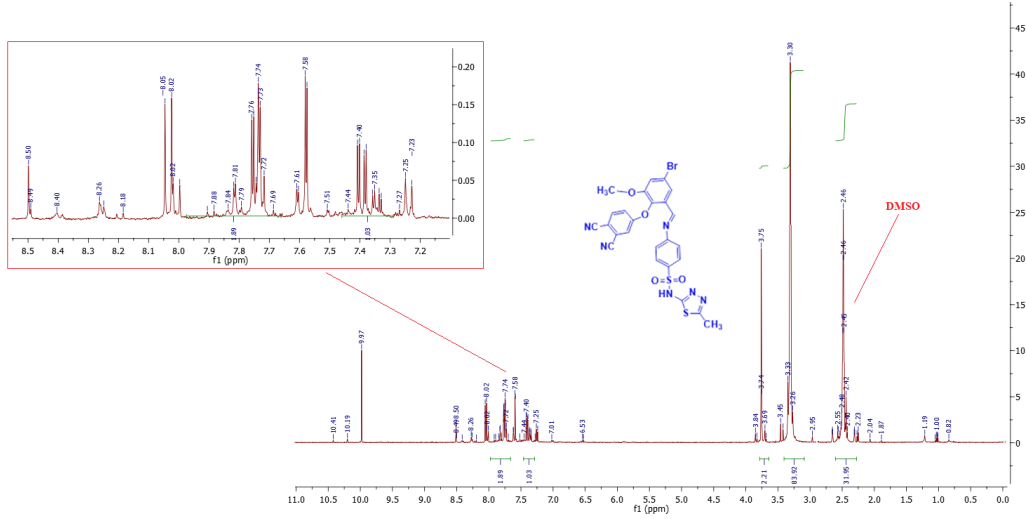
5 Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu şekil 100’ de; <sup>1</sup>H-NMR spektrumu şekil 101’ de ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu şekil 102’ de verilmiştir.



Şekil 100. 5 Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu

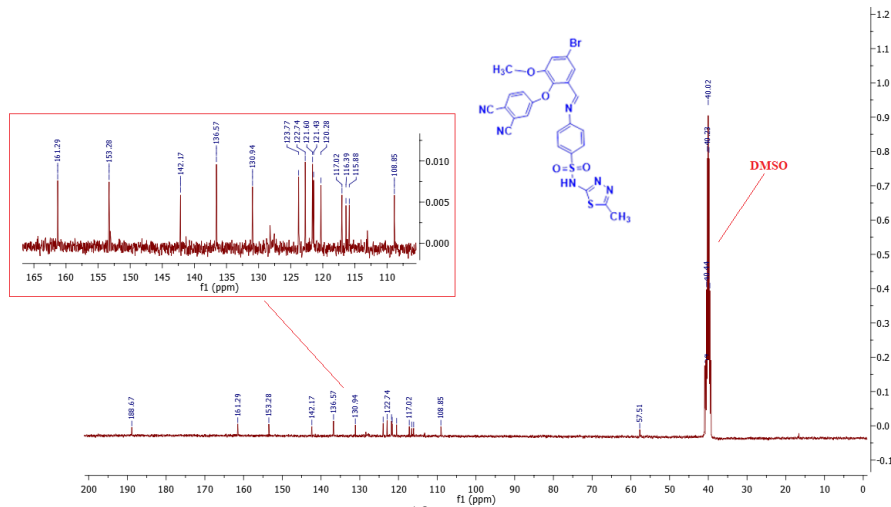
5 Numaralı bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik titreşim bantları, 3076.91  $\text{cm}^{-1}$ ’ de  $(-\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$  gerilme, 2230.33  $\text{cm}^{-1}$ ’ de  $(-\text{C}\equiv\text{N})_{\text{Ar}}$  gerilme, 1597.36  $\text{cm}^{-1}$ ’ de  $(-\text{C}=\text{N})$  gerilme, 1689.13  $\text{cm}^{-1}$ ’ de  $(-\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$  gerilme, 1388.10  $\text{cm}^{-1}$ ’ de  $\text{SO}_2$  gerilme ve parmak izi bölgesinde 682.45  $\text{cm}^{-1}$ ’ de  $(-\text{C}-\text{S})$  gerilme titreşimleri olarak gözlemlendi (Şekil 100).

Ayrıca, 4 numaralı bileşiğin fenolik  $-\text{OH}$  grubuna ait O-H gerilme titreşimine ait 3478  $\text{cm}^{-1}$ ’ deki yayvan band ortadan kalkarak, 2230.33  $\text{cm}^{-1}$ ’ de keskin bir nitril  $(-\text{C}\equiv\text{N})$  gerilme titreşimi gözlemlenmiştir. Azometin grubuna ait  $\text{C}=\text{N}$  gerilme titreşimi 1597.36  $\text{cm}^{-1}$ ’ de keskin bir band, aromatik C-H gerilme titreşimi 3076.91  $\text{cm}^{-1}$ ’ de zayıf bir band, alifatik C-H gerilme titreşimi 2875.22  $\text{cm}^{-1}$ ’ de ve  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşiminin 1689.13  $\text{cm}^{-1}$ ’ de gözlemlenmiştir (Şekil 100). Elde edilen bu veriler önerilen yapı ile uyum içerisindedir (Şahal 2016, Maurya ve Patel, 1999; Kulaç, vd., 2007; Nyokong, 2010; Akçay, vd., 2013; Demirbaş, vd., 2013; Kantar, 2016).



Şekil 101. 5 Numaralı bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

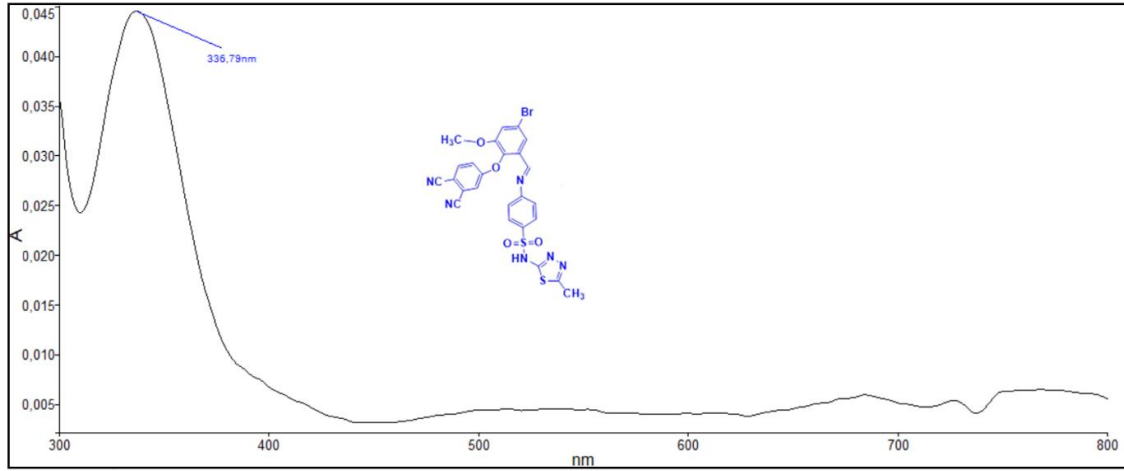
5 numaralı bileşiğin  $\text{DMSO-d}_6$  çözücüsünde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, 4 numaralı bileşiğin 14.02 ppm' deki -OH pikinin kaybolması ve yeni aromatik protonlara ait piklerin varlığı, süstitüsyonun başarıyla gerçekleştirildiğini göstermiştir. 5 numaralı bileşiğin 8.50 ppm' de singlet olarak gözlenen pik yapıda bulunan azometin (- $\text{CH}=\text{N}$ ) protonuna atfedilmektedir. Ayrıca, metil (- $\text{CH}_3$ ) protonları için bir singlet olarak  $\delta$  3.30 ppm' de, benzensülfonamid gruplarının aromatik - $\text{CH}$  protonları multipler olarak  $\delta$  8.26-7.23 ppm' de ve siyanobenzen üzerindeki aromatik - $\text{CH}$  protonları ise multipler olarak  $\delta$  7.40-8.26 ppm' de, gözlemlenmiştir (Şekil 101). 5 numaralı bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, tüm aromatik ve alifatik proton pikleri önerilen yapı ile uyum içerisindedir (Şahal, 2016).



Şekil 102. 5 Numaralı bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

**5** numaralı bileşiğin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda, 188.67, 161.29, 153.28 ppm' deki yeni pikler ve 117.02 ppm' deki nitril karbonuna (-C≡N) ait yeni pik, ikamenin 4-nitroftalonitril ile **4** numaralı benzensülfonamid türevi arasında gerçekleştiğine atfedilmektedir. 161.29 ppm'de gözlenen rezonans azometin grubu karbonuna (-CH=N) ve 142.17-108.85 ppm aralığındaki pikler ise **5** numaralı bileşiğin aromatik halka karbonlarına atfedilmektedir (Şekil 102). Bu sonuçlar literatürdeki muadillerinkilerle uyum içerisindedir (Nyokong, 2007; Dayan, vd., 2014).

DMSO içerisinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M' da **5** numaralı bileşiğin çözeltisine ait UV-vis spektrumunda, karakteristik imin grubunun azot atomlarına ait eşleşmemiş elektronlarından kaynaklanan  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine atfedilen band 336.79 nm' de gözlenmiştir (Şekil 103).

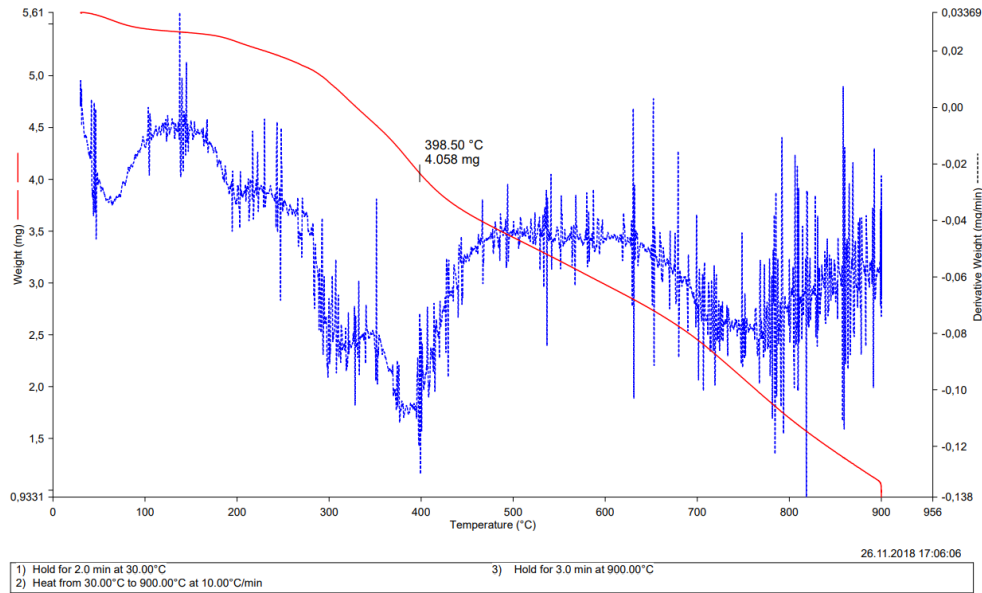


Şekil 103. **5** Numaralı bileşiğin elektronik absorpsiyon spektrumu

**5** Numaralı bileşiğin 25-900 °C sıcaklık aralığında inert azot atmosferinde (10 ml/dk), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> referans alınarak ve 10 °C/dk sıcaklık artışlarıyla alınan termal ağırlık kaybı eğrileri, malzemelerin bünyesinde ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimlerinin tespit edildiği diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri ile simultane olarak kaydedildiler. **5** numaralı bileşik için kaydedilen TG/DTA



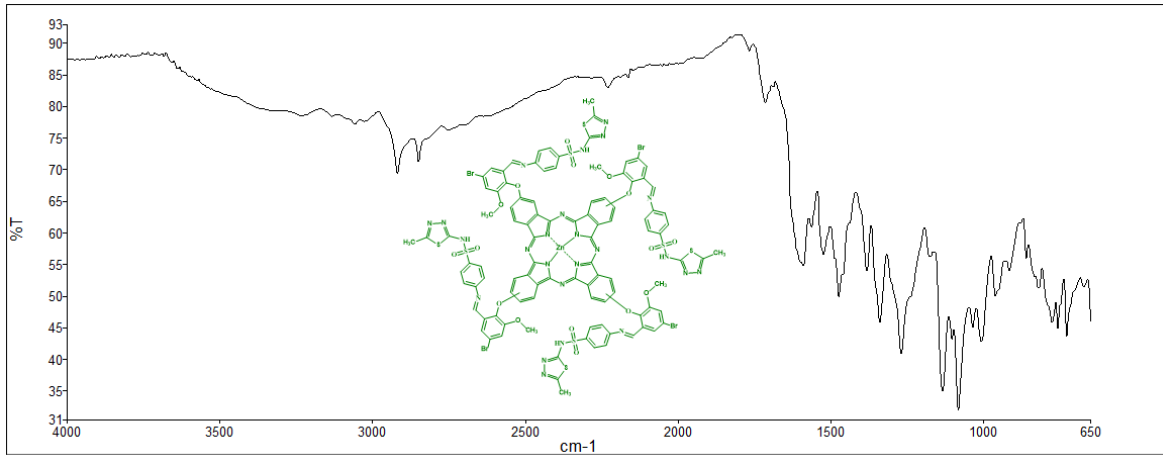
eğrileri şekil 104’ de incelendiğinde, 40 °C’de başlayan birinci bozunma basamağının yaklaşık olarak 199 °C civarlarında sonlandığı düşünülmektedir. Belirtilen bozunma bölgesinde meydana gelen %12 ’lik ağırlık kaybı 69°C DTA<sub>max</sub> sıcaklığında endotermik bir bozunma sergileyerek gerçekleşmiştir. Bu bozunmada yapıda bulunan –Br kalıntısının (deneysel: 18,30 %; teorik: 18,79 %) buharlaşarak yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir. İkinci bozunma basamağının 200-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği ve bu bölgede gözlemlenen üç farklı DTA<sub>max</sub> sıcaklık piklerinin (324 °C, 396 °C ve 718 °C) bozunmaların dışarıdan ısı alarak (endotermik) olarak gerçekleştikleri saptanmıştır. Üç basamakta gerçekleşen bozunma aralığında molekülün yaklaşık olarak %78’ lik kısmının parçalanarak yapıdan ilgili elementlerin oksitleri (CO/CO<sub>2</sub>/NO/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub>) şeklinde uzaklaştığı düşünülmektedir. İlgili bozunmanın hesaplanan ağırlık kaybı da (77,60 %) önerilen basamakta C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> kalıntısının bozunmasını desteklemektedir. 900 °C’ ye kadar devam ettirilen termal kızdırma sonucunda molekülün yaklaşık olarak 21 %’ lik kısmının bozunmadan reaksiyon kabında kaldığı ve bu sonucunda belirtilen sıcaklığın termal bozunmanın tam gerçekleşmesi için yeterli olmadığı ve kızdırmanın devam ettirilmesiyle organik kalıntıların bozunmalarının devam ettirilebileceğini göstermektedir.



Şekil 104. 5 Numaralı bileşiğin TGA eğrisi

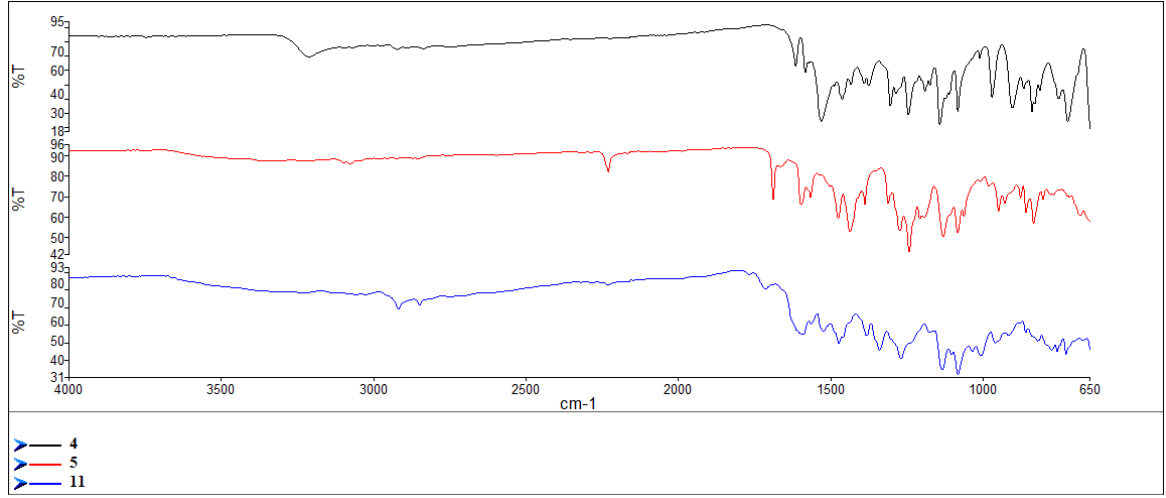
#### 4.4. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-(λ<sup>1</sup>-oksidanil)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid]çinko(II) Ftalosiyenin (11) Kompleksinin Karakterizasyonu

**11** numaralı ftalosiyenin kompleksinin FTIR spektrumu şekil 105’ da, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu şekil 107’ de ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu şekil 108’ de verilmiştir.

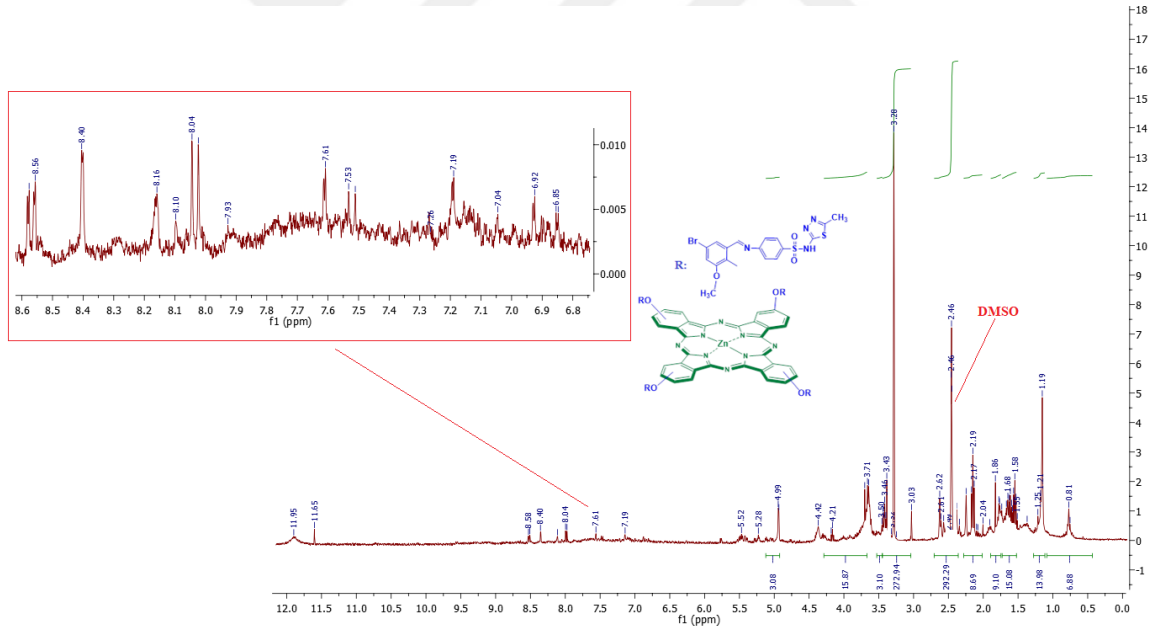


Şekil 105. **11** numaralı ftalosiyenin kompleksinin FTIR spektrumu

**11** numaralı ftalosiyenin kompleksinin karakteristik IR pikleri, 3058.66 cm<sup>-1</sup>, de =C-H gerilme, 1590.53 cm<sup>-1</sup>, de -C=C gerilme, 1339.83 cm<sup>-1</sup>, de S=O ve 1524.56 cm<sup>-1</sup>, de (-C=N)<sub>Ar</sub> gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğerleri ise 1269.78 cm<sup>-1</sup>, de -C-O gerilme, 2918.78 cm<sup>-1</sup>, de alifatik (>CH<sub>2</sub>) gerilme ve 1082.96 cm<sup>-1</sup>, de -C-C gerilme titreşimi pikleri ve parmak izi bölgesinde < 1000 cm<sup>-1</sup>, de eğilme pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 105). **11** numaralı bileşiğin FTIR spektrumunda karakteristik titreşim bantlarının çoğu benzerdir. Bu, onun kavitesindeki çinkonun bağlarının titreşimleri üzerinde küçük bir etkiye sahip olduğunu gösterir (Nyokong, 2010). Şekil 106’ deki FTIR spektrumu incelendiğinde, **5** bileşiğine ait 2230.33 cm<sup>-1</sup>, deki keskin nitril pikinin ortadan kaybolması ve =C-H ve (C=N)<sub>Ar</sub> gerilme titreşimlerine ait yeni piklerin görülmesi **11** numaralı ftalosiyenin kompleksinin oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir (Şahal, vd., 2018). Bu sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisindedir (Maurya ve Patel, 1999).



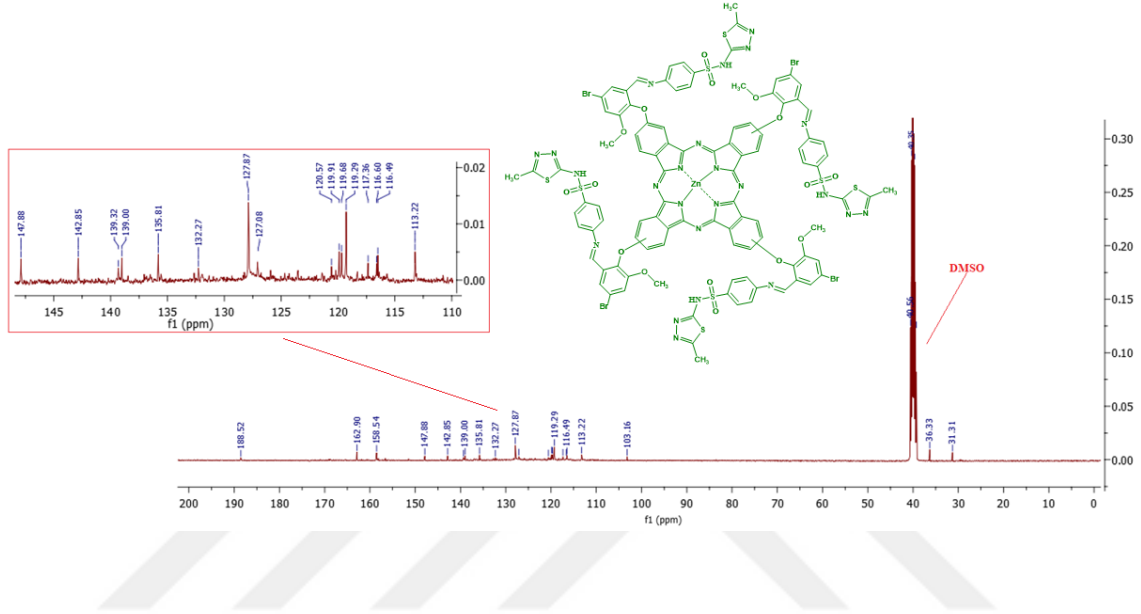
Şekil 106. 4, 5 ve 11 numaralı bileşiklerin FTIR spektrumları



Şekil 107. 11 numaralı ftalosiyanın kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

11 numaralı ftalosiyanın kompleksinin şekil 107' de verilen DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınmış <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 11.65 ppm' de gözlenen singlet pik (-N-H) protonuna, 8.40 ppm' de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen pik yapıda bulunan azometin (-CH=N)

protonuna aittir. Metil (-CH<sub>3</sub>) protonları için bir singlet pik δ 3.28 ppm' de gözlenmiştir. Ayrıca aromatik protonlar ve alifatik protonların multiplere olarak sırasıyla 8.04-7.19 ppm ve 3.71-2.19 arasında gözlemlendiği sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisindedir (Brewis, vd., 2000; Kulaç, vd., 2007; Değirmencioğlu ve Bayrak, 2011; Dayan, vd., 2014).



Şekil 108. **11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

**11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumundaki veriler kompleksin yapısı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 162.90 ppm' de gözlenen rezonans azometin grubu (HC=N) karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 158.54, 147.88, 142.85, 139.00, 135.81, 132.27, 127.87 ve 119.29-103.16 ppm arasında gözlemlenmiştir. Oluşan bu yeni pikler ile siklotetramerizasyon reaksiyonunun tamamlandığı desteklenmiştir (Şekil 108). Gözlenen tüm pikler yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Nyokong, 2010; Dayan, vd., 2014).

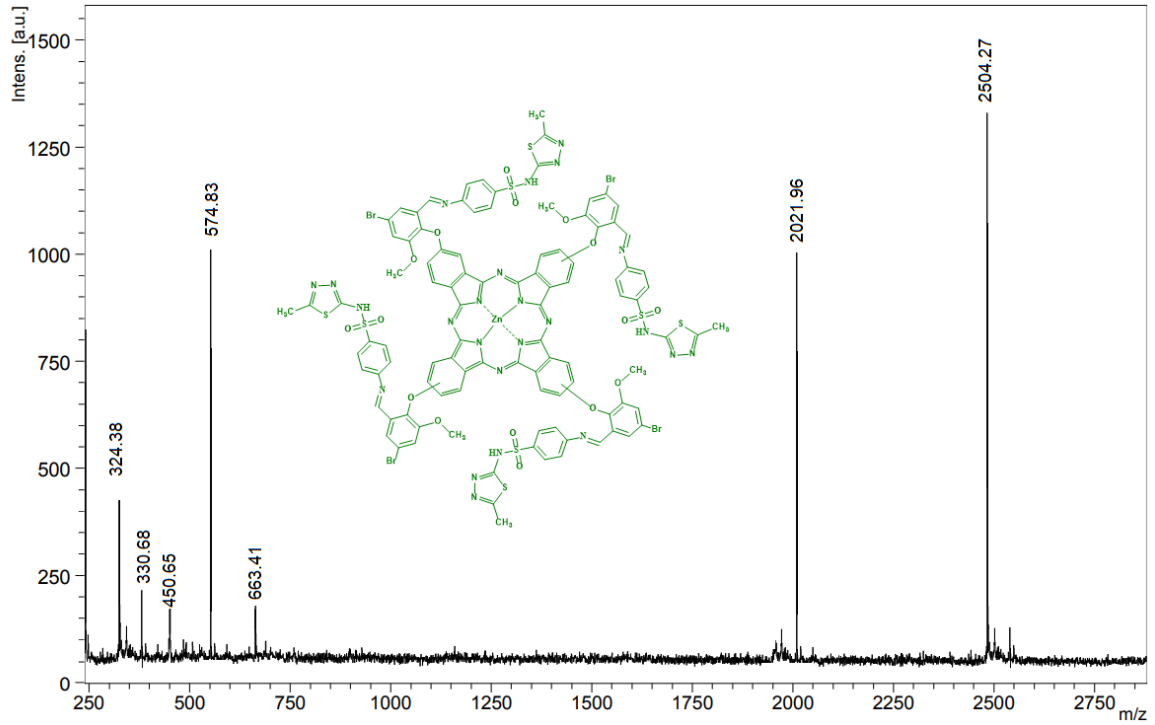
MALDI-TOF Kütle Spektrumu'nda **11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin moleküler iyon pikleri [M+2H]<sup>+</sup>, [M-Süstitüent+2H]<sup>+</sup> ve [M-4×Süstitüent]<sup>+</sup>, sırasıyla, 2504.27, 2021.96, ve 574.83 Da'da gözlemlenmiştir (Şekil 109).

**11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin element tayininde ölçülen elementel analiz verileri Tablo 8’ de sunulmuş olup önerilen yapıyla uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

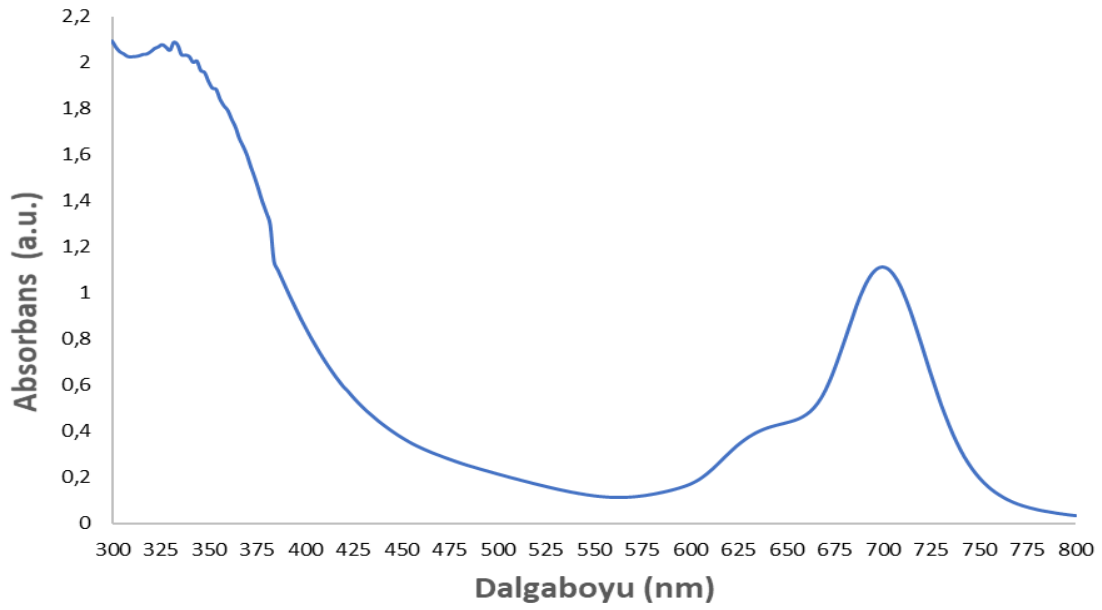
Tablo 8

**11** numaralı kompleksin elementel analiz verileri

11 Numaralı Zn(II) Pc	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Renk	Verim (%)	E.N. (°C)	Hesaplanan (Deneysel)(%)		
					C	H	N
[C <sub>100</sub> H <sub>68</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>24</sub> O <sub>16</sub> S <sub>8</sub> Zn]	2503,27	Koyu Yeşil	24.33	314	47.98 (47.67)	2.74 (2.72)	13.43 (13.51)

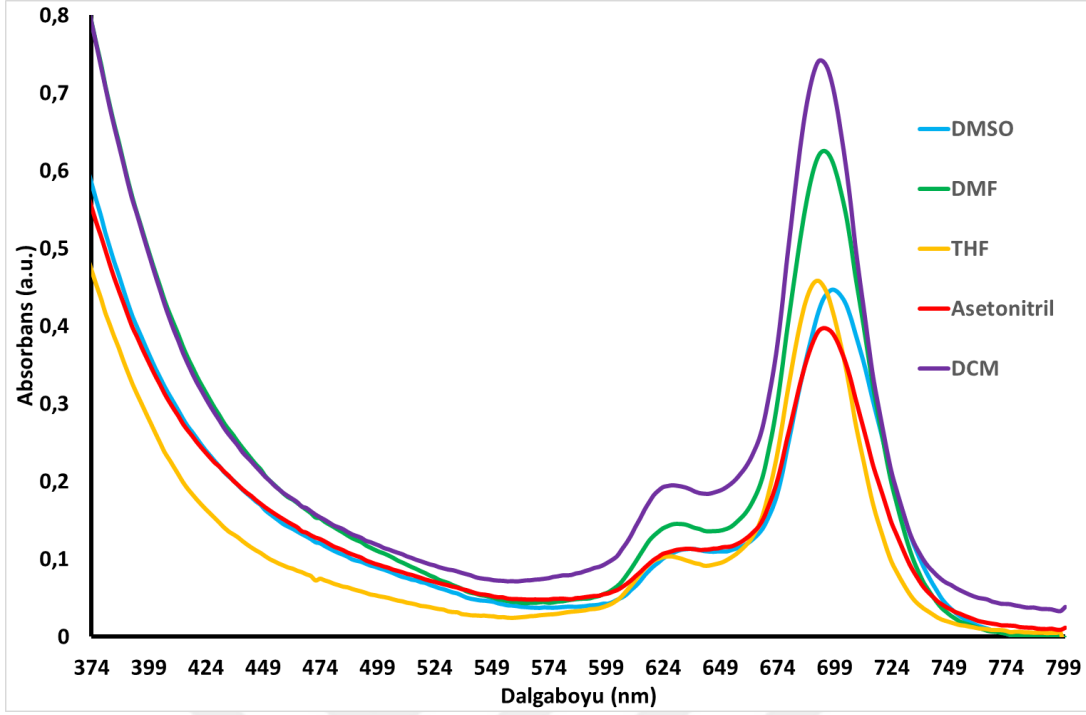


Şekil 109. **11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin MALDI-TOF Kütle Spektrumu



Şekil 110. **11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin DMSO içinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M'daki çözeltisinin elektronik absorpsiyon spektrumu

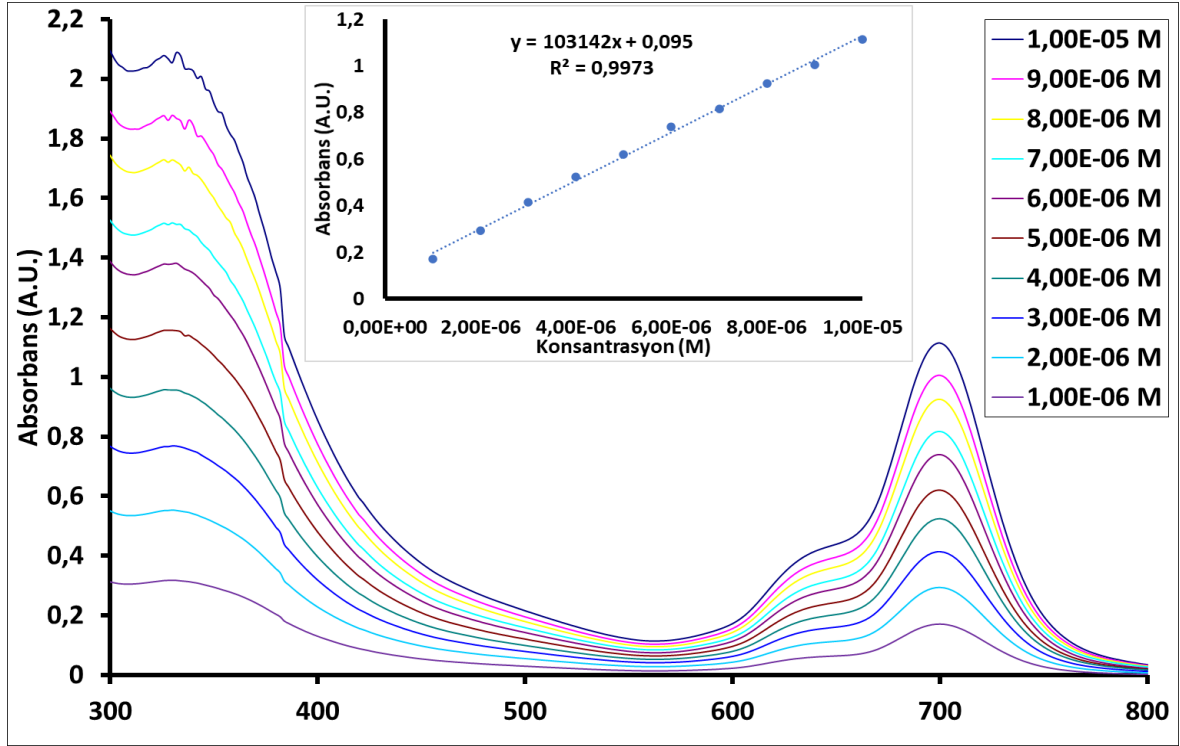
**11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin DMSO çözeltisinde alınan UV-*vis* spektrumunda gözlenen geçişler; aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan band geçişleridir. DMSO çözeltisinde alınan UV-*vis* spektrumunda, Q bandı 694 nm' de 646 nm'deki omuzla birlikte, ve soiret bandı (B bandı) 330 nm' de gözlemlenmiştir (Şekil 110). DMSO içerisinde **11** numaralı ftalosiyanın, metalloftalosiyanın tipik özelliği olan  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M' ye kadar derişimde tek ve dar Q bandı ile monomerik davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. DMSO içerisinde **11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin UV-*vis* spektrumunda gözlemlenen Q bandı, onun periferal pozisyonlarındaki 4-[[1E)-(5-bromo-2-hidroksi-3-metoksifenil)metilen]amino]-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il) benzensülfonamid gruplarının varlığı sonucu süstitüentsiz Zn(II) Pc'ye ait olan Q bandına kıyasla kırmızıya kaydığı gözlemlenmiştir (Gürol, vd., 2007). Bununla birlikte, DMSO' daki **11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin Q bandının literatürdeki diğer farklı süstituent içeren Zn(II) Pc' lerinkinden ve muadillerinkinden daha yüksek molar absorpsiyon katsayısıyla ( $\epsilon$ ) birlikte kırmızıya kaydığı belirlenmiştir (Tayfuroğlu, vd., 2017; Şen, vd., 2017; Kantekin, vd., 2018).



Şekil 111. **11** numaralı ftalosiyenin kompleksinin farklı çözücüler içinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M' daki çözeltilerinin elektronik absorpsiyon spektrumları

**11** numaralı ftalosiyenin kompleksinin farklı teknolojilerde kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla agregasyon davranışı,  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M'da DMSO, DMF, THF, DCM, Asetonitril gibi farklı çözücülerde araştırıldı. Bu çözücülerde iyi bir çözünürlükle DMSO ve DCM'de çoğunlukla monomerik türler, çalışılan diğer çözücülerde ise agregasyon gösterdiği gözlemlenmiştir (Şekil 111).

**11** numaralı ftalosiyenin kompleksinde, literatürde önceden incelenen tüm ftalosiyaninler, biyolojik uygulamalar için kullanılabilen DMSO' da herhangi bir toksik etki olmaksızın, kümelenmemiş çözeltiler gösterdiği için daha ileri fotofiziksel ve fotokimyasal çalışmalarda kullanılabilmesi için çözücülerden DMSO tercih edilmiştir (Leung, 2008; Master, vd., 2009).



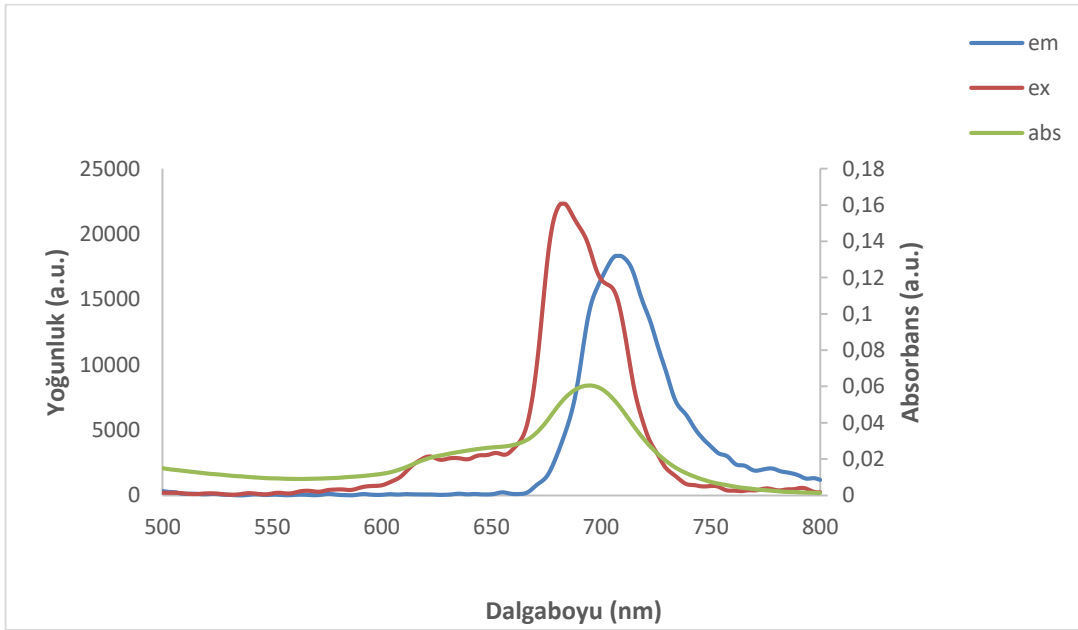
Şekil 112. **11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin farklı konsantrasyonlarda DMSO içindeki çözeltilerinin elektronik absorpsiyon spektrumları

Ftalosiyanın belirli konsantrasyonlar aralığındaki UV-*vis* spektrumlarında yeni bant oluşumu, agregasyon türlerin kanıtıdır. Ayrıca, **11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin agregasyon davranışı, DMSO' da  $1.00 \times 10^{-5}$  ile  $1.00 \times 10^{-6}$  M arasında belirli konsantrasyonlar aralığındaki 10 farklı çözeltilinde de çalışıldı (Şekil 112). **11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin çözeltilerinin konsantrasyonları arttığında, Q-bantının absorpsiyon yoğunluğunun da arttığı, yeni mavi veya kırmızıya kaymış bant oluşumu gözlenmediği ve Lambert-Beer yasasına uyduğu belirlenmiştir (Stillman ve Nyokong, 1989; Gürol, vd., 2007; Nyokong, 2007; Durmuş, 2012; Şen, vd., 2017; Tayfuroğlu, vd., 2017; Mafukidze ve Nyokong, 2017; Matshitse, vd., 2017; Kantekin, vd., 2018).

**11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin floresans emisyon spektrumu, eksitasyon spektrumlarının ayna görüntüleri olmasına rağmen, onun eksitasyon spektrumları ve absorpsiyon spektrumlarının şeklinin biraz farklı olmasının nedeni ftalosiyanın iskeletinde



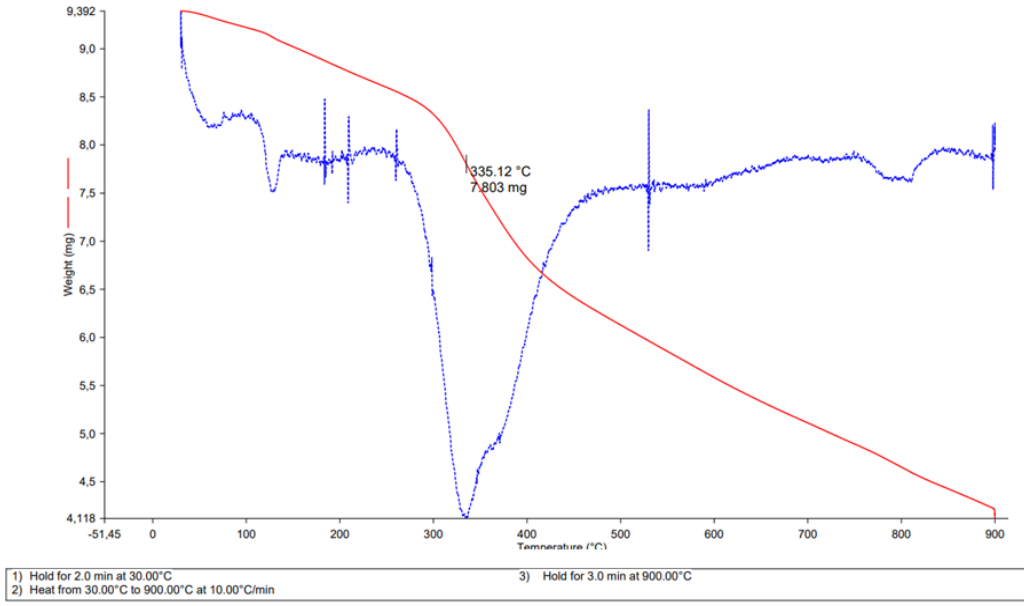
sübstitüent olarak Schiff bazı içeren benzensülfonamid türevli bileşiğin varlığına böylece molekülün ışınımsal olmayan geçiş yoluyla uyarılmaları durumuna atfedilebilir. **11** numaralı Zn(II) Pc kompleksinin floresans emisyon spektrumunda, uyarıldıktan sonra güçlü bir floresans sinyali gözlenmiştir (Şekil 113). **11** numaralı Zn(II) Pc kompleksinin maksimum yoğunluğa sahip eksitasyon dalga boyu ( $\lambda_{Ex}$ ) 684 nm' de, maksimum yoğunluğa sahip emisyon bandı ( $\lambda_{Em}$ ) = 707 nm' de gözlenmiştir. Stokes kayması ( $\Delta_{Stokes}$ ) : 13 nm olup, DMSO' da sübstitüentsiz Zn(II) Pc' den uzun olduğu belirlenmiştir (Gürol, vd., 2007).



Şekil 113. **11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin DMSO' da floresans emisyon ve uyarma spektrumları

**11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin 25-900 °C sıcaklık aralığında inert azot atmosferinde (10 ml/dk), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> referans alınarak ve 10 °C/dk sıcaklık artışlarıyla alınan termal ağırlık kaybı eğrileri, malzemelerin bünyesinde ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimlerinin tespit edildiği diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri ile simultane olarak kaydedildiler.

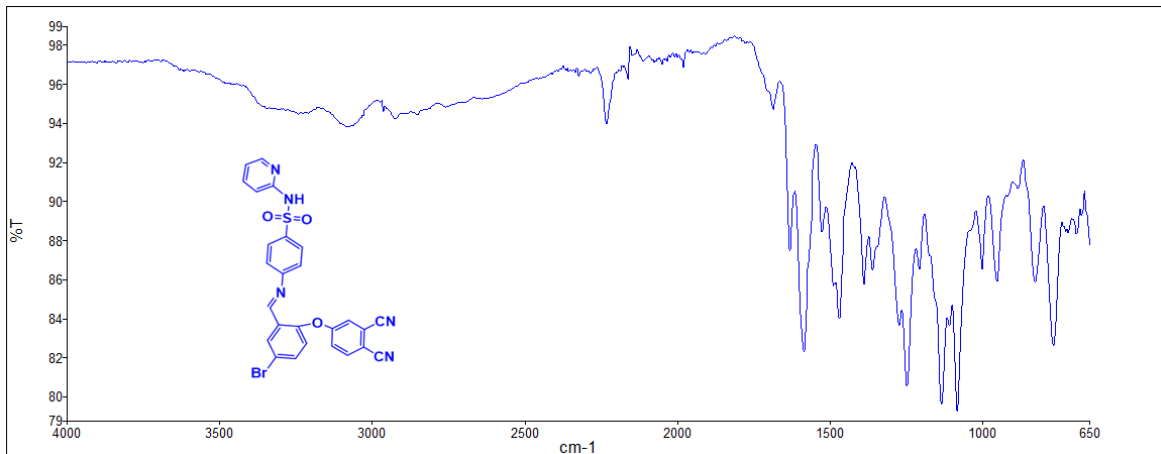
11 numaralı Zn(II) ftalosiyenin için kaydedilen TG/DTA eğrileri şekil 114' de incelendiğinde termal bozunmanın 4 basamakta gerçekleştiği tespit edilmiştir. 42-102 °C' de aralığında gerçekleşen birinci bozunma basamağının yaklaşık olarak 57 °C DTA<sub>max</sub> civarlarında endotermik olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. İlgili bozunmada deneysel olarak %2,8' lik ağırlık kaybı ile dört adet –CH<sub>3</sub> grubunun parçalanması gerçekleşirken, teorik olarak %2,6' lık ağırlık kaybı hesaplanmıştır. İkinci bozunma basamağında ise yapılan teorik ve deneysel hesaplama sonuçlarının uyumu dikkate alınarak 103-318 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak sekiz adet –CN grubunun yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir (deneysel: 8,40%; teorik: 8,71%). 319-446 °C sıcaklık bölgesinde ve 338 °C DTAm<sub>ax</sub> endotermik sıcaklığında gerçekleşen üçüncü bozunma basamağında dört adet thiadiazol (C<sub>2</sub>HN<sub>3</sub>S) grubunun parçalandığı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının birbiri ile uyumlu olmasından önerilmiştir (deneysel: 18,60 %; teorik: 17,84 %). Son bozunma basamağı da 446-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmekte olup geriye kalan organik kalıntının yanarak parçalandığı düşünülmektedir. Deneysel olarak yaklaşık %56,00 ağırlık kaybının olduğu bu basamak sonunda ağırlık kaybı eğrisi stabil duruma gelmekte olup bozunmanın bittiğini işaret etmektedir. Molekülün termal bozunması sonucunda reaksiyon kabında son bozunma ürünü olarak ZnSO<sub>4</sub> kalıntısının kaldığı düşünülmektedir. Teorik olarak %7,86 kalıntı ağırlığına sahip olan reaksiyon kalıntısının, deneysel olarak yaklaşık %14 civarlarında kaldığı bulunmuştur. Kalıntı ürününün deneysel ve teorik ağırlıkları arasındaki yaklaşık %5,12' lik ağırlık farkı inert azot atmosferinde gerçekleştirilen termal bozunma işlemi esnasında ortamda ve molekülün yapısında yeterli miktarda oksijen bulunmamasına bağlı olarak organik kalıntının tam yanmasının gerçekleşememesine yorumlanabilir. Buna bağlı olarak da tam yanması gerçekleşemeyen karbon kalıntısının karbonize karbon olarak reaksiyon kabında kaldığı iddia edilmektedir.



Şekil 114. **11** numaralı ftalosiyanın kompleksinin TGA eğrisi

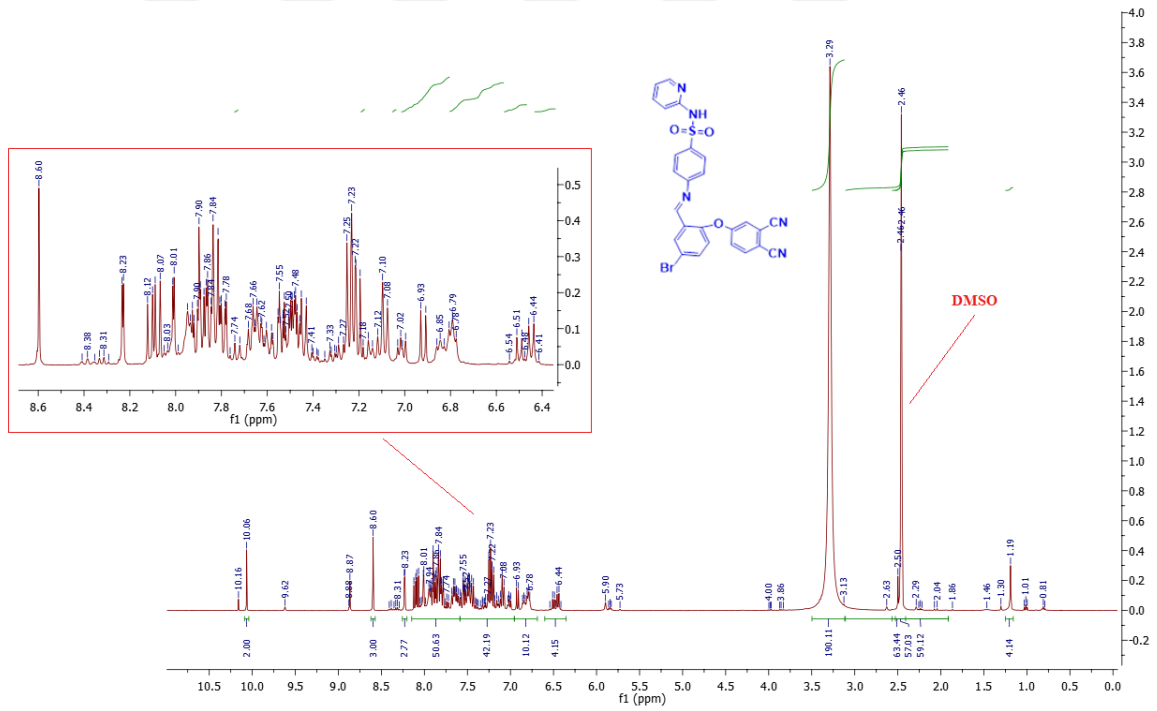
#### 4.5. (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)benziliden)amino)-N-(piridin-2-yl) benzensülfonamid Bileşiğinin (7) Karakterizasyonu

**7** numaralı bileşiğin FTIR spektrumu şekil 115’ de, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu şekil 116’ da ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu şekil 117’ de verilmiştir.



Şekil 115. **7** numaralı bileşiğin FTIR spektrumu

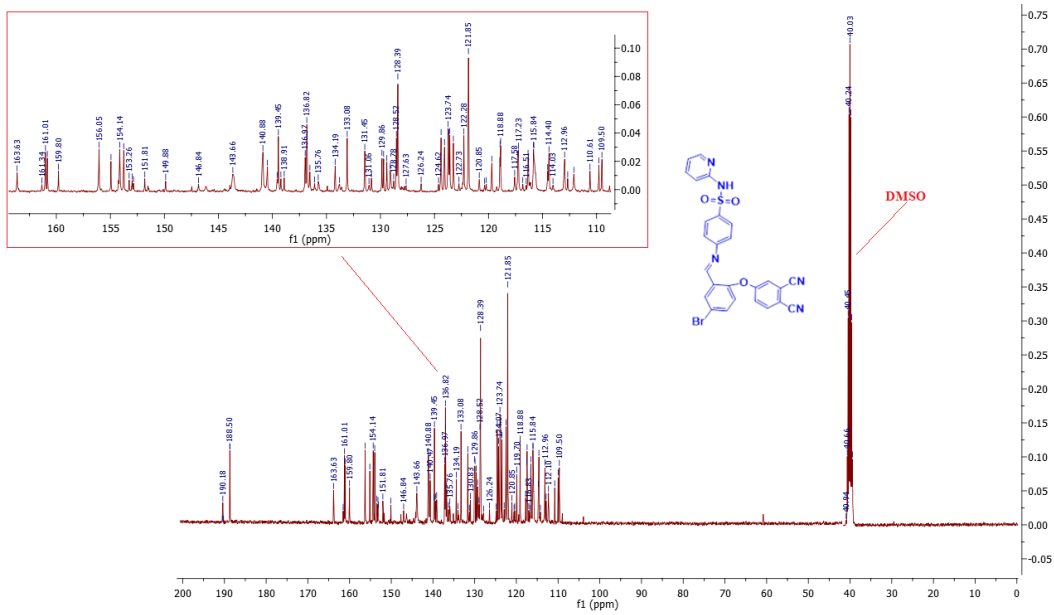
7 numaralı bileşiğin FTIR spektrumunda karakteristik titreşim bantları, 3080.41  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $(-\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$  gerilme, 2233.36  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme, 1585.97  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $-\text{C}=\text{N}$  gerilme, 1632.07  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $(-\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$  gerilme, 1389.34  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{SO}_2$  gerilme titreşimleri gözlemlendi (Şekil 117). Ayrıca, 6 numaralı bileşiğin fenolik  $-\text{OH}$  grubuna ait O-H gerilme titreşimine ait 3472  $\text{cm}^{-1}$ ' deki yayvan bandın ortadan kalkarak, 2233.36  $\text{cm}^{-1}$ ' de keskin bir nitril ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) pikinin gözlemlenmesiyle birlikte azometin grubuna ait  $\text{C}=\text{N}$  gerilme titreşiminin 1585.97  $\text{cm}^{-1}$ ' de keskin bir band, aromatik C-H gerilme titreşiminin 3080.41  $\text{cm}^{-1}$ ' de zayıf bir band, alifatik C-H gerilme titreşiminin 2872.24  $\text{cm}^{-1}$ ' de, aromatic C=C gerilme titreşiminin 1687.70  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlemlenmiştir (Şekil 115). Elde edilen bu veriler önerilen yapı ile uyum içerisindedir (Maurya ve Patel, 1999; Kulaç, vd., 2007; Nyokong, 2010; Akçay, vd., 2013; Demirbaş, vd., 2013; Kantar, 2016).



Şekil 116. 7 numaralı bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

7 numaralı bileşiğin  $\text{DMSO-d}_6$  çözücüsünde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, 6 numaralı bileşiğin 12.52 ppm' deki  $-\text{OH}$  pikinin kaybolması ve yeni aromatik protonlara ait piklerin varlığı süstitüsyonun başarıyla gerçekleştirildiğini göstermiştir (Şekil 116).

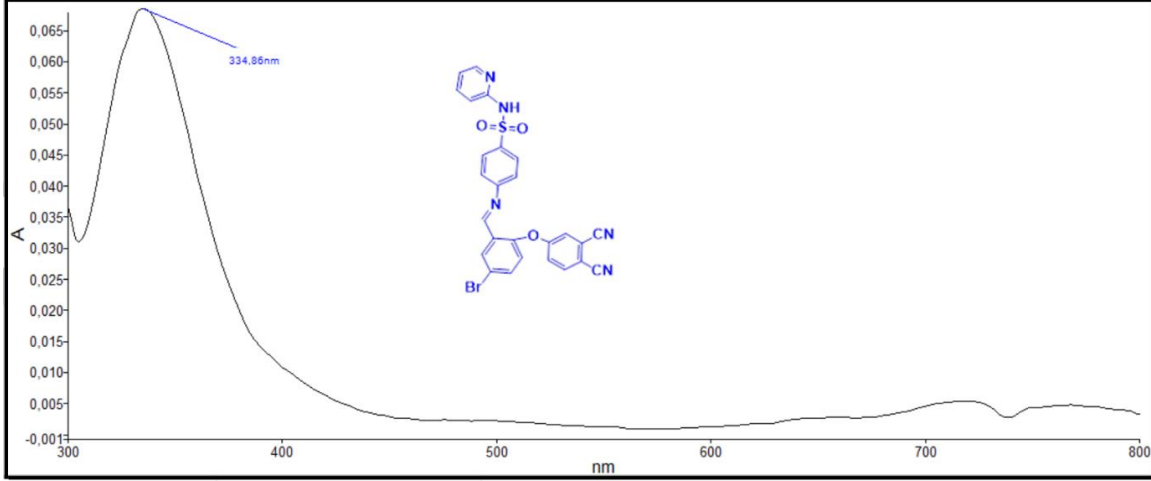
7 numaralı bileşiğin 8.60 ppm’ de singlet olarak gözlenen pik yapıda bulunan azometin (-CH=N) protonuna, 10.06 ppm’ deki bir protonluk gözlenen pik ise yapıda bulunan -SO<sub>2</sub> grubuna bağlı -NH protonuna atfedilmektedir (Şekil 116). Ayrıca bileşiğin yapısındaki benzensülfonamid gruplarının aromatik -CH protonları multipler olarak δ 8.23-7.23 ppm arasında ve yapıdaki siyanobenzen üzerinde bulunan aromatik -CH protonları ise multipler olarak δ 7.55–8.87 ppm arasında gözlemlenmiştir. 7 numaralı bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, tüm aromatik ve alifatik proton pikleri önerilen yapı ile uyum içerisinde (Şahal, 2016; Şahal, vd., 2018; Kantar, 2016).



Şekil 117. 7 numaralı bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

7 numaralı bileşiğin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda, 188.50, 159.80, 156.05 154.14 ppm' deki yeni pikler ve 121.85 ppm' deki nitril karbonuna (-C≡N) ait yeni pik, ikamenin 4-nitroftalonitril ile 6 numaralı benzensülfonamid türevi arasında gerçekleştiğine atfedilmektedir. 161.01 ppm'de gözlenen rezonans azometin grubu karbonuna (-CH=N) atfedilmektedir. 109.50-156.05 ppm aralığındak pikler ise onun aromatik halka karbonlarına atfedilmektedir (Şekil 117). Bu sonuçlar literatürdeki muadillerininkilerle uyum içerisinde (Dayan, vd., 2014; Kantar, 2016).

DMSO içerisinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M'da **7** numaralı bileşiğin çözeltisine ait UV-vis spektrumunda, karakteristik imin grubunun azot atomlarına ait eşleşmemiş elektronlarından kaynaklanan  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine atfedilen band 334.86 nm' de gözlenmiştir (Şekil 118).

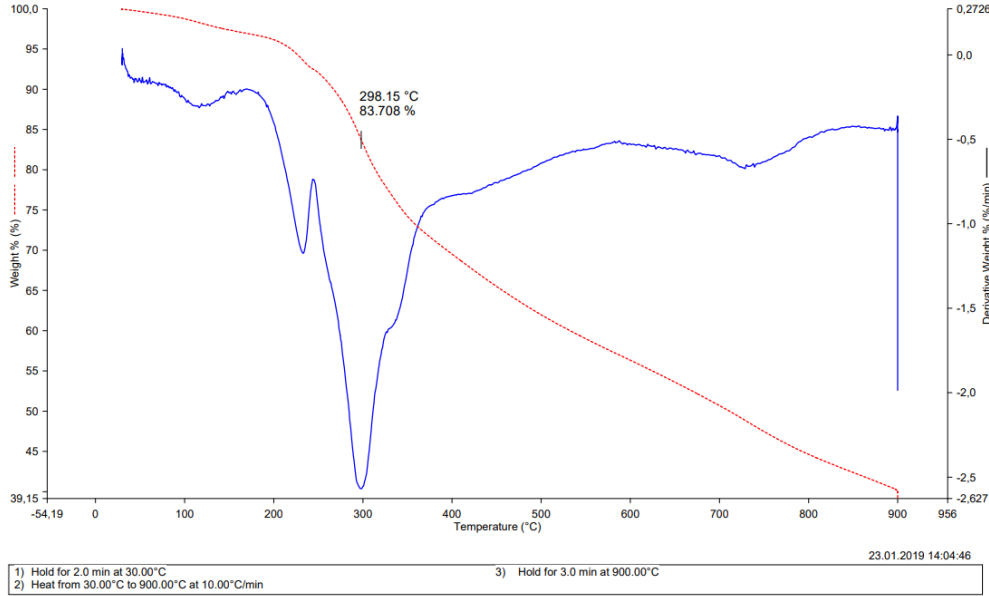


Şekil 118. **7** numaralı bileşiğin elektronik absorpsiyon spektrumu

**7** numaralı bileşiğin termogravimetrik çalışmaları 25-900 °C sıcaklık aralığında inert azot atmosferinde (10 ml/dk), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> referans alınarak ve 10 °C/dk sıcaklık artışlarıyla alınan termal ağırlık kaybı eğrileri, malzemelerin bünyesinde ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimlerinin tespit edildiği diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri ile simultane olarak kaydedildiler (Şekil 119).

**7** numaralı bileşik için kaydedilen TG/DTA eğrileri şekil 119' da incelendiğinde, 45 °C'de başlayan birinci bozunma basamağının yaklaşık olarak 242 °C civarlarında sonlandığı düşünülmektedir. Belirtilen bozunma bölgesinde meydana gelen % 8' lik ağırlık kaybı 130°C DTA<sub>max</sub> sıcaklığında endotermik bir bozunma sergileyerek gerçekleşmiştir. Bu bozunmada yapıda bulunan -Br kalıntısının (deneysel: 14,50 %; teorik: 13,98 %) buharlaşarak yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir. İkinci bozunma basamağının 243-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği ve bu bölgede gözlemlenen üç farklı DTA<sub>max</sub> sıcaklık piklerinin (236 °C, 298 °C ve 735 °C) bozunmaların dışarıdan ısı olarak (endotermik) olarak gerçekleştikleri saptanmıştır.

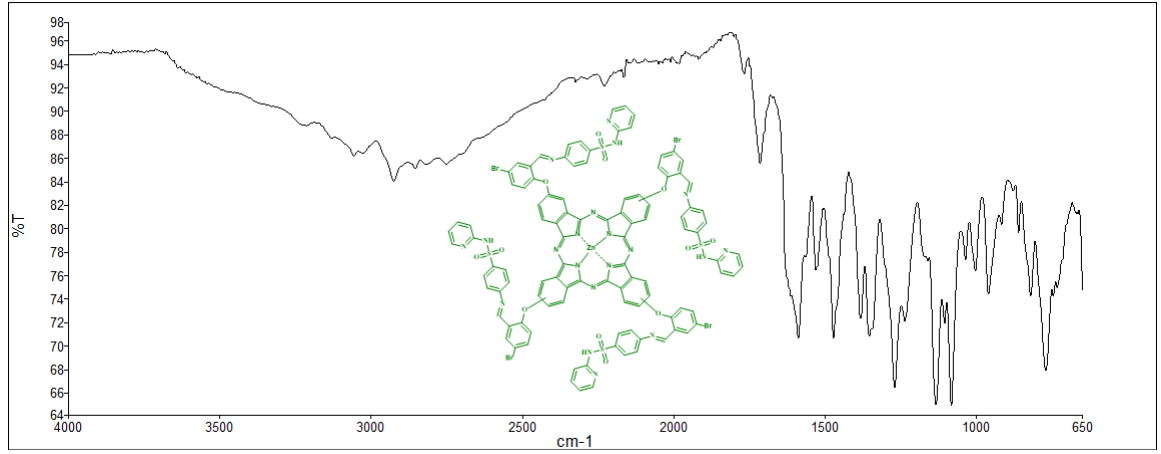
Üç basamakta gerçekleşen bozunma aralığında molekülün yaklaşık olarak %54' lik kısmının parçalanarak yapıdan ilgili elementlerin oksitleri (CO/CO<sub>2</sub>/NO/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub>) şeklinde uzaklaştığı düşünülmektedir. İlgili bozunmanın hesaplanan ağırlık kaybı da (53,69 %) önerilen basamakta C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S kalıntısının bozunmasını desteklemektedir. 900 °C' ye kadar devam ettirilen termal kızdırma sonucunda molekülün yaklaşık olarak 39 %' luk kısmının bozunmadan reaksiyon kabında kaldığı ve bu sonucunda belirtilen sıcaklığın termal bozunmanın tam gerçekleşmesi için yeterli olmadığı ve kızdırmanın devam ettirilmesiyle organik kalıntıların bozunmalarının devam ettirilebileceğini göstermektedir.



Şekil 119. 7 numaralı bileşiğin TGA eğrisi

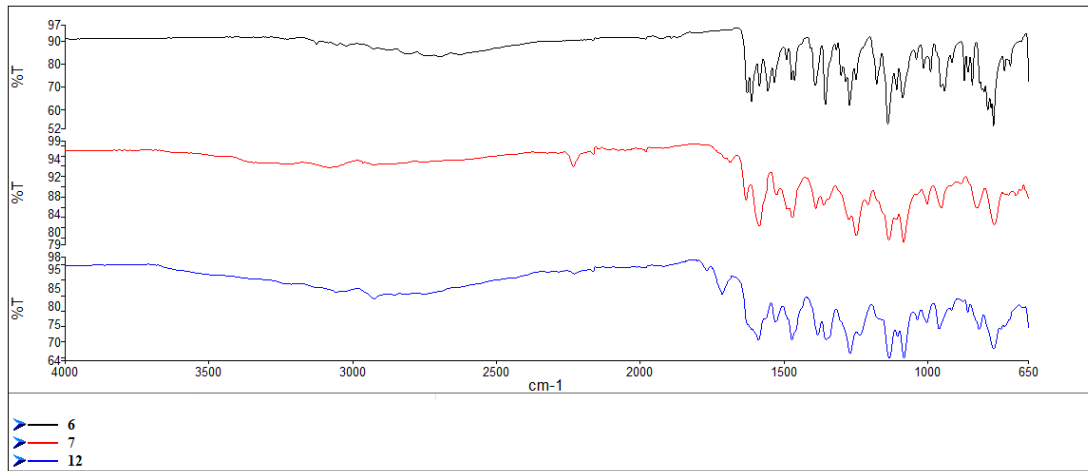
#### 4.6. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-2-(λ<sup>1</sup>-oksidanil)benziliden) amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid] Çinko(II) Ftalosiyanın (12) Kompleksinin Karakterizasyonu

12 numaralı ftalosiyanın kompleksinin IR spektrumu şekil 120' de, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu şekil 122' de ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu şekil 123' de verilmiştir.



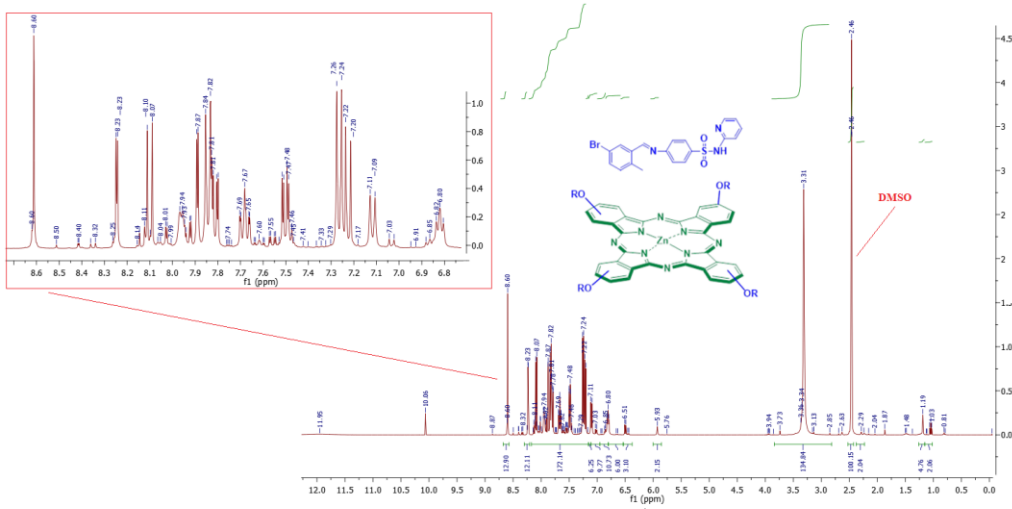
Şekil 120. **12** numaralı ftalosiyanın kompleksinin FTIR spektrumu

**12** numaralı ftalosiyanın kompleksinin karakteristik IR pikleri,  $3056.42\text{ cm}^{-1}$ ' de =C-H gerilme,  $1588.45\text{ cm}^{-1}$ ' de -C=C gerilme,  $1353.94\text{ cm}^{-1}$ ' de S=O gerilme ve  $1530.75\text{ cm}^{-1}$ ' de  $(\text{-C=N})_{\text{Ar}}$  gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğerleri ise  $1270.11\text{ cm}^{-1}$ ' de -C-O gerilme,  $2943.25\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik ( $>\text{CH}_2$ ) gerilme ve  $1083.00\text{ cm}^{-1}$ ' de -C-C gerilme titreşimi pikleri, parmak izi bölgesinde  $< 1000\text{ cm}^{-1}$ ' de eğilme pikleri gözlemlenmiştir. **12** numaralı bileşiğin FTIR spektrumunda karakteristik titreşim bantlarının çoğu benzerdir. Bu, onun kavitesindeki çinkonun bağlarının titreşimleri üzerinde küçük bir etkiye sahip olduğunu gösterir (Nyokong, 2010). Şekil 121' deki FTIR spektrumu incelendiğinde, **7** numaralı bileşiğe ait  $2233.36\text{ cm}^{-1}$ ' deki keskin nitril pikinin ortadan kaybolması ve =C-H ve  $(\text{C=N})_{\text{Ar}}$  gerilme titreşimlerine ait yeni piklerin görülmesi **12** numaralı ftalosiyanın kompleksinin oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir (Maurya ve Patel, 1999; Şahal, vd., 2018).



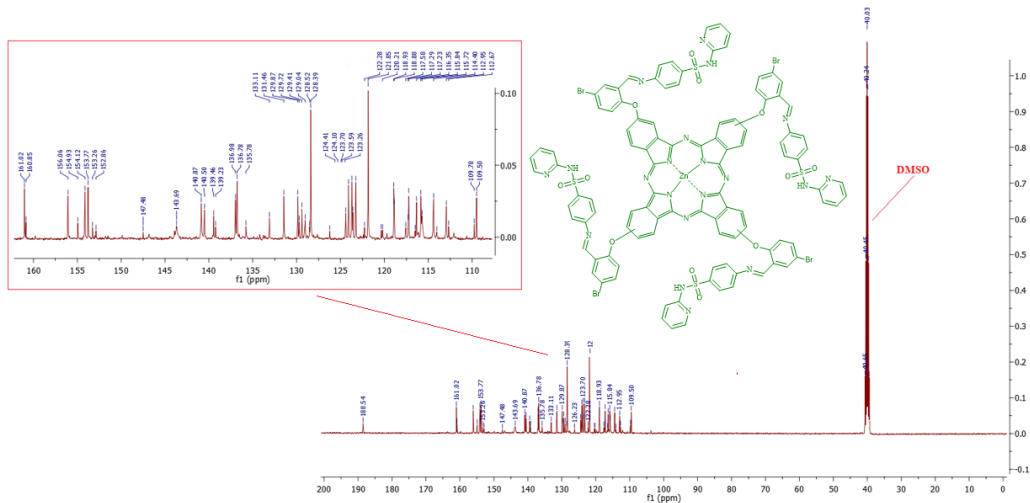
Şekil 121. **6**, **7** ve **12** numaralı bileşiklerin FTIR spektrumları





Şekil 122. **12** numaralı ftalosiyanın kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

**12** numaralı ftalosiyanın kompleksinin şekil 122’ de verilen DMSO- $d_6$  çözücüsünde alınmış  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 10.06 ppm’ de gözlenen singlet pik ( $-\text{N}-\underline{\text{H}}$ ) protonuna, 8.60 ppm’ de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen pik yapıda bulunan azometin ( $-\text{CH}=\text{N}$ ) protonuna aittir. Ayrıca aromatik protonlar multipler olarak 7.48-6.51 ppm arasında ve yapıdaki piridin halkasındaki aromatik protonlar ise multipler olarak 5.93-8.23 ppm arasında gözlemlendiği sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisindedir (Brewis, vd., 2000; Değirmencioglu ve Bayrak, 2011, Dayan, vd., 2014).



Şekil 123. **12** numaralı ftalosiyanın kompleksinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

**12** numaralı ftalosiyenin kompleksinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumundaki veriler kompleksin yapısı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 161.02' de gözlenen rezonans azometin karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 156.06, 153.77, 153.26, 147.48, 143.69, 140.87 ve 136.98-109.50 ppm arasında gözlenmiştir (Şekil 123). Oluşan bu yeni pikler, siklotramerizasyon reaksiyonunun tamamlandığı desteklenmiştir. Gözlenen tüm pikler yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Nyokong, 2010; Dayan, vd., 2014; Akçay, vd., 2013).

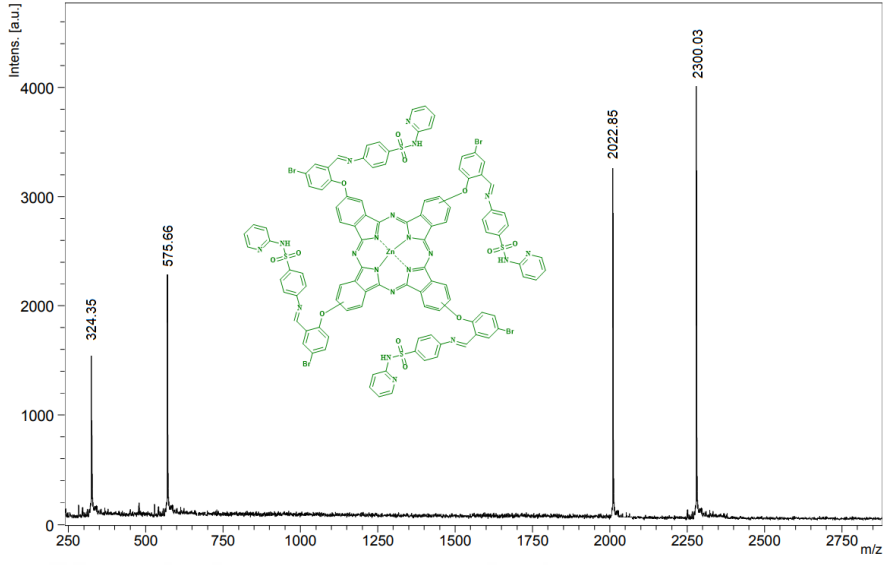
**12** numaralı ftalosiyenin kompleksi, MALDI matrisi olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit kullanılarak MALDI-TOF kütle spektrometrisi ile karakterize edildi (Şekil 126). MALDI-TOF kütle spektrumunda **12** numaralı ftalosiyenin kompleksinin moleküler iyon pikleri [M+2H]<sup>+</sup>, [M-Süstitüent+2H]<sup>+</sup> ve [M-4×Süstitüent]<sup>+</sup>, sırasıyla; 2300.03, 2022.85, ve 575.68 Da' da gözlemlenmiştir (Şekil 124).

**12** numaralı ftalosiyenin kompleksinin element tayini ölçümü sonucu elde edilen elementel analiz verileri tablo 9' da sunulmuş olup önerilen yapıyla uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

Tablo 9

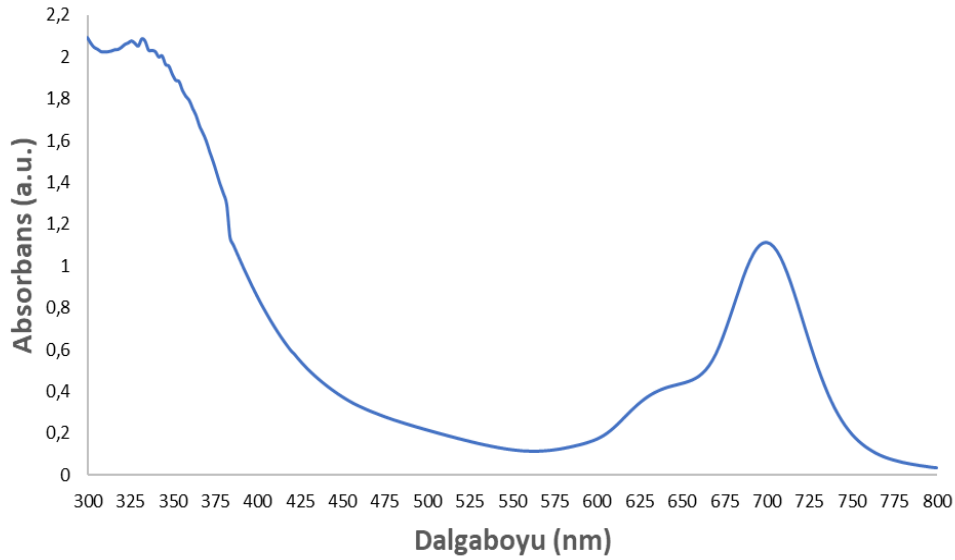
**12** numaralı ftalosiyenin kompleksinin elementel analiz verileri

12 Numaralı Kompleks	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Renk	Verim (%)	E.N. (°C)	Hesaplanan (Deneysel)(%)		
					C	H	N
[C <sub>104</sub> H <sub>64</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>20</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub> Zn]	2299.02	Yeşil	25.55	313	54.33 (54.26)	2.81 (2.79)	12.19 (12.15)



Şekil 124. **12** numaralı ftalosiyanın kompleksinin MALDI-TOF Kütle Spektrumu

**12** numaralı ftalosiyanın kompleksinin DMSO içinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M' daki UV-vis spektrumu şekil 125' de verilmiştir.

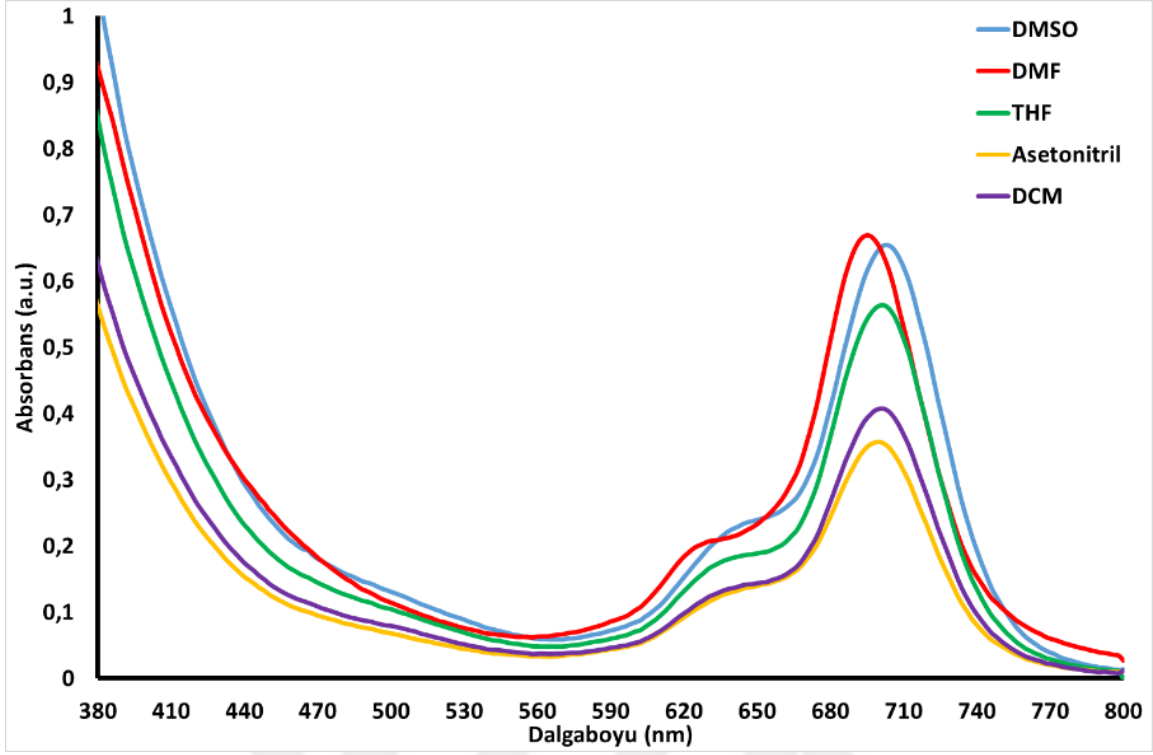


Şekil 125. **12** numaralı ftalosiyanın kompleksinin DMSO içinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M' daki çözeltisinin elektronik absorpsiyon spektrumu

**12** numaralı ftalosiyenin DMSO çözeltilisinde alınan UV-*vis* spektrumunda gözlenen geçişler; aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan band geçişleridir. DMSO çözeltilisinde alınan UV-*vis* spektrumunda, Q bandı 700 nm' de 635 nm'deki omuzla birlikte, ve soret bandı (B bandı) 325 nm' de gözlemlenmiştir (Şekil 125).

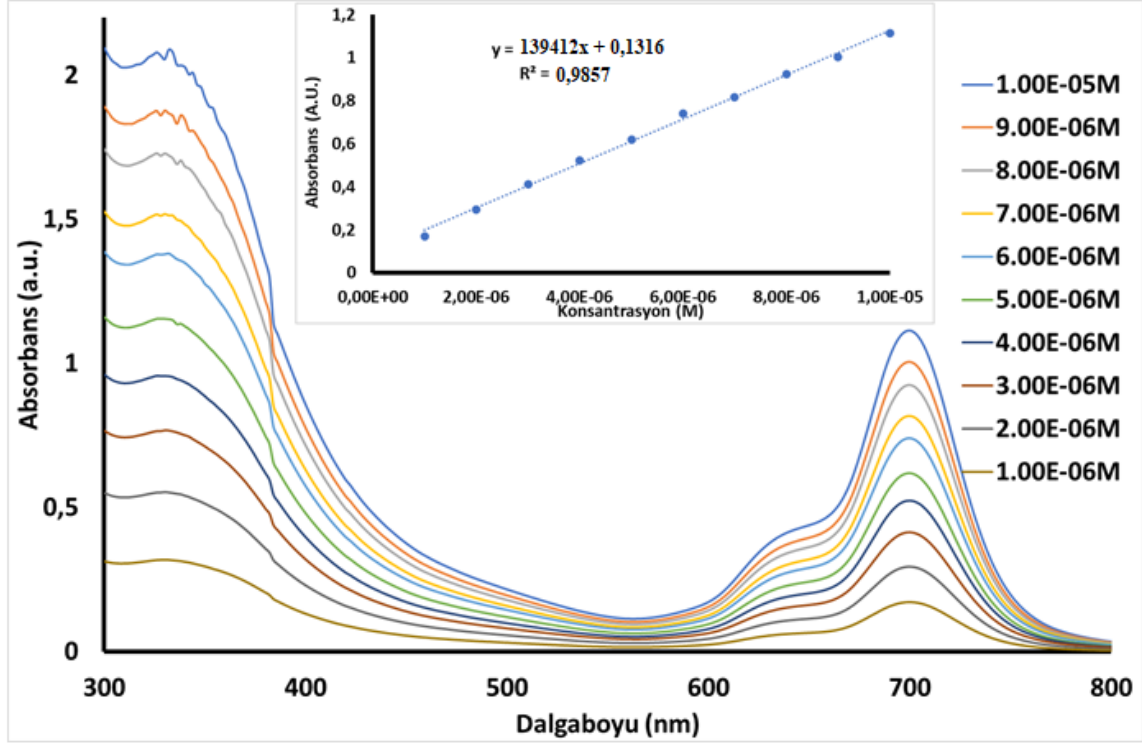
**7** numaralı bileşiğin UV-*vis* spektrumunda 335 nm' de gözlenen imin grubu azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarından kaynaklanan  $n \rightarrow \pi^*$  geçişinin **12** numaralı ftalosiyenin kompleksinin UV-*vis* spektrumunda 325 nm' ye hipsokromik etkiyle kaydığı gözlemlenmiştir. Bu, oksokrom varlığında absorpsiyonun daha küçük dalga boyuna kaymasıyla ilgili olabilir. DMSO içerisinde **12** numaralı ftalosiyenin, metalloftalosiyeninlerin tipik özelliği olan  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M' ye kadar derişimde tek ve dar Q bandı ile monomerik davranış gösterdiği gözlenmiştir.

DMSO içerisinde **12** numaralı ftalosiyenin UV-*vis* spektrumunda gözlemlenen Q bandı, onun periferel pozisyonlarındaki (E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid gruplarının varlığı sonucu süstitüentsiz Zn(II) Pc'ye ait olan Q bandına kıyasla kırmızıya kaydığı gözlemlenmiştir (Gürol, vd., 2007). Bununla birlikte, DMSO' daki **12** numaralı ftalosiyenin kompleksin Q bandının literatürdeki diğer farklı süstituent içeren Zn(II) Pc' lerinkinden ve muadillerinkinden daha yüksek molar absorpsiyon katsayısıyla ( $\epsilon$ ) birlikte kırmızıya kaydığı belirlenmiştir (Tayfuroğlu, vd., 2017; Şen, vd., 2017; Kantekin, vd., 2018).



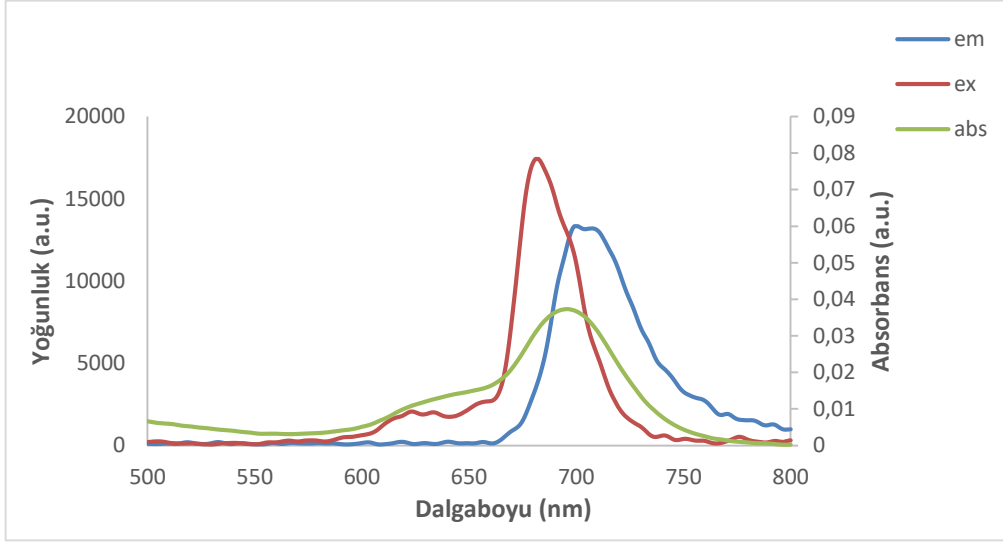
Şekil 126. **12** numaralı ftalosiyenin kompleksinin farklı çözücüler içinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M' daki çözeltilerinin elektronik absorpsiyon spektrumları

**12** numaralı ftalosiyenin kompleksinin farklı teknolojilerde kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla agregasyon davranışı,  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M'da DMSO, DMF, THF, DCM, Asetonitril gibi farklı çözücülerde araştırıldı. Bu çözücülerde çoğunlukla monomerik türlerle birlikte iyi bir çözünürlük sergilediği gözlemlenmiştir (Şekil 126). Ftalosiyenlerin belirli konsantrasyonlar aralığındaki UV-*vis* spektrumlarında yeni bant oluşumu, agregasyon türlerin kanıtıdır. Ayrıca **12** numaralı ftalosiyenin kompleksinin agregasyon davranışı, DMSO'da  $1.00 \times 10^{-5}$  ile  $1.00 \times 10^{-6}$  M arasında belirli konsantrasyonlar aralığındaki 10 farklı çözeltilisinde de çalışıldı. **12** numaralı ftalosiyenin kompleksinin çözeltisinin konsantrasyonları arttığında, Q-bandının absorpsiyon yoğunluğunun da arttığı, yeni mavi veya kırmızıya kaymış bant oluşumu gözlenmediği ve Lambert-Beer yasasına uyduğu belirlenmiştir (Şekil 127).



Şekil 127. **12** numaralı ftalosiyanın kompleksinin farklı konsantrasyonlarda DMSO içindeki çözeltilerinin elektronik absorpsiyon spektrumları

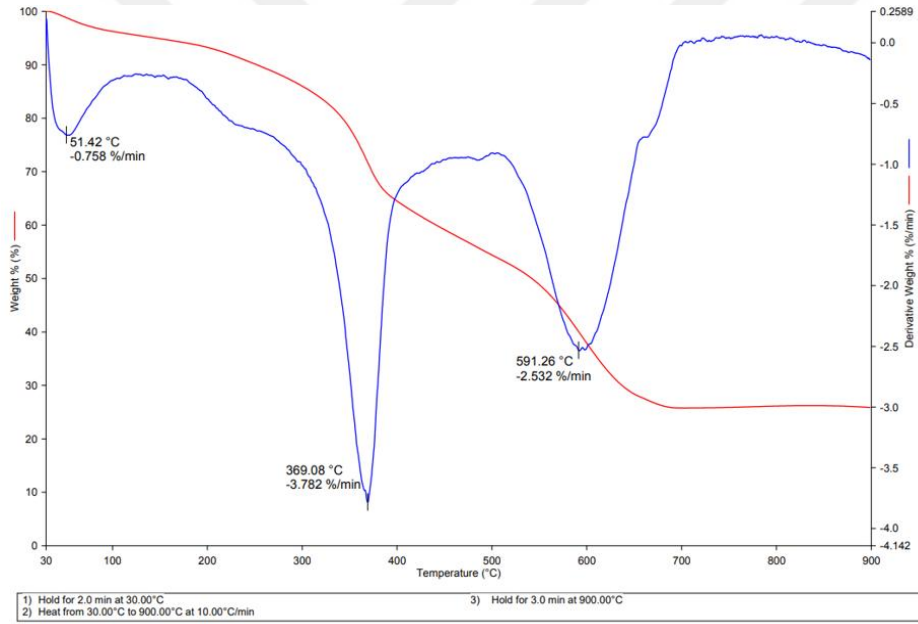
**12** numaralı ftalosiyanın kompleksinin floresans emisyon spektrumu, eksitasyon spektrumlarının ayna görüntüleri olmasına rağmen, onun eksitasyon spektrumları ve absorpsiyon spektrumlarının şeklinin biraz farklı olmasının nedeni ftalosiyanın iskeletinde süstitüent olarak Schiff bazı içeren benzensülfonamid türevli bileşiğin varlığına böylece molekülün ışınımsal olmayan geçiş yoluyla uyarılmaları durumuna atfedilebilir. **12** numaralı ftalosiyanın kompleksinin floresans emisyon spektrumunda, uyarıldıktan sonra güçlü bir floresans sinyali gözlenmiştir (Şekil 128). **12** numaralı ftalosiyanın kompleksinin maksimum yoğunluğa sahip eksitasyon dalga boyu ( $\lambda_{Ex}$ ) = 681 nm' de, maksimum yoğunluğa sahip emisyon bandı ( $\lambda_{Em}$ ) = 712 nm' de gözlenmiştir. Stokes kayması ( $\Delta_{Stokes}$ ): 12 nm olup, DMSO' da süstitüentsiz Zn(II) Pc' den uzun olduğu belirlenmiştir (Gürol, 2007).



Şekil 128. **12** numaralı ftalosiyanin kompleksinin DMSO' da floresans emisyon ve uyarma spektrumları

**12** numaralı ftalosiyanin kompleksinin termogravimetrik çalışmaları 25-900 °C sıcaklık aralığında inert azot atmosferinde (10 ml/dk), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> referans alınarak ve 10 °C/dk sıcaklık artışlarıyla alınan termal ağırlık kaybı eğrileri, malzemelerin bünyesinde ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimlerinin tespit edildiği diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri ile simultane olarak kaydedildiler. **12** numaralı Zn(II) ftalosiyanin için kaydedilen TG/DTA eğrileri şekil 129' da incelendiğinde termal bozunmanın 4 basamakta gerçekleştiği tespit edilmiştir. 30-142 °C'de aralığında gerçekleşen birinci bozunma basamağının yaklaşık olarak 52 °C DTA<sub>max</sub> civarlarında endotermik olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. İlgili bozunmada deneysel olarak %6' lık ağırlık kaybı ile dört adet -CH<sub>3</sub> grubunun parçalanması gerçekleşirken, teorik olarak %4,8' lik ağırlık kaybı hesaplanmıştır. İkinci bozunma basamağında ise yapılan teorik ve deneysel hesaplama sonuçlarının uyumu dikkate alınarak 143-335 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak sekiz adet -CN grubunun yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir (deneysel: 8,00%; teorik: 8,73%). 336-588 °C sıcaklık bölgesinde ve 230 °C DTA<sub>max</sub> endotermik sıcaklığında gerçekleşen üçüncü bozunma basamağında dört adet piridin (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) grubunun parçalandığı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının birbiri ile uyumlu olmasından önerilmiştir (deneysel: 18,00 %; teorik: 17,04 %). Son bozunma basamağı da 589-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmekte olup geriye

kalan organik kalıntının yanarak parçalandığı düşünülmektedir. Deneysel olarak yaklaşık %68,00 ağırlık kaybının olduğu bu basamak sonunda ağırlık kaybı eğrisi stabil duruma gelmekte olup bozunmanın bittiğini işaret etmektedir. Molekülün termal bozunması sonucunda reaksiyon kabında son bozunma ürünü olarak ZnSO<sub>4</sub> kalıntısının kaldığı düşünülmektedir. Teorik olarak %6,82 kalıntı ağırlığına sahip olan reaksiyon kalıntısının, deneysel olarak yaklaşık %8 civarlarında kaldığı bulunmuştur. Kalıntı ürününün deneysel ve teorik ağırlıkları arasındaki yaklaşık %2,82'lik ağırlık farkı inert azot atmosferinde gerçekleştirilen termal bozunma işlemi esnasında ortamda ve molekülün yapısında yeterli miktarda oksijen bulunmamasına bağlı olarak organik kalıntının tam yanmasının gerçekleşmemesine yorumlanabilir. Buna bağlı olarak da tam yanması gerçekleşmeyen karbon kalıntısının karbonize karbon olarak reaksiyon kabında kaldığı iddia edilmektedir.

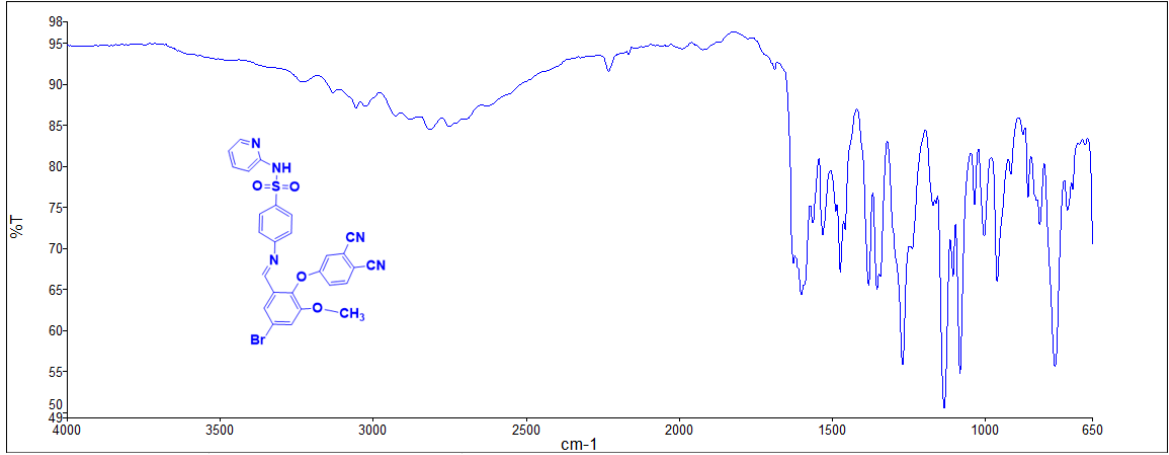


Şekil 129. 12 numaralı ftalosiyanın kompleksinin TGA eğrisi

#### 4.7. (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanoftenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid Bileşiğinin (9) Karakterizasyonu

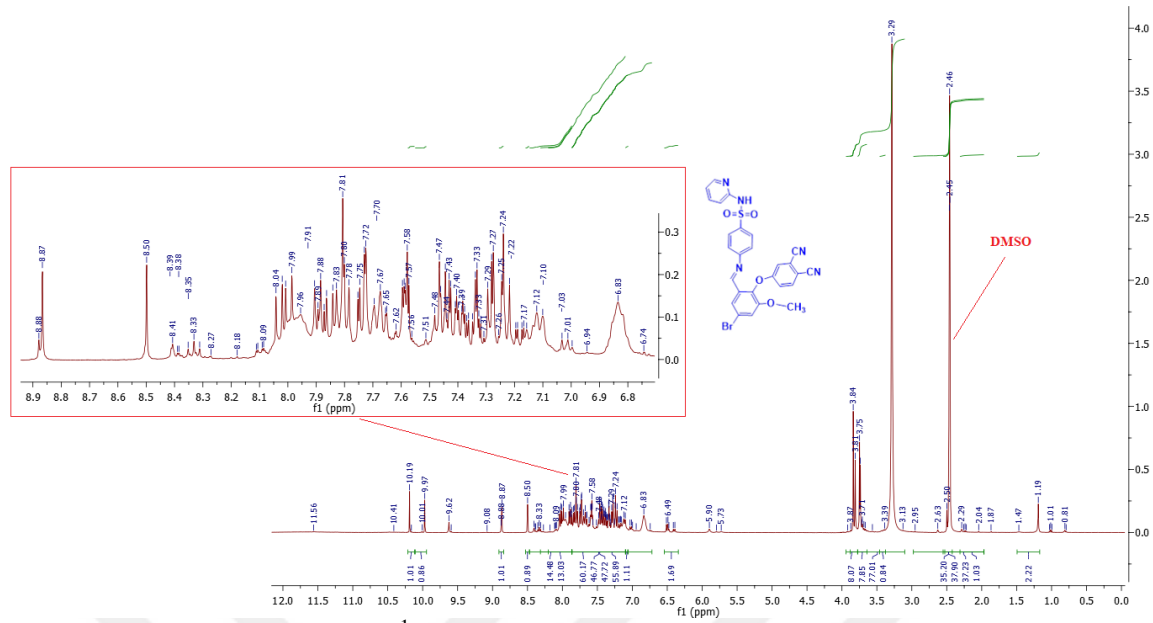
9 numaralı bileşiğin, FTIR spektrumu şekil 130' da, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu şekil 131' de ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu şekil 132' de verilmiştir.





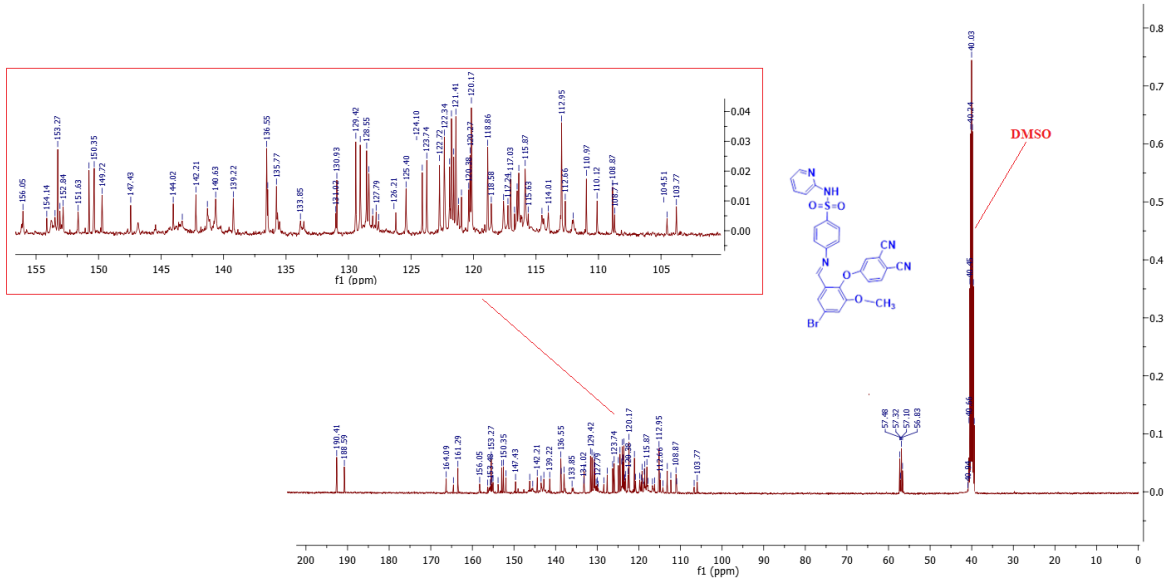
Şekil 130. 9 numaralı bileşiğin FTIR spektrumu

9 Numaralı bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik titreşim bantları, 3056.82  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $(-\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$  gerilme, 2230.96  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $(-\text{C}\equiv\text{N})_{\text{Ar}}$  gerilme, 1531.81  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $(-\text{C}=\text{N})$  gerilme, 1601.43  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $(-\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$  gerilme, 1381.33  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $\text{SO}_2$  gerilme titreşimleri olarak gözlemlendi (Şekil 132). Ayrıca, 8 numaralı bileşiğin fenolik  $-\text{OH}$  grubuna ait O-H gerilme titreşimine ait 3435.28  $\text{cm}^{-1}$ ' deki yayvan band ortadan kalkarak, 2230.96  $\text{cm}^{-1}$ ' de keskin bir nitril  $(-\text{C}\equiv\text{N})$  gerilme titreşimi gözlemlenmesiyle birlikte azometin grubuna ait  $\text{C}=\text{N}$  gerilme titreşiminin 1531.81  $\text{cm}^{-1}$ ' de keskin bir band, aromatik C-H gerilme titreşiminin 3056.82  $\text{cm}^{-1}$ ' de zayıf bir band, alifatik C-H gerilme titreşiminin 2873.24  $\text{cm}^{-1}$ ' de,  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşiminin 1601.43  $\text{cm}^{-1}$ ' de ve aromatik C-C gerilme titreşimlerine ait yeni bandların xxxxxx  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlemlenmesiyle elde edilen veriler önerilen yapı ile uyum içerisindedir (Şahal 2016, Maurya ve Patel, 1999; Kulaç, vd., 2007; Nyokong, 2010; Akçay, vd., 2013; Demirbaş, vd., 2013; Kantar, 2016).



Şekil 131. 9 numaralı bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

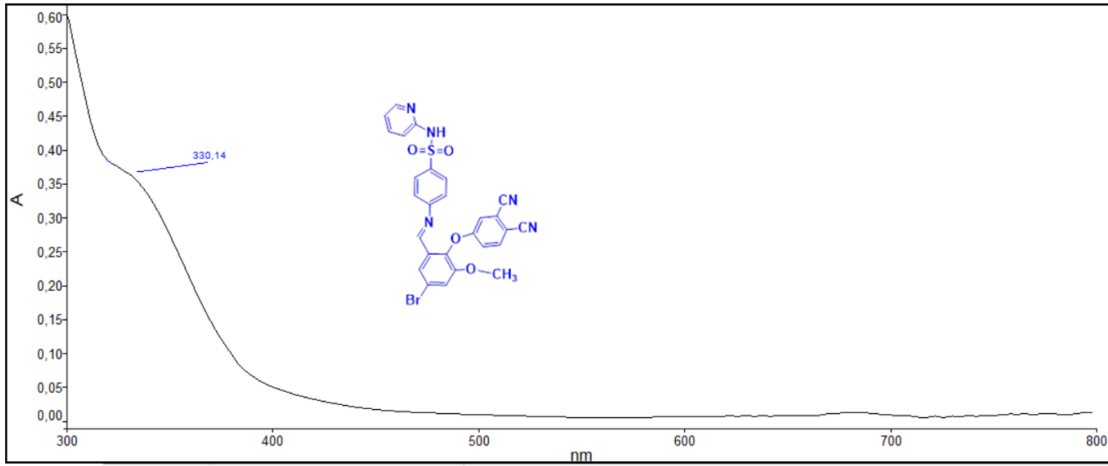
9 numaralı bileşiğin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, 8 numaralı bileşiğin 12.62 ppm’deki -OH pikinin kaybolması ve yeni aromatik protonlara ait piklerin varlığı, sübstitüsyonun başarıyla gerçekleştirildiğini göstermiştir (Şekil 131). 9 numaralı bileşiğin 8.87 ppm’de singlet olarak gözlenen pik yapıda bulunan azometin (-CH=N) protonuna ve 10.19 ppm’deki bir protonluk gözlenen pik ise yapıda bulunan -SO<sub>2</sub> grubuna bağlı (-NH) protonuna atfedilmektedir. Ayrıca, bileşiğin yapısındaki benzensülfonamid gruplarının aromatik -CH protonları multipler olarak δ 6.49-8.41 ppm arasında ve yapıdaki siyanobenzenin aromatik -CH protonları ise multipler olarak δ 7.10–8.50 ppm arasında gözlemlenmiştir (Şekil 131). 9 numaralı bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, tüm aromatik ve alifatik proton pikleri önerilen yapı ile uyum içerisindedir (Şahal, 2016; Demirbaş, vd., 2016; Kantar, 2016).



Şekil 132. 9 numaralı bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

9 numaralı bileşiğin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda, 161.29 ppm' de gözlenen rezonans azometin grubu karbonuna aittir. 188.59, 161.29, 153.27, 120.17 ppm' deki yeni pikler ve 150.35-115.87 ppm' de aromatik halka karbonlarına ait piklerdir. 117.03 ppm' deki nitril karbonuna ( $\text{-C}\equiv\text{N}$ ) ait yeni pik, ikamenin 4-nitroftalonitril ile 8 numaralı benzensülfonamid türevi arasında gerçekleştiğine atfedilmektedir. 161.29 ppm'de gözlenen rezonans azometin grubu karbonuna ( $\text{-CH=N}$ ) ve 142.21-108.87 ppm aralığındaki pikler ise 9 numaralı bileşiğin aromatik halka karbonlarına atfedilmektedir (Şekil 135). Bu sonuçlar literatürdeki muadillerininkilerle uyum içerisindedir (Nyokong, 2007; Dayan, vd., 2014). Diğer gözlenen pikler ise, 153.27, 120.17 (Şekil 132).

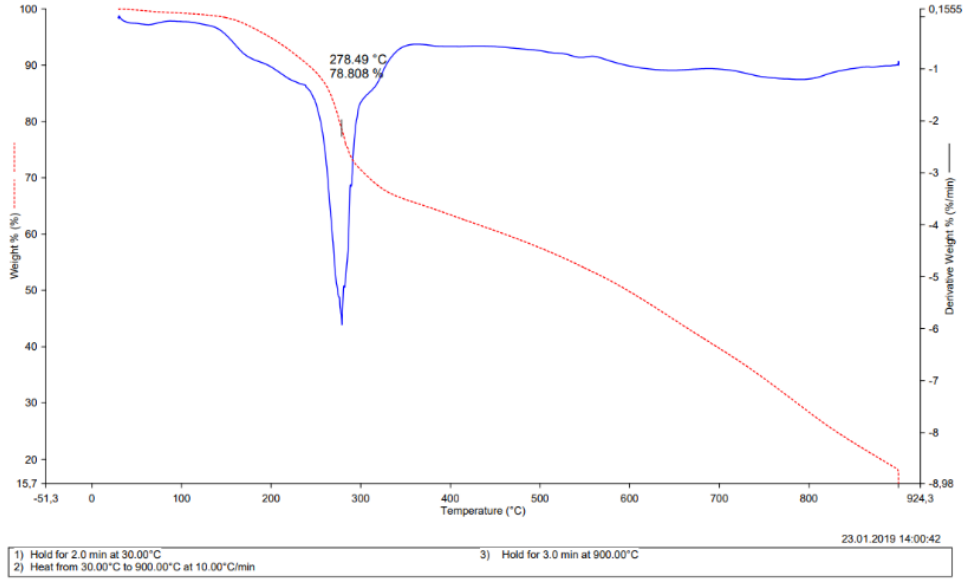
DMSO içerisinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M' da 9 numaralı bileşiğin çözeltisine ait UV-vis spektrumunda, karakteristik imin grubunun azot atomlarına ait eşleşmemiş elektronlarından kaynaklanan  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine atfedilen band 330.14 nm' de gözlenmiştir (Şekil 133).



Şekil 133. 9 numaralı bileşiğin DMSO içerisinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$  da elektronik absorpsiyon spektrumu

9 numaralı bileşiğin termogravimetrik çalışmaları 25-900 °C sıcaklık aralığında inert azot atmosferinde (10 ml/dk),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  referans alınarak ve 10 °C/dk sıcaklık artışlarıyla alınan termal ağırlık kaybı eğrileri, malzemelerin bünyesinde ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimlerinin tespit edildiği diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri ile simultane olarak kaydedildiler (Şekil 134). 9 numaralı bileşik için kaydedilen TG/DTA eğrileri incelendiğinde, 45 °C’de başlayan birinci bozunma basamağının yaklaşık olarak 154°C civarlarında sonlandığı düşünülmektedir. Belirtilen bozunma bölgesinde meydana gelen % 7’ lik ağırlık kaybı 86°C  $\text{DTA}_{\text{max}}$  sıcaklığında endotermik bir bozunma sergileyerek gerçekleşmiştir. Bu bozunmada yapıda bulunan –Br kalıntısının (deneysel: 15,50 %; teorik: 14,96 %) buharlaşarak yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir. İkinci bozunma basamağının 155-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği ve bu bölgede gözlemlenen üç farklı  $\text{DTA}_{\text{max}}$  sıcaklık piklerinin (189 °C, 298 °C ve 576 °C) bozunmaların dışarıdan ısı alarak (endotermik) olarak gerçekleştikleri saptanmıştır. Üç basamakta gerçekleşen bozunma aralığında molekülün yaklaşık olarak %72’ lik kısmının parçalanarak yapıdan ilgili elementlerin oksitleri ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{NO}/\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ ) şeklinde uzaklaştığı düşünülmektedir. İlgili bozunmanın hesaplanan ağırlık kaybı da (53,69 %) önerilen basamakta  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$  kalıntısının bozunmasını desteklemektedir. 900 °C’ ye

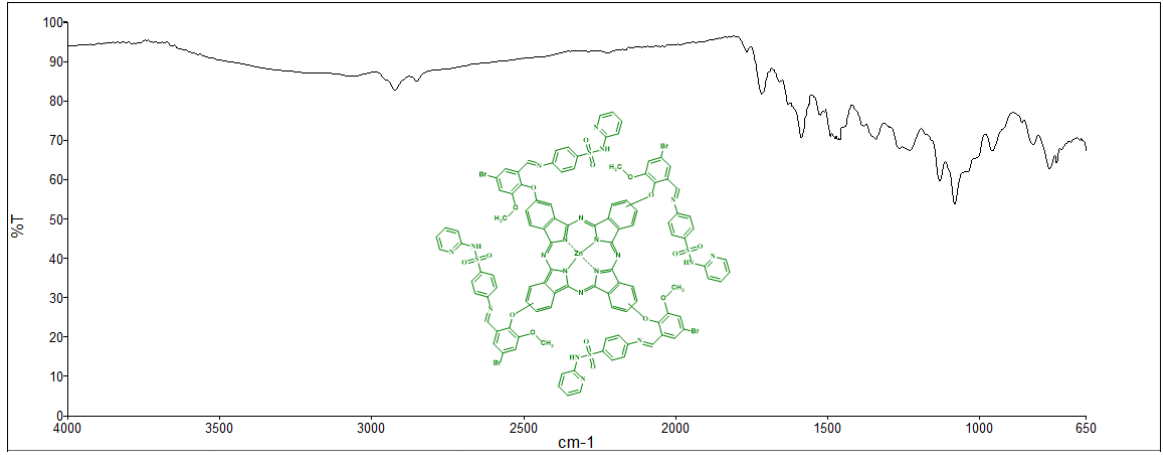
kadar devam ettirilen termal kızdırma sonucunda molekülün yaklaşık olarak 18 %' lik kısmının bozunmadan reaksiyon kabında kaldığı ve bu sonucunda belirtilen sıcaklığın termal bozunmanın tam gerçekleşmesi için yeterli olmadığı ve kızdırmanın devam ettirilmesiyle organik kalıntıların bozunmalarının devam ettirilebileceğini göstermektedir.



Şekil 134. 9 numaralı bileşiğin TGA eğrisi

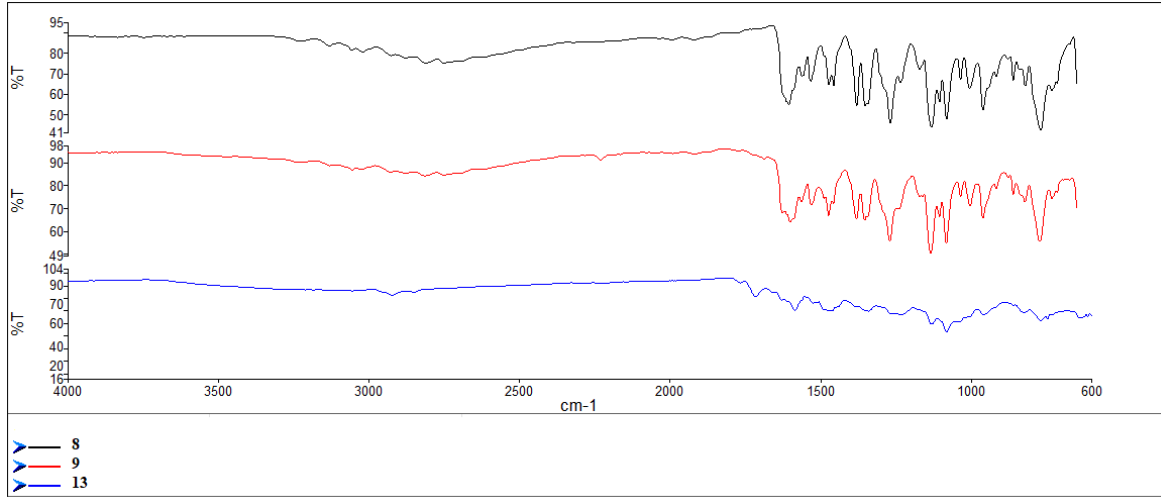
#### 4.8. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-( $\lambda^1$ oksidanil)benziliden) amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid] Çinko (II) Ftalosiyanın (13) Kompleksinin Karakterizasyonu

13 numaralı ftalosiyanın kompleksinin IR spektrumu şekil 135' de verilmiştir.



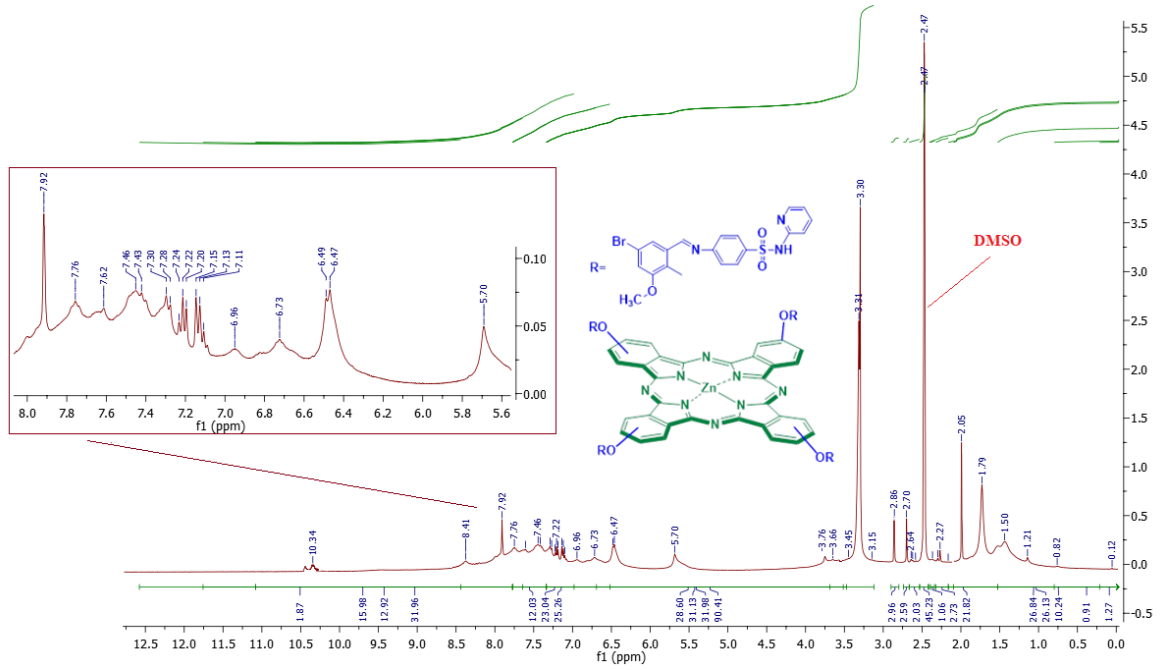
Şekil 135. **13** numaralı ftalosiyanın kompleksinin FTIR spektrumu

**13** numaralı ftalosiyanın kompleksinin karakteristik IR pikleri, 3049.14  $\text{cm}^{-1}$ ' de =C-H gerilme, 1586.33  $\text{cm}^{-1}$ ' de -C=C gerilme, 1341.16 $\text{cm}^{-1}$ ' de S=O gerilme ve 1524.52  $\text{cm}^{-1}$ ' de (-C=N)<sub>Ar</sub> gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğerleri ise 1230.42  $\text{cm}^{-1}$ ' de -C-O gerilme, 2923.52 $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik (>CH<sub>2</sub>) gerilme ve 1082.32 $\text{cm}^{-1}$ ' de - C-C gerilme titreşimi pikleri ve parmak izi bölgesinde < 1000  $\text{cm}^{-1}$ 'de eğilme pikleri gözlemlenmiştir. **13** numaralı bileşiğin FTIR spektrumunda karakteristik titreşim bantlarının çoğu benzerdir. Bu, onun kavitesindeki çinkonun bağlarının titreşimleri üzerinde küçük bir etkiye sahip olduğunu gösterir (Nyokong, 2010). Şekil 136' deki FTIR spektrumu incelendiğinde, **9** bileşiğine ait 2230.96  $\text{cm}^{-1}$ ' deki keskin nitril pikinin ortadan kaybolması ve =C-H ve (C=N)<sub>Ar</sub> gerilme titreşimlerine ait yeni piklerin görülmesi **13** numaralı ftalosiyanın kompleksinin oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir (Şahal, vd., 2018). Bu sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisindedir (Maurya ve Patel, 1999).



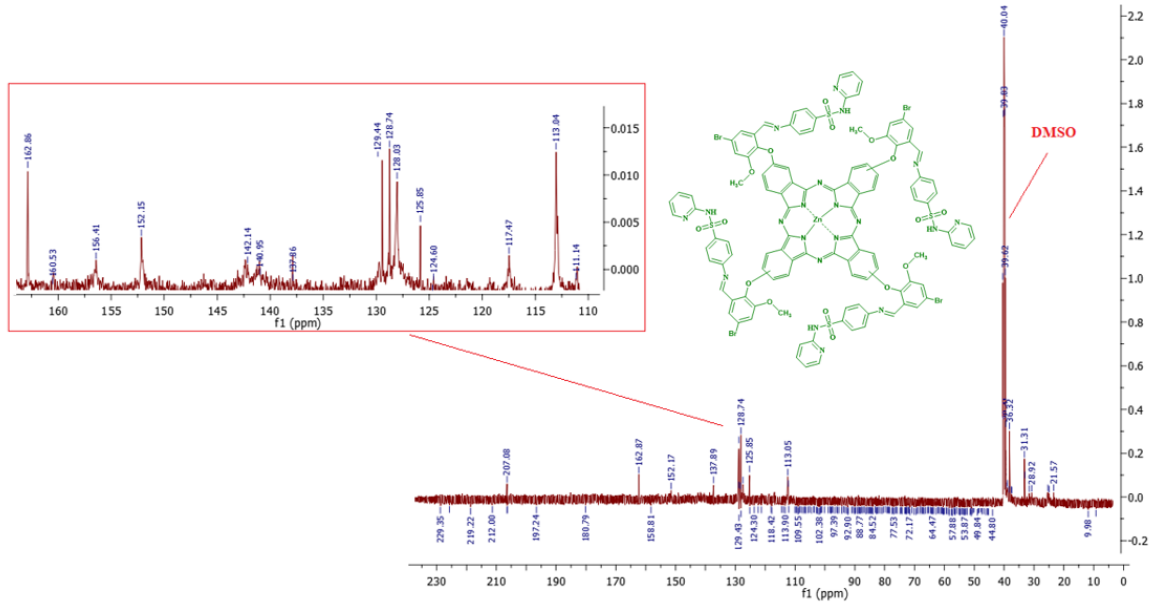
Şekil 136. 8, 9 ve 13 numaralı bileşiklerin FTIR spektrumları

13 numaralı ftalosiyanın kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu şekil 137’ de ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu şekil 138’ de verilmiştir.



Şekil 137. 13 numaralı ftalosiyanın kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

**13** numaralı ftalosiyenin kompleksinin şekil 137’ de verilen DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınmış <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 10.34 ppm’ de gözlenen singlet pik yapıda bulunan –SO<sub>2</sub> grubuna bağlı (-N-H) protonuna ve 7.92 ppm’ de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen pik yapıda bulunan azometin (-CH=N) protonuna aittir. Metil (-CH<sub>3</sub>) protonları için bir singlet pik δ 3.30 ppm’ de gözlenmiştir. Ayrıca aromatik protonların multipler olarak 6.47-7.76 ppm arasında ve yapıdaki piridin halkasındaki aromatik protonların ise multipler olarak 6.96-8.41 ppm arasında gözlendiği sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisindedir (Brewis, vd., 2000; Kulaç, vd., 2007; Değirmencioğlu ve Bayrak, 2011; Dayan, vd., 2014).



Şekil 138. **13** numaralı ftalosiyenin kompleksinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

**13** numaralı ftalosiyenin kompleksinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumundaki veriler kompleksin yapısı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. 162.86 ppm’ de gözlenen rezonans azometin grubu (HC=N) karbonuna aittir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumundaki diğer kimyasal kaymalar 160.53, 156.1, 152.15, 142.14, 140.95, 137.89, 129.44, 128.74, 125.85, 113.05 ve 57.58 ppm’ de gözlenmiştir. Oluşan bu yeni pikler ile siklotetramerizasyon reaksiyonunun tamamlandığı desteklenmiştir (Şekil 138). Gözlenen tüm pikler yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Nyokong, 2010; Dayan, vd., 2014).



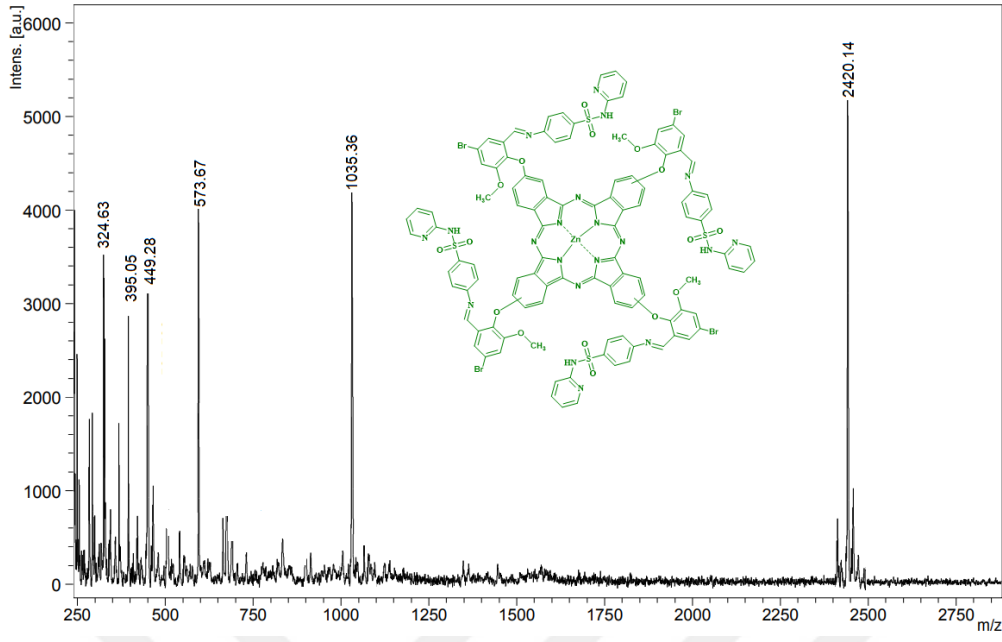
**13** numaralı ftalosiyenin kompleksinin MALDI matriksi olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit kullanılarak MALDI-TOF kütle spektrometrisi ile karakterize edildi (Şekil 141). Moleküler iyon pikleri  $[M+H]^+$ ,  $[M-3\times\text{Sübstitüent}]$  ve  $[M-4\times\text{Sübstitüent}]$ , sırasıyla, 2420.14, 1035.36 ve 573.67 Da'da izlendi (Şekil 139).

**13** numaralı ftalosiyenin kompleksinin element tayini ölçümü sonucu elde edilen elementel analiz verileri Tablo 10' da sunulmuş olup önerilen yapıyla uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

Tablo 10

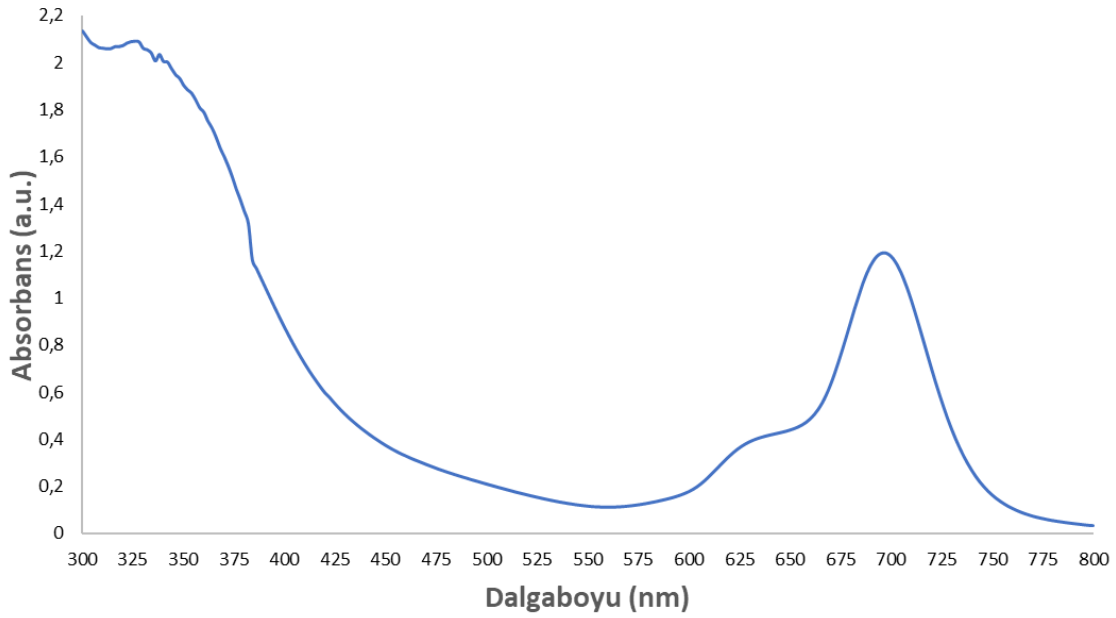
**13** numaralı ftalosiyenin kompleksinin elementel analiz verileri

13 Numaralı Zn(II) Pc	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Renk	Verim (%)	E.N. (°C)	Hesaplanan (Deneysel)(%)		
					C	H	N
$[C_{108}H_{74}Br_4N_{20}O_{16}S_4Zn]$	2421,14	Koyu Yeşil	21.58	318	53.62 (54.57)	3.00 (2.98)	11.58 (11.61)



Şekil 139. **13** numaralı ftalosiyanın kompleksinin MALDI-TOF Kütle Spektromu

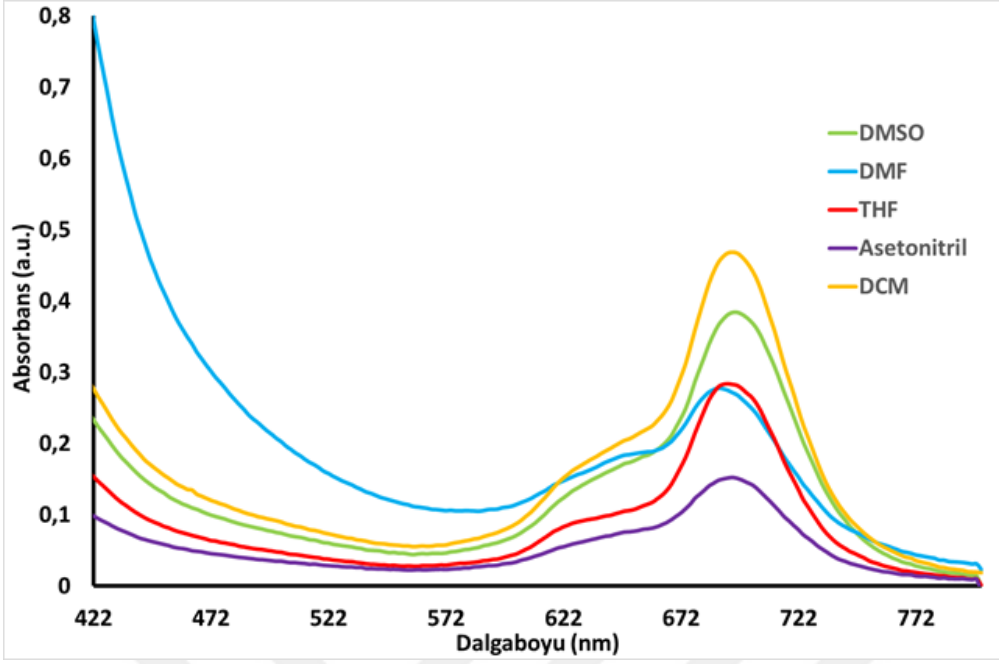
**13** numaralı ftalosiyanın kompleksinin DMSO' daki elektronik absorpsiyon spektrumu şekil 140' da verilmiştir.



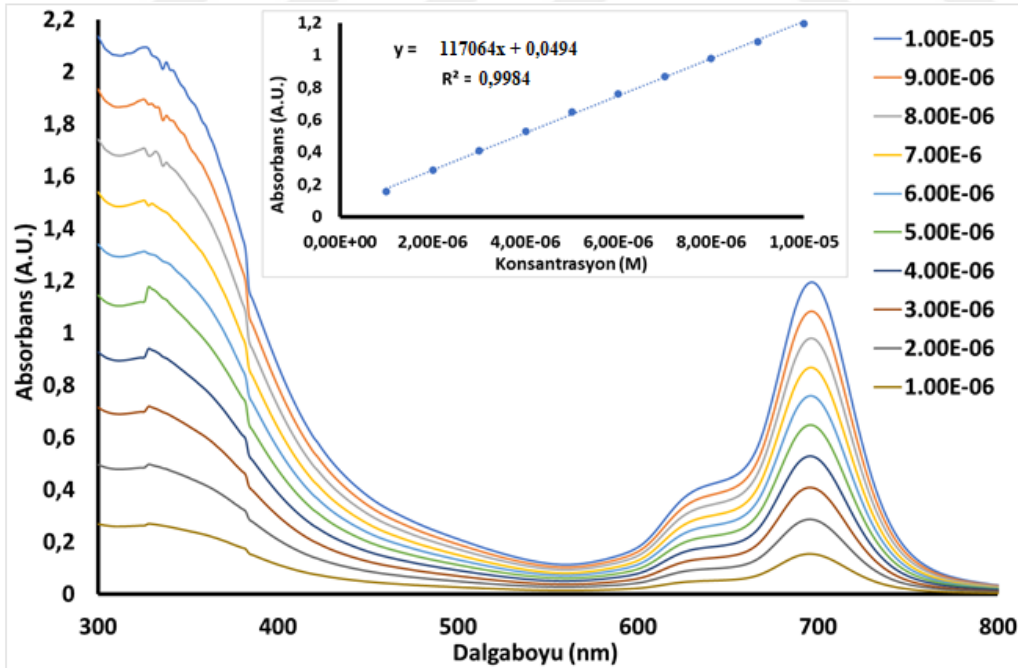
Şekil 140. **13** numaralı ftalosiyanın kompleksinin DMSO içinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M'daki çözeltisinin elektronik absorpsiyon spektrumu

**13** numaralı ftalosiyenin kompleksinin DMSO çözeltilisinde alınan UV-*vis* spektrumunda gözlenen geçişler; aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan band geçişleridir. DMSO çözeltilisinde alınan UV-*vis* spektrumunda, Q bandı 700 nm' de 627 nm'deki omuzla birlikte, ve soiret bandı (B bandı) 322 nm' de gözlemlenmiştir (Şekil 140). DMSO içerisinde **13** numaralı ftalosiyenin, metalloftalosiyeninlerin tipik özelliği olan  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M' ye kadar derişimde tek ve dar Q bandı ile monomerik davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. DMSO içerisinde **13** numaralı ftalosiyenin UV-*vis* spektrumunda gözlemlenen Q bandı, onun periferel pozisyonlarındaki 4-[(E)-(5-bromo-2-hidroksi-3-metoksibenziliden]amino}-N-(piridin-2-il) benzensülfonamid gruplarının varlığı sonucu süstitüentsiz Zn(II) Pc'ye ait olan Q bandına kıyasla kırmızıya kaydığı gözlemlenmiştir (Gürol, vd., 2007). Bununla birlikte, DMSO' daki **13** numaralı ftalosiyenin kompleksin Q bandının literatürdeki diğer farklı süstituent içeren Zn(II) Pc' lerinkinden ve muadillerinkinden daha yüksek molar absorpsiyon katsayısıyla ( $\epsilon$ ) birlikte kırmızıya kaydığı belirlenmiştir (Tayfuroğlu, vd., 2017; Şen, vd., 2017; Kantekin, vd., 2018).

**13** numaralı ftalosiyenin kompleksinin farklı teknolojilerde kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla agregasyon davranışı,  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M'da DMSO, DMF, THF, DCM, Asetonitril gibi farklı çözücülerde araştırıldı. Bu çözücülerde çoğunlukla monomerik türlerle birlikte iyi bir çözünürlük sergilediği gözlemlenmiştir (Şekil 141). **13** numaralı ftalosiyenin kompleksi, literatürde önceden incelenen tüm ftalosiyeninler biyolojik uygulamalar için kullanılabilen DMSO' da herhangi bir toksik etki olmaksızın, agrege olmayan çözeltiler gösterdikleri için fotofiziksel ve fotokimyasal çalışmalarda kullanılabilmesi için incelenen çözücülerden DMSO tercih edilmiştir (Şahal, vd, 2018).

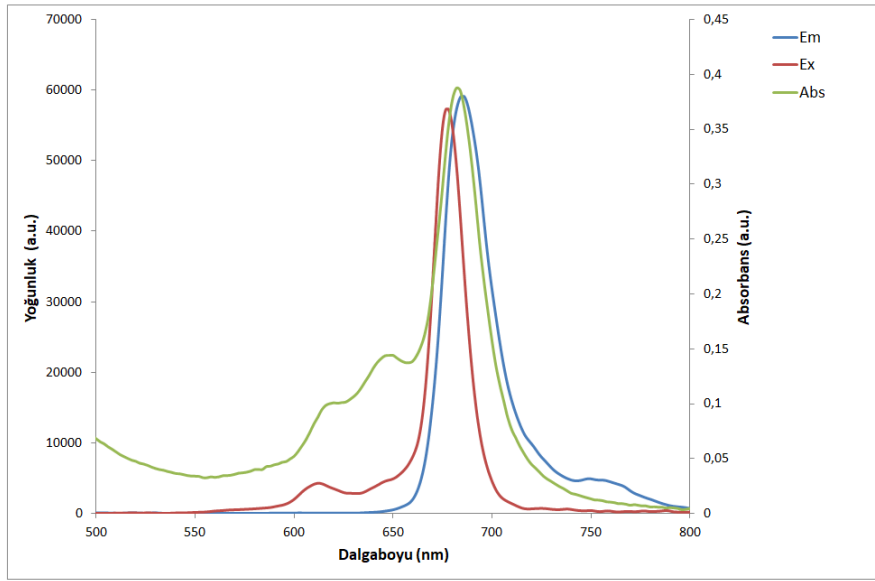


Şekil 141. **13** numaralı ftalosiyenin kompleksinin farklı çözücüler içinde  $\sim 1.00 \times 10^{-5}$  M' daki çözeltilerinin elektronik absorpsiyon spektrumları



Şekil 142. **13** numaralı ftalosiyenin kompleksinin farklı konsantrasyonlarda DMSO içindeki çözeltilerinin elektronik absorpsiyon spektrumları

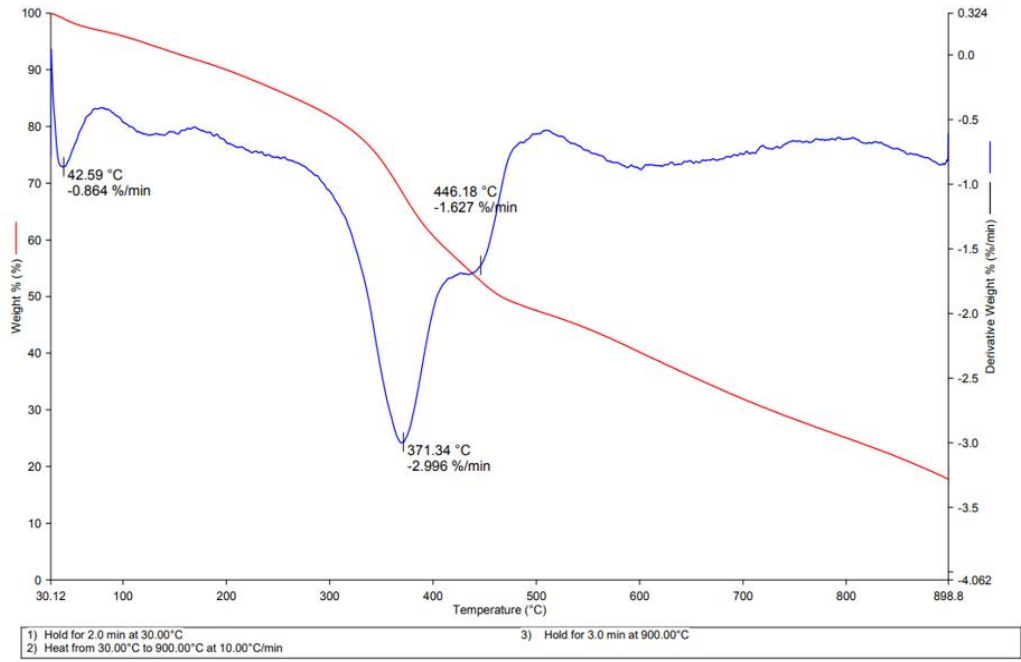
Ftalosiyeninlerin belirli konsantrasyonlar aralığındaki UV-vis spektrumlarında yeni bant oluşumu, agregasyon türlerin kanıtıdır. Ayrıca **13** numaralı ftalosiyenin kompleksinin agregasyon davranışı, DMSO' da  $1.00 \times 10^{-5}$  ile  $1.00 \times 10^{-6}$  M arasında belirli konsantrasyonlar aralığındaki 10 farklı çözeltisinde de çalışıldı. **13** numaralı ftalosiyenin kompleksinin çözeltisinin konsantrasyonları arttığında, Q-bantının absorpsiyon yoğunluğunun da arttığı, yeni mavi veya kırmızıya kaymış bant oluşumu gözlenmediği ve Lambert-Beer yasasına uyduğu belirlenmiştir (Şekil 142).



Şekil 143. 13 numaralı kompleksin DMSO' da floresans emisyon ve uyarma spektrumları

**13** numaralı Zn(II) Pc kompleksinin floresans emisyon spektrumu, eksitasyon spektrumlarının ayna görüntüleri olmasına rağmen, onun eksitasyon spektrumları ve absorpsiyon spektrumlarının şeklinin biraz farklı olmasının nedeni ftalosiyenin iskeletinde süstitüent olarak Schiff bazı içeren benzensülfonamid türevli bileşiğin varlığına böylece molekölün ışınımsal olmayan geçiş yoluyla uyarılmaları durumuna atfedilebilir. **13** numaralı Zn(II) Pc kompleksinin floresans emisyon spektrumunda, uyarıldıktan sonra güçlü bir floresans sinyali gözlenmiştir (Şekil 143). **13** numaralı Zn(II) Pc kompleksinin maksimum yoğunluğa sahip eksitasyon dalga boyu ( $\lambda_{Ex}$ ) = 700 nm' de, maksimum yoğunluğa sahip emisyon bandı ( $\lambda_{Em}$ ) = 708 nm' de gözlenmiştir. Stokes kayması ( $\Delta_{Stokes}$ ) : 8 nm olup, DMSO' da süstitüentsiz Zn(II) Pc' den kısa olduğu belirlenmiştir (Gürol, vd., 2007).

13 numaralı kompleksin termogravimetrik çalışmaları 25-900 °C sıcaklık aralığında inert azot atmosferinde (10 ml/dk), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> referans alınarak ve 10 °C/dk sıcaklık artışlarıyla alınan termal ağırlık kaybı eğrileri, malzemelerin bünyesinde ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimlerinin tespit edildiği diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri ile simultane olarak kaydedildiler (Şekil 144). 13 numaralı Zn(II) ftalosiyanın için kaydedilen TG/DTA eğrileri şekil 144' de incelendiğinde termal bozunmanın 4 basamakta gerçekleştiği tespit edilmiştir. 40-145 °C' de aralığında gerçekleşen birinci bozunma basamağının yaklaşık olarak 43 °C DTA<sub>max</sub> civarlarında endotermik olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. İlgili bozunmada deneysel olarak %7' lik ağırlık kaybı ile dört adet -CH<sub>3</sub> grubunun parçalanması gerçekleşirken, teorik olarak %6,8' lik ağırlık kaybı hesaplanmıştır. İkinci bozunma basamağında ise yapılan teorik ve deneysel hesaplama sonuçlarının uyumu dikkate alınarak 146-298 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak sekiz adet -CN grubunun yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir (deneysel: 8,00%; teorik: 8,73%). 299-488 °C sıcaklık bölgesinde ve 370 °C DTAm<sub>ax</sub> endotermik sıcaklığında gerçekleşen üçüncü bozunma basamağında dört adet piridin (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) grubunun parçalandığı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının birbiri ile uyumlu olmasından önerilmiştir (deneysel: 18,00 %; teorik: 17,04 %). Son bozunma basamağı da 489-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmekte olup geriye kalan organik kalıntının yanarak parçalandığı düşünülmektedir. Deneysel olarak yaklaşık %68,00 ağırlık kaybının olduğu bu basamak sonunda ağırlık kaybı eğrisi stabil duruma gelmekte olup bozunmanın bittiğini işaret etmektedir. Molekülün termal bozunması sonucunda reaksiyon kabında son bozunma ürünü olarak ZnSO<sub>4</sub> kalıntısının kaldığı düşünülmektedir. Teorik olarak %6,90 kalıntı ağırlığına sahip olan reaksiyon kalıntısının, deneysel olarak yaklaşık %7 civarlarında kaldığı bulunmuştur. Kalıntı ürününün deneysel ve teorik ağırlıkları arasındaki yaklaşık %2,92'lik ağırlık farkı inert azot atmosferinde gerçekleştirilen termal bozunma işlemi esnasında ortamda ve molekülün yapısında yeterli miktarda oksijen bulunmamasına bağlı olarak organik kalıntının tam yanmasının gerçekleşmemesine yorumlanabilir. Buna bağlı olarak da tam yanması gerçekleşmeyen karbon kalıntısının karbonize karbon olarak reaksiyon kabında kaldığı iddia edilmektedir.

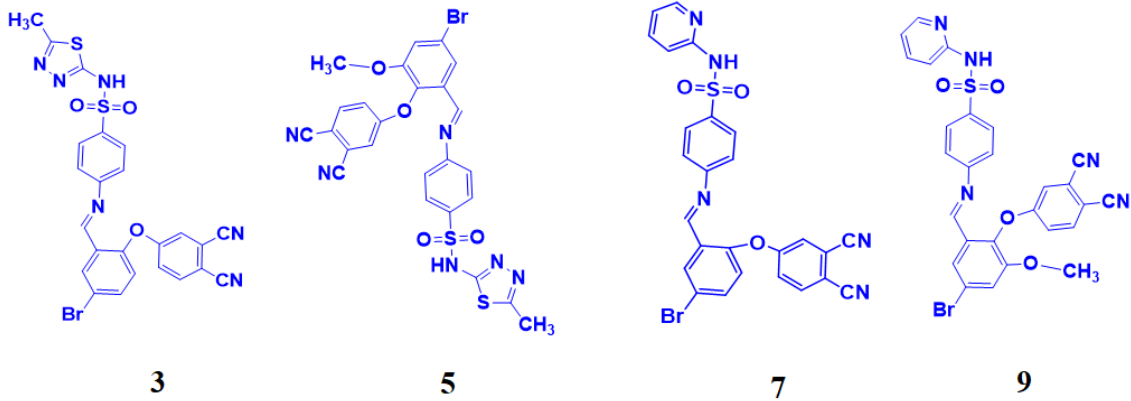


Şekil 144. 13 numaralı kompleksin TGA eğrisi

## BEŞİNCİ BÖLÜM SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuç ve Öneriler

Tez çalışmasında Schiff bazı içeren yeni benzensülfonamid türevli ftalonitril türevleri (**3**, **5**, **7**, **9**) ve bunların çinko(II) metalli ftalosiyanın kompleksleri (**10**, **11**, **12**, **13**) sentezlenip, saflaştırıldı. Önce 4 farklı benzensülfonamid bileşiği (**1**, **4**, **6**, **8**) ile 4-nitroftalonitril bileşiği ayrı ayrı reaksiyona sokularak sülfonamid grupları içeren ve literatürde bulunmayan 4 adet orjinal Schiff bazı içeren yeni benzensülfonamid türevli ftalonitril bileşikleri nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu aracılığıyla; (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyano fenoksi) benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid (**3**), (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il) benzensülfonamid (**5**), (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyano fenoksi)benziliden) amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid (**7**) ve (E)-4-((5-bromo-2-(3,4-disiyanofenoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid (**9**) sentezlenip saflaştırılarak izole edildi.

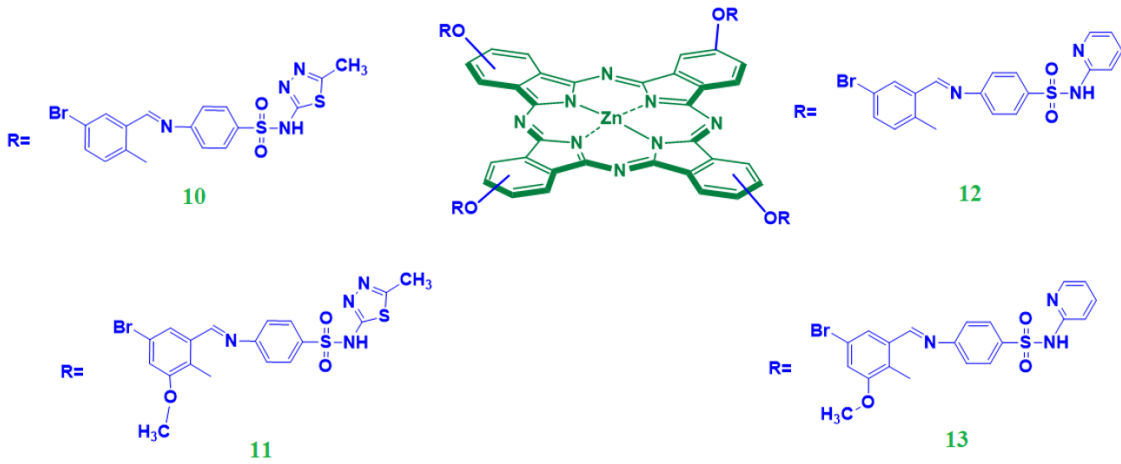


Şekil 145. **3**, **5**, **7** ve **9** numaralı benzensülfonamid türevli ftalonitril bileşikleri

Orjinal Schiff bazı içeren yeni benzensülfonamid türevli ftalonitril bileşikleri, sırasıyla,  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  metal bazlı tuzun template etkisiyle, siklotramerizasyon reaksiyonu aracılığıyla; 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)



benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid] çinko(II) ftalosiyanın (10), 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-il)benzensülfonamid] çinko(II) ftalosiyanın (11), 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid] çinko(II) ftalosiyanın (12) ve 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[((E)-4-((5-bromo-3-metoksi-2-( $\lambda^1$ -oksidanil)benziliden)amino)-N-(piridin-2-il)benzensülfonamid] çinko(II) ftalosiyanın (13) kompleksleri sentezlenip genel ve ileri saflaştırma teknikleri ile saflaştırıldılar. Yapıları FTIR, UV-vis,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , MALDI-TOF MS, floresans gibi spektroskopik teknikler ve elemental analizle karakterize edildi. Ayrıca Schiff bazı içeren yeni benzensülfonamid türevli ftalonitril türevleri ve bunların çinko(II) metalli ftalosiyanın komplekslerinin termal özellikleri termogravimetrik analiz yöntemi ile incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen tüm spektroskopik verilerin, önerilen yapılarla uyumlu olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 146. 10, 11, 12 ve 13 numaralı benzensülfonamid türevli çinko(II) metalli ftalosiyanın kompleksleri

Ftalosiyanın kullanım alanlarını kısıtlayan özelliklerden biri sınırlı çözünürlükleri olduğundan tetrasübstitüe ftalosiyanın izomerler şeklinde elde edilmesi ve yüksek dipol momente sahip olmaları, periferik pozisyondaki sübstitüentlerin asimetrik düzenlenmesine neden olur. Bu sayede tetrasübstitüe ftalosiyanın çözünürlükleri oldukça fazla olmaktadır. Ftalosiyanın sübstitüe grup içermedikleri zaman su ve organik

çözücülerdeki çözünürlükleri çok azdır. Ftalosiyanın periferik ve nonperiferik konumlarından, uzun alkil zincirli yapıya ya da hacimli gruplar içeren süstituentler eklendiğinde çözünürlükleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilmektedir. Bu özellikler, ftalosiyanine çeşitli metallerin bağlanmasıyla ya da merkez atomuna aksiyal konumlarından ligandlar eklenmesiyle de değiştirilebilir ve farklı organik çözücülerde çözünürlüklerini arttırılabilir.

Bu çalışmada, orijinal benzensülfonamid türevlerinin periferik konumlarından tetra olarak ftalosiyanın halkasına süstitüe edilmesiyle, yaygın çözücülerde çözünürlüklerini arttırdığı rapor edilmiştir. Ayrıca, orijinal çinko(II) ftalosiyanın türevli komplekslerin agregasyon davranışları hem yaygın olarak bilinen farklı çözücülerde hem de DMSO' da belirli farklı konsantrasyonlarda araştırılmıştır. Genellikle monomerik türler içerdiği ve Lambert-Beer Kanununa uyduğu rapor edilmiştir.

**10, 11, 12 ve 13** numaralı benzensülfonamid türevli Zn(II) ftalosiyanın komplekslerinin IR spektrumlarında, ftalonitril türev bileşiğine ait  $-C\equiv N$  vibrasyonunun ortadan kalkması önerilen hedef yapılarını desteklemektedir. Ftalosiyanın NMR spektroskopisinde geniş diyamanyetik halka kayması gözlemlenmektedir ve moleküllerin çözünürlükleri NMR spektroskopisinde çok önemlidir. Yapıya eklenen süstitüe grubun türüne ve bağladığı konuma göre NMR spektrumundaki düşük ya da yüksek rezonans alanına kayma gözlemlenebilir. Elektron donör süstitüe grupları NMR sinyallerini düşük rezonans alanına, elektron akseptör gruplar ise yüksek rezonans alanına kaydırırlar. Ftalosiyanın aromatik proton sinyalleri, 8-10 ppm aralığında yani düşük alanda görülür. Ftalosiyanın NMR spektrumlarında merkezi metal atomları da önemlidir. Paramanyetik özellikte metal atomuna sahip ftalosiyanınler NMR spektrumu vermezler. **10, 11, 12 ve 13** numaralı benzensülfonamid türevli Zn(II) ftalosiyanın komplekslerinin  $^1H$ -NMR spektrumlarında, belirlenen yeni aromatik protonların ve  $^{13}C$ -NMR spektrumlarında belirlenen yeni aromatik karbonların mevcudiyeti, ikame işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermiştir.

Ftalosiyanınler makro halka yapıda olduklarından kütle spektrumları yapı tayininde sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem sayesinde moleküler parçalanmalar ve oluşan moleküler iyonların kararlılıkları belirlenebilir. Metalloftalosiyanınlerin spektrumlarında  $[MPC]^+$  ve  $[MPC]^{++}$  moleküler iyonları gözlemlenebilir. Yapıdaki metal  $Mn^{+2}$

ve  $Mg^{+2}$  olduğu zaman ftalosiyanın molekülü parçalanır ve oluşan  $[MPc]^+$  ve  $[MPc]^{++}$  iyonları kararlı olmazken; metaller  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Pt^{+2}$  olduğu zaman ise ftalosiyanın molekülü parçalanmaz ve metal ftalosiyanın halkasından ayrılmaz. Ayrıca ftalosiyanın halkasına bağlı bazı gruplar da ayrılarak parçalanma ürünleri olarak gözlenebilmektedir. **10**, **11**, **12** ve **13** numaralı benzensülfonamid türevli Zn(II) ftalosiyanın komplekslerinin kütle spektrumları önerilen yapılar ile iyi bir korelasyondadır.

**10**, **11**, **12** ve **13** numaralı benzensülfonamid türevli Zn(II) ftalosiyanın komplekslerinin UV-*vis* spektrumları,  $D_{4h}$  simetrisine bağlı olarak tipik MPc gibi tek bir dar Q bandı sergiledi. Zn(II) Pc komplekslerinin Q bandı, ftalosiyanın çerçevesi üzerindeki sülfonamid gruplarının yer değiştirmesi nedeniyle süstitüe edilmemiş Zn(II) Pc' e (670 nm,  $\log e = 5.37$ ) kıyasla kırmızıya kaymıştır.

Ftalosiyanınlerde agregasyonun varlığı UV-*vis* spektrumlarında absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kaymasıyla (hipsokromizm) gözlenmektedir. Metalloftalosiyanınler metalsiz ftalosiyanınlere göre daha çok agregasyonu yapma eğilimine sahiptirler. Ftalosiyanın bileşikleri, foto uyarıcı olarak kullanılabilir, ancak agregasyon özellik gösterebilen ftalosiyanın bileşikleri herhangi bir aktiflik göstermezler. **10**, **11**, **12** ve **13** numaralı benzensülfonamid türevli Zn(II) ftalosiyanın komplekslerinin agregasyon davranışları, DMSO' da  $1.00 \times 10^{-5}$  ile  $1.00 \times 10^{-6}$  M arasında değişen konsantrasyonlarda çalışıldı ve bu komplekslerinin DMSO' daki UV-*vis* spektrumlarına göre benzensülfonamid gruplarının ftalosiyanın halkası üzerinde süstitüent olarak kullanımı, Q bandının dalga boyunu arttırmıştır. Komplekslerin konsantrasyonu arttığında, Q bandının absorpsiyon yoğunluğu da arttı ve yeni mavi veya kırmızıya kaymış bant oluşumu gözlenmedi. Ftalosiyanınlerin UV-*vis* spektrumlarında yeni bant oluşumu, kümelenmiş türlerin kanıtıdır. Bu ftalosiyanın komplekslerinin DMSO' da  $1.00 \times 10^{-5}$  ile  $2.00 \times 10^{-6}$  M konsantrasyon aralığında herhangi bir yeni bant oluşumu gözlenmemiştir. Ayrıca bu ftalosiyanın komplekslerinin DMSO' daki Q bandı, literatürdeki diğer Zn(II) Pc' lerden daha uzun ve kırmızıya kayarak spektrumun görünür bölgesinde yüksek absorpsiyon katsayılarında ( $\epsilon$ ) ve literatürdeki diğer Zn(II) Pc' lerden daha yüksek olarak belirlenmiştir.

Analitik standart olarak kullanılan süstitüentsiz Zn(II) Pc 670 nm ( $\log e = 5.37$ ) ile karşılaştırılan **10**, **11**, **12** ve **13** numaralı Zn(II) Pc' lerin DMSO' da  $1.00 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda UV-*vis* spektrumundaki absorpsiyonları sırasıyla; 697, 694, 700 ve 700 nm

olarak kaydedilmiştir ve metalloftalosiyenin Q bandında gösterdikleri karakteristik pikleri göstermişlerdir. Sırasıyla 335, 330, 325 ve 322 nm' de ise O hetero atomuna ait n- $\pi^*$  geçine ait B bandlarını göstermişlerdir. Benzensülfonamid gruplarının ftalosiyenin halkası üzerinde süstitüent olarak kullanımı, Q bandının dalga boyunu arttırmıştır. Ftalosiyenin UV-*vis* spektrumunda Q bandında gözlenen kırmızıya kayma ile lazer uygulamaları, yarı iletken lazer uygulamaları ve PDT' de fotohassaslaştırıcı olarak kullanımları sağlanabilmektedir.

**10**, **11**, **12** ve **13** numaralı Zn(II) Pc' lerin DMSO' da  $1.00 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda UV-*vis* spektrumları, standart olarak kullanılan süstitüentsiz Zn(II) Pc (670 nm, log e: 5,37) ile kıyaslandığında, **10** için 27 nm, **11** için 24 nm, **12** için 30 nm, **13** için 30 nm kırmızıya kayarak kuvvetli absorpsiyon vermişlerdir. Genellikle nonperiferale bileşiklerde elde edilebilen bu değer, tez çalışmasındaki **10**, **11**, **12** ve **13** numaralı Zn(II) ftalosiyenin komplekslerine benzensülfonamid türevlerinin periferale süstitüe edilmesiyle sağlanmıştır. Bu sayede PDT' de ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılacak kompleksler elde edilmiştir.

Metal iyonları diamanyetik olan ftalosiyenler floresans özellik gösterdikleri için çinko, alüminyum ve silikon gibi diamanyetik metaller bunun için özellikle sık kullanılırlar. Metal iyonları paramanyetik olan ftalosiyenler ise çok hızlı ışımaz deaktivasyonla sistemler arası geçiş gösterdiklerinden floresans göstermezler. Ayrıca ftalosiyenlerin floresans özellikleri halka büyüklüğünden çok fazla etkilenir. Analitik standart olarak kullanılan süstitüentsiz Zn(II) Pc' ler ile karşılaştırılan **10**, **11**, **12** ve **13** numaralı Zn(II) Pc' lerin floresans özellikleri de oldukça iyi bulunmuştur. Bu sonuç, benzensülfonamid türevi içeren Schiff bazı gruplarının süstitüent olarak kullanılmasıyla, sentezlenen Zn(II) Pc' lerin floresans özelliklerinin önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir.

Ftalosiyenlerin en yüksek absorpsiyon bandı, görünür bölgedeki Q bandıdır. 600-800 nm' de güçlü absorpsiyonları vardır ve bu absorpsiyon tekli (singlet) oksijeni oluşturmaya, toksik etkiyi sağlamaya en iyi etkidir. Bu etki, ışıksal etkinlik ve metallerin merkez atomuna transferi, bağların modifikasyon esnekliği nedeniyle oluşmaktadır. Bu özellikler onları PDT ve fotokatalitik uygulamalar için umut verici adaylar haline getirebilir. PDT; ışık hassaslaştırıcıda ışımadan sonra oluşan toksik tekli oksijen ürününe bağlı olduğundan, ftalosiyenlerin agregasyon davranışı, PDT ve diğer uygulamalarda

çalışmaları olumsuz etkiler. Bu nedenle ftalosiyanın sentezinden saflaştırılmasına ve yapılarının aydınlatılması aşamalarının tümünde çözünebilir olmaları, agregasyon göstermemeleri çok önemlidir. Ftalosiyanın sentezinde, karakterizasyonunda ve farklı uygulama alanlarında kullanılabilirliği açısından çok önemli olan saf ürünler elde etmek için çeşitli detaylı saflaştırma yöntemlerini araştırılarak sırasıyla; metanolde çöktürme, kolon kromatografisi (en az iki kez), metanol ve diğer organik çözücüler ile ekstraksiyon kombinasyonlarını içeren prosedür, çalışmalarda denenerek uygun bulunmuştur. Reaksiyon ürününü metanol ve daha sonra asetik asit içinde çöktürülerek, safsızlıkları giderilmiştir. Kolon kromatografisinde ayırma verimini test etmek için silika jel ile birkaç elüsyon solvent sistemleri denenerek (kloroform-hekzan, ksilen, vb.); kloroform-metanol (10:3) çözücü karışımının en iyi ayırma sonuçlarını sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca küçük safsızlıkları gidermek için metanole ilaveten aseton gibi farklı çözücüler ile ekstraksiyon da safsızlıkları uzaklaştırmada kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen **10**, **11**, **12** ve **13** numaralı Zn(II) ftalosiyanın komplekslerinin DMF, THF, DCM, asetonitril gibi çözücülerde iyi ve DMSO' da çok iyi çözünebilir olmasının pek çok uygulama için fırsat sağlayabileceği düşünülmektedir.

**3**, **5**, **7** ve **9** numaralı benzensülfonamid türevli ftalonitril bileşiklerinin ve **10**, **11**, **12** ve **13** numaralı Zn(II) ftalosiyanın komplekslerinin 25-900 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk sıcaklık artışlarıyla alınan termal ağırlık kaybı eğrileri, malzemelerin bünyesinde ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimlerinin tespit edildiği diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri ile kaydedilmiştir. **3**, **5**, **7** ve **9** numaralı numaralı bileşikler için kaydedilen TG/DTA eğrileri incelendiğinde bileşiklerin birinci bozunma basamakları endotermik bir bozunma sergileyerek gerçekleşmiştir. Bu bozunmalarda yapıda bulunan -Br kalıntılarının buharlaşarak yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir. İkinci bozunma basamaklarında ise bozunmaların dışarıdan ısı alarak (endotermik) gerçekleştikleri saptanmıştır ve gerçekleşen bozunma aralığında moleküllerin belirli kısımlarının parçalanarak yapıdan ilgili elementlerin oksitleri (CO/CO<sub>2</sub>/NO/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub>) şeklinde uzaklaştığı düşünülmektedir. 900 °C' ye kadar devam ettirilen termal kızdırma sonucunda moleküllerin belli miktar kısımlarının bozunmadan reaksiyon kabında kaldığı ve bu sonucunda belirtilen sıcaklığın termal bozunmanın tam gerçekleşmesi için yeterli olmadığı ve kızdırmanın devam ettirilmesiyle organik kalıntıların bozunmalarının devam

ettirilebileceği gözlemlenmiştir. **10**, **11**, **12** ve **13** numaralı Zn(II) ftalosiyanın kompleksler için kaydedilen TG/DTA eğrileri incelendiğinde termal bozunmalarının 4 basamakta gerçekleştiği tespit edilmiştir. Birinci bozunma basamaklarının endotermik olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. İlgili bozunmada deneysel olarak belirlenen ağırlık kaybı ile dört adet  $-CH_3$  grubunun parçalanmasının gerçekleştiği düşünülmektedir. İkinci bozunma basamağında ise endotermik olarak sekiz adet  $-CN$  grubunun yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir. Gerçekleşen üçüncü bozunma basamağında **10** ve **11** için dört adet thiadiazol ( $C_2HN_3S$ ) grubunun parçalandığı; **12** ve **13** için ise dört adet piridin ( $C_5H_5N$ ) grubunun parçalandığı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının birbiri ile uyumlu olmasından önerilmiştir. Son bozunma basamağında ise geriye kalan organik kalıntıların yanarak parçalandığı düşünülmektedir. Bu basamak sonunda ağırlık kaybı eğrisi stabil duruma gelmekte olup bozunmanın bittiğini işaret etmektedir ve molekülün termal bozunması sonucunda reaksiyon kabında son bozunma ürünü olarak  $ZnSO_4$  kalıntısının kaldığı düşünülmektedir. Bu gerçekleştirilen termal bozunma işlemi esnasında ortamda ve molekülün yapısında yeterli miktarda oksijen bulunmamasına bağlı olarak organik kalıntının tam yanmasının gerçekleşmemesi olarak yorumlanabilir. Buna bağlı olarak da tam yanması gerçekleşemeyen karbon kalıntısının karbonize karbon olarak reaksiyon kabında kaldığı düşünülmektedir.

Ayrıca ez çalışmasında sentezlenen ek 1' de verilen **10** numaralı ve ek 2' de verilen **13** numaralı Zn(II) Pc komplekslerinin agregasyon davranışları ve fotofizikokimyasal özellikleri DMSO' da daha ileri şekilde incelenerek bu özellikleri uluslararası hakemli SCI endeksli dergilerde yayınlandı. Çalışmaların sonuçlarına göre bu komplekslerin kırmızı bölgede güçlü absorbans vermeleri sayesinde PDT' de fotoduyarlaştırıcılar olarak kullanılacakları rapor edilmiştir. **10** numaralı Zn(II) Pc' nin DMSO' da sübstitüentsiz Zn(II) Pc ile karşılaştırıldığında daha düşük tekli oksijen üretimi gösterdiği, ancak literatürdeki benzerlerine göre ise daha yüksek tekli oksijen üretimi gösterdiği bulunmuştur. **10** numaralı Zn(II) Pc, DMSO içinde, sübstitüentsiz Zn(II) ftalosiyanın ve literatürdeki benzerlerine göre daha yüksek fotobozunma kuantum verimi gösterdiği ve ftalosiyanın halkasının Schiff baz gruplarını içeren benzensülfonamid türevi ile sübstitüsyonu, DMSO içindeki Zn(II) ftalosiyanınin DMSO içindeki fotokararlılığını arttırdığı rapor edilmiştir. Böylece, fotokatalitik uygulamalar için bir fotohassaslaştırıcı olarak yeterli olduğu

kanıtlanmıştır. Benzer sonuçlar **13** numaralı Zn(II) Pc için de bulunmuştur. **10** numaralı Zn(II) Pc, DMSO içinde, süstitüentsiz Zn(II) ftalosiyanın ve literatürdeki benzerlerine göre daha yüksek fotobozunma kuantum verimi gösterdi ve ftalosiyanın halkasının Schiff baz gruplarını içeren benzensülfonamid türevi ile süstitüsyonu, DMSO içindeki Zn(II) ftalosiyanınin DMSO içindeki fotokararlılığını arttırdı. Böylece, fotokatalitik uygulamalar için bir fotohassaslaştırıcı olarak yeterli olduğu kanıtlanmıştır. Benzer sonuçlar **13** numaralı Zn(II) Pc için de bulundu ve DMSO içinde gerçekleştirilen fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümlerin sonuçları ve yaygın organik çözücülerdeki çözünlük **10** ve **13** numaralı Zn(II) Pc' leri fotokatalitik uygulamalarda, özellikle PDT uygulamasında uygun bir fotohassaslaştırıcı yapabileceği rapor edilmiştir. **10** ve **13** numaralı Zn(II) Pc komplekslerinin; batokromik kayma (kırmızıya kayma) ile maksimum absorpsiyona ve geniş molar absorpsiyon katsayılarına sahip ( $\epsilon > 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), zengin floresans özelliklerine ve 650-800 nm' de (terapötik) yeterli ve uygun floresans quantum verimlerine sahip, etkin verimle singlet oksijen üretme kabiliyetinde ve de PDT için uygun olan fotoduyarlaştırıcılar için uygun ve yeterli fotostabiliteye sahip, agregasyon yapmadan yaygın bilinen organik çözücülerde çözünebilen özelliklerde oldukları kaydedilmiştir (Şahal vd., 2018; Öncül vd., 2022).

Tez çalışmasının sonuçlarına göre uzun dalga boyunda absorpsiyon yapabilen, DMSO, DMF, DCM, THF ve asetonitril gibi organik çözücüler içinde yüksek çözünlükte, agregasyon yapmayan, periferel pozisyonlarda süstitüe edilmiş tüm Zn(II) Pc bileşikleri yüksek verimle ve istenen saflıkta elde edilmiştir. Son olarak antiviral ve antibakteriyel ajan olarak uzun yıllardır kullanılan ve biyolojik aktiviteleri sayesinde önemli bileşikler olan sülfonamidlerin ftalosiyanın yapısına katılması, ftalosiyanınlerin birçok biyolojik alandaki kullanımlarına olanak sağlayabilir. Ayrıca günümüzde çevre kirliliği önemli problemlerden biridir ve atıkların doğadan ve özellikle sulardan uzaklaştırılması uzun zaman alan pahalı süreçlerdir. Bunların kısa sürede ortamdan uzaklaştırılıp toplanmasıyla ilgili pek çok araştırma yapılmaktadır. Özellikle  $\text{Pb}^{+2}$  ve  $\text{Hg}^{+2}$  gibi zehirli ağır metaller çevreye büyük zararlar vermektedir. Bu çalışmada sentezlenen benzensülfonamid süstitüentli **10**, **11**, **12** ve **13** numaralı Zn(II) ftalosiyanın komplekslerinin, ağır metal katyonlarının neden olduğu su kirliliğinin önlenmesinde kullanılabilir olup olmadıkları araştırılabilir. Bu ftalosiyanınin komplekslerin yapısındaki yüksek konjugasyon sayesinde, gelişen elektriksel özelliklerinin

araştırılmasıyla da literatüre katkı sağlayabilirler. Ayrıca ilk kez sentezlenen bu Zn(II) Pc kompleksleri, bu alanda yapılacak yeni sentez çalışmaları için model bileşikler olarak kullanılabilir ve Zn(II) Pc bileşiklerinin Q bandında güçlü absorbans vermeleri, özellikle de DMSO içindeki iyi znrlkleriyle birlikte agregasyon göstermemeleri sayesinde tıp, elektronik, tekstil ve kimyasal sensörler gibi alanlarda geniş uygulama alanı bulabilirler.

Bu çalışmada elde edilen tüm spektroskopik ve termal analiz veriler ışığında, Schiff bazı içeren yeni benzensülfonamid türevli ftalonitril türevleri ve özellikle de onların inko(II) metalli ftalosiyanin komplekslerinin tıptan çeşitli teknolojik uygulama alanlarına kadar kullanılabilbileceği rapor edilmiştir.





## KAYNAKÇA

- Acar, I., (2013). "Novel metal-free, metallophthalocyanines and their quaternized derivatives: Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic activity of cobalt phthalocyanine in 4-nitrophenol oxidation". Polyhedron 50, 345-353.
- Ağırtaş, M. S., (1999). Yeni Tip Ftalosiyanın ve Metal komplekslerinin Sentezi ile Porfirin-Ftalosiyanın Supramoleküler Bileşimlerinin Spektral incelenmesi. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Akçay, H.T., Pişkin, M., Ü. Demirbaş, Bayrak, R., Durmuş, M., Menteşe, E., H. Kantekin, H., (2013). "Novel triazole bearing zinc(II) and magnesium(II) metallophthalocyanines: Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties". J. Organomet. Chem., 379, 745.
- Algöz, T. (2019). Eter Köprülü Sülfonamid Grubu İçeren Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanın Sentez ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Ali, H., Van Lier, J. E. (1999). "Metal complexes as photo- and radio sensitizers". Chem.Rev., 2379-2450.
- Altun, S., (2011). Bazı lakton halkalı ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Andre, J.J., Holczer, K., Petit, P., Riou, M.T., Clarisse, C., Even, R., Fourmigue M., Simon J, J., (1985). Chem. Phys. Lett., 115, 463.
- Arslanoğlu, Y., (2004). Yeni tip çözüner titanyum ftalosiyanın sentezi. Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aydın, T., (2016). Bazı Benzen Sülfonamid Türevi Bileşiklerin Sentezi ve Sitotoksik Aktivitelerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Aytekin, A., (2016). Schiff Baz Fonksiyonel Grup İçeren Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Bader, B. A., (1975). "Heterocyclic Organic Pigments for Plastics". Chem. Abst., 83, 1810.
- Baran, T., (2009). Heterosiklik ve Amino Asit Türevi İki Yeni Schiff Bazı Ligandı ve Geçiş

- Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize.
- Bayrak, R., Dumludağ, F., Akçay, H. T., (2013). “Synthesis, characterization and electrical properties of peripherally tetra-aldazine substituted novel metal free phthalocyanine and its zinc (II) and nickel (II) complexes”. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 105, 550-556.
- Beaujuge, P. M. and Fréchet, J. M., (2011). Molecular design and ordering effects in  $\pi$ -functional materials for transistor and solar cell applications. *Journal Of The American Chemical Society*, 133(50):20009-20029.
- Berezin, M. Y. and Achilefu, S., (2010). Fluorescence lifetime measurements and biological imaging. *Chemical Reviews*, 110(5):2641-2684.
- Bevil, R. F., (1988). Sulfonamides In: *Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, Ed: N. H. Booth., 6thEdition,785-795.
- Bilen, S.B., (2014). Fonksiyonel Gruplara Sahip Ftalosiyaninlerin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Birbiçer, N., (1998). Suda Çözünebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniveritesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Bowden, K., Harris, N.V., Watson, C.A., (1993). “Structure-activity relationships of dihydrofolate reductase inhibitors”. *J. Chemother*, 5(6):377-88.
- Braun, A., Tcherniac, J. (1907). “Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phtalamid”. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 40, 2709-2714.
- Brevis, M., Clarkson, G. J., Godgard, V., Helliwell, M., Holder, A. M., Mckeown, N. B. (1998). Silicon Phthalocyanines with Axial Dendritic Substituents, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 1092-4.
- Brewis, M., Clarkson, G. J., Helliwell, M., Holder, A. M., McKeown. N. B., (2000). “The Synthesis and Glass-Forming Properties of Phthalocyanine-Containing Poly(aryl ether) Dendrimers”. *Chem-Eur. J.*, 6, 4630.
- Budavari, S., (1996). *The Merck In: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*,12th ed. WhitehouseStation, N.J.: Merck & Co, Inc.
- Burger, K., (1973). “Organic Reagents in Metal Analysis”. Pergamon Press, NewYork.

- Byrne, G. T., Linstead, R. P., Lowe, A. R. (1934). 213. Phthalocyanines. Part II. “The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide”. *Journal of the Chemical Society*, 1017-1022.
- Bywater, R. J., (1991). Sulphonamides and diaminopyrimidines. In: *Veterinary Applied Pharmacology and Therapeutics*, pp. 489-494, Eds: G. C. Brander, D. M. Pugh, R. J. Bywater, W. L. Jenkins. 5 th Ed. Baillere Tindall, London.
- Cengiz, N., (2007). The Reaction of Aromatic Aldehydes with Amino Alcohols. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Ceyhan, T., Altındal, A., Özkaya, A.R., Erbil, M.K., Salih, B., Bekaroğlu, Ö. (2006a) “Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel ball-type four t-butylcalix [4] arene bridged binuclear zinc (II) phthalocyanine”. *Chem. Commun.*, 320-322.
- Ceyhan, T., Altındal, A., Erbil, M. K., Bekaroğlu, Ö., (2006b). Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents. *Polyhedron*, 25(3):737-746.
- Christie, R. M. (2001). RSC Paperbacks Colour Chemistry, Heriot-Watt University, Galashiels, UK.
- Claessens, C. G., Hahn, U. W. E. and Torres, T., (2008). Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications. *The Chemical Record*, 8(2):75-97.
- Cook, M. J., (1993). *Spectroscopy of New Materials*, Vol. 22, Ed: Clark R. J. M., Hester R. E., John Wiley&Sons., England.
- Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D., Thomson, A. J., Harrison, K. J. (1988). Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes.
- Csaszer, I., Marvay, I., Hrczeg, O., (1987). “Study of 5-Nitro-2-furaldehyde Derivatives, II.”, *Chem. Abst.*, 107, 7153.
- Dandridge, A. G., Drescher, H.A.E., Thomas, J. (1929). British Patent No: 322 dated 16.09.1929. Dyes.
- Darwent, J. R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G., Richoux, M.C. (1982). “Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen”. *Coordination Chemistry Reviews*, 44(1), 83-126.
- Dattatraya N. P., Rohini N. S., (2019). “Synthesis and Anticancer Evaluation of

- Benzenesulfonamide Derivatives’’. *Heterocycles-Synthesis and Biological Activities*, *Eur. Chem. Bull.*, 8(1), 1-6.
- Dayan, S., Kalaycioglu, N., Ozdemir, N., Dayan O., (2014). ‘‘Synthesis of some ruthenium (II) Schiff base complexes bearing sulfonamide fragment: New catalysts for transfer hydrogenation of ketones’’, *J. Organomet. Chem.*, 770, 21-28.
- De Diesbach, H., Von Der Weid, E. (1927). ‘‘Quelques sels complex deso-dinitriles avec le cuivre la pyridine’’. *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886-887.
- Dede, G., (2013). ‘‘DBU-catalyzed condensation of metal free and metallophthalocyanines containing thiazole and azine moieties: Synthesis, characterization and electrochemical properties’’. *Journal of Organometallic Chemistry*, 740, 70-77.
- Değirmencioğlu, İ., Bayrak, R., (2011). ‘‘Novel Flexible Dithia-alkyl Bridged Homodimeric Metal-free and Metallophthalocyanines’’. *Polyhedron*, 30, 1628.
- Demirbaş, Ü., Pişkin, M., Bayrak, R., Ünlüer, D., Düğdü, E., Durmuş, M., Kantekin, H., (2016). ‘‘The determination of photophysical and photochemical parameters of novel metal-free, zinc (II) and lead (II) phthalocyanines bearing 1, 2, 4-triazole groups’’. *Synth. Met.*, 219, 76-82.
- Dent, C. E., Linstead, R. P. (1934). 215. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society*, 1027-1031.
- Dent, C. E., Linstead, R. P., Lowe, A. R. (1934). 217. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society*, 1033-1039.
- Dougherty, T. J., Gomer, C. J., Henderson, B. W., Jori, G., Kessel, D., Korbelik, M., Moan, J. and Peng, Q., (1998). Photodynamic therapy. *Journal of The National Cancer Institute*, 90(12):889-905.
- Dulog, L., Gittinger, A., (1993). *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics*, 194:394.
- Dur, E., (2009). ‘‘Etil 7-oksokumarin-3-karboksilat Türevi Bazı Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu’’, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Durmuş, M. (2012). Photochemical and Photophysical Characterization, In: T. Nyokong, Ahsen, V. (Eds.), pp. 135-266, *Photosensitizers in medicine, environment, and security*, Springer, New York.

- Fang, X., Lin, G. F., Xu, X. Z, Wang, J.D. (2007). "Preparation of Phthalocyanine bonded silica gel for the separation of phthalocyanine isomers". Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 23(11):1935-1940.
- Fischer, M. S., Zalkin, A., Calvin, M., (1971). "Structure and Chemistry of Porphyrins-Crystal and Molecular Structure of Monohydrated Dipyrindinated Magnesium Phthalocyanin Complex". Journal of the American Chemical Society, 93, 11, 2622.
- Gökçe S., (2013). "Synthesis, Characterization of Metal-Free, Metallophthalocyanines and Catalytic Activity of Cobalt Phthalocyanine in Cyclohexene Oxidation". Synthetic Metals, 176, 108-115.
- Gündüz, T. (1994). Koordinasyon Kimyası. A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları: Ankara.
- Gündüz, T. (1999). İnrümental Analiz, Ankara Üni., Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 5.
- Gündüz, T., Kılıç, E., Atakol, O., Köseoğlu, F., (1989). "Titrations in nonaqueous media. Part XVII. Potantionmetric Investigations of effects of several electron donating and withdrawing substituents on basicity of azomethine group of salicylideneaniline in nitrobenzene solvent", Analyst, 114, 475.
- Gürek, A. G. (1996). "Tetratiya makrohalkaları içeren yeni tip ftalosiyanimler" Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gürol, I., Durmuş, M., Ahsen, V., Nyokong, T., (2007). "Synthesis, photophysical and photochemical properties of substituted zinc phthalocyanines". Dalton Trans., 34, 3782.
- Gürsoy, S. (1999). Yeni Süstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1999.
- Gordon, P.F., Gregory, P., (1983). Organic Chemistry in Color., SpringeVerlag, Berlini Chapter 5, 219-226.
- Göbel, Y., (2008). Yeni bir Ftalosiyanim ve Metal Bileşimlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Hanack, M., Meng, D., Beck, A., Sommerauer, M., Subramanian, L.R., J. (1993). "Separation of structural isomers of tetra-tert-butylphthalocyaninatonicel (II)". J. Chem. Soc., Chem. Commun., 58-60
- Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J., Schmid, S., (1991). "Synthesis and characterization of

- substituted (1,2-Naphthalocyanine) iron Compound and Bisaxially Coordinated Isocyanide Complexes". J.Org.Chem., 56:3501-3509.
- Kantar C., (2016). "Novel zinc(II)phthalocyanines bearing azo-containing schiff base: Determination of pKa values, absorption, emission, enzyme inhibition and photochemical properties". Journal of Molecular Structure, 1122, 88-99.
- Kantekin, H., Rakap, M., Gök, Y. and Şahinbaş, H. Z. (2007). Synthesis and characterization of new metal-free and phthalocyanine nickel (II) complex containing macrocyclic moieties. Dyes And Pigments, 74(1):21-25.
- Kantekin, H., Saka, E.T., Ertem, B., Mısıır, M.N., Yalazan. H., Sarkı. G., (2018). "New peripherally tetra-[trans-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol] substituted metallophthalocyanines: synthesis, characterization and catalytic activity studies on the oxidation of phenolic compounds". J. Coord. Chem., 71, 164.
- Karaoğlan G. K., (2011). "Synthesis and characterization of novel soluble phthalocyanines with fused conjugated unsaturated groups". Dyes and Pigments 90, 11-20.
- Karaoğlu Pekbelgin, H.R., (2012). Dietilaminofenoksi Grupları İçeren Oktasubstitue Ftalosiyeninler. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Karaoğlu, K., (2009). "Bis-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Donör Düzenlenmesi İçeren İki Yeni Makroasiklik Schiff Bazı Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize.
- Kaya Çelenk, E., (2010). "Yeni ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi " Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kaya, S., (2000). "Kemoterapötikler, Veteriner Uygulamalı Farmakoloji". 2. Baskı. 2. Cilt. A. 267-440, Editörler: S. Kaya, İ. Pirinçci, A. Bilgili. Medisan Yayınevi, Ankara.
- Kazancı, A., (2010). "Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kılıç, E., Gündüz, T. (1986). "Titrations in non-aqueous media. Part I: Determination of factors influencing the basicity of Schiff bases in nitrobenzene solvent" Analyst, III, 949.

- Kim, S. J., Matsumoto, M., Shigehara, K., (2000). "Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M: Fe, Co)". *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 41:36-144.
- Kimura, M., Nakada, K., Yamaguchi, Y., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N. (1997). "Dendric Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization of A Zinc (II) Phthalocyanine [8] 3-arborol". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1215-6.
- Kobayashi, T., (1970). The far infrared spectra of phthalocyanine and its metal derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 26(6):1313-1322.
- Kobayashi, N., Fukuda, T. (2006). "Recent Progress in Phthalocyanine Chemistry: Synthesis and Characterization", *Functional Dyes*, Dung- Hoon Kim (Editor), 1-45.
- Kobayashi, T., Isoda, S. (1993). "Lattice images and molecular images of organic materials". *Journal of Materials Chemistry*, 3(1), 1-14.
- Kobayashi, N., (1999). Phthalocyanines. *Current Opinion In Solid State And Materials Science*, 4(4):345-353.
- Köç, M., (2011). "Asimetrik Amfifilik Çinko Ftalosiyanimler", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Koçer., S., (2012). "Liken Metaboliti Usnik Asitin Bazı Aril-Aminofenoller ile Schiff Bazları Türevleri ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Antimutajenik ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Koray, A. R., Ahsen, V., Bekaroğlu Ö., (1986). "Preparation of a novel soluble copper phthalocyanine with crown ether moities". *Journal of The American Chemical Society, Chemical Communications*, 127:932.
- Köylübay, K.F., (2014). "Bazı Alfa ve Beta Substitue Ftalosiyanim Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kulaç, D., Bulut, M., Altındal, A., Özkaya, Salih, B., Bekaroğlu, Ö., (2007). "Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy) phenoxy substituted symmetrical and unsymmetrical Zn (II), Co (II) and Lu (III) phthalocyanines". *Polyhedron*, 26, 5432-5440.
- Lastovickova, M., Chmelik, J. and Bobalova, J., (2009). The combination of simple MALDI

- matrices for the improvement of intact glycoproteins and glycans analysis. *International Journal of Mass Spectrometry*, 281(1-2):82-88.
- Leung, S.C.H., (2008). “Photodynamic activity of BAM-SiPc, an unsymmetrical bisamino silicon (IV)phthalocyanine in tumour-bearing nude mice”. *Br. J. Pharmacol.*, 154, 4.
- Lever, A.B. (1981). “Electrochemistry of Main-Group Phthalocyanines”. *Inorg. Chem.* 20, 4015-4017
- Leznoff, C. C., Lam, H., Marcuccio, S. M., Nevin, W.A., Janda P., Kobayashi N., Lever, A. B. (1987). *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 699.
- Leznoff, C. C. (1989). Syntheses of metal-free substituted phthalocyanines. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, 1, 5-50.
- Linstead, R. P. (1934). 212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. *Journal of the Chemical Society*, 1016-1017.
- Linstead, R. P., Lowe, A. R. (1934a). 214. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile. *Journal of the Chemical Society*, 1022-1027.
- Linstead, R. P., Lowe, A. R., (1934b). 216. Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society*, 1031-1033.
- Longevial, J., F., Yamaji, A., Aggad, D., Kim, G., Chia, W., X., Nishimura, T., Miyake, Y., Clément, S., Oh, J., Daurat, M., Nguyen, C., Kim, D., Gary-Bobo, M., Richeter, S. and Shinokubo, H., (2018). Diazachlorin and diazabacteriochlorin for one- and two-photon photodynamic therapy. *Chemical Communications*, 54(98):13829–13832.
- Mack, J. and Stillman, M. J., (2001). Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations. *Coordination Chemistry Reviews*, 219:993-1032.
- Mack, J. and Stillman, M. J., (2003). *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization*, (Eds. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.) Vol 16, pp 43, Academic press, USA.
- Mafukidze, D. M., Nyokong, T., (2017). “Graphene quantum dot-phthalocyanine polystyrene conjugate embedded in asymmetric polymer membranes for photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol”. *J. Coord. Chem.*, 70, 3598.
- Malkoç, M. (2011). Schiff Bazı Substitue Yeni Asimetrik Ftalosiyeninler. *Yüksek Lisans*



- Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Marck, H. F. (1980). “Kırk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, 3, 468.
- Master, A. M., Rodriguez, M. E. Kenney, Oleinick, N. L., Gupta. A. S., (2009). “Delivery of the photosensitizer Pc 4 in PEG–PCL micelles for in vitro PDT studies J. Pharm. Sci., 99, 2386.
- Matshitse, R., Sekhosana, K. E., Achadu, O. J., Nyokong, T., (2017). “Characterization and physicochemical studies of the conjugates of graphene quantum dots with differently charged zinc phthalocyanines”. J. Coord. Chem., 70, 3308.
- Matsumoto, S., Matsuhama, K., Mizuguchi, (1999). J. Acta Crystallographica Section C Crystall Structure Communication  $\beta$  Metal-free phthalocyanine. Vol.55, Part 1.
- Maurya, R. C., Patel, P., (1999). “Synthesis, magnetic and special studies of some novel metal complexes of Cu (II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Nd(III), Th(IV), and UO<sub>2</sub> (VI) with schiff bases derived from sulfa drugs, viz., Sulfanilamide/Sulfamerazine and o-vanillin”, Spectrosc-Int. J., 32, 213-236.
- McKeown. N. B., (1998), “Phthalocyanine Materials Synthesis”, *Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Mooney, J.R., Choy, C.K., Knox, K., Kenney, M.E. (1975). “Determination of bond angle common to shift-reagent compounds by an induced shift technique and determination of structure by x-ray crystallography”. Journal of the American Chemical Society, 97, 11, 3033-3038.
- Moser, F. H., Thomas, A. L., (1983). The Phthalocyanines, Manufacture and Applications. CRC, Boca Raton, Florida, Vol. II.
- Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. and Weiss, R., (1988). “Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine”, Inorg. Chem., 27(7), 1287-1291.
- Moustafa, T. E. Y., (2004). “Synthesis and Characterization of Some New Phthalocyanines for Potential Industrial Applications” Doktora Tezi, Eberhard Karls Universitat Tübingen, Germany, 1-10.
- Mutlu, F., Pişkin, M., Canpolat, E., Öztürk, Ö.F., (2020). “The new zinc(II) phthalocyanine directly conjugated with 4-butylmorpholine units: Synthesis, characterization,

- thermal, spectroscopic and photophysical properties”. *Journal of Molecular Structure*, Vol:1201, 127169.
- Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Grätzel, M., Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Schneider, G., Hirth, A. and Trombach, N., (1999). Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by zinc and aluminum phthalocyanines. *Journal Of Porphyrins And Phthalocyanines*, 3(03):230-237.
- Nyokong, T., (2007). “Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines”. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(13-14):1707-1722.
- Nyokong, T., (2010). Structure and Bonding, Functional Phthalocyanine Molecular Materials, in *Electronic spectral and electrochemical behaviour of near infrared absorbing metallophthalocyanines*, J. Jiang, D.M.P. Mingos (Eds.), pp. 45–87, Springer, London.
- Odabaş, Z., Altındal, A., Salih, B., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö., (2007). “Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of a novel ball-type hexanuclear metallophthalocyanine, bridged by calix [4] arenes substituted with four hexylthiometallophthalocyanines through nitro coupling”. *Polyhedron* 26, 695-707.
- Pişkin, M., Durmuş, M., Bulut, M., (2011). “Synthesis, characterization, photophysical, Photochemical properties of 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin-substituted indium phthalocyanines”. *Inorganica Chimica Acta*, Vol:373, 107-116.
- Pişkin, M., Öztürk, Ö.F., Odabaş, Z., (2020). “Determination of photophysical, photochemical and spectroscopic properties of novel lead(II) Phthalocyanines”. *Polyhedron*, Vol:182, 114480.
- Pişkin, M., (2022). “Synthesis, characterization, thermal and photophysical properties of novel strontium(II) phthalocyanine”. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 102(24). Doi: 10.1007/s10847-021-01094-2.
- Pişkin, M., Canpolat E., Ö.F. Öztürk, (2020). “The new zinc phthalocyanine having high singlet oxygen quantum yield substituted with new benzenesulfonamide derivative groups containing schiff base”. *Journal of Molecular Structure*, Volume 1202, 15.
- Pedersen, C. J., (1957). Reversible oxidation of phthalocyanines. *The Journal Of Organic Chemistry*, 22(2):127-132.

- Pfeifer. (1977). "Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe". Ann. Chem. (492): 81, Philadelphia, USA.
- Pochekaylov, S., Rais, D., Nešpůrek, S., Rakušan, J., Karásková, M., (2007). "Optical properties of soluble phthalocyanines". Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 9(2): 479-482.
- Prescott, J.F., Baggot, J.D., (1993). Sulfonamides, trimethoprim, ormetoprim and their combinations. In: Antimicrobial Therapy in Veterinary Medicine. 2 nd Ed. p.: 229-243, Iowa State Univ. Press. Ames, USA.
- Pür, B. (2011). "Yeni Asimetrik Ftalosiyanimler" Yüksek Lisans Tezi. Gebze Yüksek Teknoloji Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Quia, L., Zhaia, J., Shena, Y., Guob, L., Mab, G., Lüub, Y., Mib, J., Qianb, S. (2005). "Preparation of A Novel Class of Phthalocyanine Containing Cross-Linked Polymers and Their Thin Films". Thin Solid Films, 471, 96-99.
- Ragoussi, M. E. and Torres, T., (2015). New generation solar cells: concepts, trends and perspectives. Chemical Communications, 51(19):3957-3972.
- Riek, R., Fiaux, J., Bertelsen, E. B., Horwich, A. L. and Wüthrich, K., (2002). Solution NMR techniques for large molecular and supramolecular structures. Journal of the American Chemical Society, 124(41):12144-12153.
- Robertson, J. M. (1935). "An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds". J. Chem. Soc., 615.
- Rostalki, J., Meissner, D., (2000). "Photocurrent spectroscopy: a new method for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n junction solar cells." Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 63, 37-47.
- Rothkopf, H. W., Woecherle, D., (1978). "Azomethine metal-komplex pigments". Chem. Abs., 88, 84852.
- Şahal, H., (2016). Sülfür Grubu İçeren Schiff Bazı Temelli Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Şahal, H., Pişkin, M., Organ, G.A., Öztürk, Ö.F., Kaya, M., Canpolat, E., (2018). "Zinc(II) phthalocyanine containing Schiff base containing sulfonamide: synthesis, characterization, photophysical, and photochemical properties" Journal of Coordination Chemistry, Vol. 71, 22, 3763-3775

<https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1524140>.

- Şahindokuyucu, F., (2003). Sağlıklı ve koksidiyozlu etlik piliçlerde sülfakinoksalinin farmakokinetiği. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sain, B., Puri, S. N., Das, G., (2003). Council of Scientific and Industrial Research Ind. (Amerikan Bilimsel ve Endüstriyel Araştırmalar Konseyi) Patent No: US6565740B2, USA.
- Saliba, M., Correa-Baena, J. P., Grätzel, M., Hagfeldt, A. and Abate, A., (2018). Perovskit-Solarzellen: atomare ebene, schichtqualität und leistungsfähigkeit der zellen. *Angewandte Chemie*, 130(10):2582-2598.
- Seoudi, R., El-Bahy, G. S., & El Sayed, Z. A. (2005). FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes. *Journal of Molecular Structure*, 753(1-3):119-126.
- Schiff, H., (1869). "Untersuchungen Über Salicinderivate", *Ann. Chem.* 150 197.
- Sharp, J. H., Lardon, M. (1968)., "Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine". *J. Phys. Chem.*, 72: 3230.
- Smith, P. A. S. (1966). "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds". W.A. Benjamin, Vol. II, Second. Ed, New York.
- Sommerauer, M., Rager C., Hannack, M. (1996). "Separation of 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases". *J. Am. Chem. Soc.* 118; 10085.
- Stillman, M. J., Nyokong, T., (1989). *Phthalocyanines Properties and Applications*, In: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Ed.), vol. 1, Chapter 3, VCH Publishers, New York.
- Stillman, M. J., Thomson, A. (1974). "Assignment of charge-transfer bands in some metal phthalocyanine-evidence for S:1 state of Iron (II) phthalocyanine in solution". *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, 70(5), 790-804.
- Studzinskii, O. P., Polyakov, Y. N., Ponomerava, R. P. (1984). "Use of polyazomethines for the photostabilization of cellulose triacetate", *Chem. Abst.*
- Sutton, L. E. and Kenney, M. E., (1967). Infrared and nuclear magnetic resonance studies of some tin phthalocyanines and hemiporphyrazines. *Inorganic Chemistry*, 6(10):1869-1872.

- Şen P., Dege, N., Yıldız, S. Z., (2017). “Tri-nuclear phthalocyanine complexes carrying N/O donor ligands as hydrogen peroxide catalysts, and their bleaching activity measurements by an online spectrophotometric method”. *J. Coord. Chem.*, 70, 2751.
- Tang, Q., Li, H., He, M., Hu, W., Liu, C., Chen, K., Zhu, D., (2006). “Low Threshold Voltage Transistors Based on Individual Single-Crystalline Submicrometer-Sized Ribbons of Copper Phthalocyanine”. *Adv. Mater.*, 18, 65-68.
- Tansu, Y., (2007). “Sulfonamidler ve Aminoglikozidler” *Antibiyotik ve Kemoterapi (Ankem) Derg.*, 21(Ek 2): 52-56.
- Tau, P. and Nyokong, T., (2006). Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium (IV) complexes tetra-substituted at the  $\alpha$  and  $\beta$  positions with arylthio groups. *Dalton Transactions*, (37):4482-4490.
- Tayfuroğlu, Ö., Atmaca, G. Y., Erdoğan, A., (2017). “Novel peripherally substituted zinc phthalocyanine: synthesis, characterization, investigation of photophysicochemical properties and theoretical study”. *J. Coord. Chem.*, 70, 3095.
- Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., McArthur, C. R., Leznoff, C. C., (1996). “Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octa alkyl phthalocyanines and the effect of concentration and temperature on their  $^1\text{H-NMR}$  spectra”. *J. Org. Chem.*, 61: 3034-3040.
- Tolbin, A.Y., Ivanov, A.V., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S., (2002). “Preparation of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl) benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it”. *Mendeleev Commun*, 96.
- Tolbin, A.Y., Ivanov, A.V., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S., (2003). “Synthesis of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl) benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types”. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 7,162.
- Tolbin, A. Y., Pushkarev, V. E., Nikitin, G. F. and Tomilova, L. G. (2009). Heteroligand and heteronuclear clamshell-type phthalocyanines: selective preparation, spectral properties, and synthetic application. *Tetrahedron Letters*, 50(34):4848-4850.
- Topal, T. (2008). Mikrodalga Enerjisi ile Yeni Ftalosiyanimlerin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Thomas, A. L., (1990). *Phthalocyanine research and applications*, CRC, Boca Raton., Florida.

- Tuna, M., (2011). "Poli Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Polimerleşebilme Özelliklerinin Araştırılması" Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Tuncel, S., (2006). "Periferel Okto-Amino Ftalosiyanın Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Uluçay, İ., E., (2013). "Doğal Bileşikler Usnik Asit ve Naringenin Silika-Jele Bağlanması ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi: Katı Faz Ekstraksiyon Özellikleri ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Urbani, M., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K. and Torres, T., (2014). Meso-substituted porphyrins for dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 114(24):12330-12396.
- Van Nostrum, C. F. and Nolte, R. J., (1996). Functional supramolecular materials: self-assembly of phthalocyanines and porphyrines. *Chemical Communications*, (21):2385- 2392.
- Versimakha, Y., Mamykin, S. V. Lutsyk, P., (2012). "Substitution of phthalocyanines affecting the properties of their films and heterostructures". *Chemical Physics* 404, 16-21.
- Wasiak, W., Urbaniak, W., (1997). "Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography V. Silica chemically modified by Cu (II) complexes via amino groups". *Journal of Chromotography A.*, 757, 137-143.
- Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T. B., (2000). "Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines". *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 491-497.
- Wöhrle, D., Meyer, G., Wahi, B., (1985). "Polymere phthalocyanine und ihre vorstufen, 1. Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1,2,4,5-tetracyanbenzol". *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics*, 181:2127.
- Yalazan, H., (2018) "Yeni Süstitüe Grup İçeren Ftalosiyanın Sentezi , Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Yağlıoğlu, G.H., Arslan, M., Abdurrahmanoğlu, Ş., Ünver, H., Elmali, A., Bekaroğlu, Ö., (2008). "The nonlinear refraction and nonlinear absorption in 4-

- (4,6diaminopyrimidin-2-ylthio) substituted double-decker Lu (III) phthalocyanine”.  
Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69, 161-167.
- Ziolo, R. F., Günther, W. H. H., Troup, J. M., (1981). “Planar, pleated and saddle-shaped structures of the phthalocyanines dianion in two novel multidentate oxygen- donor complexes of dipotassium phthalocyanine”. J.Am.Chem.Soc., 103(15), 4629-4630.
- Ziolo, R. F., Extine, M., (1981). “New alkali metal phthalocynine (Pc) complexes: structure of the quasi-multimacrocycle  $K_2Pc (DMF)_4$  and the KPcK template”. Inorg.Chem., 20(8), 2709-2711.
- Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. ve Bekaroglu Ö., (1996), “Review: Chem., 10:557-577.



## **EKLER**

Tezden üretilmiş yayınlar, EK 1 ve EK 2' de verilmiştir.

