

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FENANTROLİN SÜBSTİTÜE SEPET TİPİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**



**DOKTORA TEZİ
İsmail GÜREL**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ

Eylül 2020

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FENANTROLİN SÜBSTİTÜE SEPET TİPİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**



**DOKTORA TEZİ
İsmail GÜREL
(36111305014)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ

Eylül 2020

TEŞEKKÜR

Doktora sürecimin tüm aşamalarında bilime açılan bütün yolları büyük bir özveriyle daima aydınlatarak yürümeme vesile olan ve bunun için her türlü desteği sağlayan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ'ye,

Çalışmalarımnda, derin bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım sayın Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU'na,

Tez kapsamında yapmış olduğum çalışmaları belirli zamanlarda değerlendirerek gerekli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren tez izleme komitesi üyelerinden sayın Prof. Dr. Ahmet METE, Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR ve Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK'e,

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin MALDI-TOF MS ölçümlerini yapan Hacettepe Üniversitesi Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Bekir SALİH'e,

Bu çalışmalarım sırasında dostluğunu bir an olsun esirgemeyen arkadaşlarım Dr. Ahmet ULU'ya, Engin ŞİMŞEK'e, Samet BELVEREN'e, Cengiz ALICI'ya, Fatih ARSLAN'a, Cemil BODUR'a, Dr. Ersin YANMAZ'a ve bütün arkadaşlarıma,

Doktora sürecim esnasında yardımlarını bir an olsun esirgemeyen çalışma gurup arkadaşlarım Derya PERKTAŞ'a, Dr. Öğretim Üyesi Ebru YABAŞ'a,

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu çalışmanın da meydana gelmesinde büyük bir emek harcayan, en önemlisi de maddi ve manevi açıdan sürekli yanı başımda olan değerli kardeşlerim Matematik Öğretmeni Mehmet GÜREL'e, Araş. Gör. Dyt. Satı GÜREL'e, Metalurji ve Malzeme Mühendisi Hakverdi GÜREL'e ve her zaman varlığını yanı başımda hissettiğim ANNEME ve BABAMA,

Ayrıca bu sürecin başarılı sonucunu görmesini çok arzuladığım halde ömrü yetmeyen rahmetlik BABAMA en içten dileklerle,

sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum...

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Fenantrolin Süstitüe Sepet Tipi Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

İsmail GÜREL

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
ONUR SÖZÜ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ftalosiyeninler.....	2
1.1.1. Ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri.....	4
1.1.2. Ftalosiyeninlerin saflaştırılması.....	8
1.1.3. Ftalosiyeninlerin karakterizasyonu.....	9
1.1.4. Sepet tipi (Ball-Type) ftalosiyeninler.....	10
1.1.5. Fenantrolin-porfirin kompleksleri	31
1.1.6. Fenantrolin sübtitüye ftalosiyeninler.....	34
1.2. Çalışmanın Amacı.....	38
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	39
2.2. Bileşiklerin Sentezi.....	39
2.3. 4,7-Sübtitüe Fenantrolin Köprülü Sepet Tipi Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	39
2.3.1. Fenantrolin-4,7-disübtitüe ftalonitril sentezi {(1,10-fenantrolin-4,7-diiloksi)diftalonitrilsentezi}.....	39
2.3.2. 4,7-Sübtitüe fenantrolin köprülü sepet tipi ftalosiyeninlerin sentezi.....	43
2.4. 5,6-Sübtitüe Etoksi Fenantrolin Köprülü Sepet Tipi Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	46
2.4.1. Fenantrolin-5,6-dietoksi sübtitüe diftalonitril sentezi.....	46
2.4.2. 5,6-Sübtitüe etoksi fenantrolin köprülü sepet tipi ftalosiyeninlerin sentezi.....	50
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	54
3.1. 4,7-Fenantrolin Sübtitüe Sepet Tipi Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	54
3.1.1. 4,7-Fenantrolin sübtitüe diftalonitril sentezi.....	54
3.1.2. 4,7-Fenantrolin sübtitüe sepet tipi metalsız 2 , demir (II) 3 ve mangan (III) 4 , ftalosiyeninlerin sentezi.....	61
3.2. 5,6-Dietoksifenantrolin Sübtitüe Sepet Tipi Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi.....	72
3.2.1. 5,6-Fenantrolin sübtitüe diftalonitril türevi sentezi.....	72
3.2.2. 5,6-Etoksifenantrolin sübtitüe sepet tipi metalsız 7 , demir (II) 8 ve mangan (III) 9 , ftalosiyenin türevlerinin sentezi.....	82
3.3. Sentezlenen 4,7- ve 5,6-Fenantrolin Sübtitüe Sepet Tipi Ftalosiyeninlerin Agregasyon Davranışlarının İncelenmesi.....	91
KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	108

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	: Doğal olarak bulunan klorofil ve hemoglobin.....	2
Şekil 1.2	: Porfirin, tetraazaporfirazin, tetrabenzoporfirin ve ftalosiyanın arasındaki ilişki.....	3
Şekil 1.3	: Metallsiz ve Metalli ftalosiyanınların gösterimi.....	3
Şekil 1.4	: Bazı ftalosiyanın türlerinin geometrisi.....	4
Şekil 1.5	: Ftalosiyanınlarda non-periferel, periferel ve aksiyel konumlar.....	4
Şekil 1.6	: Ftalosiyanınların genel sentez yöntemleri.....	5
Şekil 1.7	: Metalli ftalosiyanınların genel sentez şeması.....	6
Şekil 1.8	: Metallsiz ftalosiyanınların genel sentez şeması.....	7
Şekil 1.9	: Sepet tipi ftalosiyanınların genel sentez şeması.....	7
Şekil 1.10	: Pcs'in tetramerizasyonunda DBU, DBN, TBD ve Py gibi bazların etkisi.....	8
Şekil 1.11	: 1,4-(C ₆ H ₁₃) ₈ PcH ₂ ve 1,4-(C ₆ H ₁₃) ₈ PcNi e ait karakteristik UV-VIS spektrumları.....	9
Şekil 3.1	: Malonik asitin ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 3.2	: Meldrum asitinin ¹ H-NMR spektrumu.....	55
Şekil 3.3	: 1,2-Bis-[(2,2-dimetil-4,6-diokso-1,3-dioksan-5-ilidenmetil)amino] benzen türevinin ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 3.4	: 4,7-Dikloro-1,10-fenantrolinin ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 3.5	: 1 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 3.6	: 1 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	60
Şekil 3.7	: 1 Bileşiğinin IR spektrumu.....	61
Şekil 3.8	: 2 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	63
Şekil 3.9	: 2 Bileşiğinin IR spektrumu.....	63
Şekil 3.10	: 2 Bileşiğinin UV-VIS spektrumu.....	64
Şekil 3.11	: 2 Bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF).....	64
Şekil 3.12	: 3 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	66
Şekil 3.13	: 3 Bileşiğinin IR spektrumu.....	67
Şekil 3.14	: 3 Bileşiğinin UV-VIS spektrumu.....	67
Şekil 3.15	: 3 Bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF).....	68
Şekil 3.16	: 4 Bileşiğinin IR spektrumu.....	69
Şekil 3.17	: 4 Bileşiğinin UV-VIS spektrumu.....	70
Şekil 3.18	: 4 Bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF).....	71
Şekil 3.19	: 2, 3, 4 Bileşiğinin UV-VIS spektrumu.....	71
Şekil 3.20	: 5,6-Dibromo-1,10-fenantrolin bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	72
Şekil 3.21	: 1,10-Fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 3.22	: 1,10-Fenantrolin-5,6-diol bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	76
Şekil 3.23	: 5,6-Bis(2-hidroksietoksi)-1,10-fenantrolin bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	78
Şekil 3.24	: 5,6-Bis(2-hidroksietoksi)-1,10-fenantrolin bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	79
Şekil 3.25	: 6 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	80
Şekil 3.26	: 6 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	81
Şekil 3.27	: 6 Bileşiğinin IR spektrumu.....	81

Şekil 3.28 :	7 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	83
Şekil 3.29 :	7 Bileşiğinin IR spektrumu.....	84
Şekil 3.30 :	7 Bileşiğinin UV-VIS spektrumu.....	84
Şekil 3.31 :	7 bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF).....	85
Şekil 3.32 :	8 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	86
Şekil 4.33 :	8 Bileşiğinin IR spektrumu.....	87
Şekil 3.34 :	8 Bileşiğinin UV-VIS spektrumu.....	87
Şekil 3.35 :	8 Bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF).....	88
Şekil 3.36 :	9 Bileşiğinin IR spektrumu.....	89
Şekil 3.37 :	9 Bileşiğinin UV-VIS spektrumu.....	90
Şekil 3.38 :	9 Bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF).....	90
Şekil 3.39 :	7, 8 ve 9 bileşiğinin UV-VIS spektrumu.....	91
Şekil 3.40 :	2 Bileşiğinin farklı derişimlerdeki UV-VIS spektrumu.....	92
Şekil 3.41 :	3 Bileşiğinin farklı derişimlerde UV-VIS spektrumu.....	93
Şekil 3.42 :	4 Bileşiğinin farklı derişimlerdeki UV-VIS spektrumu.....	94
Şekil 3.43 :	7 Bileşiğinin farklı derişimlerdeki UV-VIS spektrumu.....	94
Şekil 3.44 :	8 Bileşiğinin farklı derişimlerdeki UV-VIS spektrumu.....	95
Şekil 3.45 :	9 Bileşiğinin farklı derişimlerdeki UV-VIS spektrumu.....	96

SİMGELER VE KISALTMALAR

DBN	:1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	:1,8-Diazabisiklo [5.4.0]-undek-7-en
DMF	:N,N-dimetilformamit
DMSO	:Dimetilsülfoksit
Et ₂ O	:Dietil eter
EtOAc	:Etil asetat
EtOH	:Etanol
MeOH	:Metanol
Ph ₂ O	:Difenil eter
NMP	:n-metil pirolidinon
THF	:Tetrahidrofuran
CHCl ₃	:Kloroform
LUMO	:En düşük enerjili boş moleküler orbital
HOMO	:En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
UV-VIS	:Ultraviyole görünür bölge
HPLC	:Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
IR	:İnfrared spektroskopisi
NMR	:Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
MALDI-TOF	:Matrix-Assisted Laser Desorption/İonization-Time of Flight Kütle Spektrometresi
Da	:Dalton
MLCT	:Metalden liganda yük transferi
NLO	:Nonlinear optik
Pc	:Ftalosiyenin
Pcs	:Ftalosiyeninler
MPc	:Metalli ftalosiyenin
PDT	:Fotodinamik tedavi
TLC	:İnce tabaka kromatografisi
λ_{max} .	:Maksimum dalga boyu
br	:Broad (geniş, yayvan)
m	:Multiplet (Çoklu)
s	:Singlet (tekli)

ÖZET

Doktora Tezi

FENANTROLİN SÜBSTİTÜE SEPET TİPİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İSMAİL GÜREL

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

108 + viii sayfa

2020

Danışman: Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ

Ftalosiyanimler on yıllar boyunca hem farklı türevlerinin sentezi ve hem de farklı alanlarda uygulaması giderek artan makro moleküllerden biridir. Ftalosiyanimlerin periferik ve non-periferik konumlarında alkil, aril gibi çok farklı gruplar kullanılarak, metalsiz ve periyodik tablodaki çok sayıdaki metalle mononükleer, polinükler, sepet türü sayısız türevleri sentezlenmiştir. Sepet tipi ftalosiyanimin ilk defa 2002 yılında Tomilova ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. O günden bugüne aren, naftalin, kumarin, pentaeritritol gibi farklı köprü gruplar içeren sepet tipi ftalosiyanim türevlerinin sayısı giderek artmış ve elektriksel, elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, elektro katalitik, gaz sensör, fotofiziksel gibi özellikleri çalışılmıştır.

Bu çalışmada, 4,7-dikloro-1,10-fenantrolin ve 4-hidroksiftalonitrilin K_2CO_3 varlığında tepkimesi ile 1,10-fenantrolin-4,7-disübstitüe ftalonitril **1** hazırlandı. **1** bileşiğinin hidrokionda tetramerizasyonu sonucu veya lityum metali ya da $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ile tetramerizasyonu ile oluşan ürünün asidik hidrolizi sonucu 4,7-fenantrolin sübstitüe sepet tipi metalsiz ftalosiyanim **2** bileşiği elde edildi. **1** bileşiğinin $Fe(AcO)_2$ ya da $Mn(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ ile tetramerizasyonu sonucu metalli sepet tipi ftalosiyanimler **3** ve **4** elde edildi. 5,6-Bis(2-hidroksietoksi)-1,10-fenantrolin ile 4-nitroftalonitrilin K_2CO_3 varlığında tepkimesi ile 1,10-fenantrolin-5,6-disübstitüe ftalonitril türevi **6** sentezlendi. **6** bileşiğinin hidrokionda tetramerizasyonu sonucu veya lityum metali ya da $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ile tetramerizasyonu sonucu oluşan ürünün asidik hidrolizi sonucu 5,6-fenantrolin sübstitüe sepet tipi metalsiz ftalosiyanim **7** bileşiği elde edildi. **6** bileşiğinin $Fe(AcO)_2$ ya da $Mn(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ ile tetramerizasyonu sonucu metalli sepet tipi ftalosiyanimler **8** ve **9** elde edildi. Hazırlanan bileşikler 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-VIS, IR, Kütle spektrometreleri ve elementel analiz ile karakterize edildi. Fenantrolin sübstitüye ftalosiyanimlerin agregasyon davranışları çözücüye ve derişime bağılı olarak incelendi.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanim, Sepet Tipi Ftalosiyanim, 1,10-Fenantrolin, Demir, Mangan, Agregasyon.

ABSTRACT

Doctora Thesis

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHENANTHROLINE SUSBTITUE BALL-TYPE PHTHALOCYANINES

İSMAİL GÜREL

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

108 + viii Pages

2020

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ

Phthalociyanines are one of the macromolecules, which have increasing number of derivatives being synthesized and have greatly growing number of applications in various fields for decades. Phthalocyanines with different groups such as alkyl and aryl substituents on the periphery and non-periphery were synthesized in different types like mononuclear, polynuclear and ball-type and either with many metals in periodic table or metal-free. The Ball-type phthalocyanine was first synthesized by Tomilova et. al in 2002. Upto now, number of ball-type phthalocyanines containing different bridging groups such as aren, naphtalene, cumarine, pentaerithiole, rapidly increased and differrent properties, such as electrical, electrochemical, spectroelectrochemical, electrocatalytic, gas sensor, photophysical are studied.

In the present work, 1,10-phenanthroline-4,7-disubstituted phthalonitrile **1** was prepared by the reaction of 4-hydroxophthalonitrile and 4,7-dichloro-1,10-phenanthroline in the presence of K_2CO_3 . 4,7- phenanthroline substituted ball-type metal-free phthalocyanine **2** was obtained by the tetramerization of compound **1** in hydroquinone or tetramerization of compound with metallic lithium or $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and then its acidic hydrolysis. Metalloball-type phthalocyanines **3** and **4** were obtained by the reaction of compound **1** with $Fe(AcO)_2$ or $Mn(AcO)_2 \cdot 4H_2O$. 1,10-phenanthroline-5,6-disubstituted phthalonitrile derivative **6** was prepared by the reaction of 4-nitrophthalonitrile and 5,6-bis(2-hydroxoetoxy)-1,10-phenanthroline in the presence of K_2CO_3 . 5,6-phenanthroline substituted ball-type metal-free phthalocyanine **7** was obtained by the tetramerization of compound **6** in hydroquinone or tetramerization of compound **1** with metallic lithium or $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and then its acidic hydrolysis. Metalloball-type phthalocyanines **8** and **9** were obtained by the reaction of compound **7** with $Fe(AcO)_2$ or $Mn(AcO)_2 \cdot 4H_2O$. Prepared compounds were characterized by 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-VIS, IR, mass spectrometers and elemental analysis. The aggregation behaviors of phenanthroline substituted phthalocyanines were studied depend on solvents and concentrations.

Keywords: Phthalocyanine, Ball-Type Phthalocyanine, 1,10-Phenanthroline, Iron, Mangan, Aggregation.

1. GİRİŞ

Uzun yıllardır yoğun bir şekilde mononükleer, polinükleer, polimer, sandviç tipi ftalosiyanimler çalışılmaktadır. Periyodik tabloda yer alan birçok farklı element ftalosiyanimlerin merkez atomu olarak kullanılmış ve çok farklı süstitüentlerle türevleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşiklerin bazıları sağlık alanından ileri teknoloji alanına kadar çok farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu uygulamalardan bazıları kimyasal sensörler, yarı iletken, fotodinamik terapi, non-linear optik, sıvı kristal, güneş pili ve katalizör olarak verilebilir [1-5].

Bunların yanında ftalosiyanimler çok ilginç olan manyetik özelliklere sahiptir [6-23]. Bakır ftalosiyanim halkası içeren organik manyetik polimer türevinin ferromanyetik özellik gösterdiği tespit edilmiş ve elektronik uygulamalar ile biomedikal alanlarda uygulama bulabileceği önerilmiştir [24]. Piridin süstitüe mangan ftalosiyanim sentezi, yapısı, manyetik özellikleri ve antiferromanyetik etkileşimleri çalışılmıştır [25]. Bazı fulleren türevli metaloporfirinler ve metalli ftalosiyanim komplekslerinin güçlü manyetik özellikler ve paramanyetik-diyamanyetik geçişler gösterdiği tespit edilmiştir [26]. Nikel, bakır, kobalt ve demir ftalosiyanim türevlerinin aksiyel konumlarına siyano ligandları bağlanmış ve bu bileşiklerin manyetik özellikleri çalışılmış, magnetorezistans etki göstermişlerdir [27]. Krom ve demir merkezli ftalosiyanim türevlerinin elektriksel iletkenliği, manyetik özellikleri ve mangetotransport (manyetik taşıma) özellikleri incelenmiş ve demir türevinin düşük orandaki manyetik alanda daha etkin fakat krom türevinin ise daha yüksek manyetik alanda daha etkin magnetorezistans özellik gösterdiği tespit edilmiştir [28]. Demir ve kobalt ftalosiyanim türevlerinin manyetik ve elektronik özellikleri karşılaştırılmış ve yapılan ölçümler ile demir türevinde düzlem dışı manyetik anizotropi, kobalt türevinde düzlem içi manyetik anizotropik özellikleri önerilmiştir [29]. Demir nanokompozit partiküllü kobalt ftalosiyanim sentezlenmiş ve yüksek manyetik duyarlılığa sahip olduğu gösterilmiştir [30].

Yakın zamanlarda ise, sepet tipi ftalosiyanimler sentezlenmekte ve bu moleküllerin elektriksel, elektrokimyasal, fotofiziksel, spektroeletrokimyasal, fotovoltajik,

elektrokatalitik, optik sınırlayıcı, organik uçuculara karşı gaz sensör ve manyetik özellikleri çalışılmıştır [5,31-37].

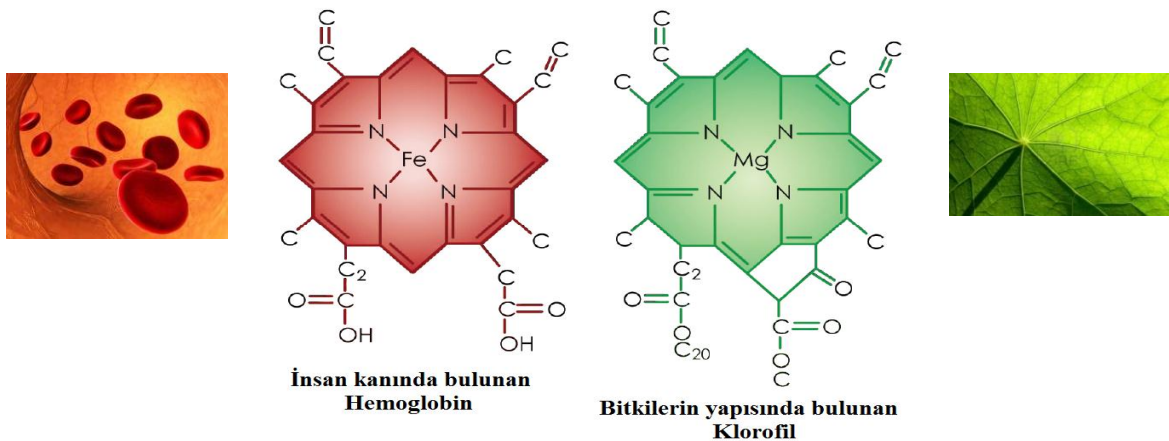
Birçok fenantrolin kompleksleri sentezlenmiş ve fotofiziksel [38-40], elektrokimyasal [41,42] elektron transfer [39], hücre görüntüleme [43], DNA eşleşme [44], fotokatalitik [45], fotovoltajik [46] gibi özelliklerinden dolayı ilgi görmektedir. Ayrıca fenantrolin komplekslerinin ferromanyetik [47,48], antiferromagnet [49] ve soft ferromagnet [50] gibi manyetik özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Dikkat çekici özellikleri ve göz alıcı uygulama alanlarındaki kullanımlarından dolayı sepet tipi ftalosiyanın köprü konumlarında fenantrolin türevleri içeren yeni ftalosiyanın hem sentezlenmesi hemde fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinin literatüre ilginç katkıları olacaktır.

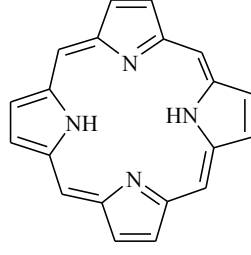
Bu nedenle köprü pozisyonunda 4,7- ve 5,6- süstitüe 1,10-fenantrolin türevleri içeren metallsiz, demir ve mangan sepet tipi ftalosiyanınlar hazırlandı ve karakterize edildi. Ayrıca sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin pH ve derişime bağıli agregasyon davranışları incelendi.

1.1. Ftalosiyanınlar

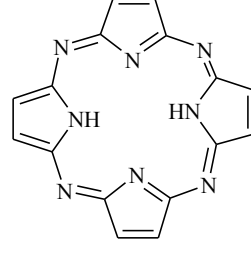
Sentetik yollardan elde edilen ftalosiyanınlar doğal olarak bulunan klorofil, hemoglobin gibi porfirin içeren yapılara benzeyen makrosiklik yapılardır (Şekil 1.1, Şekil 1.2) [1].



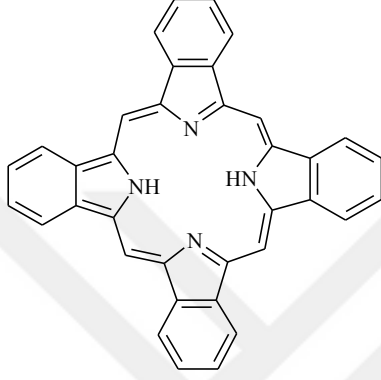
Şekil 1.1. Doğal olarak bulunan klorofil ve hemoglobin



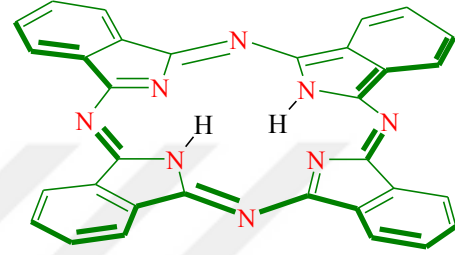
Porfirin



Porfirazin
Tetraazaporfirazin



Tetrabenzoporfirin

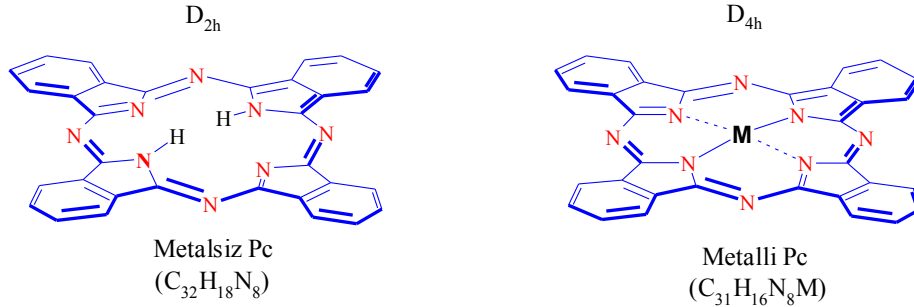


Tetrabenzoporfirazin
Tetrabenzotetraazaporfirin
Ftalosiyenin



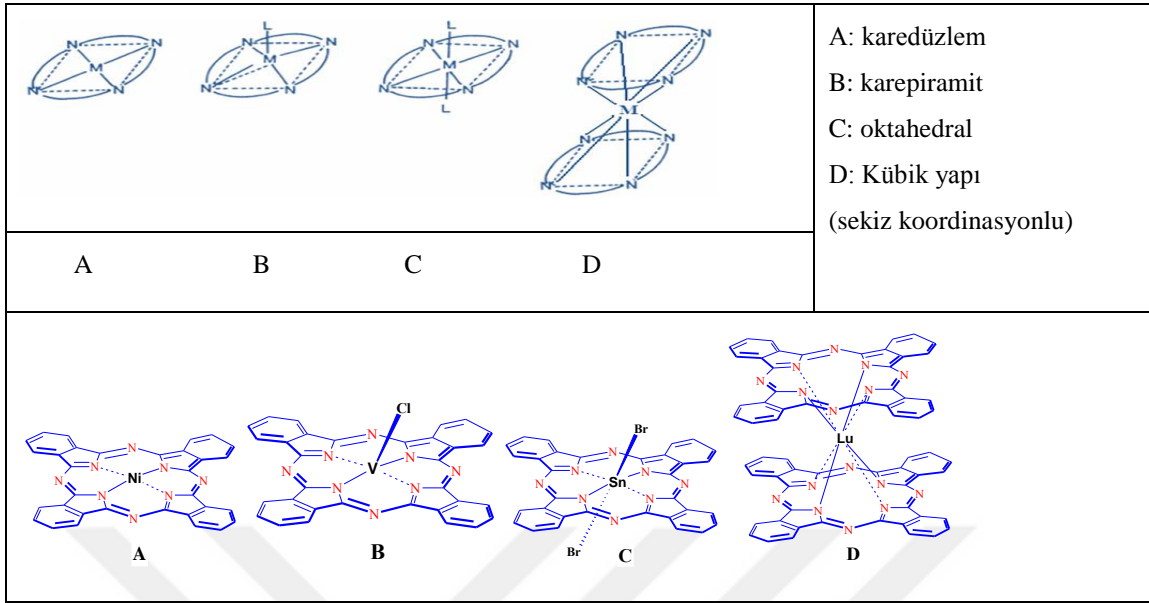
Şekil 1.2. Porfirin, tetraazaporfirazin, tetrabenzoporfirin ve ftalosiyenin arasındaki ilişki.

Robertson, ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısı hakkında 1933-1940 yılları arasında yaptığı X-ışını kırınım analizleri ile metallsiz ftalosiyenin düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde bununla birlikte ftalosiyenin molekülünün merkez halkasına metal bağlanması sonucunda molekülün simetrisinin D_{4h} olduğu bilgisine ulaşmıştır, (**Şekil 1.3**) [1].



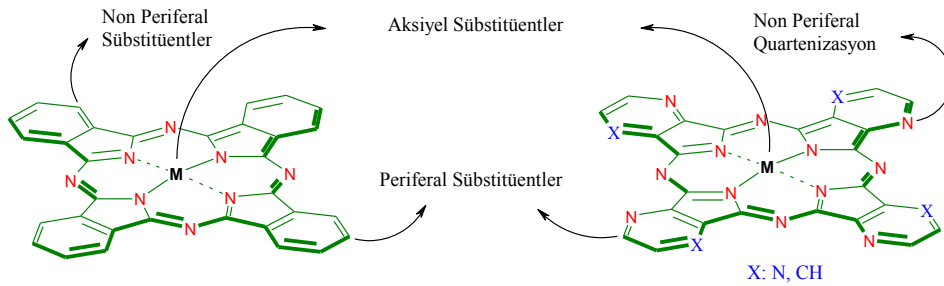
Şekil 1.3. Metallsiz ve Metalli ftalosiyeninlerin gösterimi

Şekil 1.4 de bazı ftalosiyanın türlerinin geometrik şekilleri görülmektedir.



Şekil 1.4. Bazı ftalosiyanın türlerinin geometrisi

Çözünürlükleri düşük olan süstitüentsiz ftalosiyanın moleküllerinin hem çözünürlüğünü arttırmak hemde dikkat çekici özellikler barındırmak için bu makrosiklik halkaya aşağıdaki Şekil 1.5. de gösterilen non-periferal, periferal ve aksiyel gibi spesifik konumlardan süstitüentler bağlanarak farklı yapılarda ve ilginç özelliklerde ftalosiyaninler sentezlenebilir [1-4].

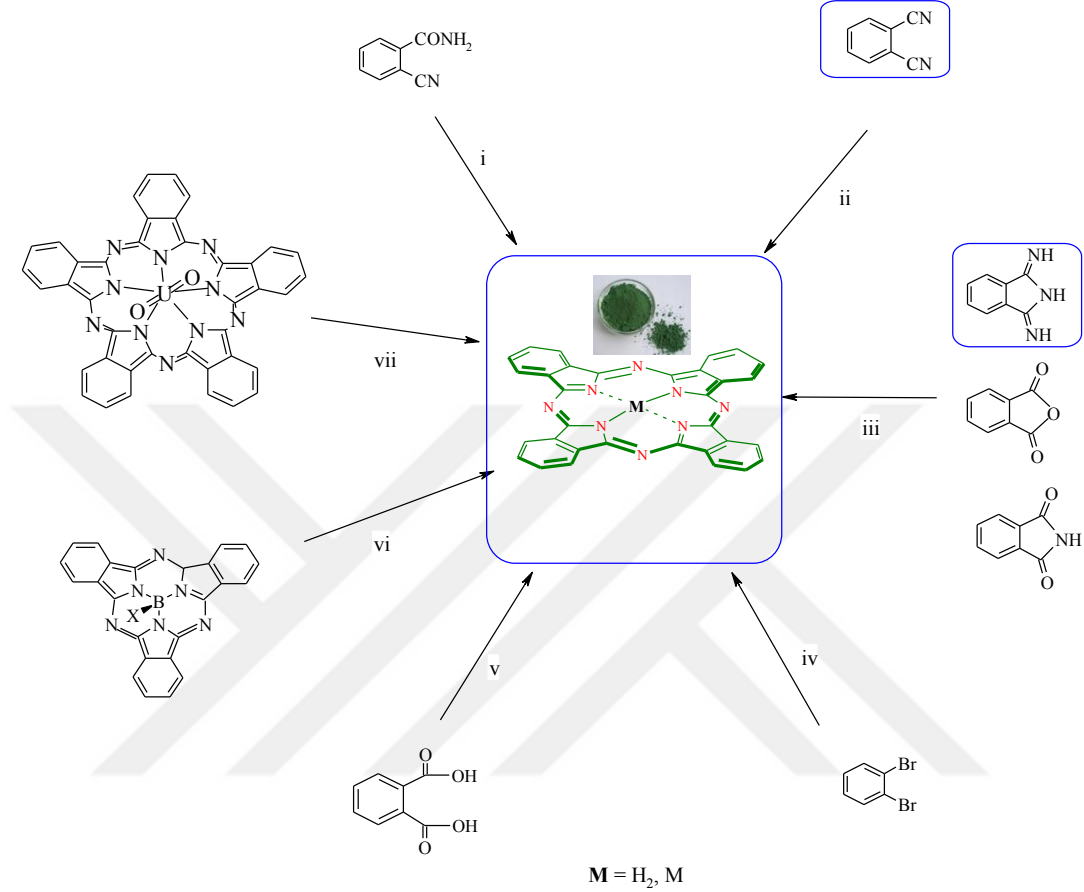


Şekil 1.5. Ftalosiyaninlerde non-periferal, periferal ve aksiyel konumlar

1.1.1. Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

Ftalosiyanın makromoleküler yapısının oluşturulmasında ilk sentez yıllarından günümüze kadar farklı başlangıç maddeleri ve farklı tepkime koşullarından faydalanılmıştır. Aşağıda (Şekil 1.6) gösterilen *o*-syanobenzamit, ftalonitril, 1,3-diiminoizindol, ftalik anhidrit ya da ftalimid, 1,2-dibromobenzen, ftalikasit, subftalosiyanın ve süper ftalosiyanın gibi bazı

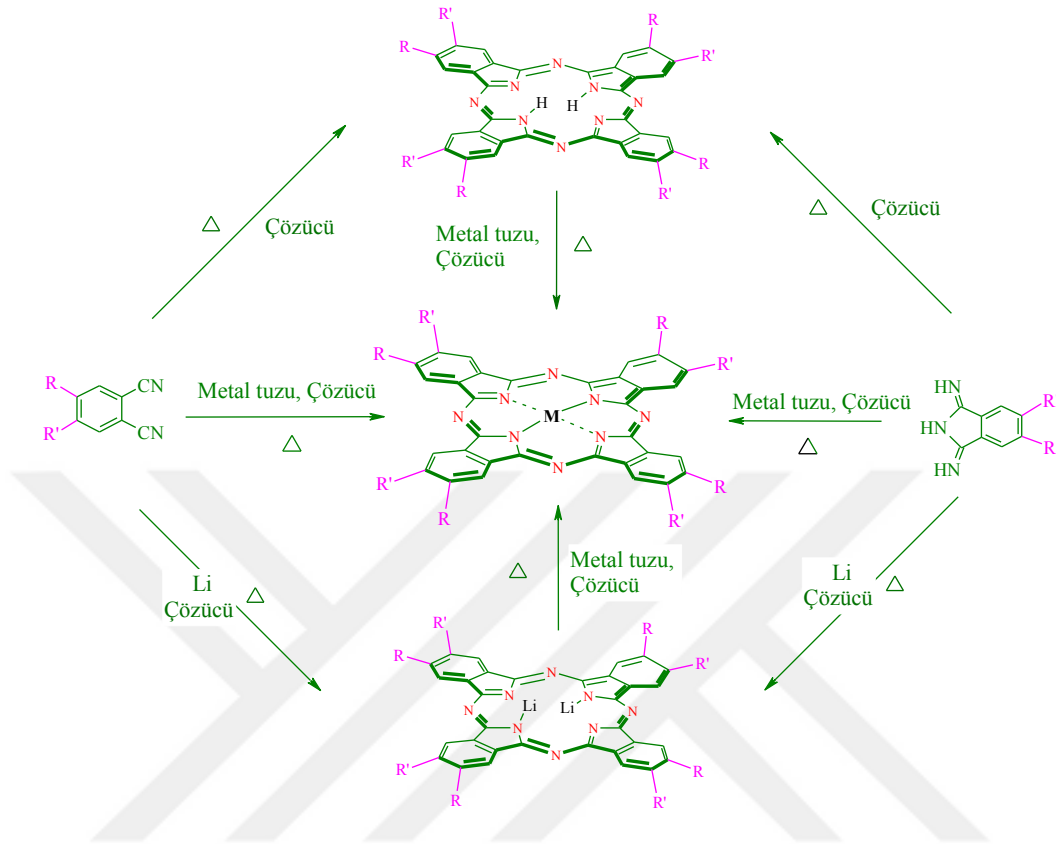
bileşiklerden çıkılarak kaynama noktası yüksek bir çözücü içerisinde ya da çözücüsüz ısıtılmasıyla ftalosiyanın elde edilmektedir, ancak bunlardan en yaygın kullanılan başlangıç maddeleri ftalonitril ve 1,3-diiminoizoidindoldür [1-5,51,52].



Şekil 1.6. Ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri (i: Metod A, EtOH/ Δ (ısı), Metod B, 1. Mg, Sb, MgO veya MgCO₃, 240°C 2. H₂SO₄, ii: metal tuzu, çözücü/çözücüsüz, reflaks, iii: üre, metal tuzu, çözücü, reflaks, iv: CuCN, DMF, Δ , NH₄OH, v: NH₄Cl, üre, (NH₄)₂MoO₄, CuSO₄.5H₂O, Δ , vi: Diiminoizoidindol, 1-kloronaftalen, DMSO, Ar, Δ vii: Metal tuzu, çözücü, Δ) [1-4,52].

Yukarıda genel sentez yöntemleri olarak gösterilse de bu makrosiklik halkalı yapının elde edilişi metalli ve metallsiz olarak ikiye ayrılmaktadır. Metalli ftalosiyanın türevleri; unsüstitüe, mono- veya disüstitüe ftalonitrilin ya da diiminoizoidindolinin azot veya argon atmosferi altında ortalama 180-200 °C de kinolin, *N,N*-dimetilformamid (DMF), etilenglikol, pentanol veya diğer alkollerde ya da yüksek sıcaklıkta ve çözücüsüz, çeşitli metal tuzları ile etkileştirilmesi sonucu metalli ftalosiyanın (MPc) türevleri (Şekil 1.7.) elde edilmektedir. Yaygın olarak kullanılan bir diğer yöntemde, önce lityum ya da magnezyum ftalosiyaninler (Li₂Pc - Mg₂Pc) sentezlenip bunların çeşitli asitler yardımıyla hidrolizi ile metallsiz Pc oluşturularak ortama metal tuzu eklenmesiyle metalli ftalosiyanine

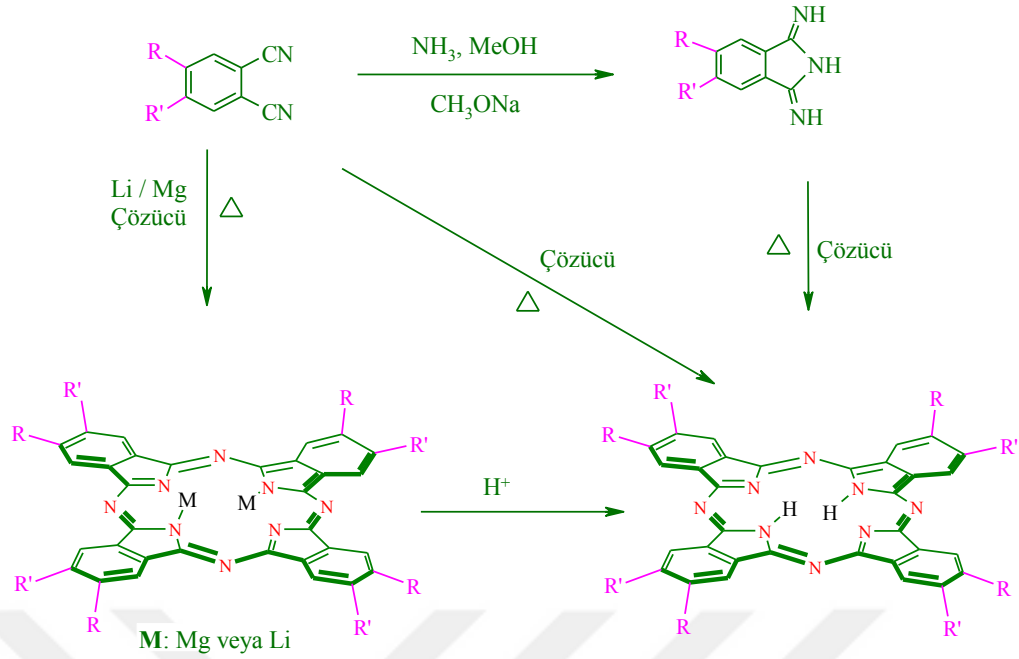
geçiş yapılırsa veya Li_2Pc ya da Mg_2Pc eldesinden sonra deney ortamına metal tuzları eklenerek MPc türevleri elde edilmektedir [1,52].



Şekil 1.7. Metalli ftalosiyanın genel sentez şeması [1-4, 52].

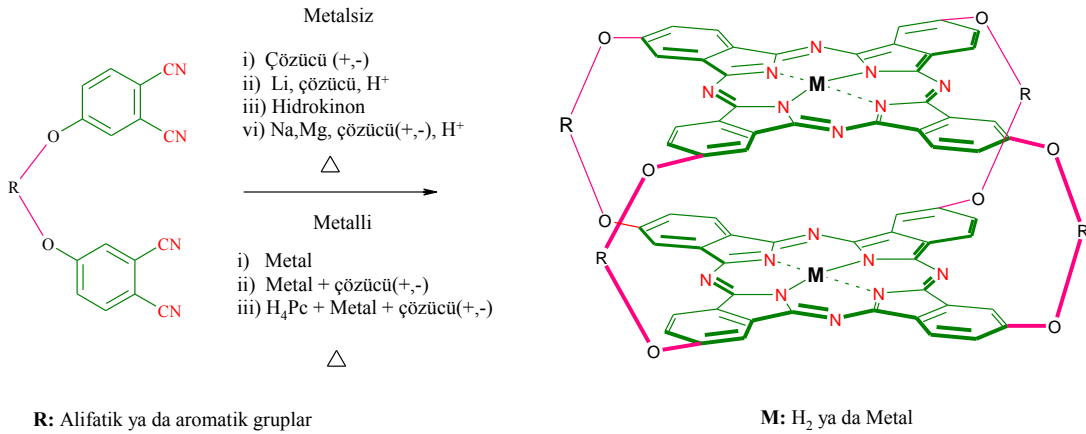
Metallsiz ftalosiyanın bileşikleri ise; ftalonitril veya izoindol türevinin hidrokinon veya *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA) gibi çözümlerle ya da çözümsüz ortamda yüksek sıcaklıkta tetramerizasyonu sonucu (Şekil 1.8) elde edilmektedir. Metallsiz ftalosiyanın sentezinde diğer bir yöntem ise, ftalonitril türevinin, Li metali ya da Na metali veya Mg metal tuzları ile pentanol, hekzanol ya da oktanol gibi alkol türevi çözümlerde tepkimesi sonucu oluşan sodyum, magnezyum veya lityum ftalosiyanın asidik hidroliziyle elde edilmesidir [1,51,52].

Diftalonitril türevinin (Şekil 1.9) argon atmosferi altında kuru kuruya ya da hidrokinon veya *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA) gibi çözümlerle tetramerizasyonu sonucu metallsiz sepet tipi ftalosiyanın elde edilmektedir. Metallsiz sepet tipi ftalosiyanın sentezinde diğer bir yöntem ise, ftalonitril türevinin, Li metali ya da Na metali veya Mg metal tuzları ile pentanol, hekzanol ya da oktanol gibi çözümlerde veya bu metal tuzlarıyla çözümsüz yüksek sıcaklıkta tepkimesi sonucu oluşan sodyum, magnezyum veya lityum ftalosiyanın asidik hidrolizi ile elde edilir.



Şekil 1.8. Metalsiz ftalosiyanın genel sentez şeması [1-4, 52].

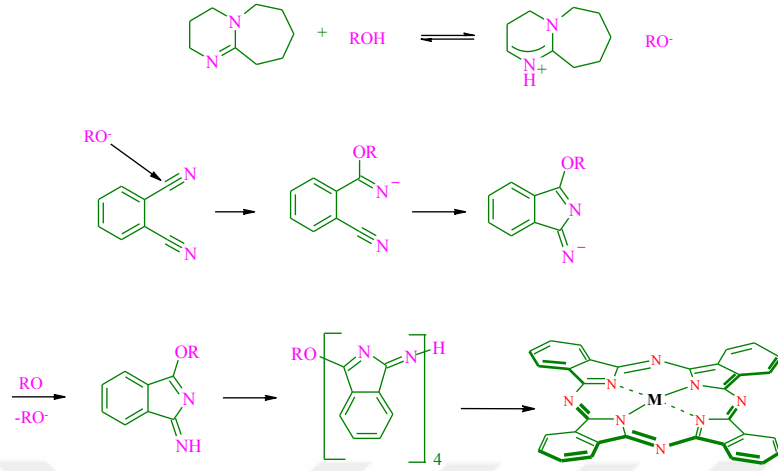
Metalli sepet tipi ftalosiyanınlar ise (**Şekil 1.9**), çözgeniz veya çözgenli ortamda metal tuzu varlığında yüksek sıcaklıkta tetramerizasyonu ile ya da metalsiz sepet tipi ftalosiyanınin metal tuzu varlığında tepkimesi ile elde edir.



Şekil 1.9. Sepet tipi ftalosiyanınların genel sentez şeması [5].

Ftalosiyanınların tetramerizasyonun gerçekleşmesine yardımcı olan 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undek-7-en (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) ve piridin gibi yapısında azot içeren heterosiklik bazlar kullanılmaktadır [5,53,54]. Bazik yapıdaki bu moleküller çözücü olarak kullanılan ortamdaki alkol türevi moleküllerle alkoksit yapısını oluşturarak ftalonitril türevinin -C≡N

grubundaki -C atomu ile etkileşerek tetramerizasyonun gerçekleşmesine olanak tanır (**Şekil 1.10**).



Şekil 1.10. Pcs'in tetramerizasyonunda DBU, DBN, TBD ve Py gibi bazların etkisi

1.1.2. Ftalosiyanınların saflaştırılması

Süstitüentsiz ftalosiyanınların saflaştırılması,

- 1) Süstitüentsiz ftalosiyanınların çözünürlükleri çok az ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olduğundan süblimleştirilerek saflaştırılmaktadır.
- 2) Der. H₂SO₄ gibi güçlü asitlere dayanıklılığı sayesinde bu tür asitler ile çözülerek buzlu su içerisine eklenip çöktürülerek kolayca saflaştırılmaktadır.

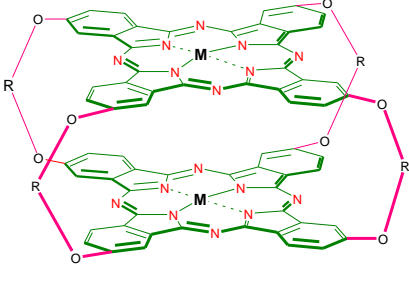
Süstitüe ftalosiyanınların saflaştırılması,

Ftalosiyanınin periferel, non-periferel veya aksiyel konumlarına bağlanan süstitüe grupların özelliklerine göre bu makromoleküllerin çözünürlükleri artmaktadır. Dolayısıyla, oluşan ürün ve safsızlıklar, bunların çözünürlük farklarından yararlanılarak ayrılabilirler [1-5, 52]. Saflaştırma yöntemlerinden en yaygın kullanılanları;

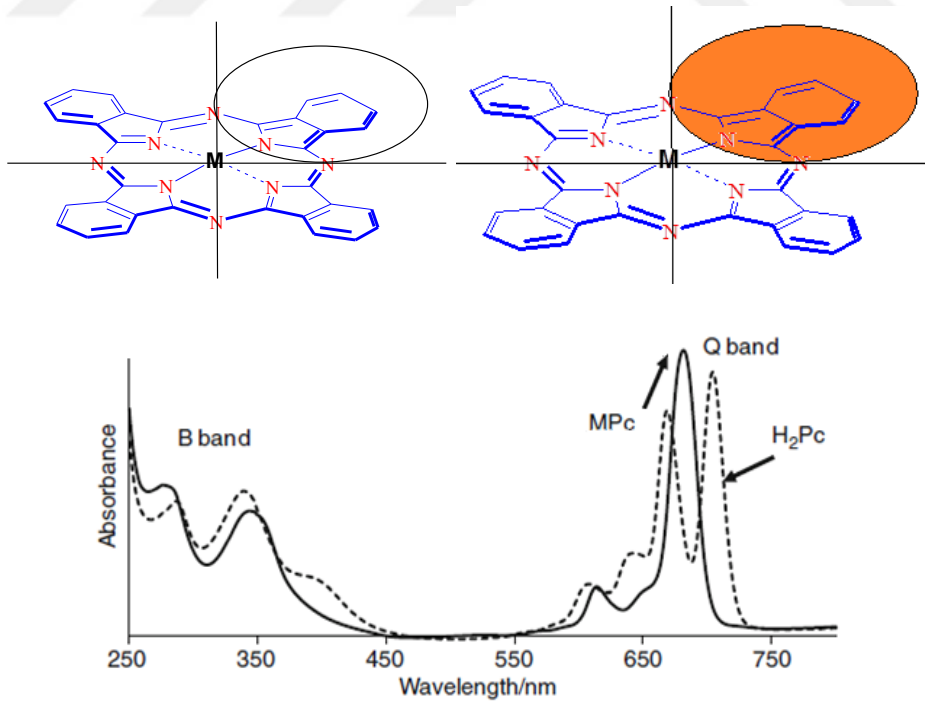
- Farklı çözücülerle yıkayarak safsızlıkları uzaklaştırmak veya çözünürlüğü az olan safsızlıkları uzaklaştırmak için soksle işlemleri ile ürünü çözeltiye almak ve buradan ürünü geri kazanmak.
- Özellikle simetrik ya da asimetrik ftalosiyanınların ayrılmasında, ince tabaka kromatografi tekniğiyle optimum koşullar (sabit ve yürütücü faz) tespit edildikten sonra, normal, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografisi uygulamaktır [1-5,52].

1.1.3. Ftalosiyeninlerin Karakterizasyonu

Genel olarak ftalosiyeninlerin yapısı aşağıdaki yöntemlerle aydınlatılmaktadır.

1-UV/VIS Spektroskopisi,		4- Elementel Analiz,
2- NMR Spektroskopisi,		5- Kütle Spektroskopisi,
3- IR Spektroskopisi,		6- X-ışını difraktometresi.

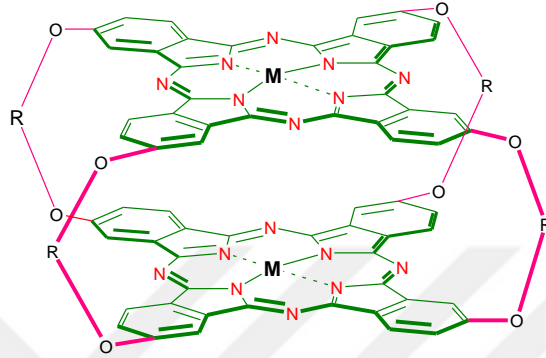
Bu spektroskopik tekniklerden UV-VIS spektroskopisi ile, ftalosiyeninlerin halka oluşumunu gösteren karakteristik Q-bandı absorpsiyon piki ile tespit edilmektedir. 1,3-konumunda azo köprüleri barındıran dört adet izoindol yapısının birbirine bağlanmasıyla oluşan ftalosiyenin halkası π -elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle UV-VIS spektrumunda $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen 670-720 nm civarında Q-bandı ve 320-420 nm civarında ise B (Soret) bandı bölgelerinde güçlü absorpsiyon pikleri verirler. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninler Q-bandı bölgesindeki pikin ikiye bölünmesi ile birbirinden ayırt edilebilmektedir (Şekil 1.11) [55,56].



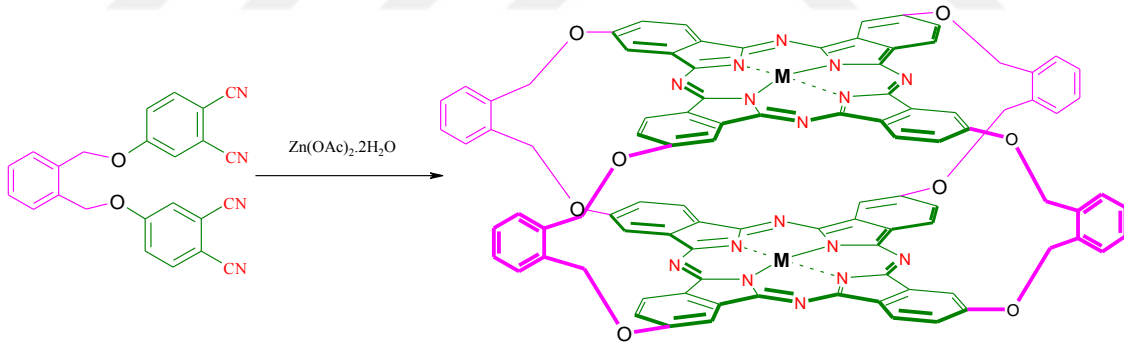
Şekil 1.11. 1,4-(C₆H₁₃)₈PcH₂ ve 1,4-(C₆H₁₃)₈PcNi'e ait karakteristik UV-VIS spektrumları [5]

1.1.4. Sepet tipi (Ball-Type) ftalosiyeninler

Mononükleer, polinükleer, polimer, sandviç tipi ftalosiyeninler uzun yıllardır yoğun bir şekilde çalışılmakta, yakın zamanlarda ise bunlara ek olarak sepet tipi ftalosiyeninler sentezlenmekte ve bunların bazı özellikleri çalışılmaktadır [1-5,51]. Genel olarak, sepet tipi binükleer ftalosiyeninler, ftalonitrillerin çapraz tetramerizasyonu ile elde edilmektedir [53,56].

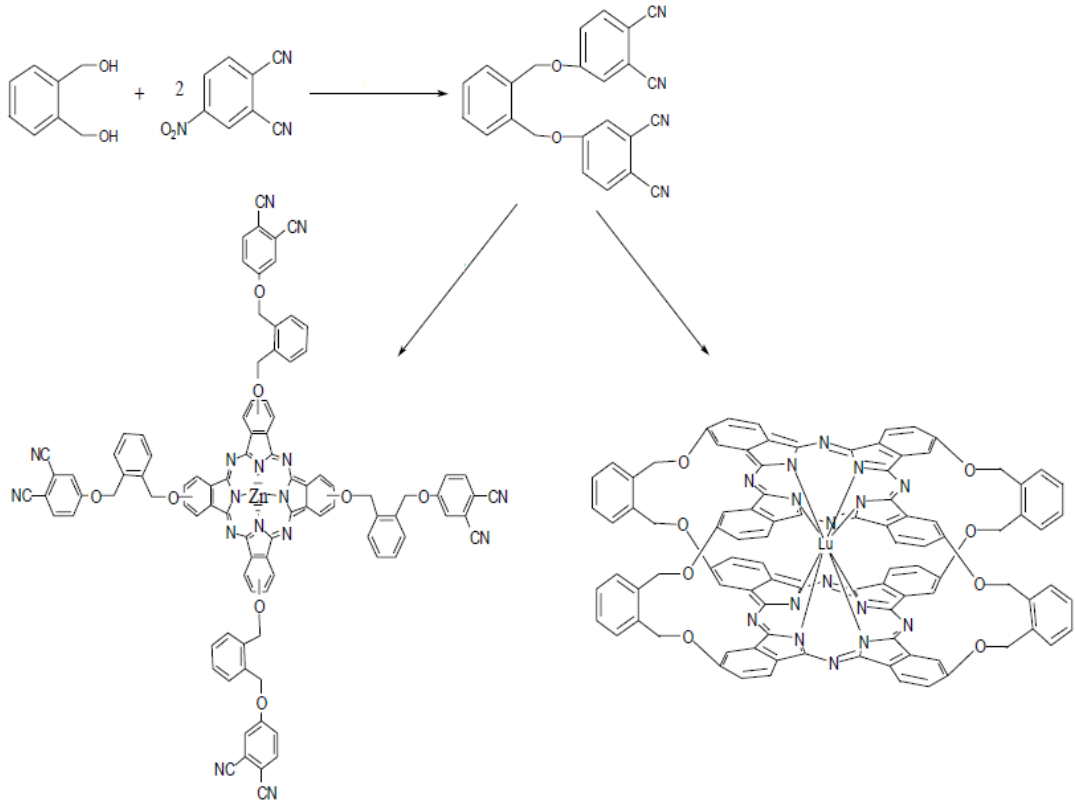


Dört adet orto-feniliden köprüsü içeren sepet tipi ftalosiyenin türevi ilk kez Tomilova ve diğ. (2002) tarafından, 1,2-bis(3,4-disiyanofenoksimetil)-benzenin DBU ve çinko asetat varlığında tetramerizasyonu sonucu sentezlenmiştir [57].

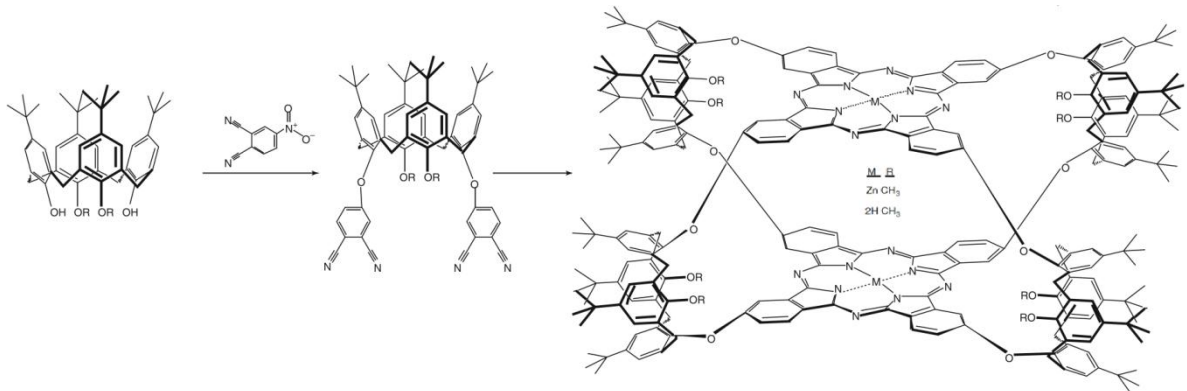


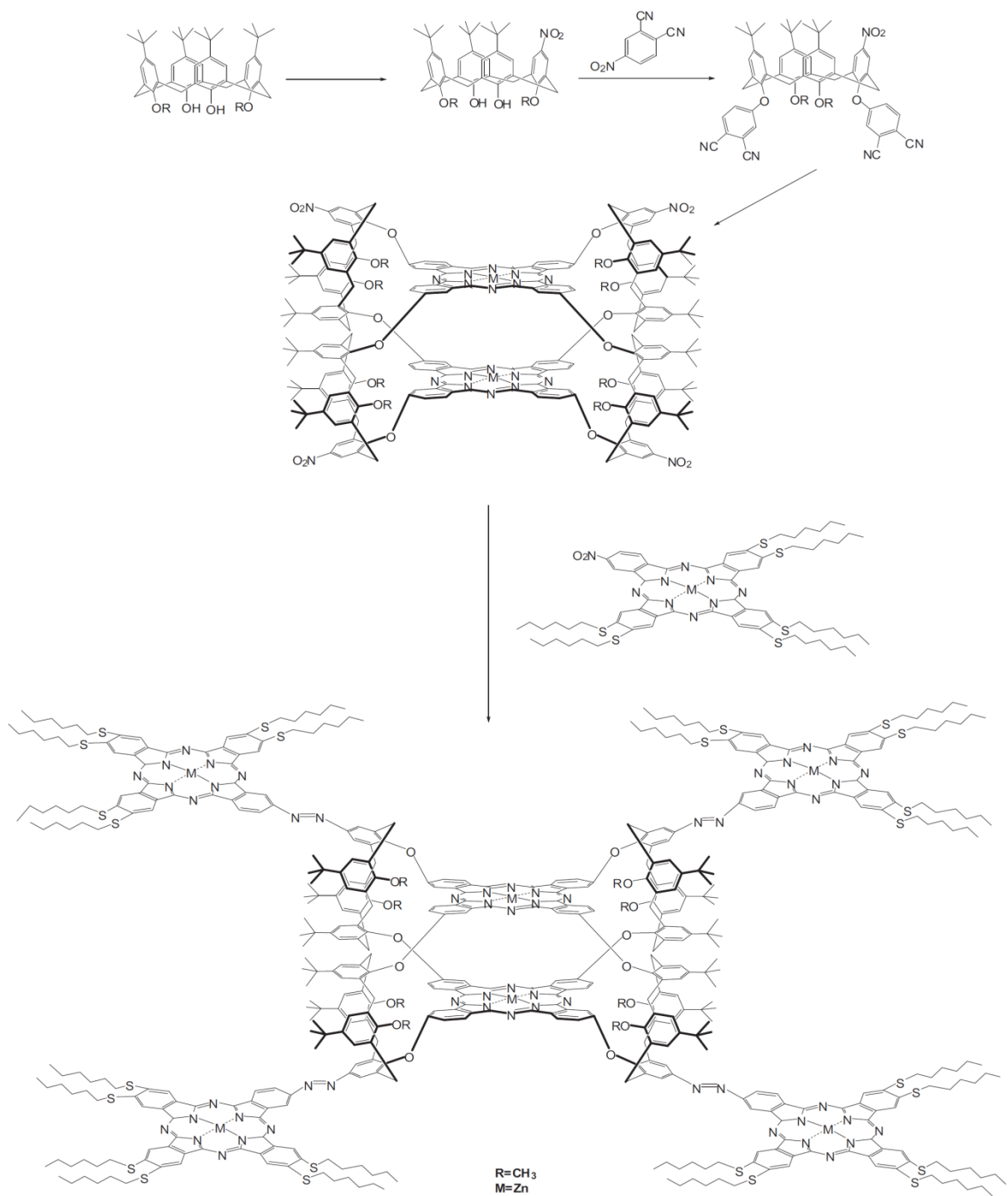
Daha sonra Bekaroğlu ve diğ. (Struct. Bond. s. 105-136, 2010) tarafından çok sayıda sepet tipi ftalosiyeninler sentezlenmiştir ve bazı özellikleri incelenmiştir [5].

Yazıcı ve diğ. (2014), 1,2-benzendimetiloksi sübtitüe yeni mono ZnPc ve sepet tipi LuPc₂ türevi sentezlenerek karakterizasyonu yapılmıştır [58].

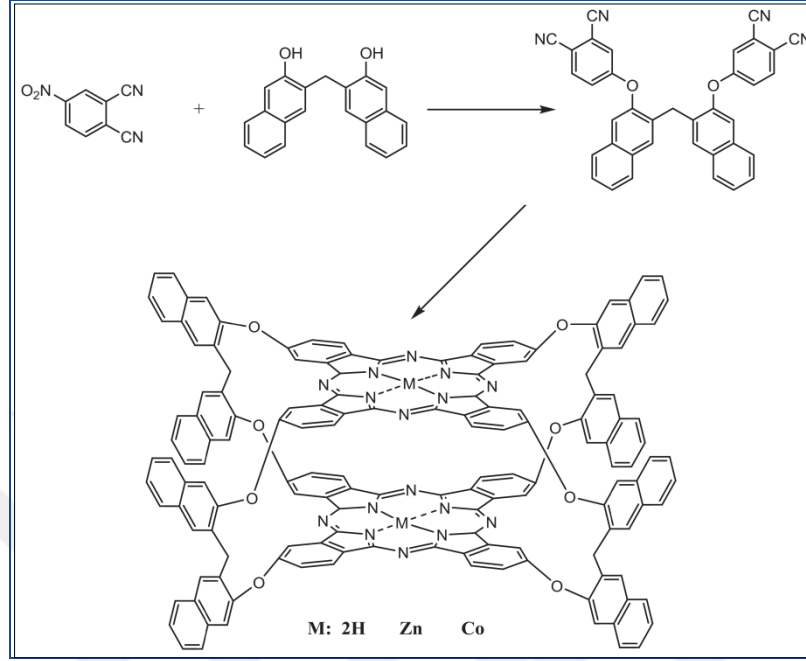


Ceyhan ve diğ. (2005) tersiyer-bütillikaliks[4]aren köprülü metallsiz ve çinko türevi sepet tipi ftalosiyanın sentezlemiş [59], bu ftalosiyanınin birkaç farklı türevi de hazırlanmış ve bazılarının elektriksel, elektrokimyasal, optik sınırlayıcı ve organik uçuculara karşı gaz sensör özellikleri çalışılmıştır (2007,2008) [60,61].

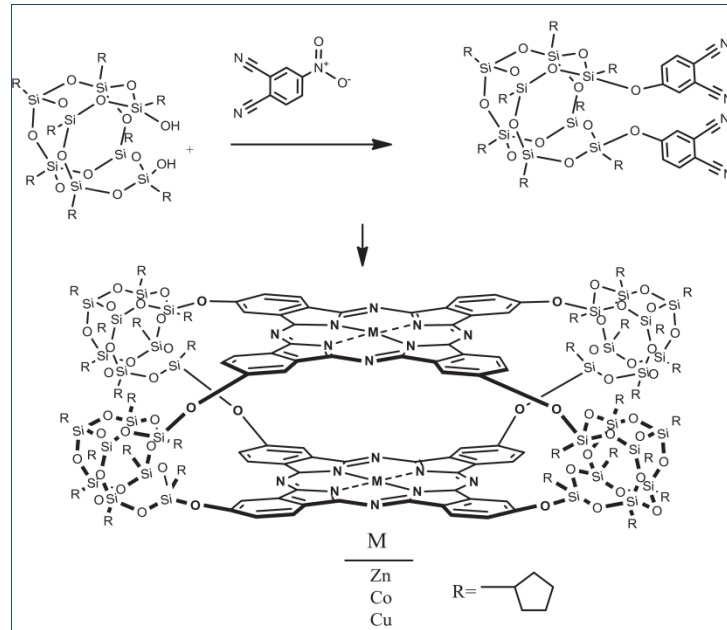


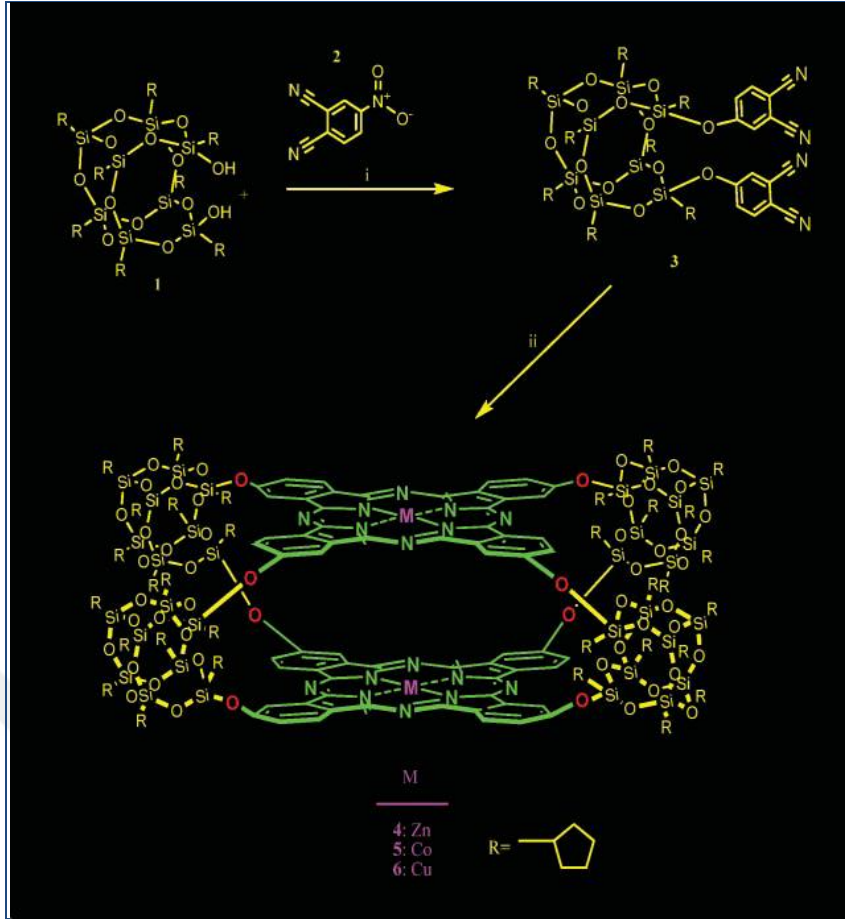


Odabaş ve diğ. (2007) metilen dinaftalin köprülü metallsiz, çinko ve kobalt türevi sepet tipi ftalosiyanın sentezlenmiş ve elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektriksel özelliklerini çalışmışlardır [62].

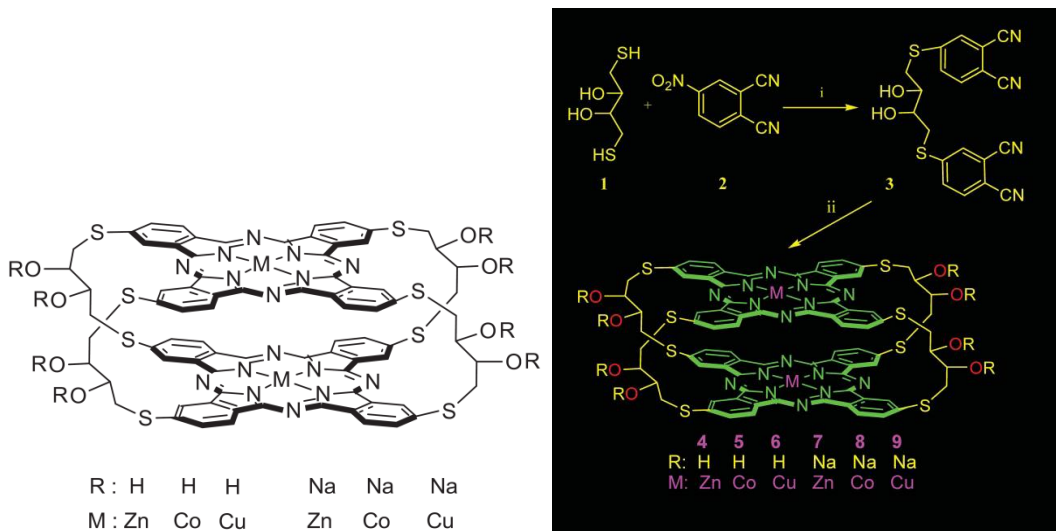


Ceyhan ve diğ. (2009), Zn, Co, Cu merkezli siklopentildisilanoksi-POSS (Polihebral oligomerik silsesquioxanes) köprülü sepet tipi ftalosiyanın sentezi ve karakterizasyonu yapmışlar, bunların elektrokatalitik ve elektriksel özelliklerini çalışmışlardır [63].

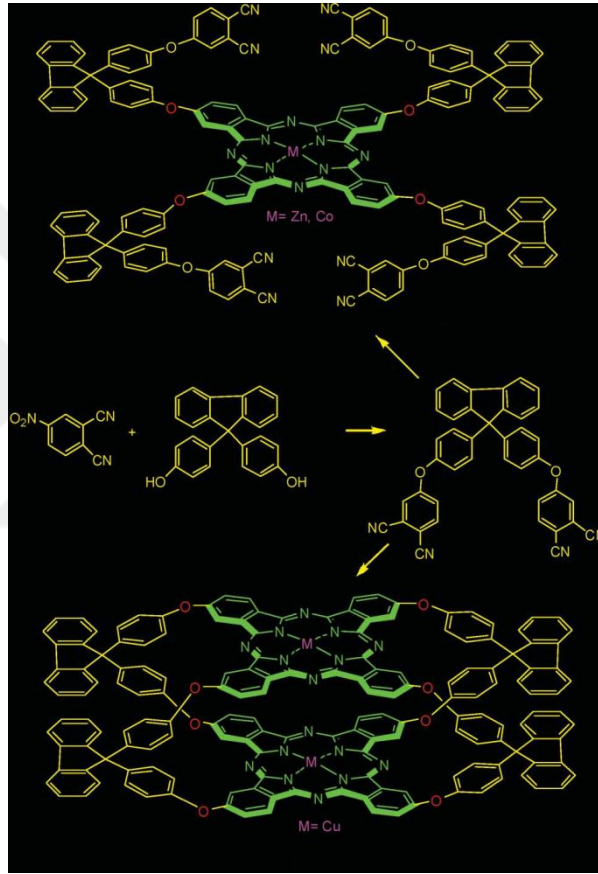


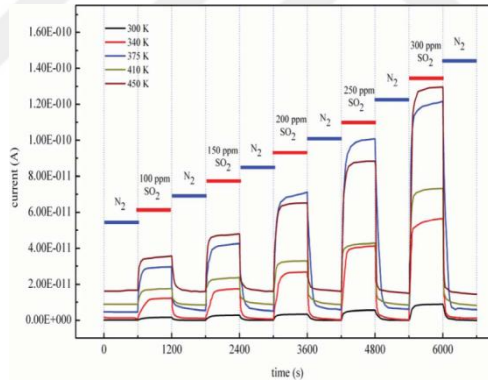
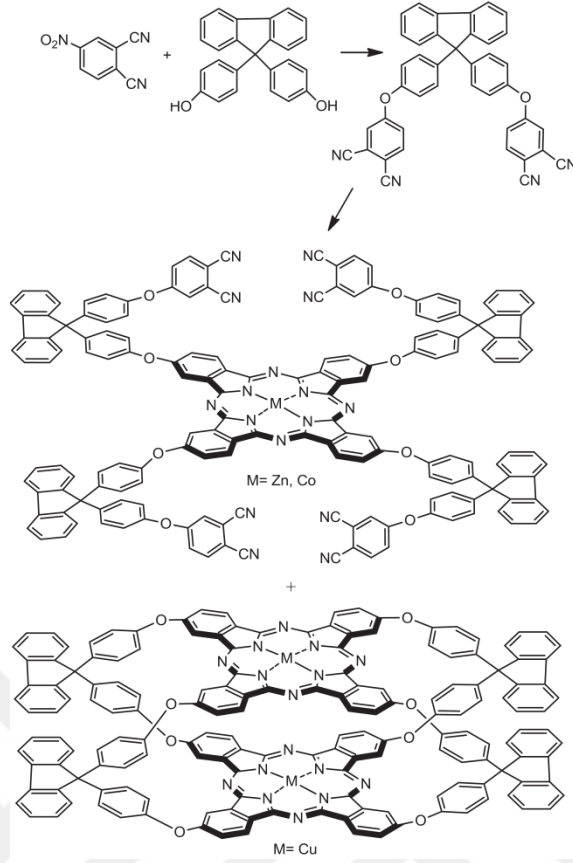


Ceyhan ve diğ. (2010), ditiyoeritritol köprülü metalli ftalosiyanimler (Zn, Co, Cu) ve bunların suda çözünebilir türevlerini hazırlayıp karakterize etmişler ve bunların elektrokimyasal, elektrokatalitik, elektriksel ve gaz sensör özelliklerini incelemişlerdir. Co_2Pc_2 türevinin incelenen bu özelliklerde en etkin olduğunu gözlemişlerdir [64].

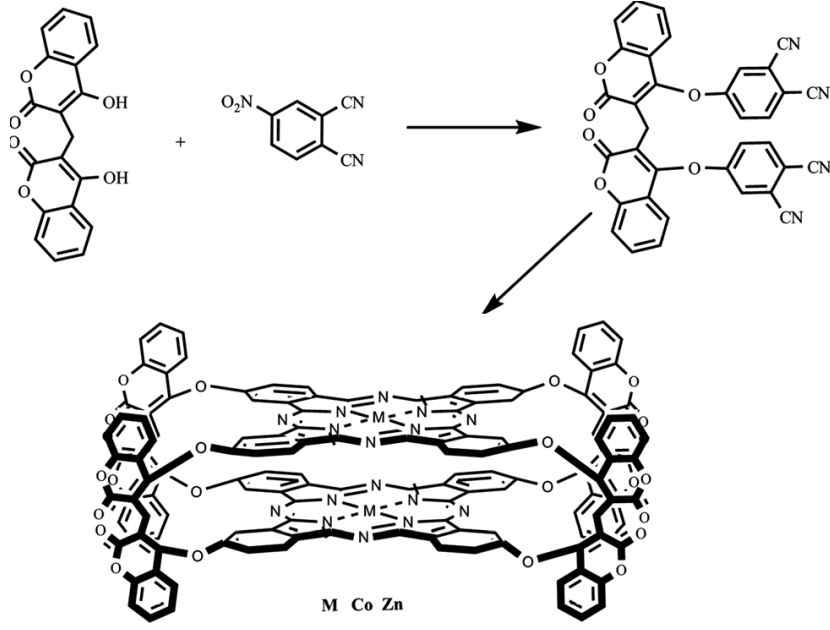


Ağırtaş ve diğ. (2011) tarafından çinko, kobalt ve bakır merkezli sepet tipi ftalosiyanimler sentezlenmeye çalışmışlar, lakin Zn ve Co ile sepet tipi Pc sentezinden tatmin edici sonuç alamamışlar, açık yapılı Pc turevi elde ederken Cu 'ın yusek template etkisi sayesinde sepet tipi Cu_2Pc_2 turevinin sentezini başarmışlar ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Zn, Co ve Cu Pcs'den hazırlanan filmlerin SO_2 gazına karşı duyarlılığının tayini için yapılan lumlerde sadece Cu_2Pc_2 olumlu yanıt verdiğini tespit etmişlerdir. Sentezlenen sepet tipi Pc, açık yapılı ftalosiyanimlere göre daha etkin elektriksel ve elektrokimyasal özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir [65,66].

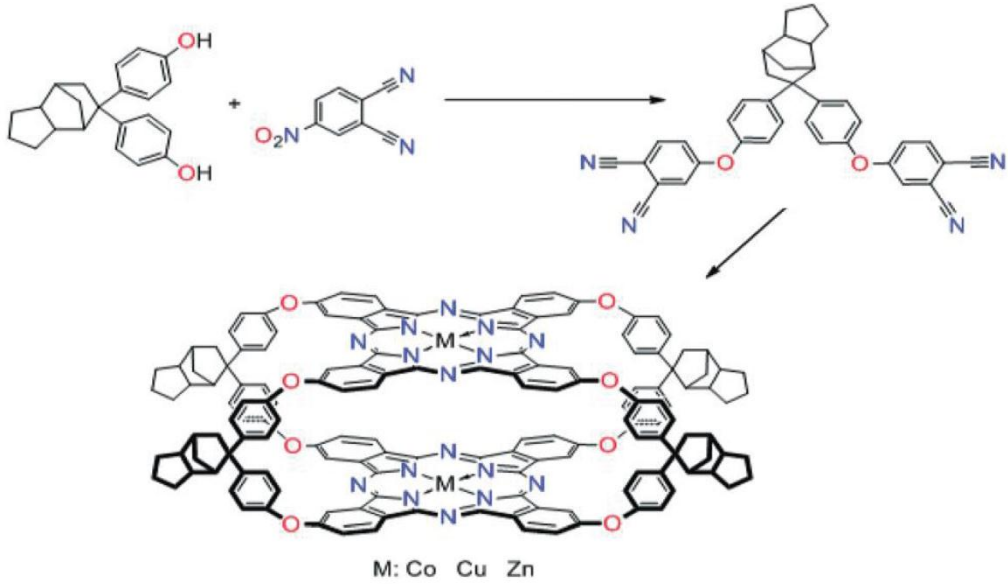




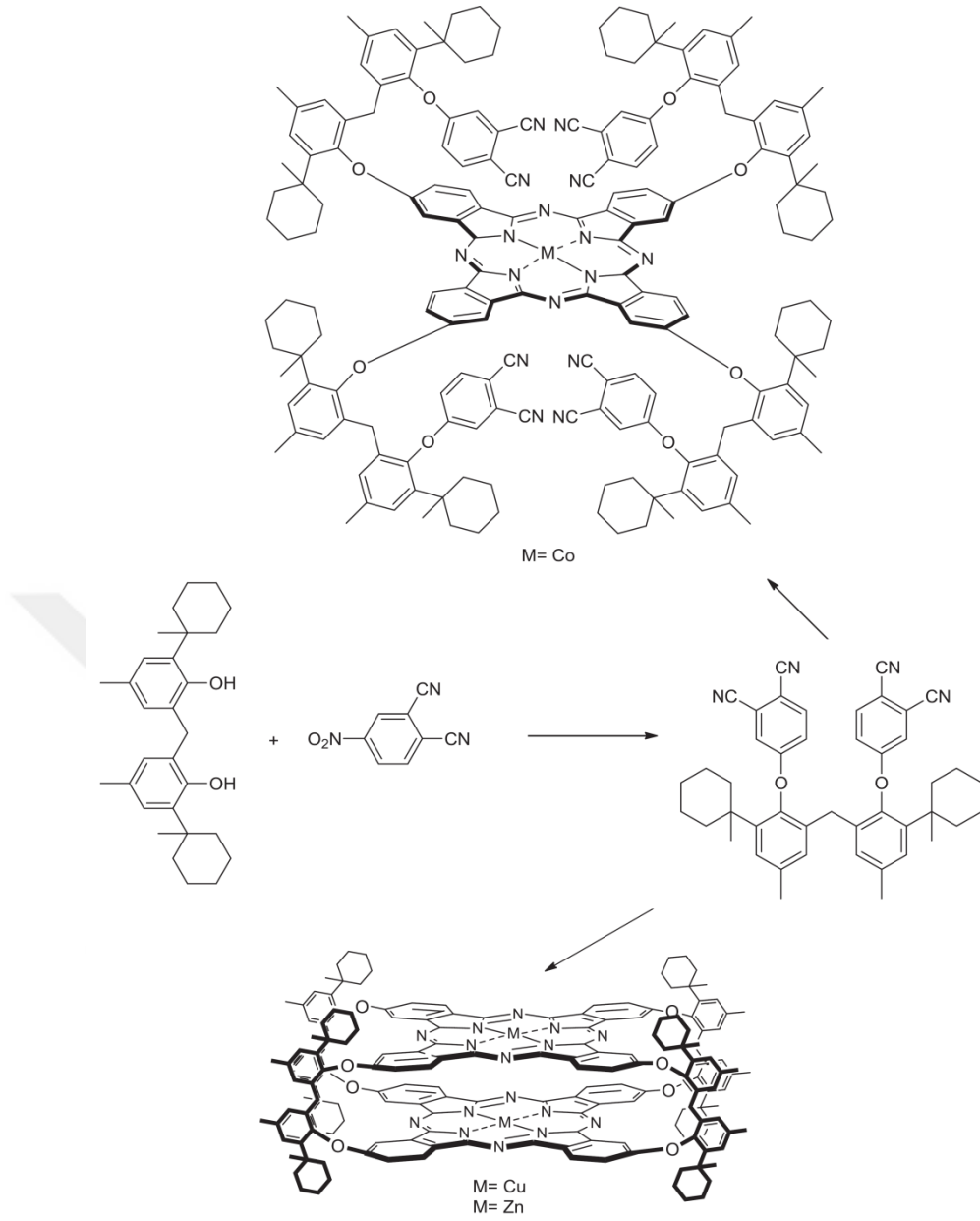
Salan ve diğ. (2012) ise, 4,4'-bis(dikumaroilftalonitril)'den çıkarak yeni sepet tipi metalli ftalosiyanin türevlerini (Co_2Pc_2 ve Zn_2Pc_2) sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Elde ettikleri Pcs in fotovoltaik ve elektrokatalitik özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada, Co türevinin Zn türevinden daha yüksek katalitik performans gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır. Metanol yakıt hücrelerinde, Pt katoda iyi bir alternatif olduğunu göstermişlerdir [67].



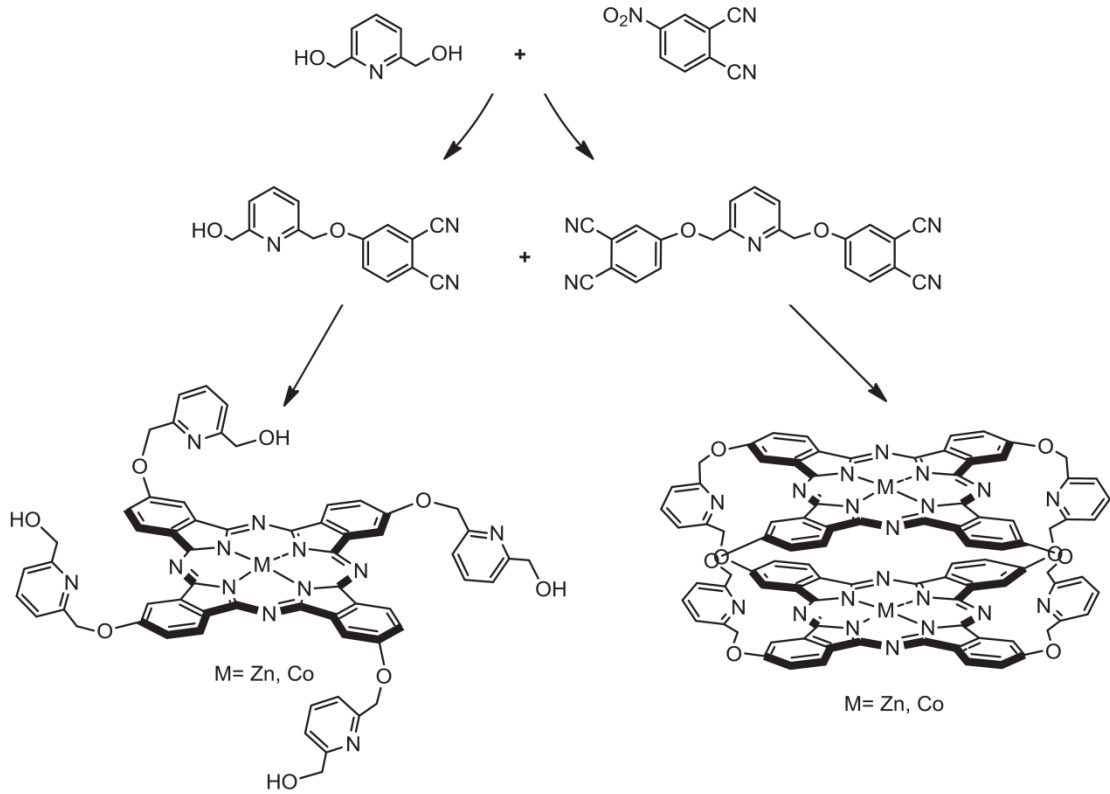
Bir başka Co, Cu ve Zn merkezli sepet tipi ftalosiyenin türevi Şengül ve diğ. (2012, 2014) tarafından, köprü konumunda 4,4'-(oktahidro-4,7-metano-5H-inden-5-iliden)bisfenol bileşiği kullanılarak sentezi karakterizasyonu yapılmıştır. Bu makromoleküllerin incelenen elektrokimyasal ve elektrokatalitik özelliklerinden elde edilen veriler, bunların yakıt hücresi, optoelektronik, yarı iletken ve sensör gibi teknolojik alanlarda kullanılma potansiyeli olduğunu göstermişlerdir [68,69].



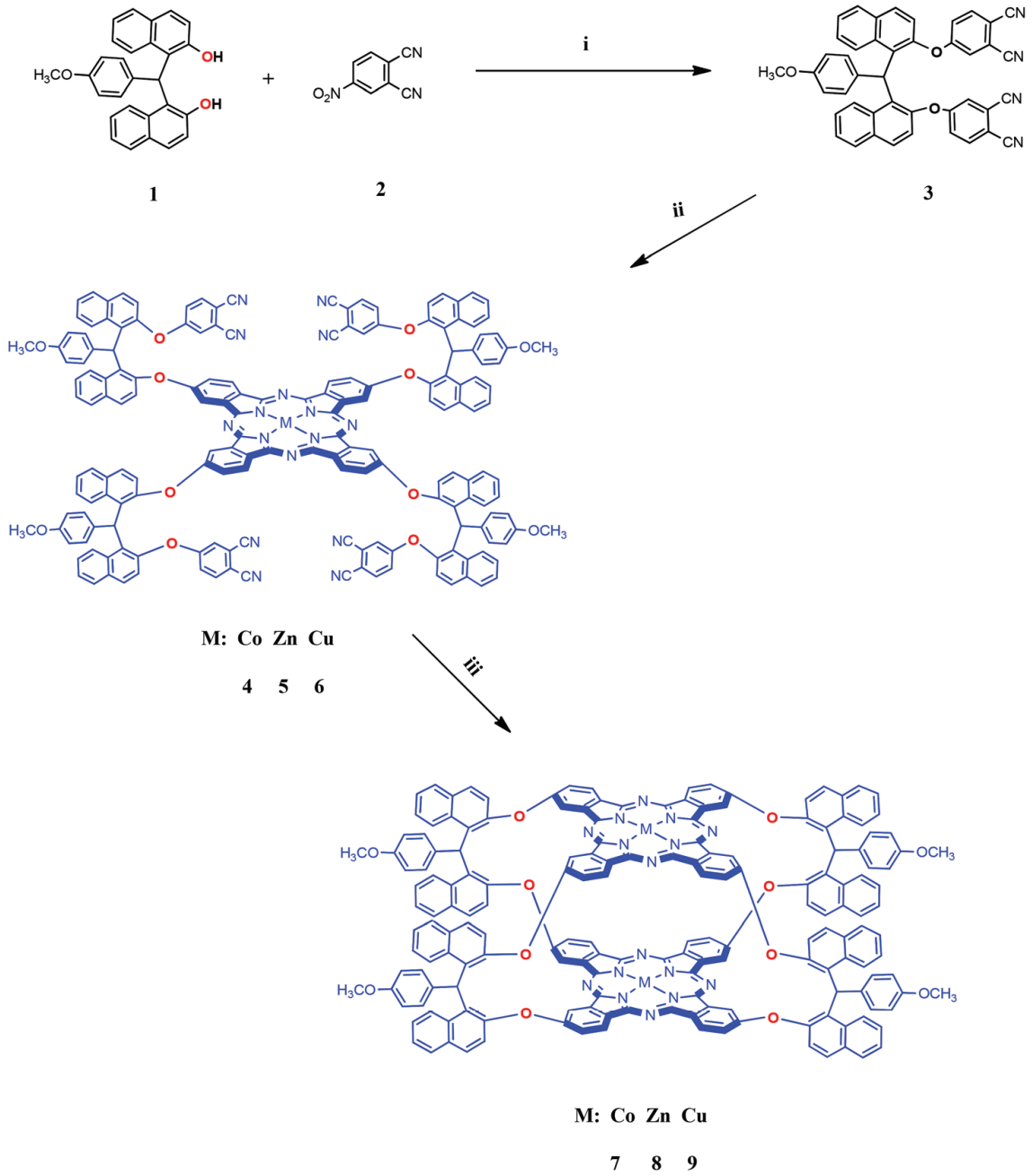
Ermiş ve diğ. (2013), [bis[2-hidroksi-5-metil-3-(1-metilsikloheksil)fenil]metan] süstitüentli mono ve sepet tipi Pcs'in sentezi ve karakterizasyonunu yapmışlar, bunların sıcaklığa bağlı iletkenlikleri çalışılmış ve yarı iletkenlik özellik gösterdiği tespit edilmiştir [70].



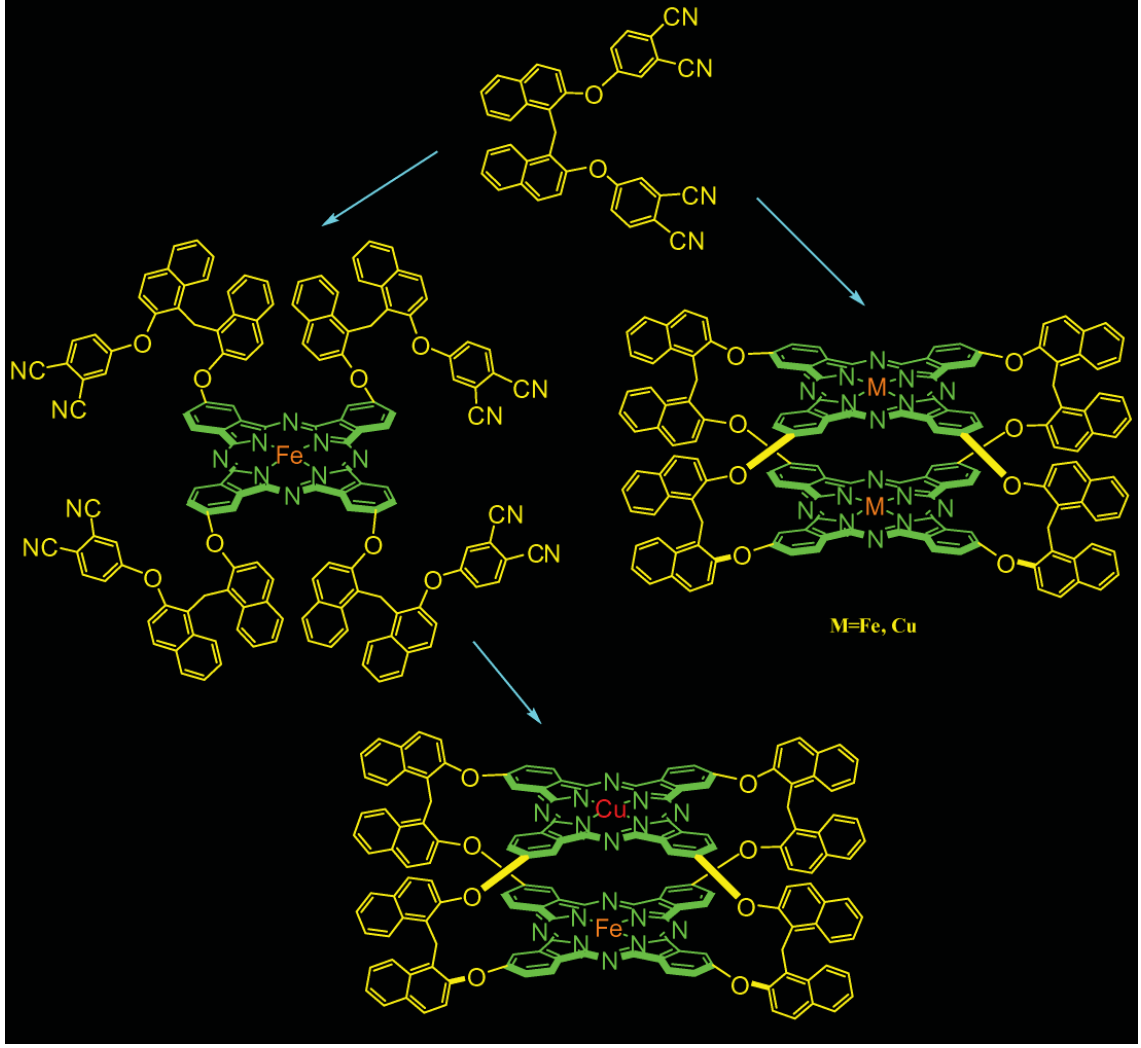
Yazıcı ve diğ. (2013) periferel konuma dört adet piridin-2,6-dimetilol molekülü bağlanarak hazırlanan çinko ve kobalt merkez atomu içeren mono ve sepet tipi ftalosiyanın türevlerinin karakterizasyonunu yapmışlar ve ardından bunların elektriksel özelliklerini çalışmışlar, elde edilen verilere göre sepet tipi Pc türevlerinin mono ftalosiyaninlere nazaran daha iyi elektriksel özellik gösterdiği tespit edilmiştir [71].



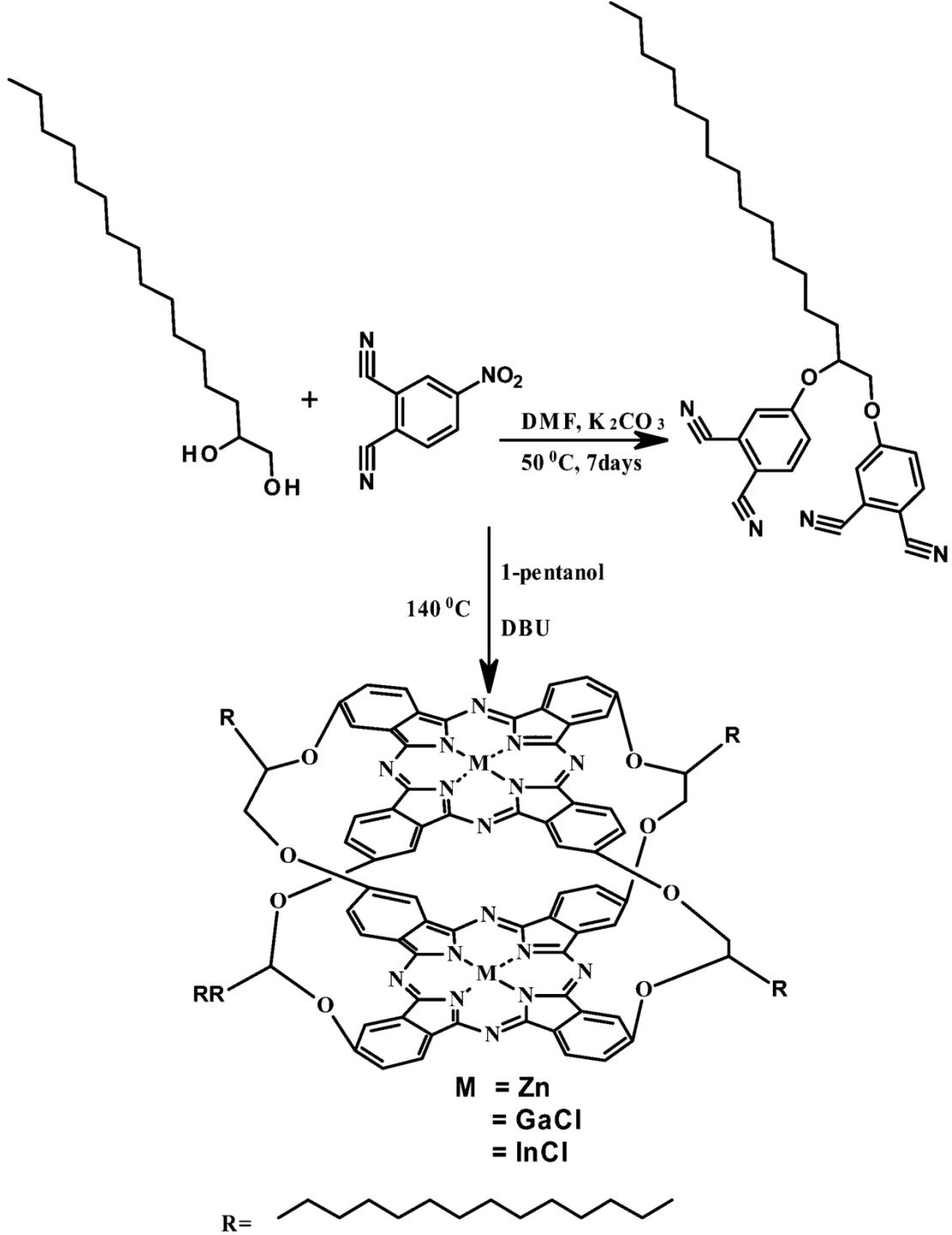
Başak ve diğ. (2014) hacimli elektron verici [1,1'-p-anisilidenbis(2-naftoksiftalonitril)] türevinden çıkarak önce mono ftalosiyanın türevlerini, bu türevlerden de homo nükleer sepet türü ftalosiyanınleri hazırlamışlardır. Dinükleer sepet tipi ftalosiyanın türevinin hazırlama yöntemi ile birçok uygulamada önemli olan heteronükleer sepet ftalosiyanınlerin sentezi de mümkün olabilir. Hazırlanan ftalosiyanınlerin elektrokimyasal özellikleri çalışılmış ve mono ve sepet yapısına, metal türüne göre voltametrik davranışları karşılaştırılmıştır. Kobalt sepet tipi ftalosiyanın kobalt mono ftalosiyanine göre dioksijen indirgenmesinde daha yüksek katalitik etki gösterdiği tespit edilmiştir. Oksijen molekülünün redoks aktif metal merkezlerine bağlanmasıyla oluşan Co-O-O-Co perokso yapısında, O-O bağının kolayca kırılmasının oksijenin indirgenme eğilimini artırdığı gözlenmiştir [72].



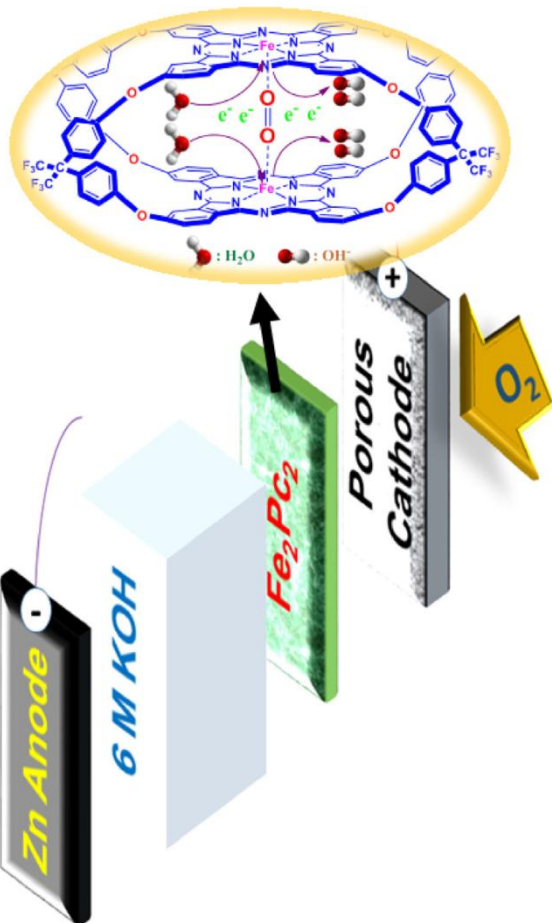
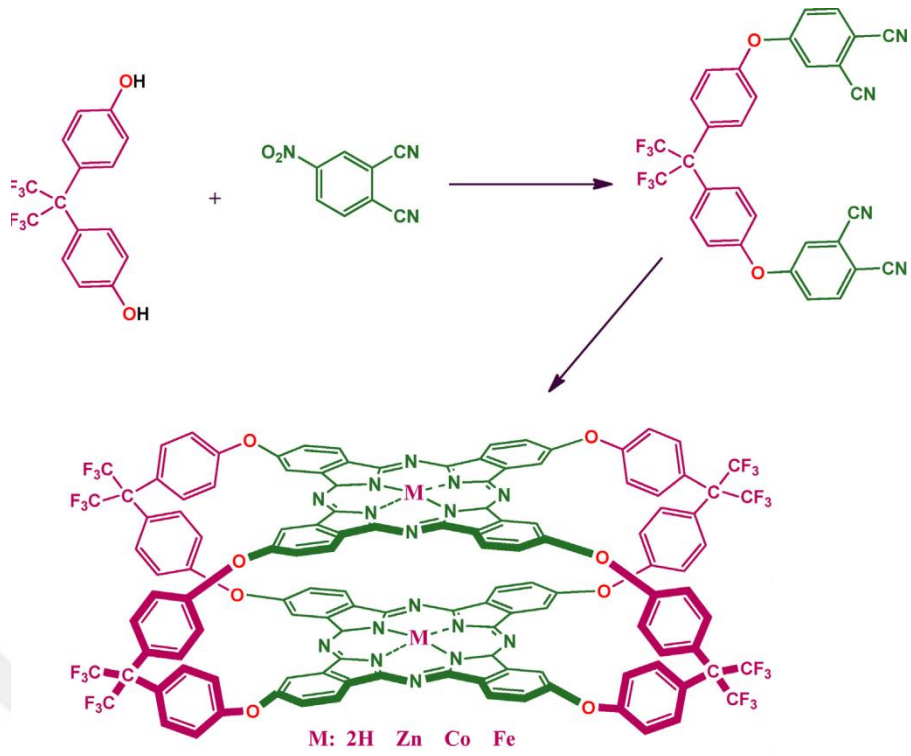
4,4'-[1,1'-metilenbis-(naftalin-2,1-diil)]bis(oksi) sübstitüye mononükleer Fe ftalosiyenin ve sepet tipi homobinükleer Fe-Fe, Cu-Cu sepet ftalosiyeninler türevleri, mononükleer FePc' den çıkarak heteronükleer Fe-Cu sepet türü ftalosiyenin türevi Odabaş ve diğ. (2010) tarafından sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen Pcs'in elektrokimyasal ve elektriksel özellikleri çalışılmış, ayrıca elektron paramanyetik rezonans (EPR) ve manyetik sirküler dikroizm (MCD) ölçümleri yapılmıştır [73].



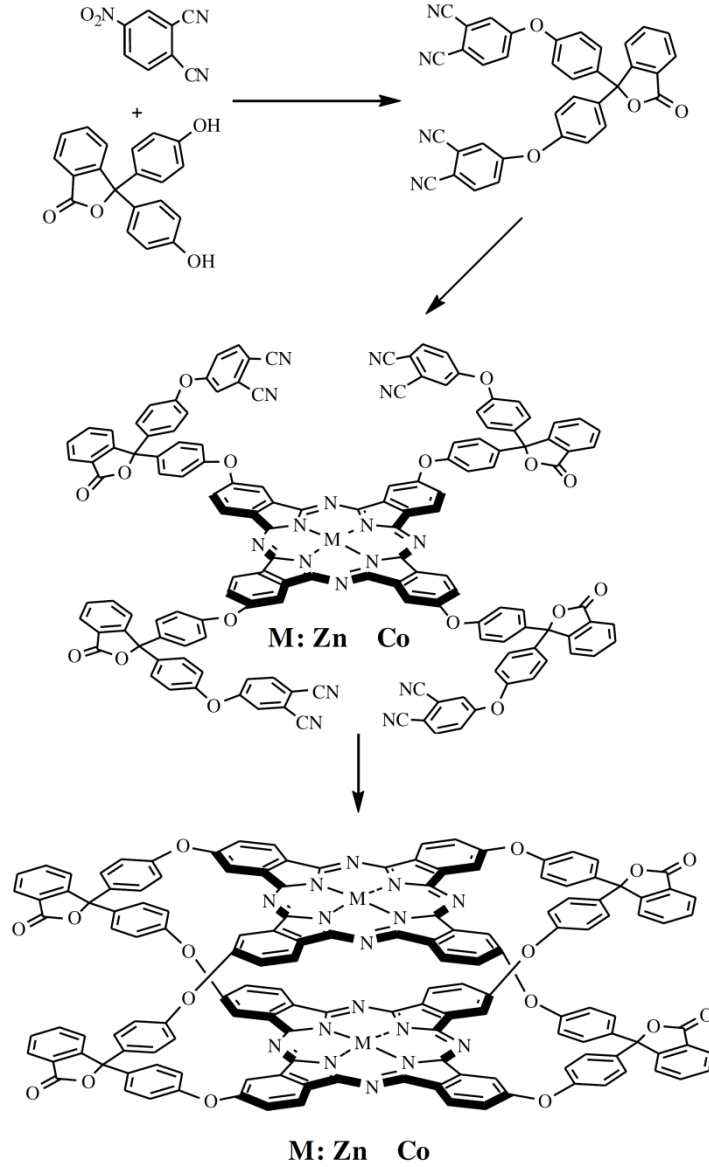
Nyokong ve diğ. (2017) ise, 4-(Hekzadekan-1,2-dioksil) köprülü Zn, Ga ve In metal merkezli sepet tipi ftalosiyeninleri sentezleyerek karakterize edip çözültide ve ince filmlerde alınan ölçümlerde triplet kuantum verimi ve nonlineer optik (NLO) ve MCD özelliklerini çalışmışlardır [74].



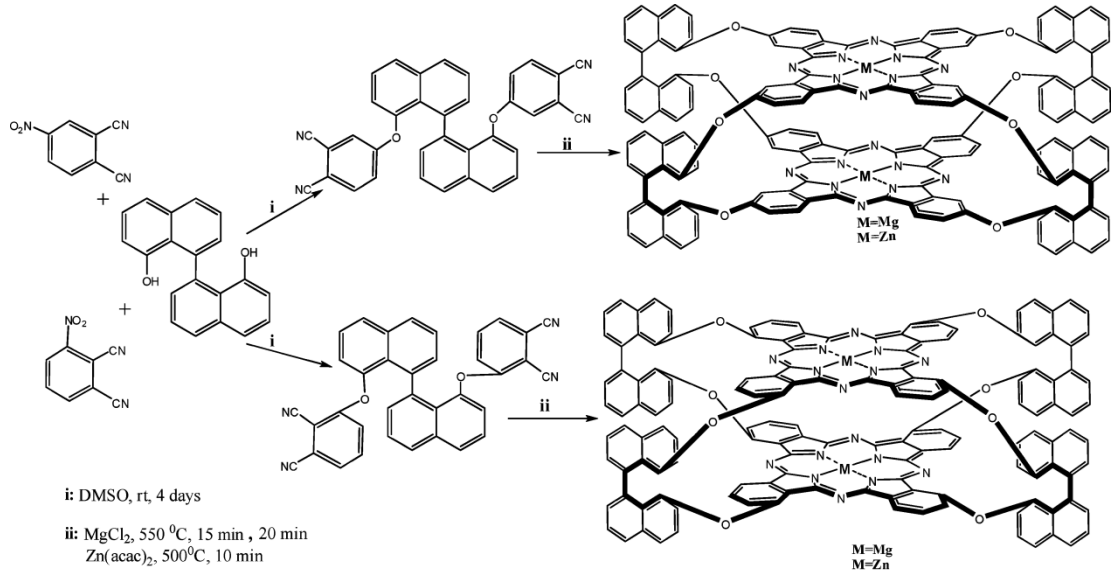
4,4'-(((perfloropropan-2,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(oksi)) türevi köprü grupları barındıran sepet tipi Zn, Co ve Fe merkez metalli ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu Koçyiğit ve diğ. (2017) tarafından yapılmıştır. Katalitik performansta önemli bir faktör olan yüksek elektronegatif $-\text{CF}_3$ gibi gruplar sayesinde, Fe_2Pc_2 metal-hava bataryaları gibi enerji depolayan sistemler için alkali ortamda, oksijen elektrokatalizörü olarak kullanılabilceği yapılan ölçümlerle gösterilmiştir [75].



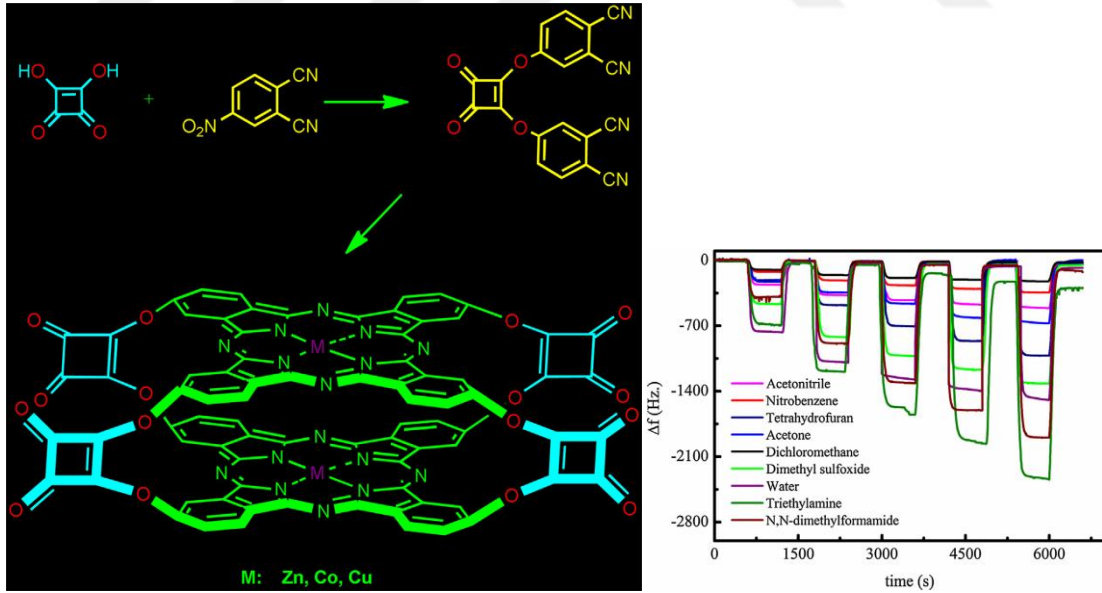
Periferel konumunda dört adet fenolftalein ünitesi bulunan Zn ve Co metalli mono ve sepet tipi ftalosiyanimler Altun ve diğ. (2008) tarafından sentezlenerek karakterize edilmiştir. Hazırlanan bileşiklerin gazlara karşı sensör özelliklerinin incelenmesi sonucu, Co_2Pc_2 kompleksinin oda sıcaklığında dahi CO_2 gazına karşı etkin sensör özelliğine sahip olduğu gösterilmiştir [76].



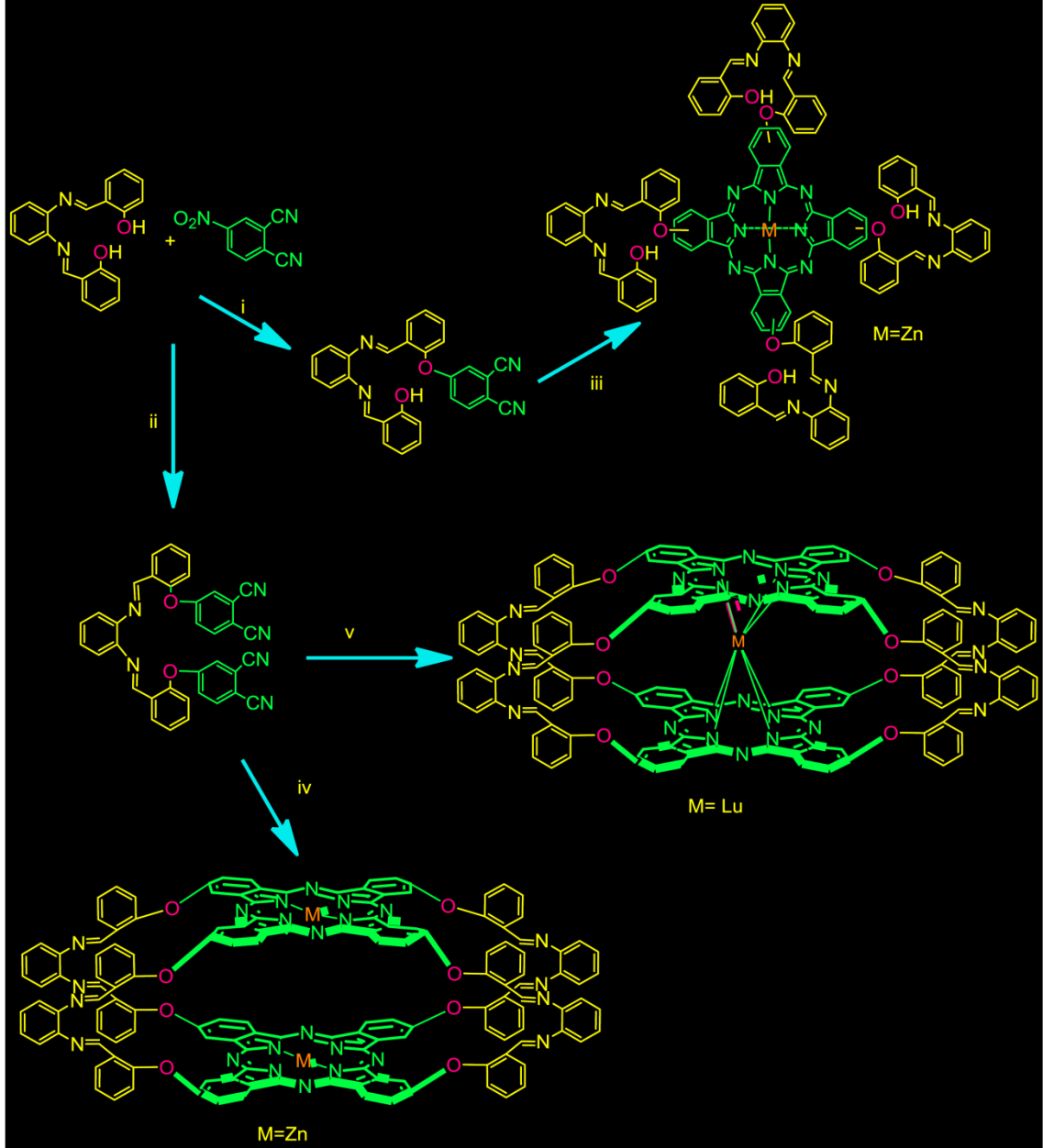
Periferel ve non-periferel konumunda 1,1'-binaftol süstitüe sepet tipi Mg ve Zn metalli ftalosiyanimler Canlıca ve Nyokong (2011) tarafından sentezlenerek karakterize edilmiş ve bütün komplekslerin uzun bir triplet yaşam ömrü gösterdiğinden fotodinamik kanser tedavisinde fotosensitizer olarak kullanılma potansiyeli barındırdığını tespit etmişlerdir [77].



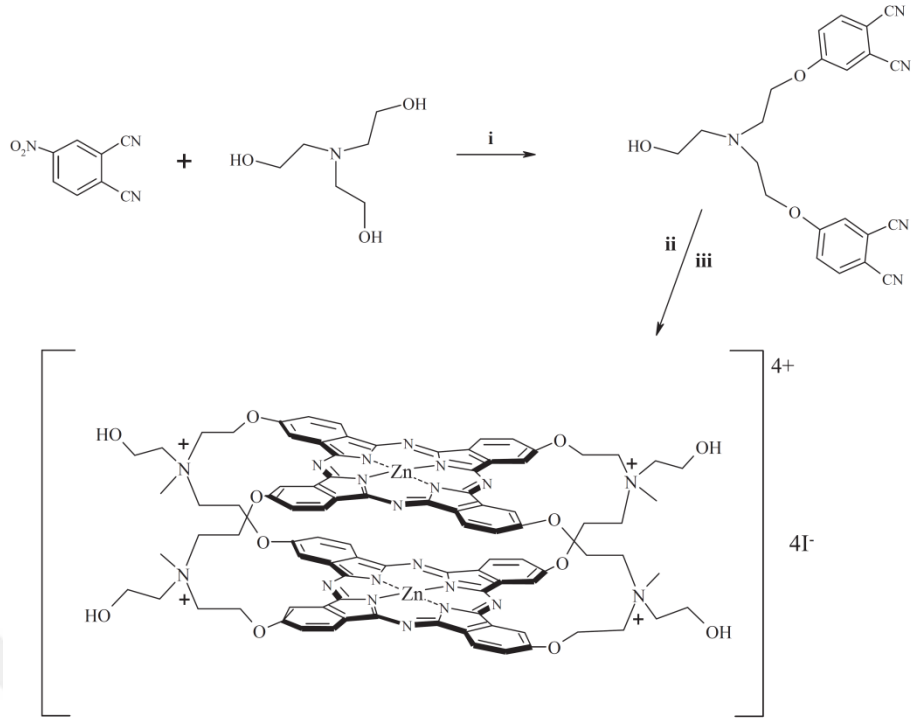
Yazıcı ve arkadaşları (2016) tarafından, dioksisiklobütendion köprülü sepet tipi Zn, Co, Cu metalli Pcs'in sentezi ve karakterizasyonunu yapmışlar. Bunların diklormetan, nitrobenzen, asetonitril, aseton, su, tetrahidrofur, dimetil sülfoksit, N,N-dimetilformamit ve trietilenamin gibi Lewis bazı olan 9 farklı analit kullanılarak sensör özellikleri incelenmiş ve en iyi sonucu Co₂Pc₂ verdiği tespit edilmiştir [78].



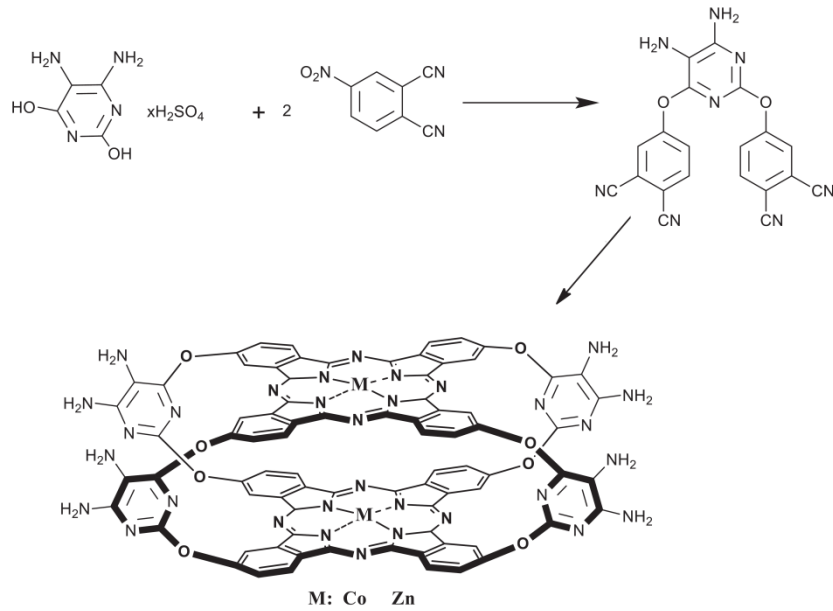
Yine Yazıcı ve diğ. (2015) tarafından, *N,N'*-bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin süstitüe mono ve sepet tipi Zn ve Lu metalli ftalosiyeninlerin sentezlenerek yapısı aydınlatılan yeni tip bu makromoleküllerin elektriksel özellikleri çalışılmışve hava kirliliğine neden olan kükürt dioksit (SO₂) gazına karşı sensör özellik gösterdiği tespit edilmiştir [79].



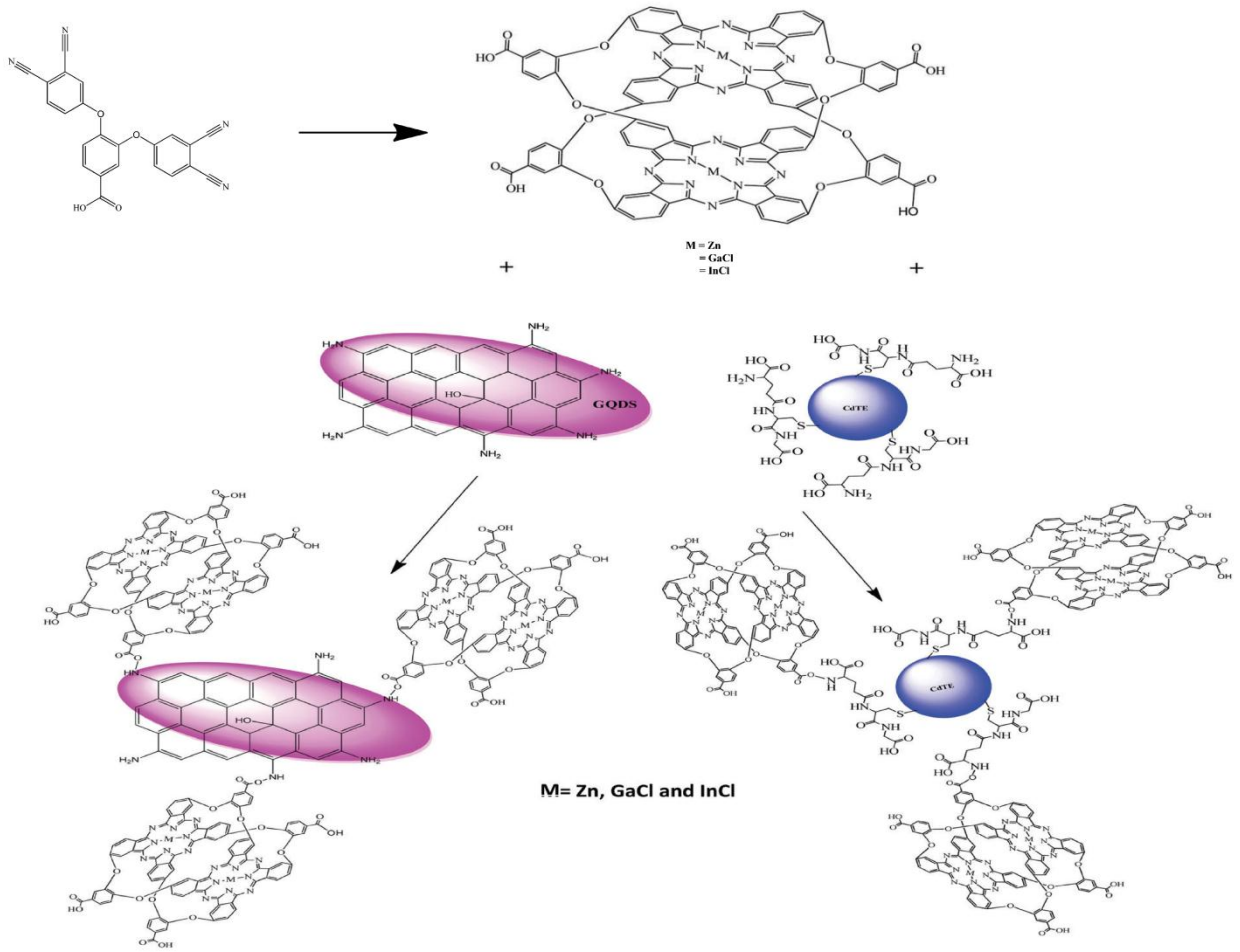
Yabaş ve diğ. (2015) tarafından, köprü konumunda trietanolamin kullanılarak sepet tipi Zn₂Pc₂, bunun suda çözünebilen türevlerini sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Bu kompleksin DNA ya bağlanma yeteneği üzerine yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre kanser tedavisi için kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir [80].



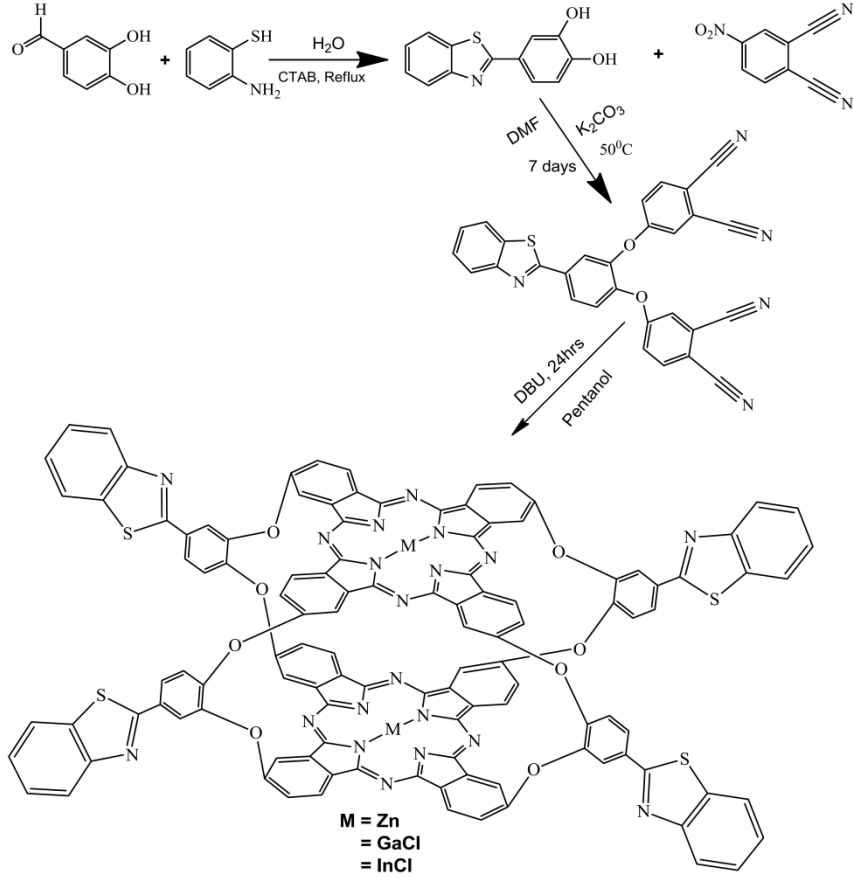
Yazıcı ve arkadaşları (2018), 5,6-diaminopirimidin süstitüe köprülü sepet tipi Co_2Pc_2 ve Zn_2Pc_2 komplekslerinin sentezini ve karakterizasyonunu yaparak OFETs (Organic field effect transistor devices) özelliklerinin incelenmesinde, Zn_2Pc_2 türevinin p-tipi bir yarı iletken potansiyeli barındırdığı gösterilmiştir [81].



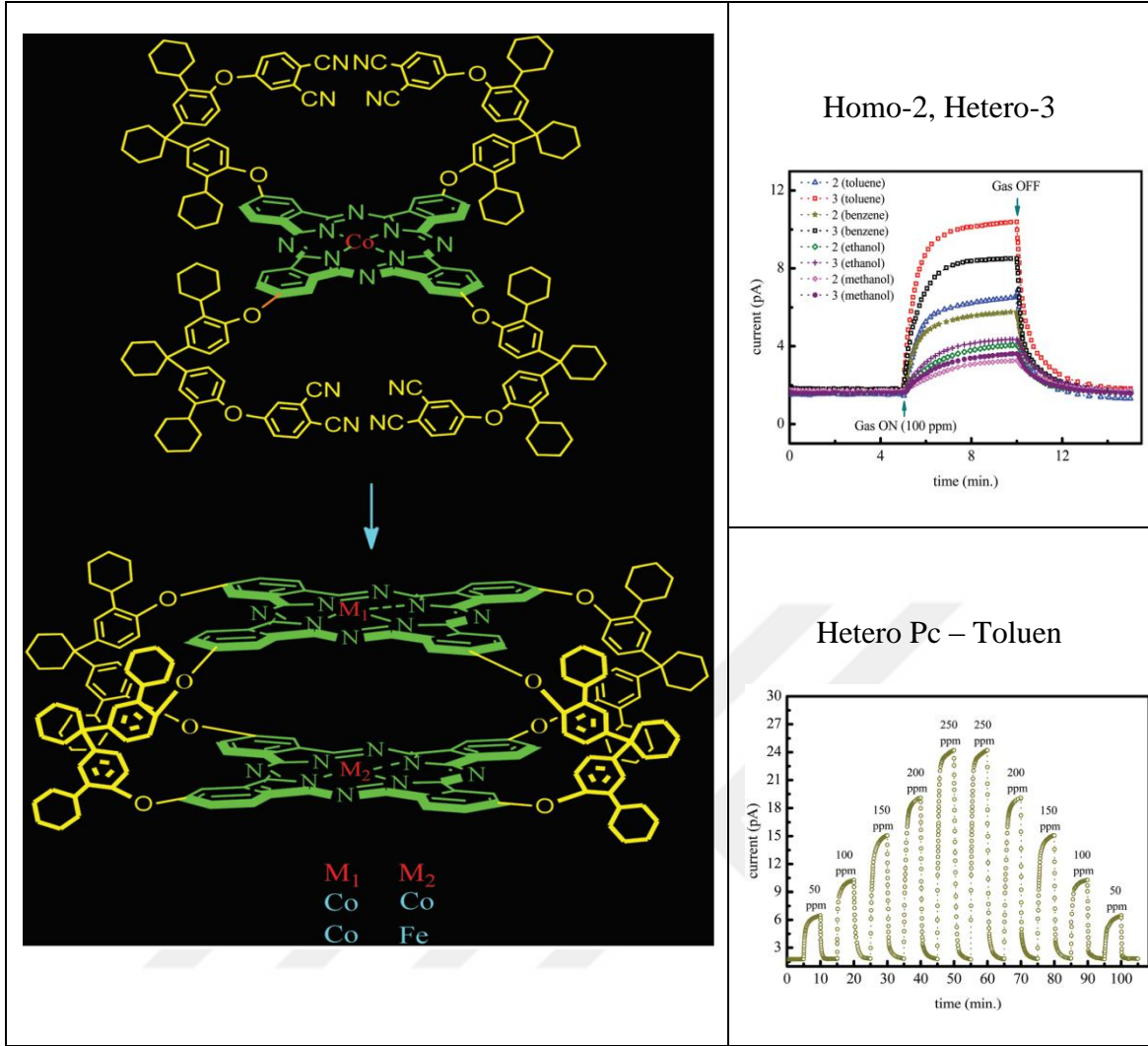
Nyokong ve arkadaşları (2018), köprü konumundan karboksifenoksi sübstitüentli Zn, GaCl ve LnCl merkezli sepet tipi ftalosiyeninler hazırlamışlar ve bunlar kovalent bağla amin fonksiyonel grupları içeren glutasyon, ve grafen kuantum dotlara bağlamışlar. Bu bileşiklerin fotofiziksel, photo-induced resonance energy transfer (ışık etkili rezonans enerji transferi) ve optical limiting responses (OLR-optik sınırlayıcı) özellikleri incelenmiş ve yarı iletken kuantum dota bağlı kompleks grafen dota bağlı olan kompleksden daha etkili enerji transferi yaptığı gözlenmiştir [82].



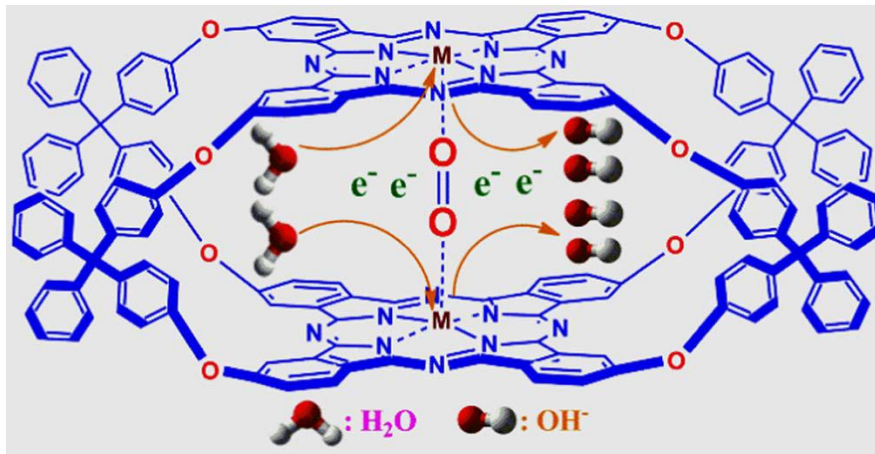
Nwaji ve diğ. (2018) tarafından benzotiazol sübstitüentli Zn-Zn, Ga-Ga ve In-Insepet tipi ftalosiyeninler hazırlanmış ve bunlar metalik altın ve gümüş nanopartiküllere tutturulmuş (AgNPs ve AuNPs), elde edilen yapılar karakterize edilip fotofiziksel ve non-linear optik özellikleri incelenmiş ve nanopartikül yapılı komplekslerin daha etkin olduğu gözlemlenmiştir [83].



Siklohekzilfenoksi süstitüe sepet tipi homonükleer Co-Co ftalosiyanın ve heteronükleer Co-Fe ftalosiyanın türevleri Kakı ve diğ. (2015) tarafından sentezlenip karakterize edilerek alkol ve aromatik çözücü buharlarına karşı gaz sensör özellikleri incelenmiştir. Elde edilen verilere göre Co-Fe Pc düşük konsantrasyonlarda toluen buharına duyarlılık gösterdiği tespit edilmiştir [84].

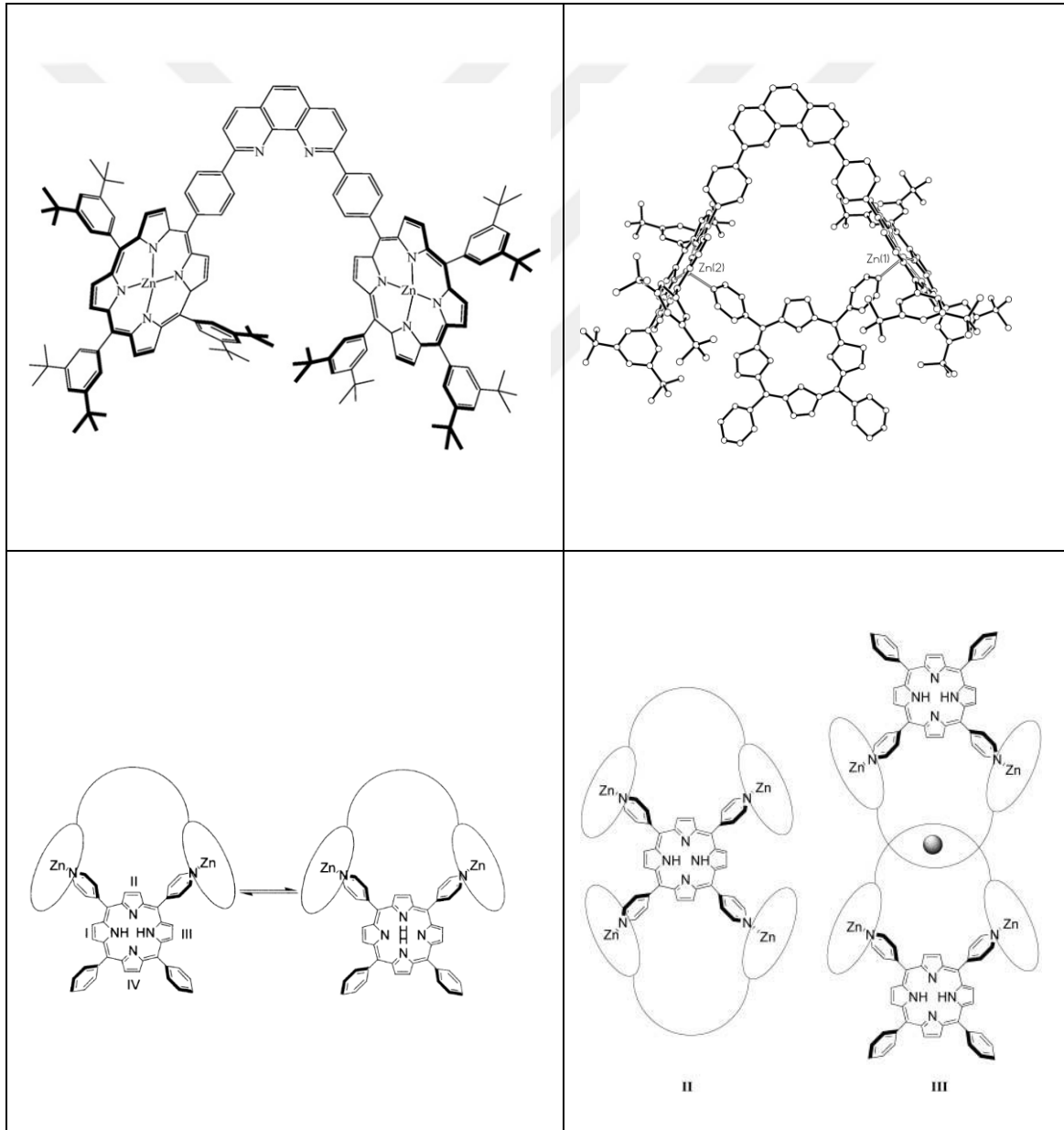


Bekaroğlu grubu (2016) tarafından 4,4-((difenilmetilen)-bis(4,1-fenilen)bis(oksi)) köprülü binükleer sepet tipi demir(II), kobalt(II) ve çinko(II) ftalosiyanın türevleri sentezlenerek karakterize edilip elektrokatalitik aktiviteleri çinko-hava batarya performanslarında test edilmiştir [85].

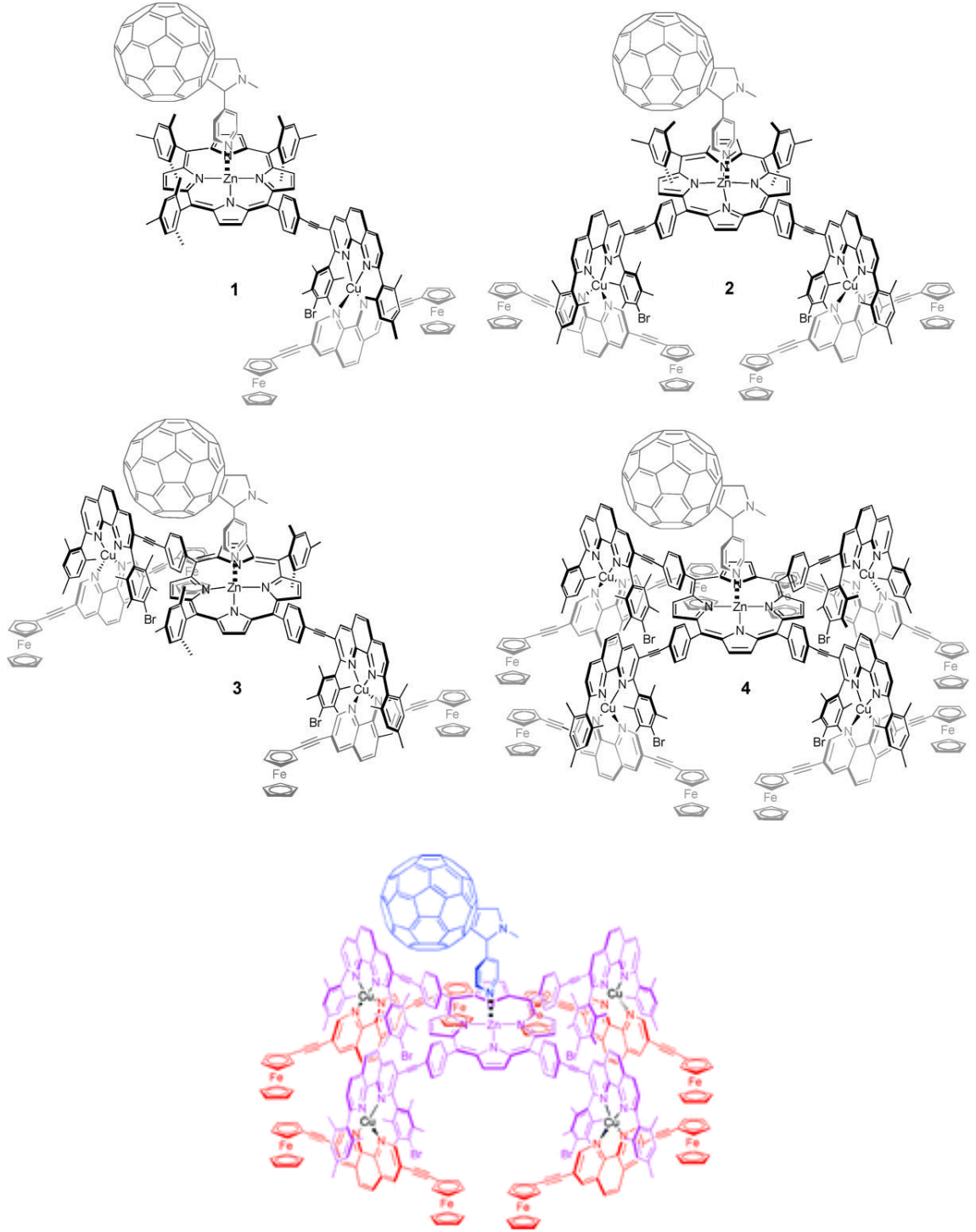


1.1.5. Fenantrolin-porfirin kompleksleri

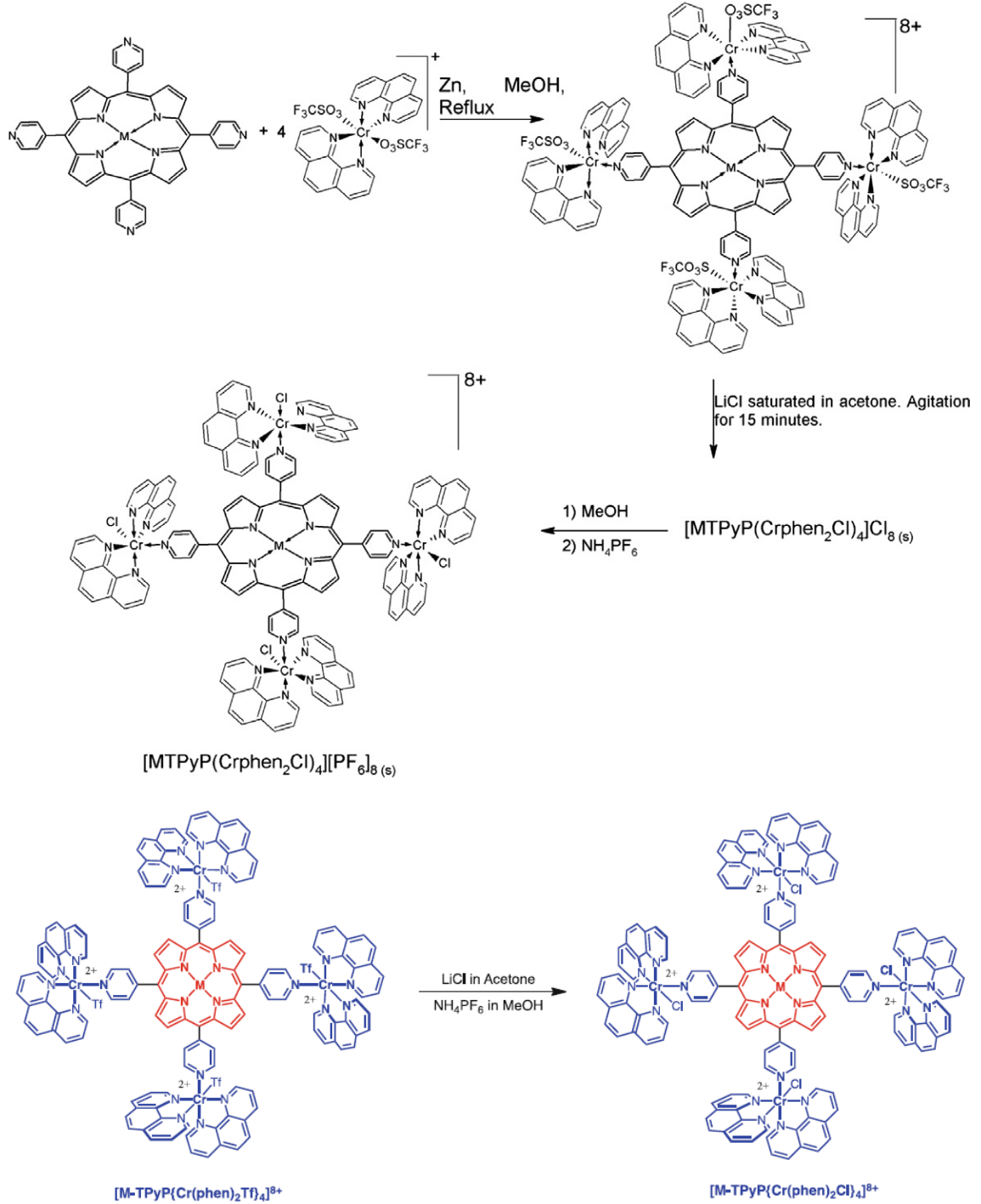
1,10-fenantrolin köprülü bis-çinkoporfirin, ZnP_2 yapısı Lengo ve diğ. (2003) tarafından sentezlenerek karakterizasyonu yapılmıştır. Bu kompleks çözeltilerde serbest baz mezo-5,10-bis(4-piridil)-15,20-difenilporfirine (4-cisDPyP) karşı iki fonksiyonlu reseptör olarak etki etmiştir. Makrosiklik kompleks kristallendirilmiş ve X-ışınları difraktometresiyle yapılan çalışmada iki bileşenin birbirini mükemmel bir şekilde tamamladığı gözlenmiştir. Singlet uyarılmış çinko porfirin kromoforundan serbest baz porfirine fotouyarımlı enerji transferi %98 ($k_{en}=2 \times 10^{10} s^{-1}$, uygun sıcaklıkta ve toluende) etkinlikle gerçekleşmiştir [86].



Dört supramoleküllü fullerene-porfirin-Cu(1,10-fenantrolin)2-ferrosen yapısı Schmittel ve diğ. (2007) tarafından sentezlenerek karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal ve fotofiziksel datalar kullanılarak bunların tetrad olarak uygunluğu araştırılmıştır [87].

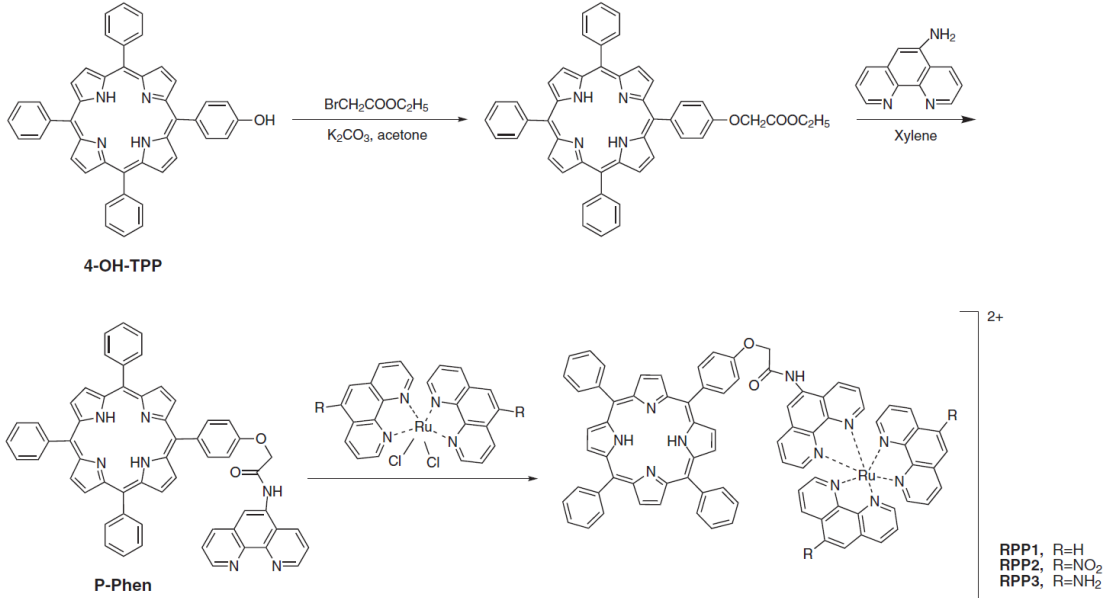


Periferal konumdan krom(III) 1,10-fenantrolin süstitüentli Fe(II), Ni(II) tetrapiridil porfirin komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu Garcia ve diğ. (2012) tarafından yapılarak spektral, elektrokimyasal ve fotokimyasal özellikleri çalışılmıştır [88].

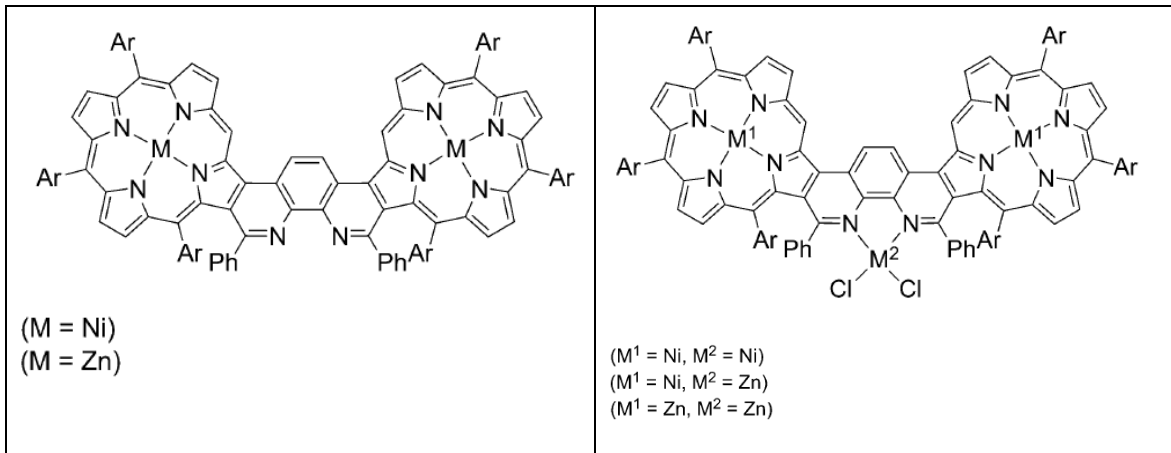


Xu ve diğ. (2015) tarafından, rutenyum fenantrolin porfirin (RPP) bileşikleri sentezlenerek karakterize edilmiştir. Bunların DNA photocleavage (ışıkla yarıma) aktivitesi, singlet-

oksijen fotojenerasyon ve iki foton absorpsiyonu gibi fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi sonucunda, fotodinamik tedavi edici ajanlar olarak kullanılabilir potansiyele sahip olduğu önerilmiştir [89].



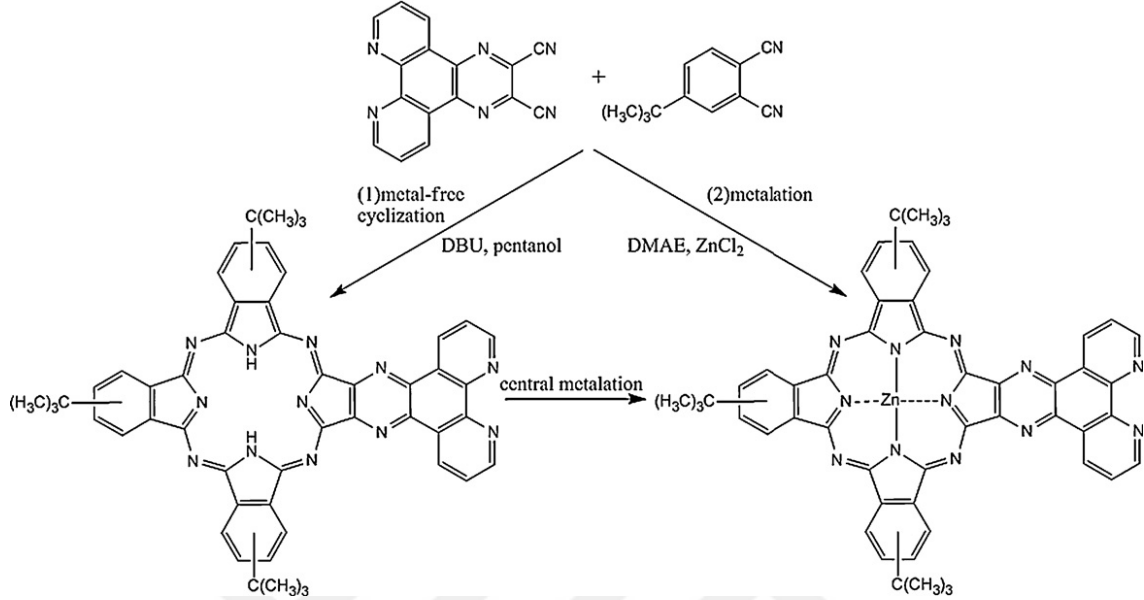
Gao ve diğ. (2016) tarafından fenantrolin köprülü dimerik porfirinler sentezlenerek karakterizasyonu yapılmış, UV-VIS absorpsiyon özellikleri ve X-ışınları difraktometresi ile yapısı aydınlatılmıştır [90].



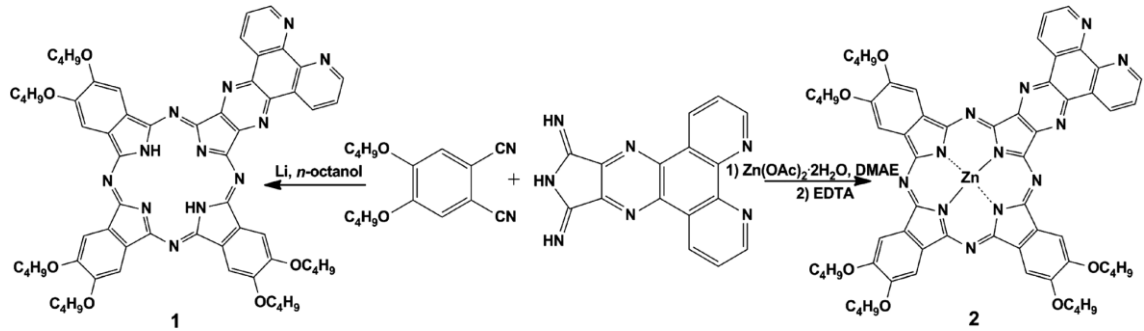
1.1.7. Fenantrolin Sübstitüye Ftalosiyaninler

1,10-fenantrolin sübstitüye asimetric azoftalosiyanın türevi Liu ve diğ. tarafından (2009) sentezlenmiş ve ¹H-NMR tekniği ve UV-VIS spektrofotometreleri ile karakterizasyonu

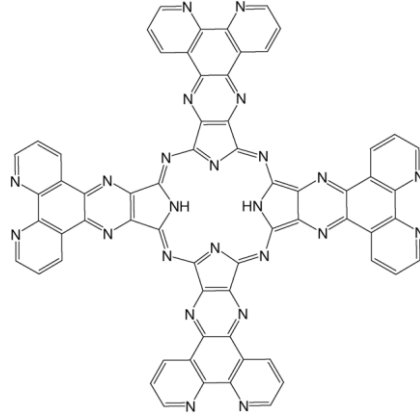
yapılmıştır. Asimetrik yapıdaki ZnPc türevinin çinko kasyonu ile tepkimesi sonucunda yüksek moleküler simetriye sahip dimer yapı olmuş ve yüksek Q-bandı yoğunluğu gözlenmiştir [91].



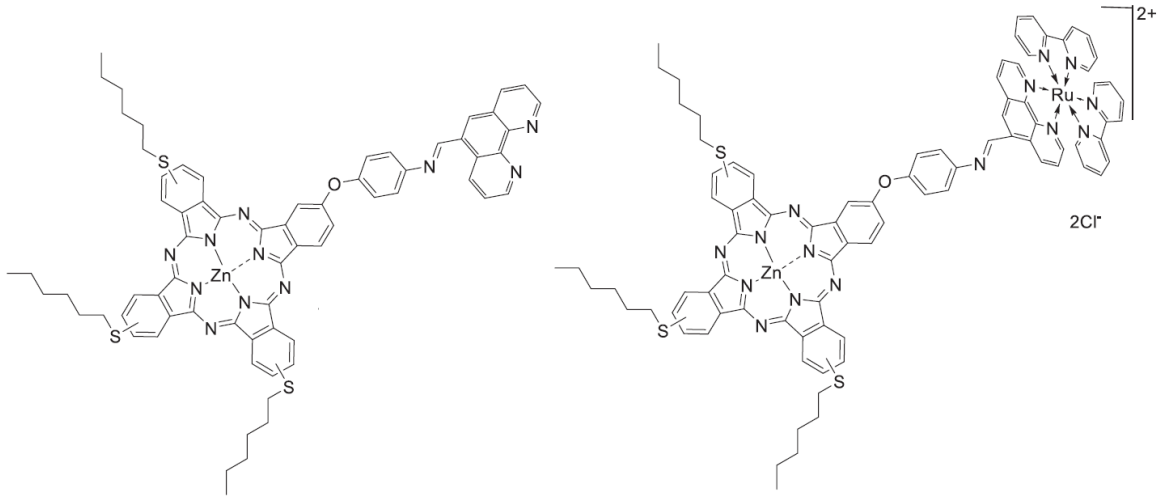
Fenantrolin süstitüye metalsız ve çinko asimetrik ftalosiyanın türevleri Kan ve diğ. (2012) tarafından hazırlanmış, elementel analiz, UV-VIS, SEM, XRD, kütle ve NMR spektroskopi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bunlardan özellikle metalsız ftalosiyanın türevi iyi bir yarı iletken özellik sergilediği tespit edilmiş ve nanoelektronik ve sensör cihazlarında kullanılabilme potansiyeline sahip olabileceği belirtilmiştir [92].



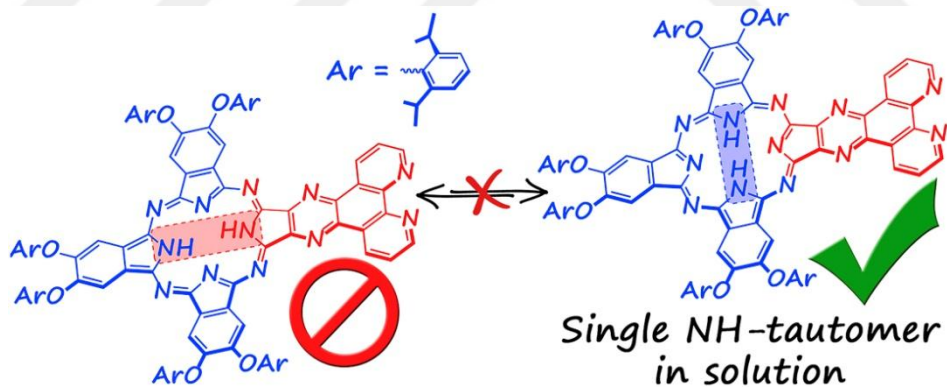
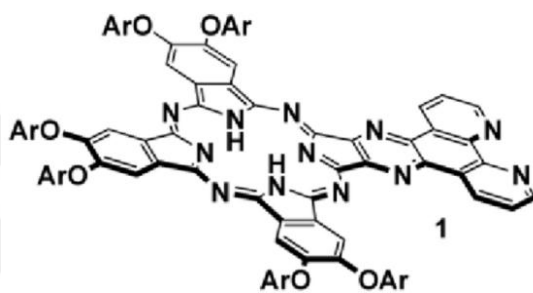
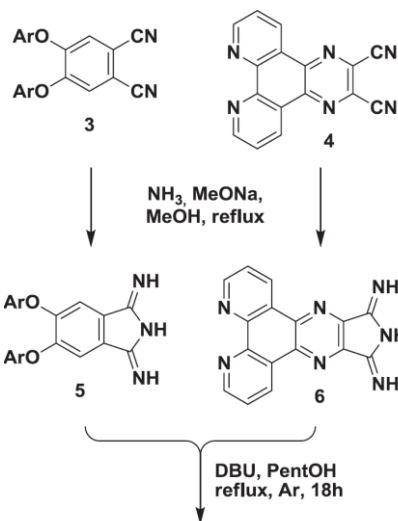
Hou ve diğ. (2005) tarafından, dört adet pirazin köprülü periferel konumunda 1,10-fenantrolin üniteleri içeren simetrik ftalosiyanın yüzey fotovoltmik özelliğini çalışmışlar ve periferel süstitüentün elektron transfer ve fotovoltmik proseslerde önemli role sahip olacağını önermişlerdir [93].



Ceylan ve diğ. (2015) periferel konumda fenantrolin ve rutenyum kompleksli fenantrolin grubu içeren asimetrik çinko ftalosiyanın türevini hazırlamışlar ve karakterize etmişler. Bu bileşiklerin floresans ve enerji tranfer özellikleri çalışılmış, Ru(II) kromoforundan ZnPc merkezine mokolül içi enerji transferi gerçekleştiği gözlenmiştir [94].



Martynov ve diğ. (2017) tarafından pirazin köprülü fenantrolin sübstitüe A₃B tipli asimetrik ftalosiyanın türevi sentezlenmiş ve bunun NH-tautomerizasyonu çalışılmıştır [95].



1.2. Çalışmanın Amacı

Köprü konumunda farklı alifatik ve aromatik grupların ve/veya komplekslerinin bulunduğu farklı metal merkezli sepet tipi ftalosiyanın türevleri son on-onbeş yılda artan bir ilgiyle çalışılmaktadır. Sentezlenen bu sepet tipi ftalosiyanınlar özellikle, elektriksel [60-66,73], elektrokimyasal [60-62,64-66], spektroeletrokimyasal [62], fotovoltaiik [67], elektrokatalitik [63,64,67,73], gaz sensör [60,61,64-66,68,69,76], fotofiziksel [83], optik sınırlayıcı [60,61,82], DNA bağlanma, antikanser ilaç [80], fotodinamik terapi [74,77], yarı iletken [68-70,81], nonlinear optik [83], Manyetik sirküler dikroizm ve elektron paramanyetik rezonans [73] ...vb. gibi özellikleri çalışılmıştır.

1,10-fenantrolin kompleksi üzerine yapılan çalışmalarda ise, fotofiziksel [38-40], elektrokimyasal [41,42] elektron transfer [39], hücre görüntüleme [43], DNA eşleşme [44], fotokatalitik [45], fotovoltaiik [46] gibi özelliklerinden dolayı ilgi görmektedir. Ayrıca fenantrolin komplekslerinin ferromanyetik [47,48], antiferromagnet [49] ve soft ferromagnet [50] gibi manyetik özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Son yıllarda fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinden dolayı fenantrolin süstitüe porfirin ve/veya ftalosiyanınların hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi ilgi çekmiştir [86-89]. Yarı iletken [90], elektron transfer, fotovoltaiik [91,93] ve tautomerizasyon gibi farklı alanlarda kullanılan bazı fenantrolin süstitüe monoftalosiyanınlar çalışılmıştır. 1,10-fenantrolin köprülü sepet türevi ftalosiyanınlar ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu nedenlerden dolayı tıptan ileri teknolojik malzemelerin hazırlanmasında kullanılabilme potansiyeline sahip olabilecek, dört fenantrolin veya fenantrolin türevi köprüsüyle bağlanmış yeni sepet tipi ftalosiyanınların sentezlenmesi, karakterizasyonu ve bazı özelliklerinin incelenmesi amaçlandı.

Sonraki çalışmalarda uygun koşullar (alt yapı, farklı disiplinlerden araştırmacılar,...) sağlandığında, hazırlanan yeni ftalosiyanınların manyetik, katalitik, sensör gibi ilginç özellikleri tez sonrası çalışma olarak planlanmaktadır. Ayrıca bu çalışmalar literatüre büyük bir katkı sağlayacağı gibi bundan sonra yapılacak benzer çalışmalara da öncülük edebilecektir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar

¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Bruker 300 MHz ve 600 MHz lik NMR spektrometrelerinde ölçüldü. IR spektrumları AT1 Unicam-Mattson 1000 spektrometresinde KBr pelet hazırlanarak ve Perkin Elmer Spectrum 100 spektrometresinde ATR tekniği kullanılarak ölçüldü. UV-VIS spektrumları, SHIMADZU 1601 UV-VIS spektrometresinde ölçüldü. Elementel analiz ölçümleri, LECO CHNS 932 cihazı ile İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde (İBTAM) yapıldı. Kütle spektrumları, 337 nm’de çalışan azot UV-Lazer donanımlı Voyager-DETM PRO MALDI-TOF kütle spektrometresi ile (Applied Biosystems, USA) Hacettepe Üniversitesinde yapıldı.

2.2. Bileşiklerin Sentezi

Tepkimeler argon atmosferi altında yapıldı. Ftalosiyanın bileşikleri kapaklı, basınca dayanıklı cam tüplerde sentezlendi. Kullanılan çözücüler moleküler eleklerle veya literatürdeki uygun yöntemlerle [96] kurutuldu ve saflaştırıldı.

4-nitroftalonitril [97], 4-hidroksiftalonitril [98], 4-aminoftalonitril [99] ve 4-kloroftalonitril [99] ilgili literatürlere göre sentezlendi.

2.3. 4,7-Süstitüe Fenantrolin Köprülü Sepet Tipi Ftalosiyanınların Sentezi

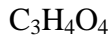
2.3.1. Fenantrolin-4,7-disüstitüe ftalonitril sentezi { (1,10-fenantrolin-4,7-diiloksi)diftalonitril sentezi }

Malonik asit sentezi

İlgili literatürler [96,100,101] modifiye edilerek malonik asit sentezlendi. Buz banyosu içerisinde, sodyum hidroksit (26.220 g, 0.655 mol) 60 mL su içerisinde çözüldü, üzerine

dietil malonat (25 mL, 0.164 mol) eklendi. Karışım buz banyosundan çıkartılarak riflaks sıcaklığına getirildi ve 3 saat riflaks yapıldı. Tepkime sonunda, karışım oda sıcaklığına soğutuldu, tepkimede yan ürün olarak oluşan etanol döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, ardından katı kalıntı üzerine yaklaşık 60 mL su eklendikten sonra der. HCl ile pH=1 civarına getirildi ve karışım EtOAc (15x100 mL) ile ekstrakte edildi, EtOAc çözeltisinin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, beyaz katı p-eteri (2x50 mL) ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Elde edilen beyaz katı, Et₂O ve EtOAc da az, su da iyi çözünmektedir. Verim: 16.22 g (% 95). Erime Noktası: 135-137 °C.

Karakterizasyon



(104.06 g.mol⁻¹)

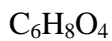
¹H-NMR: (600.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

12.66 br s (2H, COOH), 3.24 s (2H, CH₂) ppm.

Meldrum asiti sentezi

İlgili literatür [102] modifiye edilerek meldrum asiti sentezlendi. Buz banyosunda malonik asidin (16.180 g, 0.156 mol) asetik anhidritdeki (18.670 mL, 20.200 g, 0.198 mol) çözeltisine der. sülfirik asit (0.622 mL, 1.145 g, 0.012 mol) eklendi. Buz banyosunda yaklaşık 20-25 dk karıştırıldıktan sonra bu karışım üzerine aseton (15.560 mL, 12.308 g, 0.211 mol) azar azar eklendi ve karışım oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldıktan sonra tepkime sonlandırıldı. Çözelti içerisine 50 mL su eklenip EtOAc (5x200 mL) ile extrakte edildi. EtOAc çözeltisi MgSO₄ ile kurutulup çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ele geçen turuncu katı, aseton + su (36 mL + 72 mL) karışımında çözüldü, buzdolabında kristallendirildi. Oluşan kristaller süzüldü ve katı vakumda kurutuldu. Elde edilen beyaz katı, suda az çözünmekteyken EtOAc, Aseton, CHCl₃ çözünmektedir. Verim: 17.00 g (% 76). Erime Noktası: 94-95 °C.

Karakterizasyon



(144.13 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (600.13 MHz, CDCl₃-Aseton-d₆, 25 °C)

3.49 s (2H, CH₂), 1.72 s (6H, CH₃) ppm.

1,2-Bis-[(2,2-dimetil-4,6-diokso-1,3-dioksan-5-ilidenmetil)amino]benzen sentezi

İlgili literatürler [103-104] modifiye edilerek diaminobenzen türevi sentezlendi. Meldrum asitinin (70,0 mmol, 10.089 g) trimetilortaformat (914,0 mmol, 100 mL, 97 g) içerisindeki çözeltisi 2 saat reflaks edildi. Sarı renkli çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra yine o-fenilendiamin (30,0 mmol, 3.244 g) eklendi ve tekrar 1 saat daha reflaks yapıldı. Kırmızı süspansiyonun çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Koyu kırmızı katı soğuk MeOH ve Eter (2x50 mL) ile uzun süreli karıştırılarak yıkandı. Ele geçen krem katı kurutuldu. 10 g krem katı ham ürün kaynar MeOH (2 L) ile çözülerek kristallemeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı, eter ile yıkandı ve havada kurutuldu. Beyaz katı, MeOH, Aseton, THF, CHCl₃ ile çözünmektedir. Verim: 9,60 g (% 77). Erime Noktası: >209 °C.

Karakterizasyon

C₂₁H₂₁NO₈

(415.40 g.mol⁻¹)

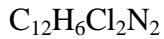
¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C)

11.38 d (2H, NH), 8.51 d (2H, CH), 7.48-7.41 m (4H, Ar-H), 1.77s (12H, CH₃) ppm.

4,7-dikloro-1,10-fenantrolin sentezi

İlgili literatürler [103-105] modifiye edilerek 4,7-dikloro-1,10-fenantrolin sentezlendi. 1,2-Bis-[(2,2-dimetil-4,6-diokso-1,3-dioksan-5-ilidenmetil)amino]benzen (10.698 mmol, 4.444 g) Ph₂O (80 mL) içerisine eklendi ve 10 dakika reflaks işleminin ardından oda sıcaklığına getirildi. Kıvılcımsız süspansiyon üzerine n-hekzan eklenerek kahverengimsi katı çöktürüldü, çöken katı süzüldü, n-hekzan ile yıkandı ve havada kurutuldu. % 92 verimle elde edilen 1,10-dihidro-[1,10]-fenantrolin-4,7-dion (9.896 mmol, 2.100 g) su-buz banyosunda fosfor oksiklorür (47 mL) içerisine azar azar eklendi ve 2.5 saat reflaks yapıldı. Reflaksın ardından, oda sıcaklığına soğutulan siyah renkli karışım 440 mL buz-su karışımı içerisine kontrollü bir şekilde azar azar eklendi, sonra % 10'luk NaOH çözeltisi ile pH 7 yapıldı. Siyahımsı süspansiyon CH₂Cl₂ (6x400 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ ile kurutuldu ve çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, gri katı CHCl₃ ile silikajel kolondan saflaştırıldı. Beyaz katı, CHCl₃, CH₃CN, Aseton, THF ve EtOAc ile çözünmektedir. Verim: 1.64 g (% 66). Erime Noktası: 253 °C.

Karakterizasyon



(249.10 g.mol⁻¹)

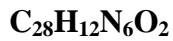
¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C)

9.13 d (2H, Ar-H), 8.38 s (2H, Ar-H), 7.80 d (2H, Ar-H).

Fenantrolin-4,7-disübstitüe ftalonitril sentezi, 1

4,7-dikloro fenantrolin türevi (4.785 mmol, 1.192 g) ile 4-hidroksiftalonitril (47.852 mmol, 6.897 g) kuru CH₃CN (130 mL) içerisinde eklendi, oluşan süspansiyona 20 dakika süresince kuru K₂CO₃ (11.962 mmol, 1.653 g) azar azar ilave edildi. Karışım 100 °C de 7 gün karıştırıldı, tepkime sonunda sarı renkli karışım süzüldü, katı CH₃CN (4x100 mL) ile yıkanarak reaksiyona girmemiş fenantrolin ile ftalonitril türevleri uzaklaştırıldı. K₂CO₃'ı uzaklaştırmak için krem katı sıcak DMSO'da çözüldü ve suya eklenerek çöktürüldü. Oluşan krem katı süzüldü ve sırasıyla sıcak su (3x100 mL) ve sıcak MeOH (3x50 mL) ile yıkandı ve havada kurutuldu. Krem katı DMF de kristallendirilerek saflaştırıldı. Beyaz katı, Asetonda eser düzeyde, DMF, DMSO ve NMP de az çözünmektedir. Verim: 1.60 g (% 72). Erime Noktası: 329-330 °C.

Karakterizasyon



(464.45 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (600.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

9.08 d (2H, Phn Ar-H), 8.28d (2H, Phn Ar-H), 8.24 d (2H, Ft Ar-H), 8.24 s (2H, Phn Ar-H), 7.86-7.83 dxd (2H, Ft Ar-H), 7.40 d (2H, Ft Ar-H).

¹³C-NMR: (150.90 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

159.11-159.02, 152.11, 147.82, 137.14, 125.74-125.55, 121.76, 120.34, 117.63, 116.21, 115.74, 111.34-111.26 ppm.

IR: (KBr pelet)

3101, 3064, 3041, 2234, 1669, 1592, 1557, 1502, 1484, 1418, 1245, 1173, 1093, 991, 958, 885, 836, 528 cm⁻¹

Elementel Analiz

$C_{28}H_{12}N_6O_2$ için hesaplanan: % C:72.41; % H:2.60; % N:18.10, bulunan: % C:71.14; % H:2.81; % N:18.03.

2.3.2. 4,7-Sübstitüe fenantrolin köprülü sepettipi ftalosiyanınların sentezi

4,7-Sübstitüe fenantrolin köprülü metalsiz ftalosiyanın sentezi, 2

I. Yöntem:

1 (80 mg, 0.172 mmol) ve hidrokinonun (94 mg, 0.854 mmol) kuvars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı cam tüpde 19 dakika 200 °C'de karıştırılarak ısıtıldı. Tepkimenin sonunda oluşan koyu yeşil katı karışım oda sıcaklığına getirildi, sertleşen katı kütle havanda öğütüldü, ardından sokslet düzeneğine alınarak, asetik asit (96 saat), su (12 saat), EtOH (72 saat), DMF (240 saat) ile soksle edilerek safsızlıklar giderildi. Katı aseton ile yıkandı, kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı, DMF ve DMSO'da çözünmezken, asit (1 damla der. HCl ya da H_2SO_4) varlığında DMF'de çok az, DMSO'da az çözünmektedir. Verim: 8.00 mg (% 10). Erime Noktası: >300 °C.

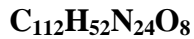
II. Yöntem:

1 (80 mg, 0.172 mmol) pentanol (2 mL) içerisinde ki süspansiyon 85 °C'de çözüldü ve oda sıcaklığına soğutularak üzerine, argon gazı altında hazırlanan Lityum metalinin (1.200 mg, 0.173 mmol) pentanol (1.200 mL) içerisindeki çözeltisi eklendi ve 35 dakika 190 °C'de karıştırılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine MeOH eklendi, oluşan katı santrifüjlenerek dekantasyonla ayrıldı ve kurutuldu. Ardından sokslet düzeneğine alınarak, asetik asit (96 saat), su (12 saat), EtOH (72 saat), DMF (240 saat) soksle edilerek safsızlıklar uzaklaştırıldı ve katı aseton ile yıkandı, kurutuldu. Katı birkaç damla der. HCl (% 35) varlığında DMSO da çözüldü, hidrolizin tamamlanması için yarım saat 50-60 °C'de karıştırılarak ısıtıldı. Amonyum hidroksit (% 25) çözeltisi ile koyu yeşil çözeltinin pH'ı 7-8 yapıldı, su ile çöktürüldü, ardından su (3x10 mL), EtOH (3x10 mL) ve aseton (3x10 mL) ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı, DMF ve DMSO'da çözünmezken, asit (1 damla der. HCl ya da H_2SO_4) varlığında DMF'de çok az, DMSO'da az çözünmektedir. Verim: 15.00 mg (% 19). Erime Noktası: >300 °C.

III. Yöntem:

1 (464 mg, 1 mmol) ve $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (203.300 mg, 1 mmol) katıları kuvars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı cam tüpte 12 dakika 350-360 °C'de karıştırılarak ısıtıldı. Tepkimenin sonunda oluşan koyu yeşil katı karışım oda sıcaklığına soğutuldu, katı kuvars havanda öğütüldü, ardından sokslet düzeneğine alındı, asetik asit (96 saat), su (12 saat), EtOH (72 saat), DMF (240 saat) soksle edilerek safsızlıklar uzaklaştırıldı ve katı aseton ile yıkandı, kurutuldu. Katı birkaç damla HCl (% 35) varlığında DMSO da çözüldü, hidrolizin tamamlanması için yarım saat 50-60 °C'de karıştırılarak ısıtıldı. Amonyum hidroksit (% 25) çözeltisi ile koyu yeşil çözeltinin pH'ı 7-8 yapıldı, su ile çöktürüldü, ardından su (3x10), EtOH (3x10) ve aseton (3x10) ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı, DMF ve DMSO'da çözünmezken, asit (1 damla der. HCl ya da H_2SO_4) varlığında DMF'de çok az, DMSO'da az çözünmektedir. Verim: 118.00 mg (% 25). Erime Noktası: >300 °C.

Karakterizasyon



(1861.77 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, DMSO-d₆, + 50 µL HCl (% 35), 25 °C)

9.15-6.92 br m (48H, Ar-H)

IR: (KBr pelet)

3065, 1723, 1618, 1592, 1522, 1473, 1422, 1306, 1251, 1093, 1014, 935, 827, 751 cm⁻¹

UV-VIS: (DMSO + 50 µL HCl (% 35), 25 °C, λMax, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

702 (4.52), 672 (4.62), 632 (4.70), 338 (4.98)

MS (MALDI-TOF): m/z 1861 [M + H]⁺

4,7-Süstitüe fenantrolin köprülü demir (II) ftalosiyenin sentezi, 3

1 (400 mg, 0.861 mmol) ve $\text{Fe}(\text{AcO})_2$ (300 mg, 1.722 mmol) katıları kuvars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı cam tüpte 400 °C'de 6 dakika karıştırılarak ısıtıldı. Tepkimenin sonunda oluşan koyu yeşil karışım oda sıcaklığına soğutuldu, katı havanda öğütüldü, ardından sokslet düzeneğine alındı, asetik asit (144

saat), su (12 saat), EtOH (72 saat), DMF (240 saat) ile soksle edilerek safsızlıklar uzaklaştırıldı ve katı aseton ile yıkandı, vakumda kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı, DMF ve DMSO'da çözünmezken, asit (1 damla der. HCl ya da H₂SO₄) varlığında DMF'de çok az, DMSO'da az çözünmektedir. Verim: 133.00 mg (% 31). Erime Noktası: >300 °C.

Karakterizasyon



(1969.43 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, DMSO-d₆, + 50 µL HCl (% 35), 25 °C)

8.94-7.01 br m (48H, Ar-H)

IR: (KBr pelet)

3070, 3000, 2912, 1716, 1598, 1545, 1496, 1420, 1303, 1265, 1095, 1021, 952, 827, 734 cm⁻¹

UV-VIS: (DMSO + 50 µL HCl (% 35), 25 °C, λMax, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

668 (4.53), 606 (4.22), 342 (5.01)

MS (MALDI-TOF): m/z 1968 [M + H]⁺

4,7-Süstitüe fenantrolin köprülü mangan (III) ftalosiyenin sentezi, 4

1 (500 mg, 1.077 mmol) ve Mn(AcO)₂.4H₂O (264 mg, 1.077 mmol) katıları kuvars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı cam tüpte 330 °C'de 22 dakika karıştırılarak ısıtıldı. Tepkimenin sonunda oluşan koyu kırmızı renkli karışım oda sıcaklığına soğutuldu, katı kuvars havanda öğütüldü ardından sokslet düzeneğine alındı, asetik asit (144 saat), su (12 saat), EtOH (72 saat), DMF (240 saat) ile soksle edilerek safsızlıklar uzaklaştırıldı ve katı aseton ile yıkandı, vakumda kurutuldu. Elde edilen koyu kırmızı katı, DMF ve DMSO'da çözünmezken, asit (1 damla der. HCl ya da H₂SO₄) varlığında DMF'de çok az, DMSO'da az çözünmektedir. Verim: 167.00 mg (% 32). Erime Noktası: >300 °C.

Karakterizasyon



(2085.69 g.mol⁻¹)

IR: (KBr pelet)

3073, 3037, 2955, 1718, 1593, 1522, 1473, 1404, 1337, 1265, 1078, 994, 954, 826, 749 cm⁻¹

UV-VIS: (DMSO + 50 µL HCl (% 35), 25 °C, λMax, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

724 (4.73), 654 (4.46), 500 (4.33), 342 (5.00)

MS (MALDI-TOF): m/z 2085 [M + H]⁺

2.4. 5,6-Sübstitüe Etoksi Fenantrolin Köprülü Sepetipi Ftalosiyanınların Sentezi

2.4.1. Fenantrolin-5,6-dietoksi sübstitüe diftalonitril sentezi

5,6-Dibromo-1,10-fenantrolin Sentezi

İlgili literatür [106] modifiye edilerek 5,6-dibromo-1,10-fenantrolin sentezlendi. İki boyunlu balondaki 1,10-fenantrolin (400 mg, 2.220 mmol) üzerine buz banyosunda soğutulan dumanlı H₂SO₄ (6470 mg, 3.250 mL, 65.966 mmol) azar azar, karıştırarak eklendi ve bu karışım üzerine Br₂ (468 mg, 0.150 mL, 2.928 mmol) damlatma hunisi yardımıyla damla damla eklendi. Karışımın sıcaklığı 120 °C'ye çıkartılarak, bu sıcaklıkta 12 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan kırmızı renkli viskoz çözelti yaklaşık 50 mL buzlu suya döküldü ve derişik NH₃ ile oluşan sarı çözeltinin pH'sı yaklaşık 3-4 yapıldı, çöken sarı katı süzöldü ve suyla (5x15 mL) yıkandı. Elde edilen katı EtOH ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Açık sarı renkli katı, EtOH, CHCl₃, CHCN₃, NMP, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 417.0 mg (% 56). Erime noktası: 223 °C.

Karakterizasyon



(338.00 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C)

9.24-9.22 dxd (2H, Phn Ar-H), 8.80-8.77 dxd (2H, Phn Ar-H), 7.77-7.28 dxd (2H, Phn Ar-H).

1,10-Fenantrolin-5,6-dion sentezi

İlgili literatürlere [107-109] göre 1,10-fenantrolin-5,6-dion sentezlendi. Tuz-buz banyosunda derişik H₂SO₄ (40 mL) ve dumanlı HNO₃ (20 mL) karıştırılarak soğutuldu ve üzerine susuz 1,10-fenantrolin mono hidrat (22.196 mmol, 4.00 g) 20 dakika süresince azar azar eklendi, tamamen çözüldükten sonra içerisine KBr (33 mmol, 4.00 g) eklendi. Karışım 130 °C'de 3 saat karıştırıldı, bu süre zarfında aşırı brom gazı çıkışı gözlemlendi. Tepkime sonunda gaz çıkışı durdu. Oda sıcaklığına getirilen sarı renkli çözelti 500 mL buzlu suya döküldü ve derişik NaOH çözeltisi ile nötralleştirildi, CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi (4x200 mL), sarı renkli organik fazlar birleştirilip MgSO₄ ile kurutuldu. CH₂Cl₂ çözeltisinin çözücüsü uzaklaştırıldı ve kalıntı vakumda kurutuldu. Sarı katı, CHCl₃, Aseton, THF ve suda çözünmektedir. Verim: 4.40 g (% 94). Erime noktası: 260 °C.

Karakterizasyon

C₁₂H₆N₂O₂

(210.19 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C)

9.07-9.05 dxd (2H, Phn Ar-H), 8.46-8.43 dxd (2H, Phn Ar-H), 7.55-7.51 dxd (2H, Phn Ar-H).

1,10-Fenantrolin-5,6-diol sentezi

İlgili literatürler [107-109] modifiye edilerek 1,10-fenantrolin-5,6-diol sentezlendi. 1,10-fenantrolin-5,6-dion (4.200 g, 19.982 mmol) üzerine 200 mL saf su eklendi, bu karışımı çözmek için der. HCl (2 mL) eklendi ve oluşan çözelti kaynayan su banyosunda karıştırıldı. Sarı çözeltinin sıcaklığı 96 °C olduğunda, N₂H₄.HCl (0.914 g, 18.258 mmol)'nin 10 mL saf su içerisindeki çözeltisi gaz çıkışı takip edilerek karışım üzerine azar azar eklendi, eklemenin ardından bu sıcaklıkta 30 dakika karıştırıldı. Sürenin sonunda gaz çıkışı bitti, oda sıcaklığına soğutuldu ve % 10'luk NaOH çözeltisi ile pH yaklaşık 5-6 yapıldı, çöken katı süzüldü. Sarı renkli katı sıcak su (4x100 mL), sıcak EtOH (3x20 mL) ve

eter ile yıkanıp kurutuldu. Sarı renkli katı, DMF ve DMSO'da çok az çözünmektedir. Verim 3.90 g (% 92). Erime noktası: 260 °C' nin üzerinde bozunuyor.

Karakterizasyon



(212.21 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

9.45 br s (2-OH, Phn-OH), 8.94-8.92 dxd (2H, Phn Ar-H), 8.58-8.55 dxd (2H, Phn Ar-H), 7.73-7.69 dxd (2H, Phn Ar-H).

5,6-Bis(2-hidroksietoksi)-1,10-fenantrolin sentezi

İlgili literatür [110] modifiye edilerek 5,6-bis(2-hidroksietoksi)-1,10-fenantrolin sentezlendi. 5,6-dihidroksi-1,10-fenantrolinin (3.00 g, 14.137 mmol) susuz DMF'deki (140 mL) sarı süspansiyona NaH (1.800 g, 75 mmol) azar azar eklendi. Sarı süspansiyon oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra oluşan kırmızı süspansiyona 2-bromoetanol'ün (4.900 g, 39.369 mmol) DMF (50 mL) içerisindeki çözeltisi, azar azar eklendi. Karışım 100 °C'de 26 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirilen karışım üzerine saf su (110 mL) eklendi ve CH₂Cl₂ (5x 250 mL) ile ekstrakte edildi. Kırmızı renkli organik faz susuz MgSO₄ ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü kuruluğa kadar çekildi. Kıvılcımsı katı EtOH ile üç defa kristallendi ve beyaz katı elde edildi. Beyaz katı, CHCl₃, CH₃CN, Aseton, THF, EtOH ile çözünmektedir. Verim: 3.00 g (% 71). Erime noktası: 194-197 °C.

Karakterizasyon



(300.32 g.mol⁻¹)

Elementel Analiz

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ için hesaplanan: C: 63.99; H: 5.37; N: 9.33 %, bulunan: C: 62.53; H: 5.20; N: 9.17 %.

¹H-NMR: (600.13 MHz, CDCl₃, 25 °C)

9.08-9.07 dxd (2H, Phn Ar-H), 8.50-8.48 dxd (2H, Phn Ar-H), 7.60-7.58 dxd (2H, Phn Ar-H), 4.32-4.30 m (4H, CH₂O), 3.97-3.96 m (4H, CH₂O), 3.40 b (2H, OH).

¹³C-NMR: (75.03 MHz, CDCl₃, 25 °C)

149.64, 144.78, 142.59, 130.40, 125.46, 123.16, 76.00, 61.84

Fenantrolin-5,6-dietoksi sübstütie diftalonitril sentezi, 6

5,6-Bis(2-hidroksietoksi)-1,10-fenantrolin (2.200 g, 7.326 mmol) ve 4-nitroftalonitril'in (10.146 g, 58.608 mmol) susuz CH₃CN'deki (240 mL) sarı süspansiyonu 20 dakika karıştırıldı. Bu karışıma susuz K₂CO₃ (3.037 g, 21.978 mmol) 2 saat süresince azar azar eklendi ve 85 °C'de 5 gün karıştırıldı. Kızıl renkli karışım süzöldü, krem katı CH₃CN (4x100 mL) ile yıkandı, sıcak DMSO'da çözüldü ve çözünmeyen kısım süzölerek uzaklaştırıldı, açık kızıl DMSO çözeltilisine % 5'lik NaHCO₃ çözeltilisi azar azar eklenerek ürün çöktüröldü. Çöken katı süzöldü, sıcak su ve sıcak EtOH ile yıkanıp kurutuldu. Krem katı, DMF ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen beyaz katı, DMF ve DMSO da az çözünmektedir. Verim: 2.50 g (% 62). Erime noktası: 280-281 °C.

Karakterizasyon

C₃₂H₂₀N₆O₄

(552.55 g.mol⁻¹)

Elementel Analiz

C₃₂H₂₀N₆O₄ için hesaplanan: C: 69.56; H: 3.65; N: 15.21, bulunan: C: 68.85; H: 3.78;

N: 14.88 %.

¹H-NMR: (600.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

9.056-9.046 dxd (2H, Phn Ar-H), 8.66-8.64 dxd (2H, Phn Ar-H), 8.06 d (2H, Ft-H), 7.80 d (2H, Ft-H), 7.78-7.76 dxd (2H, Phn Ar-H), 7.48-7.46 dxd (2H, Ft-H), 4.64-4.63 m (4H, CH₂), 4.49-4.57 m (4H, CH₂).

¹³C-NMR: (150.90 MHz, DMSO-d₆, 25 °C)

162.04, 149.71-149.58, 144.23, 141.79, 136.36-136.21, 130.70, 125.86, 123.95-123.76, 120.83-120.74-120.64-120.54, 116.77-116.62, 116.15, 106.69, 71.72, 68.80

IR: (KBr pelet)

3092, 3025, 2949, 2932, 2226, 1069, 1601, 1490, 1425, 1254, 1083, 815, 745, 524 cm⁻¹

2.4.2. 5,6-Sübstitüe etoksi fenantrolin köprülü sepet tipi ftalosiyanınların sentezi

5,6-Sübstitüe etoksi fenantrolin köprülü metallsiz ftalosiyanın sentezi, 7

I. Yöntem:

6 (90.00 mg, 0.163 mmol) ve hidrokinonun (90.00 mg, 0.815 mmol) katıları kuvars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı cam tüpte 200 °C'de 15 dakika karıştırılarak ısıtıldı. Tepkimenin sonunda oluşan yeşil katı karışım oda sıcaklığına getirildi, sertleşen katı kütle kuvars havanda öğütüldü ardından sokslet düzeneğine alınarak, asetik asit (96 saat), su (12 saat), EtOH (72 saat), DMF (240 saat) ile soksle edilerek safsızlıklar giderildi. Katı aseton ile yıkandı, kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı, DMF ve DMSO'da çözünmezken, asit (2 damla der. HCl ya da H₂SO₄) varlığında DMF'de çok az, DMSO'da az çözünmektedir. Verim: 10.00 mg (% 11). Erime noktası: >300 °C.

II. Yöntem:

6 (80.00 mg, 0.1449 mmol), pentanol (2 mL) içerisinde ki süspansiyonu 85 °C'de çözüldü ve oda sıcaklığına soğutularak üzerine, argon gazı altında hazırlanan Lityum metalinin (1.00 mg, 0.145 mmol) pentanol (1 mL) içerisindeki çözeltisi eklendi ve 190 °C'de 35 dakika karıştırılarak ısıtıldı. Tepkimenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine MeOH eklendi, oluşan katı santrifüjlenerek dekantasyonla ayrıldı, kurutuldu. Ardından sokslet düzeneğine alınarak, asetik asit (96 saat), su (12 saat), EtOH (72 saat), DMF (240 saat) ile soksle edilerek safsızlıklar uzaklaştırıldı ve katı aseton ile yıkandı, kurutuldu. Katı birkaç damla HCl (% 35) varlığında DMSO da çözündü, hidrolizin tamamlanması için yarım saat 50-60 °C'de karıştırılarak ısıtıldı. Amonyum hidroksit (% 25) çözeltisi ile koyu yeşil çözeltinin pH'ı 7-8 yapıldı, su ile çöktürüldü ardından su (3x10 mL), EtOH (3x10 mL) ve aseton (3x10 mL) ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı,

DMF ve DMSO'da çözünmezken, asit (2 damla der. HCl ya da H₂SO₄) varlığında DMF'de çok az, DMSO'da az çözünmektedir. Verim: 16.00 mg (% 20). Erime noktası: >300 °C.

III. Yöntem:

6 (500.00 mg, 0.905 mmol) ve MgCl₂.6H₂O (184.00 mg, 0.905 mmol) katıları kuvars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı cam tüpte 290 °C'de 25 dakika karıştırılarak ısıtıldı. Tepkimenin sonunda oluşan yeşil katı karışım oda sıcaklığına soğutuldu, katı kuvars havanda öğütüldü ardından sokslet düzeneğine alındı, asetik asit (96 saat), su (12 saat), EtOH (72 saat), DMF (240 saat) ile soksle edilerek safsızlıklar uzaklaştırıldı ve katı aseton ile yıkandı, kurutuldu. Katı birkaç damla HCl (% 35) varlığında DMSO daçözündü, hidrolizin tamamlanması için yarım saat 50-60 °C'de karıştırılarak ısıtıldı. Amonyum hidroksit (% 25) çözeltisi ile koyu yeşil çözeltinin pH'ı 7-8 yapıldı, su ile çöktürüldü. Ardından su (3x10 mL), EtOH (3x10 mL) ve aseton (3x10 mL) ile yıkanarak vakumda kurutuldu Elde edilen koyu yeşil katı, DMF ve DMSO'da çözünmezken, asit (2 damla der. HCl ya da H₂SO₄) varlığında DMF'de çok az, DMSO'da az çözünmektedir. Verim: 135.00 mg (% 27). Erime noktası: >300 °C.

Karakterizasyon



(2214.19 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, DMSO-d₆, + 100 µL HCl (% 35), 25 °C)

9.16-7.16 br m (24H, Ar-H, 24H Phn-H), 4.63-4.50 br d (32H, CH₂)

IR: (KBr pelet)

3289, 3070, 2937, 2869, 1719, 1613, 1325, 1243, 1081, 743 cm⁻¹

UV-VIS: (DMSO + 100 µL HCl (% 35), 25 °C, λMax, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

712 (5.12), 688 (5.10), 656 (4.93), 624 (4.79), 342 (5.13)

MS (MALDI-TOF): m/z 2214 [M + H]⁺

5,6-Sübstitüe etoksi fenantrolin köprülü demir (II) ftalosiyanin sentezi, 8

6 (500 mg, 0.905 mmol) ve $\text{Fe}(\text{AcO})_2$ (315 mg, 1.810 mmol) katıları kuvars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı cam tüpte 400 °C'de 11 dakika karıştırılarak ısıtıldı. Tepkimenin sonunda oluşan koyu yeşil karışım oda sıcaklığına soğutuldu, katı havanda öğütüldü ardından sokslet düzeneğine alınarak, asetik asit (144 saat), su (12 saat), EtOH (72 saat), DMF (240 saat) ile soksle edilerek safsızlıklar uzaklaştırıldı ve katı aseton ile yıkandı, vakumda kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı, DMF ve DMSO'da çözünmezken, asit (1 damla der. HCl ya da H_2SO_4) varlığında DMF'de çok az, DMSO'da az çözünmektedir. Verim: 178.00 mg (% 34). Erime noktası: >300 °C.

Karakterizasyon



(2321.85 g.mol⁻¹)

¹H-NMR: (300.13 MHz, DMSO-d₆, + 100 µL HCl (% 35), 25 °C)

9.17-7.16 br m (24H, Ar-H, 24H Phn-H), 4.41 br d (32H, CH₂)

IR: (KBr pelet)

3070, 2926, 2870, 1715, 1610, 1486, 1227, 1079, 834, 749 cm⁻¹

UV-VIS: (DMSO + 50 µL HCl (% 35), 25 °C, λMax, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

678 (4.67), 612 (4.43), 340 (5.00)

MS (MALDI-TOF): m/z 2322 [M + H]⁺

5,6-Sübstitüe etoksi fenantrolin köprülü mangan (III) ftalosiyanin sentezi, 9

6 (500.0 mg, 0.905 mmol) ve $\text{Mn}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (222.0 mg, 0.905 mmol) katıları kuvars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı cam tüpte 300 °C'de 15 dakika karıştırılarak ısıtıldı. Tepkimenin sonunda oluşan koyu kırmızı renkli katı karışım oda sıcaklığına soğutuldu, katı kütlesi havanda öğütüldü ardından sokslet düzeneğine alındı, asetik asit (144 saat), su (12 saat), EtOH (72 saat), DMF (240 saat) ile soksle edilerek safsızlıklar uzaklaştırıldı ve katı aseton ile yıkandı, vakumda kurutuldu. Elde edilen koyu kırmızı katı, DMF ve DMSO'da çözünmezken, asit (1 damla der. HCl ya da H_2SO_4) varlığında DMF'de çok az, DMSO'da az çözünmektedir. Verim: 167.00 mg (% 32). Erime noktası: >300 °C.

Karakterizasyon

C₁₃₂H₈₆Mn₂N₂₄O₂₀

(2438.11 g.mol⁻¹)

IR: (KBr pelet)

3064, 2929, 1717, 1606, 1485, 1338, 1228, 1080, 748 cm⁻¹

UV-VIS: (DMSO + 100 μL HCl (% 35), 25 °C, λ_{Max}, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

750 (5.12), 670 (4.69), 504 (4.67), 374 (5.03)

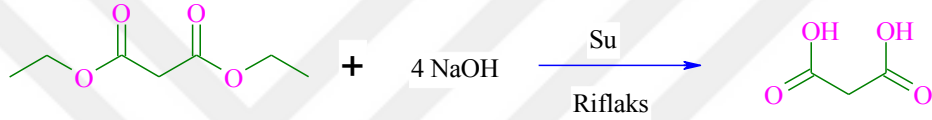
MS (MALDI-TOF): m/z 2438 [M + H]⁺

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

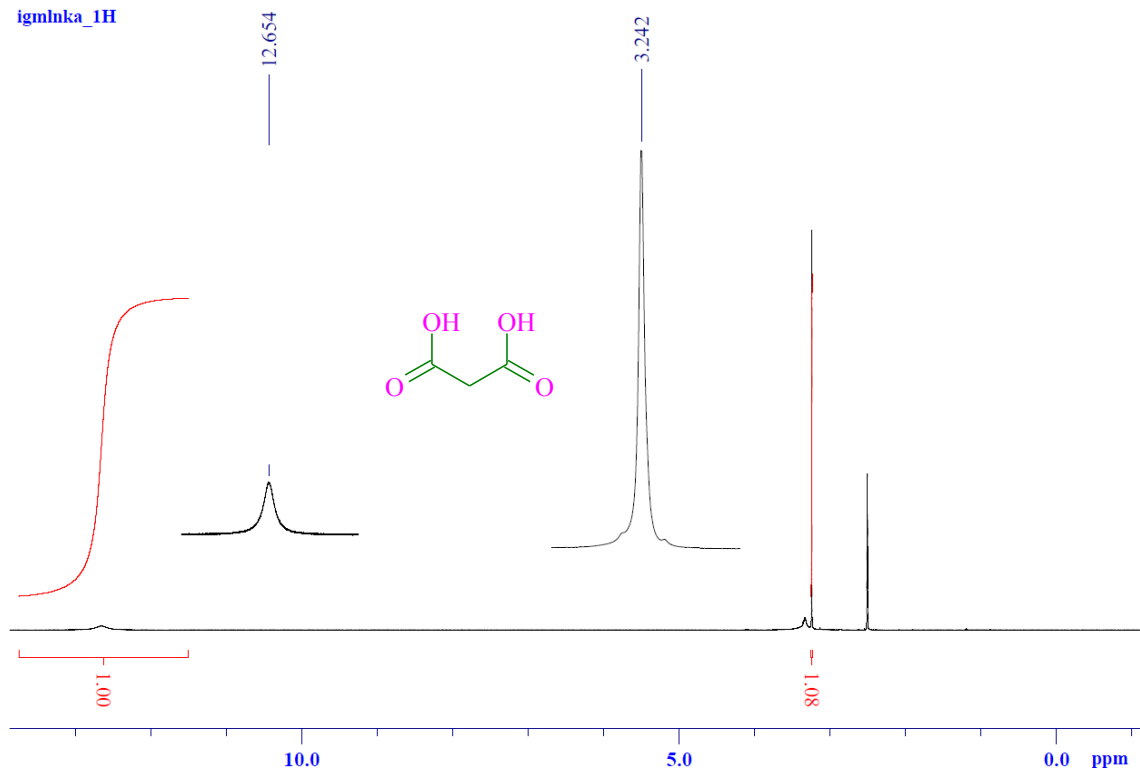
3.1. 4,7-Fenantrolin Süstitüe Sepet Tipi Ftalosiyanınların Sentezi

3.1.1. 4,7-Fenantrolin süstitüe diftalonitril sentezi

Dietil malonatın NaOH ile tepkimesi sonucu malonik asit elde edildi [100,101]. Elde edilen beyaz katı, Et₂O ve EtOAc da az, su da iyi çözünmektedir.

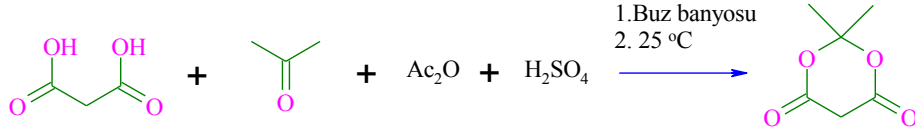


DMSO-d₆ da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.1),12.66 ppm de karboksilik asit grubuna ait yayvan proton piki ve 3.24 ppm de ise CH₂ grubuna ait keskin singlet pik gözlenmektedir.

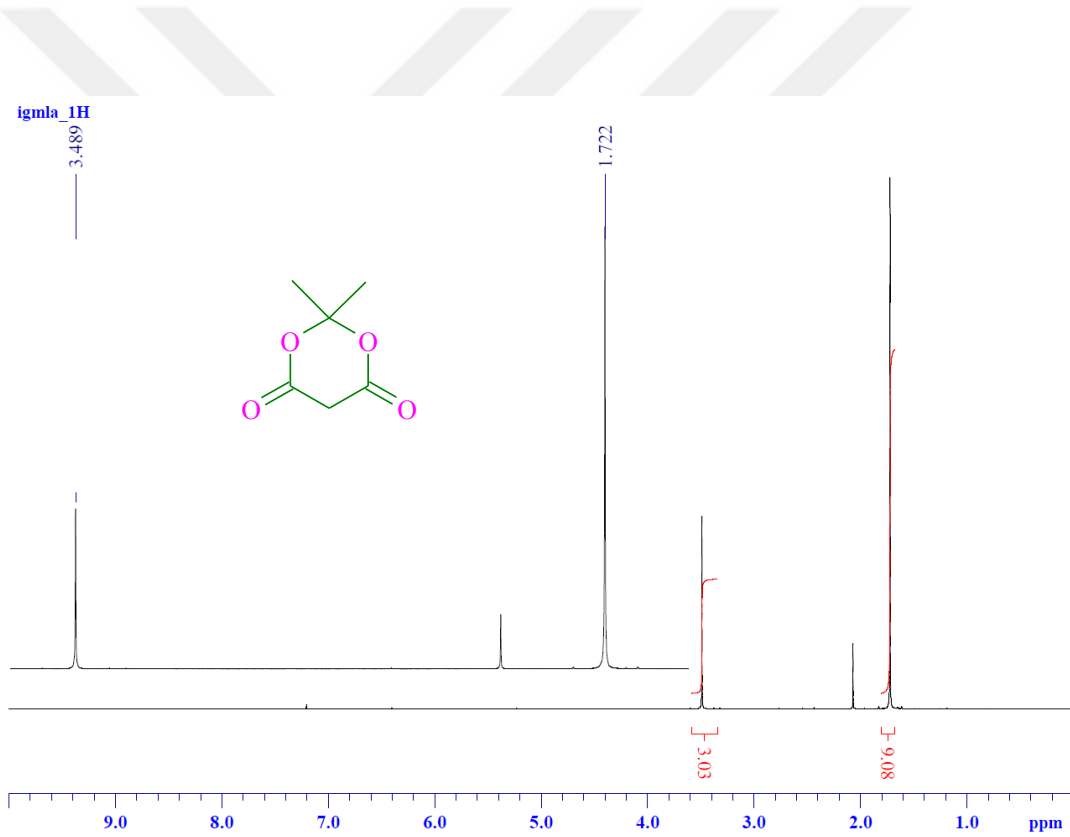


Şekil 3.1. Malonik asitin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

Elde edilen malonik asit bileşiğinin asetik anhidritde sülfürik asit varlığında aseton ile tepkimesi sonucu meldrum asiti sentezlendi ve aseton su karışımında (1:2) kristallendirilerek saflaştırıldı [102]. Elde edilen beyaz katı, EtOAc, Aseton, CHCl_3 'daki çözünürlüğü iyi iken suda ki çözünürlüğü kısmen azdır.

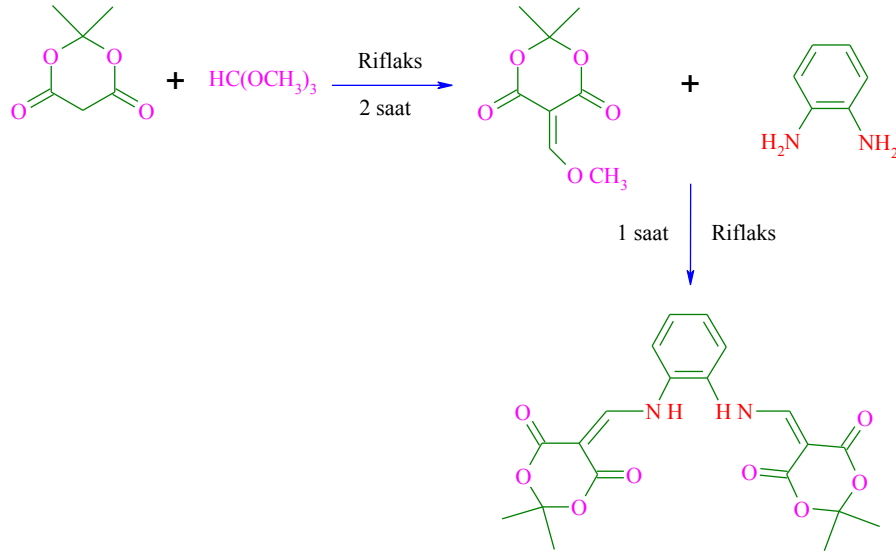


Meldrum asitinin CDCl_3 -Aseton- d_6 da ölçülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.2), halkanın $-\text{CH}_2$ grubuna ait iki proton 3.49 ppm de singlet ve halka dışındaki $-\text{CH}_3$ gruplarına ait altı proton 1.72 ppm de singlet olarak gözlemlendi.

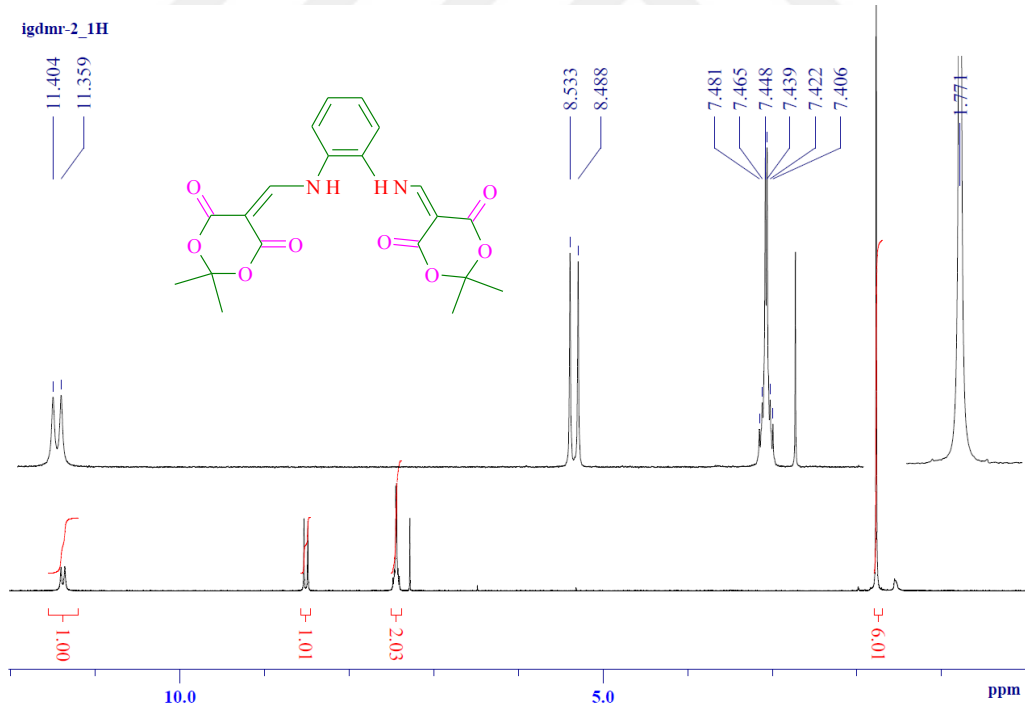


Şekil 3.2. Meldrum asitinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3 -Aseton- d_6)

Meldrum asitinin trimetil orta format içerisinde riflaksi sonucu asit türevinin aromatik halkasına metoksi eten bağlanması sağlandı, ardından ortama o-fenilendiamin eklenmesiyle 1,2-Bis-[(2,2-dimetil-4,6-diokso-1,3-dioksan-5-ilidenmetil)amino]benzen elde edildi ve MeOH de kristallendirilerek saflaştırıldı [103]. Beyaz katı, MeOH, Aseton, THF, CHCl_3 ile çözünmektedir.



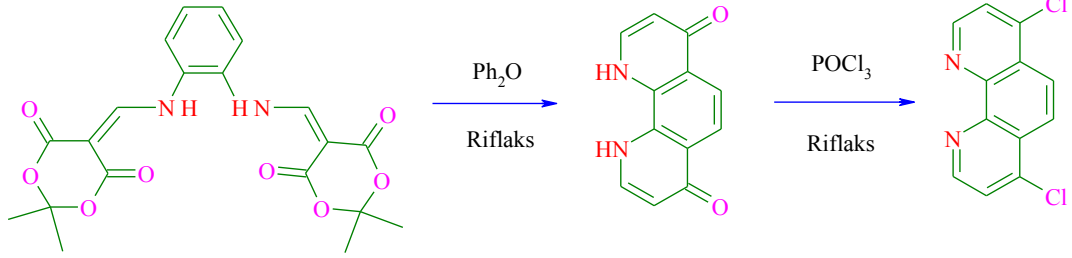
Elde edilen ürünün CDCl₃ de ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.3), NH grubuna ait proton pikleri 11.38 ppm de dublet, alifatik -CH grubuna ait proton pikleri 8.51 ppm de dublet, aromatik halkadaki proton pikleri 7.48-7.41 ppm de multiplet ve eterik halkadaki 4 adet CH₃ gruplarına ait proton pikleri ise 1.77 ppm de singlet olarak gözlemlendi [103].



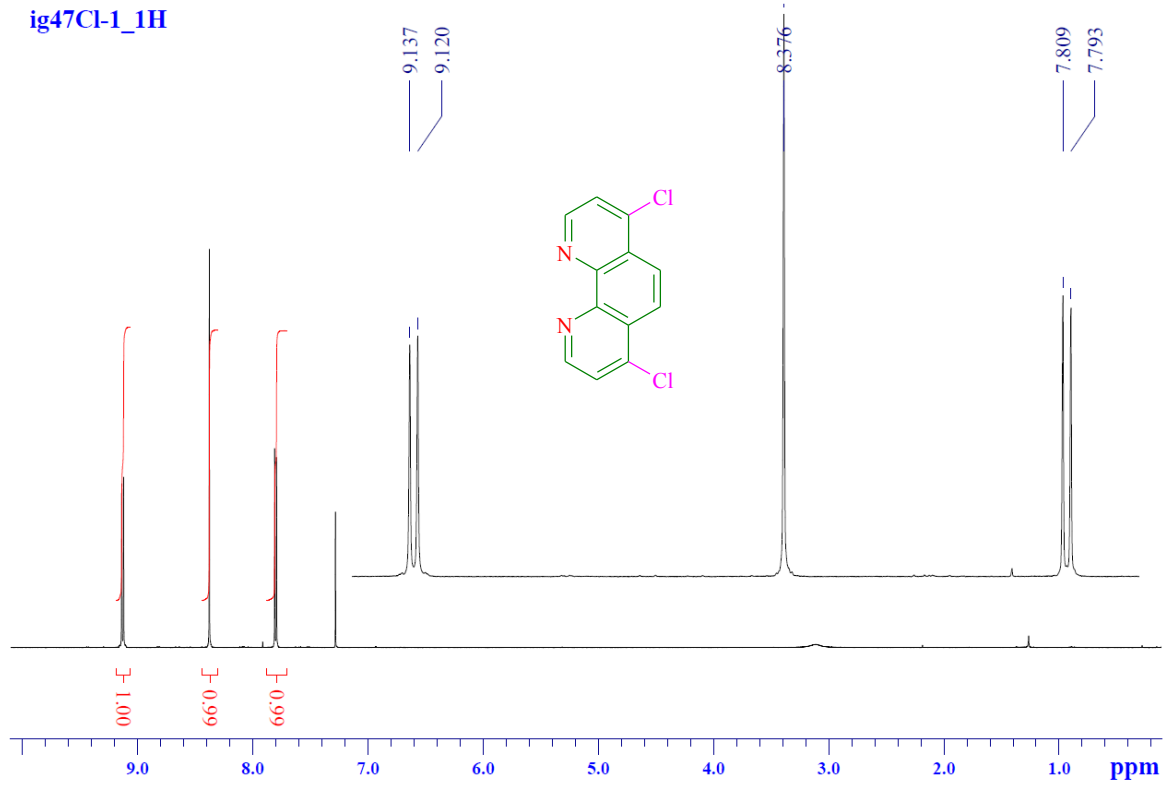
Şekil 3.3. 1,2-Bis-[(2,2-dimetil-4,6-diokso-1,3-dioksan-5-ilidenmetil)amino]benzen türevinin ¹H-NMR spektrumu(CDCl₃)

1,2-Bis-[(2,2-dimetil-4,6-diokso-1,3-dioksan-5-ilidenmetil)-amino]benzen Ph₂O içerisinde riflaks yapılarak 1,10-Dihidro-[1,10]fenantrolin-4,7-dion sentezlendi. Elde edilen kahverengi katı fosfor oksiklorürde riflaks yapıldıktan sonra su-buz karışımına eklendi, %

10 luk NaOH ile nötrleştirildi. 4,7-Dikloro-1,10-fenantrolin kolon kromatografisi ile saflaştırıldı [103,104]. Beyaz katı, CHCl_3 , CH_3CN , Aseton, THF ve EtOAc ile çözünmektedir.



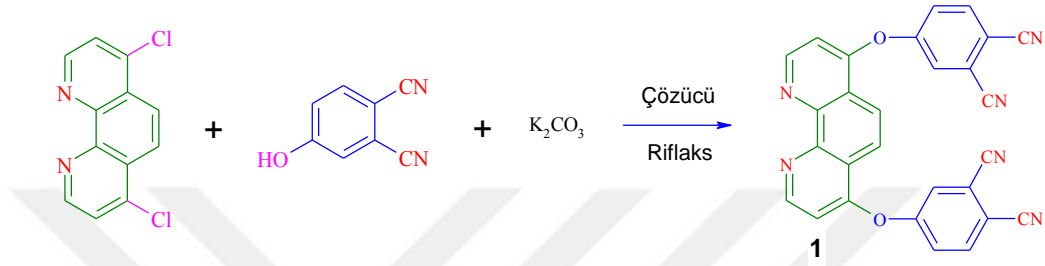
4,7-dikloro-1,10-fenantrolinin CDCl_3 de ölçülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.4), 9.13 ppm de dublet, 8.38 ppm de singlet ve 7.80 ppm de ise dublet olarak aromatik protonlara ait pikler gözlemlendi [103-105].



Şekil 3.4. 4,7-Dikloro-1,10-fenantrolinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

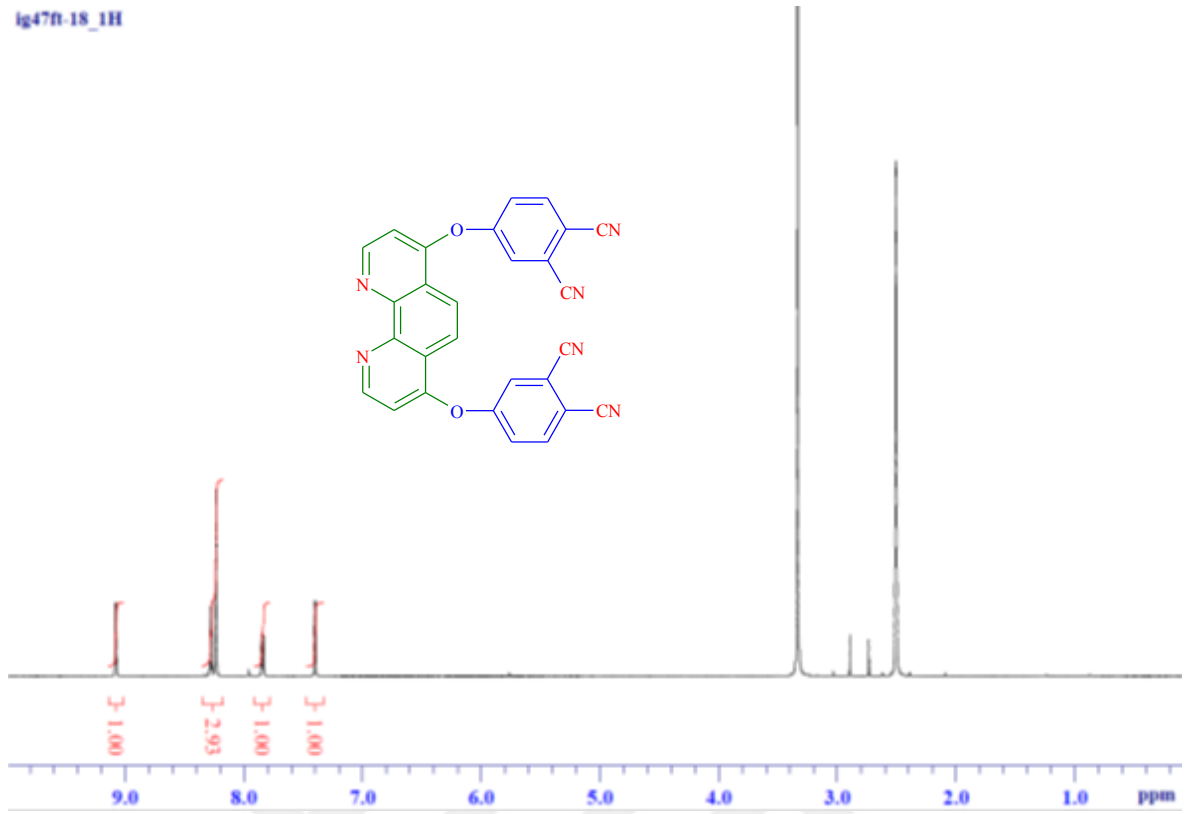
Literatürdeki bazı yöntemler modifiye edilerek [51,52,58-83] fenantrolin-4,7-disüstitüe ftalonitril türevi (**1**) farklı ekivalentteki Cs_2CO_3 , K_2CO_3 ve Na_2CO_3 gibi bazlarla THF, DMF ve DMSO gibi farklı çözücülerde, farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda 4-hidroksi ftalonitril ile tepkimesi sonucu fenantrolin-4,7-disüstitüe ftalonitril bileşiği sentezlenmeye çalışıldı. Ancak yapılan bu çalışmalarda **1** bileşiği için DMF ve DMSO ortamında ürün

eldesini düşük verimde olduğu için tatmin edici sonuçlar elde edilemedi. Diğer farklı yöntem olarak, argon atmosferinde 4,7-dikloro fenantrolin türevi ile 4-hidroksifitalonitril susuz CH_3CN 'deki karışımına 20 dakika süresince kuru K_2CO_3 azar azar ilave edildi. Karışım $100\text{ }^\circ\text{C}$ de 7 gün ısıtılması sonucu 1,10-fenantrolin-4,7-disüstitüe ftalonitril bileşiği yüksek verimle (% 72) sentezlendi. Krem renkli katı DMF ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Beyaz katı, Asetonda eser düzeyde, DMF, DMSO ve NMP de az çözünmektedir.



Hazırlanan **1** bileşiği $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR spektroskopisi ve Elementel Analiz ile karakterize edildi. **1** bileşiğinin DMSO-d_6 da ölçülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.5), 9.08 ppm de dublet, 8.28 ppm de dublet ve 8.24 ppm de singlet fenantrolinin aromatik proton pikleri gelirken, 8.24 ppm de ftalonitrilin dublet piki fenantrolinin singlet piki ile çakıştığı için yayvan şekilde gelirken, 7.86-7.83 ppm de dublet of dublet ve 7.40 ppm de ise dublet olarak ftalonitrilin aromatik proton pikleri gözlenmektedir [41,57,98,103-105].

lg47fl-18_1H

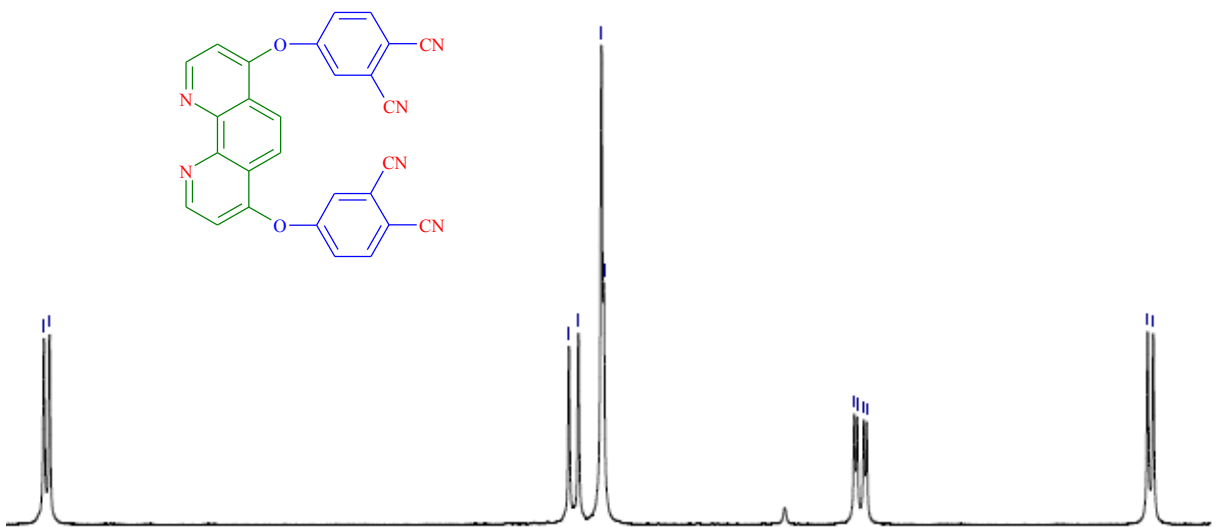


9.082
9.074

8.284
8.270
8.235
8.231

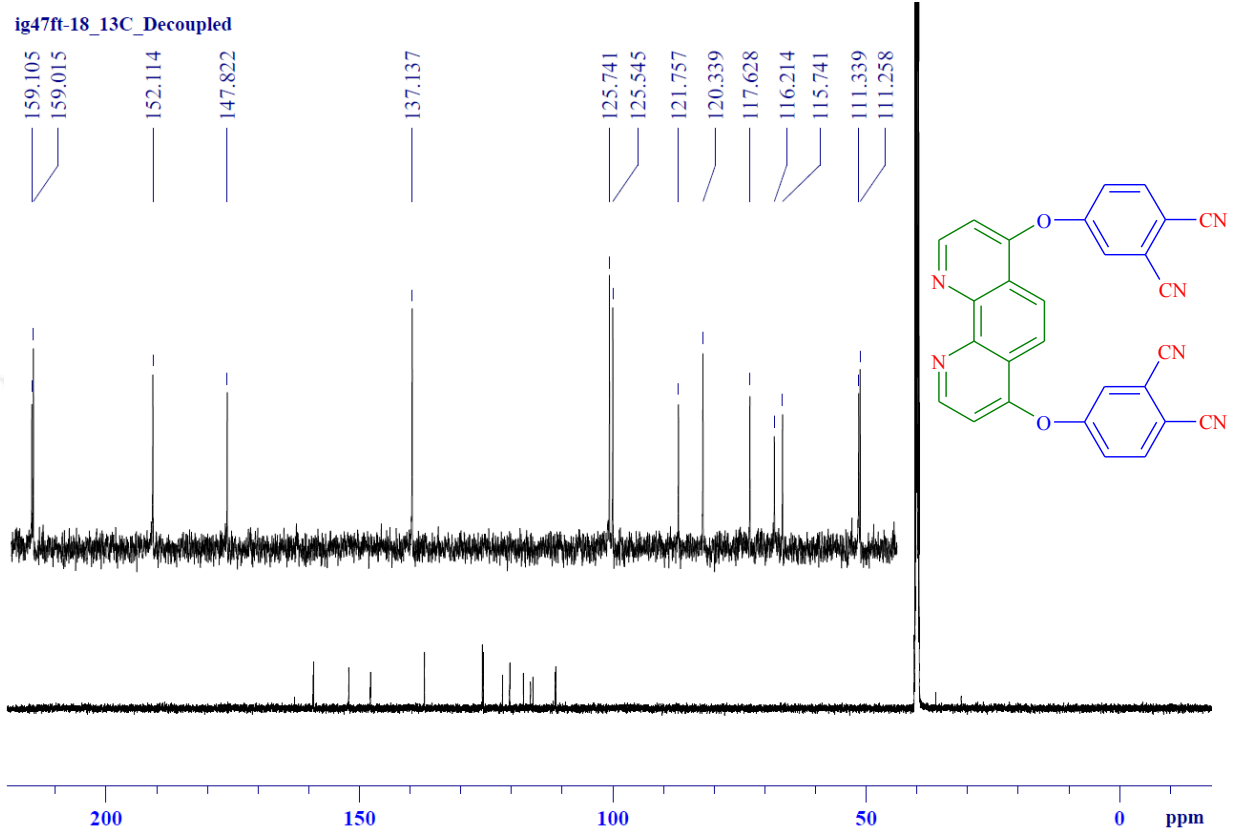
7.850
7.846
7.836
7.832

7.404
7.396



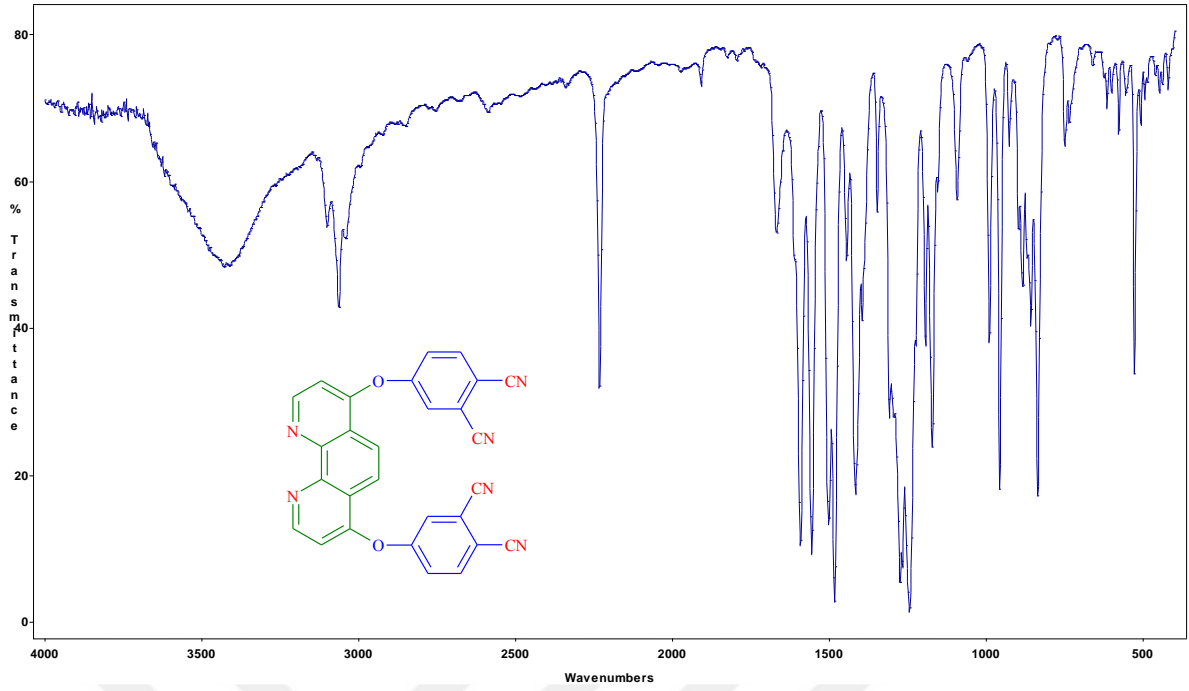
Şekil 3.5. 1 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)

1 bileşiminin DMSO-d₆ da ölçülen ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 3.6), 115.74 ppm de birbirine simetrik konumda olan -C≡N grubundaki karbona ait tek pik gözlenirken, 159.11-159.02, 152.11, 147.82, 137.14, 125.74-125.55, 121.76, 120.34, 117.63, 116.21, 111.34-111.26 ppm de aromatik halkalara ait karbon pikleri gözlenmektedir [79,105].



Şekil 3.6. **1** Bileşiminin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

1 bileşiminin IR spektrumunda (Şekil 3.7), 2234 cm⁻¹ de ftalonitrile ait -C≡N piki gözlenmektedir [79,105].



Şekil 3.7. 1 Bileşiğinin IR spektrumu

1 Bileşiğinin Elementel Analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyum içinde olduğu gözlenmektedir [79,104].

3.1.2. 4,7-Fenantrolin süstitüe sepet tipi metalsiz 2, demir (II) 3 ve mangan (III) 4, ftalosiyanınlerin sentezi

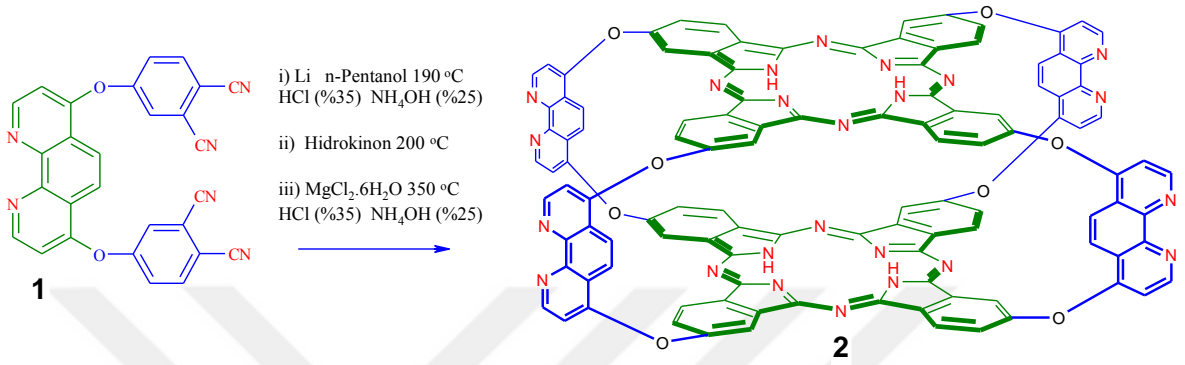
Fenantrolin-4,7-disüstitüe ftalonitril 1 bileşiğinin tetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanın 2 bileşiğini elde etmek amacıyla literatürdeki [1,62,75,77] birçok farklı sentez yöntemi denendi. Üç farklı yöntem ile 4,7-fenantrolin süstitüe sepet tipi metalsiz ftalosiyanın 2 sentezlendi:

1. Yöntem; Ftalonitril türevi ile hidrokinonun homojen karışımının 200 °C de ısıtılmasıyla 4,7-fenantrolin süstitüe sepet tipi metalsiz ftalosiyanın 2 bileşiği sentezlendi. Elde edilen koyu yeşil katı sokslet düzeneğinde farklı çözenlerle yıkanarak saflaştırıldı, verim % 10 [111].

2. Yöntem; Ftalonitril türevi ve lityum metalinin pentanolde 190 °C de ısıtılması sonucu lityum ftalosiyanın türevi sentezlendi ve 1. yöntemdeki gibi saflaştırıldı. Lityum ftalosiyanın DMSO da asidik hidrolizi sonucu metalsiz ftalosiyanın türevi elde edildi, verim % 19.

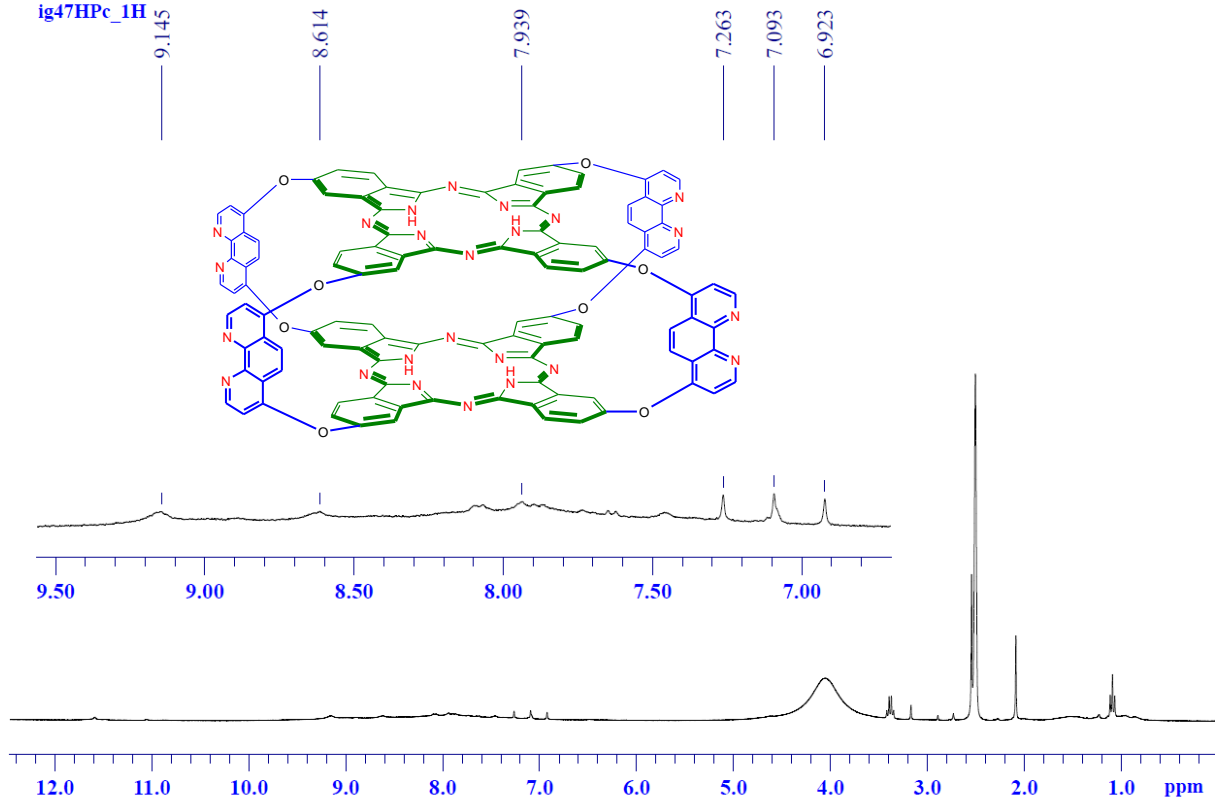
3. Yöntem; Ftalonitril türevine $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ homojen karışımı çözgensiz 350-360 °C'de ısıtılmasıyla magnezyum ftalosiyanın ve bunun asidik hidroliziyle de metalsiz ftalosiyanın türevi elde edildi, 2. yöntemdeki gibi saflaştırıldı ve verim % 25.

Elde edilen koyu yeşil katı, DMF ve DMSO'da çözünmezken, asidik (1 damla der. HCl ya da H_2SO_4) ortamda DMF'de çok çok az, DMSO'da az çözünmektedir.



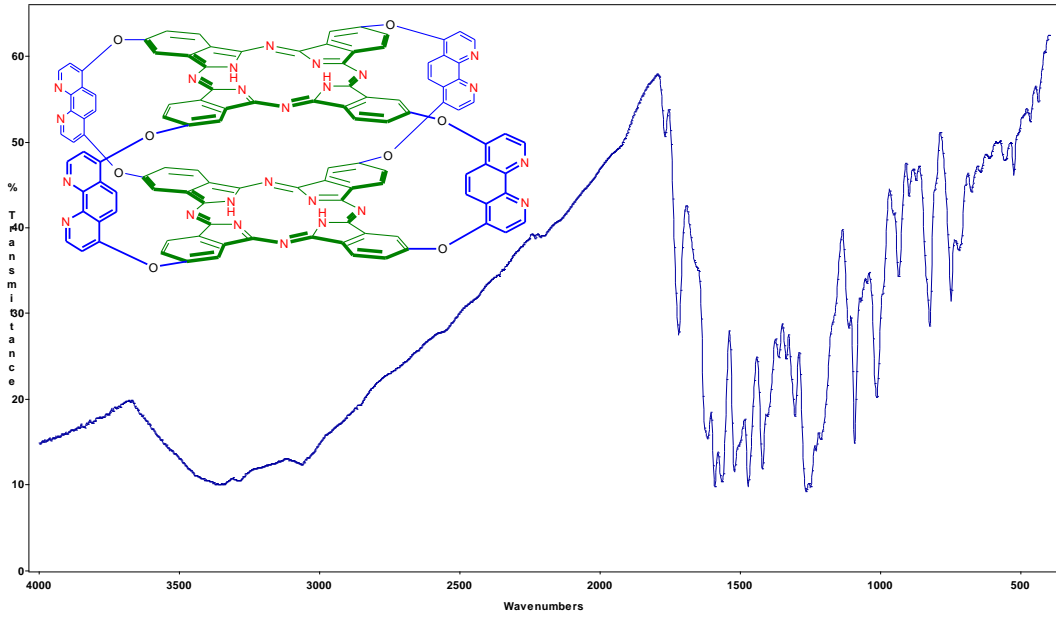
Hazırlanan 2 bileşiği, 1H -NMR, IR, UV-VIS ve Kütle spektroskopileri ile karakterize edildi.

2 bileşiğinin $DMSO-d_6$ + 1 damla HCl (% 35) 25 °C de (1H -NMR ölçümünde gerekli çözünürlüğü sağlayabilmek için, TFA kullanıldı ama eser düzeyde çözünebildiği için yeterli sonuç alınamadı bunun yerine 1 damla % 35 lik HCl eklendi) ölçülen 1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.8), ftalosiyanın halkasının merkezindeki NH gruplarına ait proton pikleri $DMSO$ varlığında gözlenememiştir [112,113], muhtemelen, $DMSO-d_6$ daki H_2O piki ile çakışmış olabilir. Aromatik proton pikleri 9.15-6.92 ppm aralığında gözlenmektedir [70,112,113]. Bu bileşiğin 1H -NMR spektrumunda ürün piklerine ilave olarak bazı çözücü pikleri gözlenmektedir.



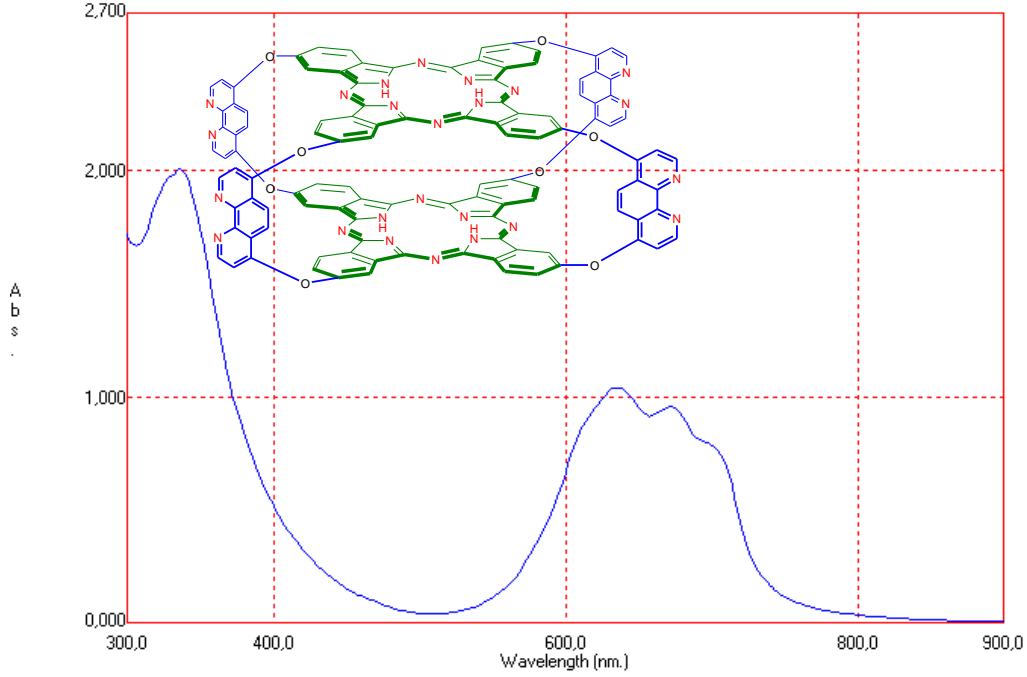
Şekil 3.8. 2 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6 + 50 μL HCl (% 35))

2 bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 3.9), ftalonitrile ait CN piki gözlenmemektedir [58,75,105,114].



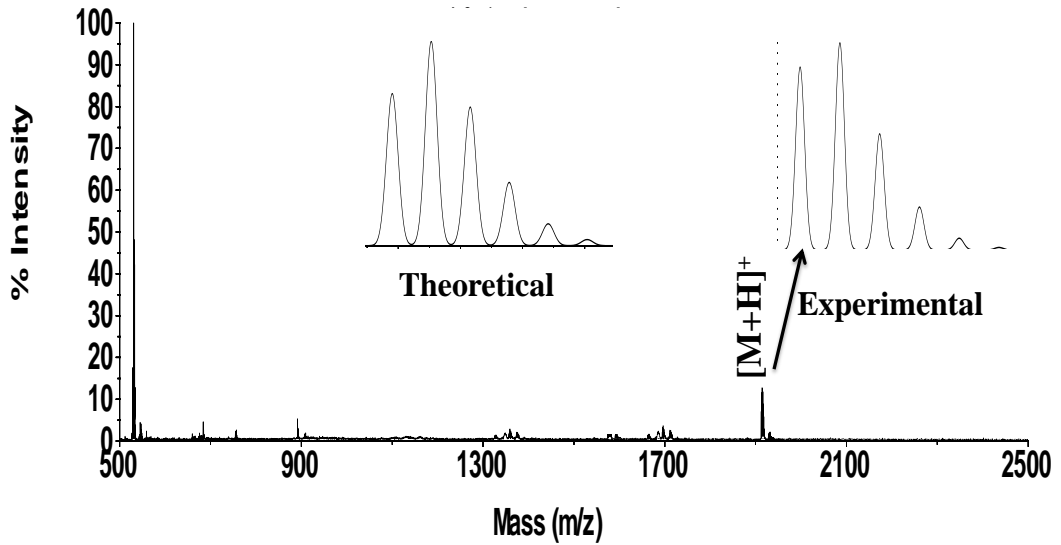
Şekil 3.9. 2 Bileşiğinin IR spektrumu

2 Bileşiminin asit varlığında DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.10), 702, 672, 632 nm de yayvan olarak Q-bandı gözlenirken, B bandı 338 nm de gözlenmektedir [58,62,75,114].



Şekil 3.10. 2 Bileşiminin UV-VIS spektrumu (DMSO + 50 µL HCl (% 35))

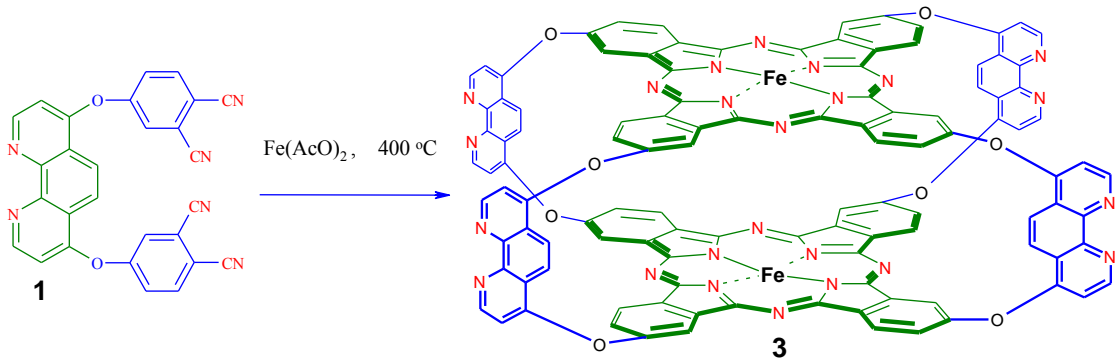
2 Bileşiminin kütle spektrumunda (Şekil 3.11) protonlanmış moleküler iyon sinyalinin izotopik sinyal dağılımı ile teorik protonlanmış iyon sinyalinin izotopik sinyal dağılımı aynı özelliğe sahip olması bu kompleksin doğru yöntemle sentezlendiğini göstermektedir [5,58,112,114].



Şekil 3.11. 2 Bileşiminin kütle spektrumu (MALDI-TOF)

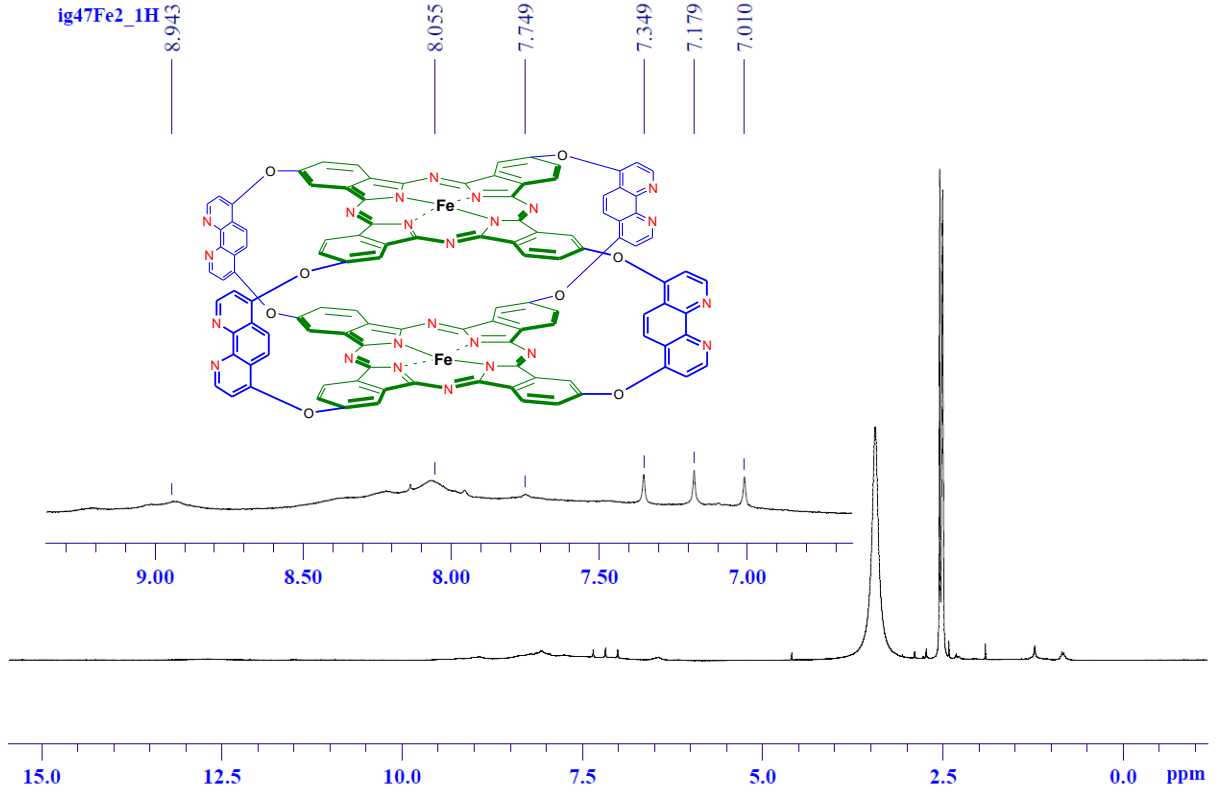
Fenantrolin-4,7-disüstitüe ftalonitril **1** bileşiğinin $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Fe}(\text{AcO})_2$ ile kinolinde, pentanolde tetramerizasyon gerçekleşmezken, etilen glikolde baz kullanmadan ya da DBU varlığında tetramerizasyonu gerçekleştiği UV-VIS spektrumlarıyla gözlenmiştir, fakat ürün eser düzeyde olduğundan dolayı tatmin edici sonuç alınmadı. **1** bileşiğinin DMF de DBU varlığında tetramerizasyonu sonucu **3** bileşiği UV-VIS spektroskopisi ile karakterize edildi lakin farklı çözenler ile yıkama ve kolon kromatografisi gibi birçok farklı saflaştırma yöntemi uygulanmasına rağmen saflaştırılmadı. **1** bileşiği ile $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katıları kuvars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı cam tüpte 10 dakika $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de homojen bir şekilde karıştırılarak ısıtılması sonucu **3** bileşiği sentezlendi ve UV-VIS spektroskopisi ile karakterize edildi fakat birçok farklı saflaştırma yöntemi uygulanmasına rağmen saflaştırılmadı.

1 bileşiği ile $\text{Fe}(\text{AcO})_2$ kuvars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı cam tüpte çözensiz 6 dakika $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de homojen bir şekilde karıştırılarak ısıtılması sonucu **3** bileşiği sentezlendi [66,76]. Tepkime sonunda sert katı kütlesi havanda öğütülüp sokslet düzeneğine alınarak sırasıyla asetik asit, su, EtOH, DMF ile uzun süre soksle edilerek safsızlıklar uzaklaştırıldı ve aseton ile yıkanarak kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı, DMF ve DMSO'da çözünmezken, asidik (1 damla der. HCl ya da H_2SO_4) ortamda DMF'de çok çok az, DMSO'da az çözünmektedir [112].



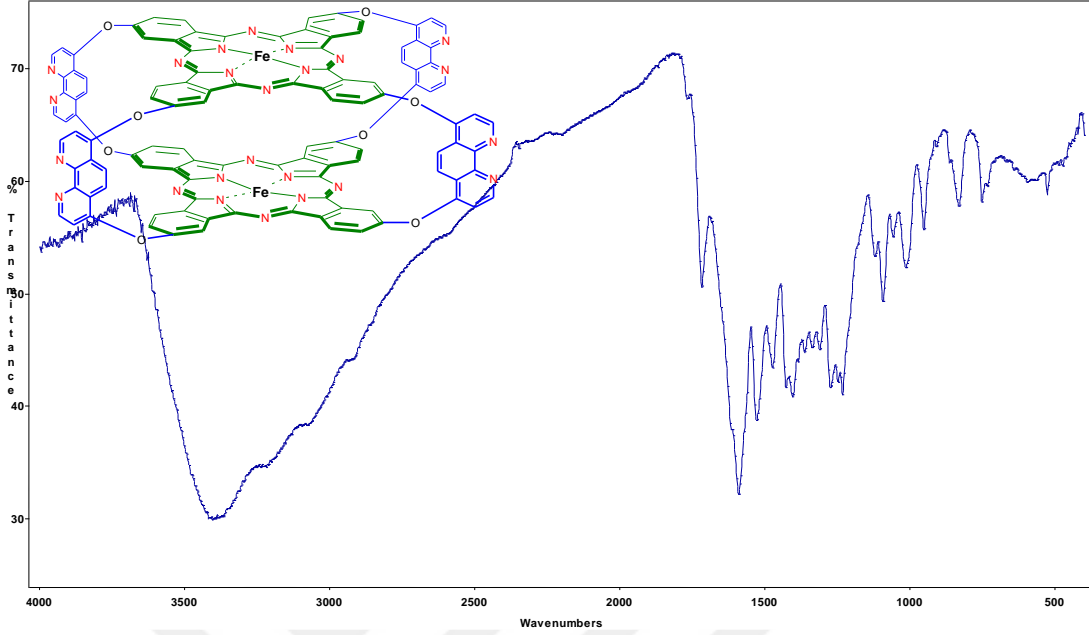
Hazırlanan **3** bileşiği, $^1\text{H-NMR}$, IR, UV-VIS ve kütle spektroskopileri ile karakterize edildi. **3** bileşiğinin asit varlığında DMSO- d_6 da ($^1\text{H-NMR}$ ölçümünde gerekli çözünürlüğü sağlayabilmek için, TFA kullanıldı ama TFA ortamında eser düzeyde çözünebildiği için

yeterli sonuç alınamadı bunun yerine 1 damla % 35 lik HCl eklendi) ölçülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.12), aromatik proton pikleri 8.94-7.01 ppm aralığında bir multipl olarak gözlenmektedir [57,75, 112].



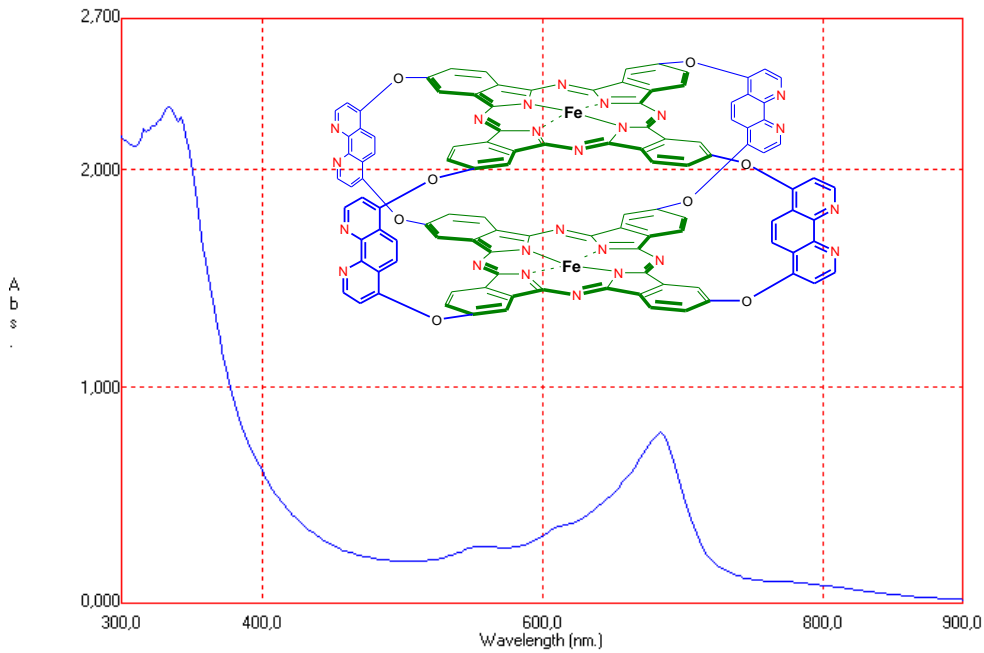
Şekil 3.12. 3 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6 + 50 μL HCl (% 35))

3 bileşğinin KBr pelet hazırlanarak ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.13), ftalonitrile ait CN piki gözlenmemektedir [58,75,112-114].



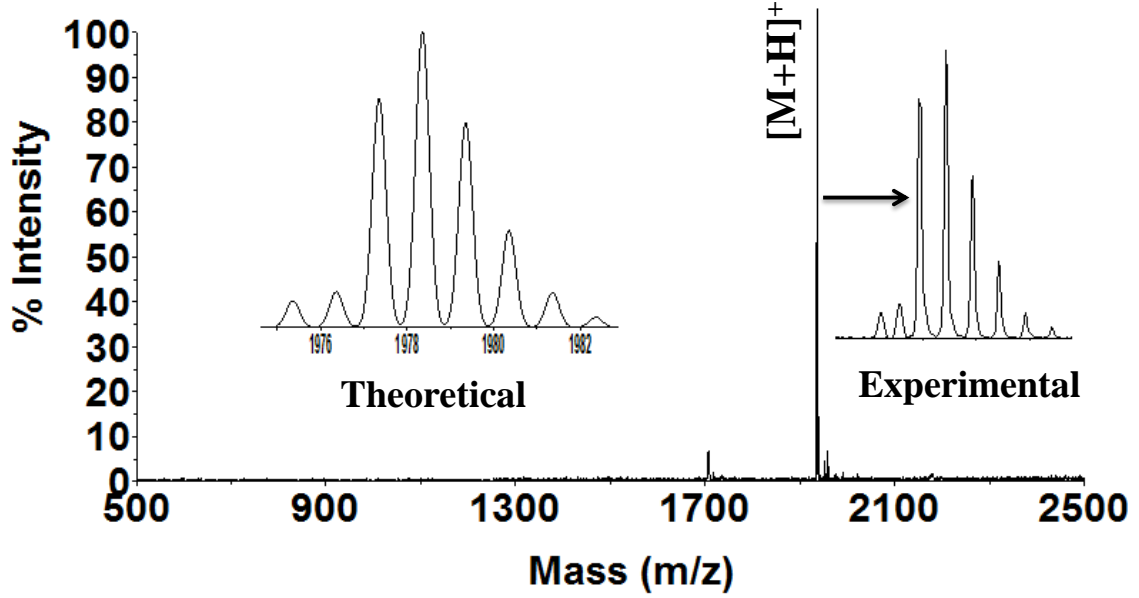
Şekil 3.13. 3 Bileşğinin IR spektrumu

3 Bileşğinin asit varlığında DMSO (1 damla % 35 lik HCl eklendi) da ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.14), 684, 612 nm de yayvan olarak Q-bandı ile omuz ve 556 nm de metal-ligand arasındaki yük transfer geçişinden kaynaklanan bir omuz gözlenirken B bandı 336 nm de gözlenmektedir [75,112-114].



Şekil 3.14. 3 Bileşğinin UV-VIS spektrumu (DMSO + 50 µL HCl (% 35))

3 Bileşiminin kütle spektrumunda (Şekil 3.15) protonlanmış moleküler iyon sinyalinin izotopik sinyal dağılımı ile teorik protonlanmış iyon sinyalinin izotopik sinyal dağılımı aynı özelliğe sahip olması bu kompleksin doğru yöntemle sentezlendiğini göstermektedir [5,58,112,114].

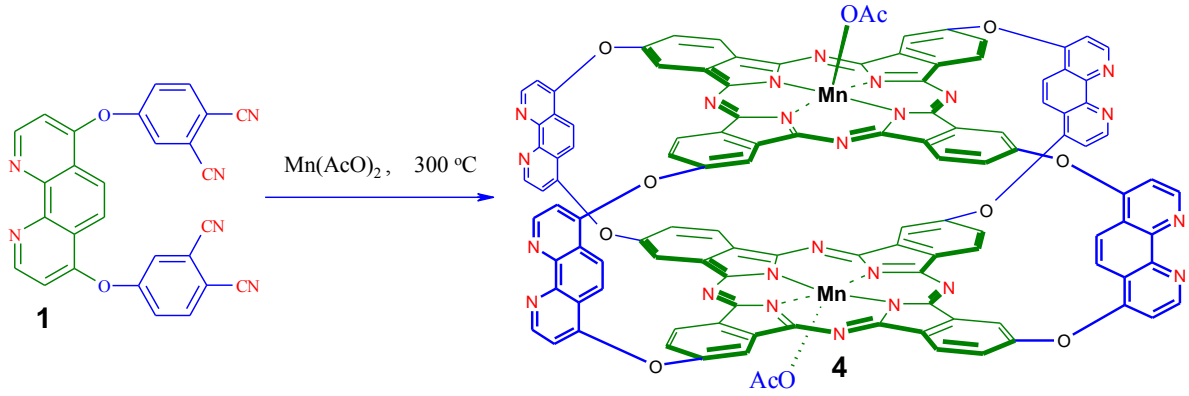


Şekil 3.15. 3 Bileşiminin kütle spektrumu (MALDI-TOF)

Fenantrolin-4,7-disüstitüe ftalonitril **1** bileşiminin $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ veya $Mn(AcO)_2$ ile kinolinde, pentanolde tetramerizasyon gerçekleşmezken DMF de baz kullanmadan ya da DBU bazı varlığında tetramerizasyonu sonucu **4** bileşiği hazırlandı ve UV-VIS spektroskopisi ile karakterize edildi, lakin farklı çözümler ile yıkama ve kolon kromatografisi gibi birçok farklı saflaştırma yöntemi uygulanmasına rağmen saflaştırılmadı. Fenantrolin-4,7-disüstitüe ftalonitrilin **1** bileşiminin, etilen glikolde [115] $Mn(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ (mangan (II) asetat tetrahidrat) ile 36 dakika $200\text{ }^\circ\text{C}$ de karıştırılarak ısıtılması sonucu mangan (III) ftalosiyanın **4** bileşiği sentezlendi. Karışım MeOH ile çöktürüldü, sokslet düzeneğinde farklı çözümlerle yıkanarak saflaştırıldı, ancak çok düşük verimle ürün ele edildi.

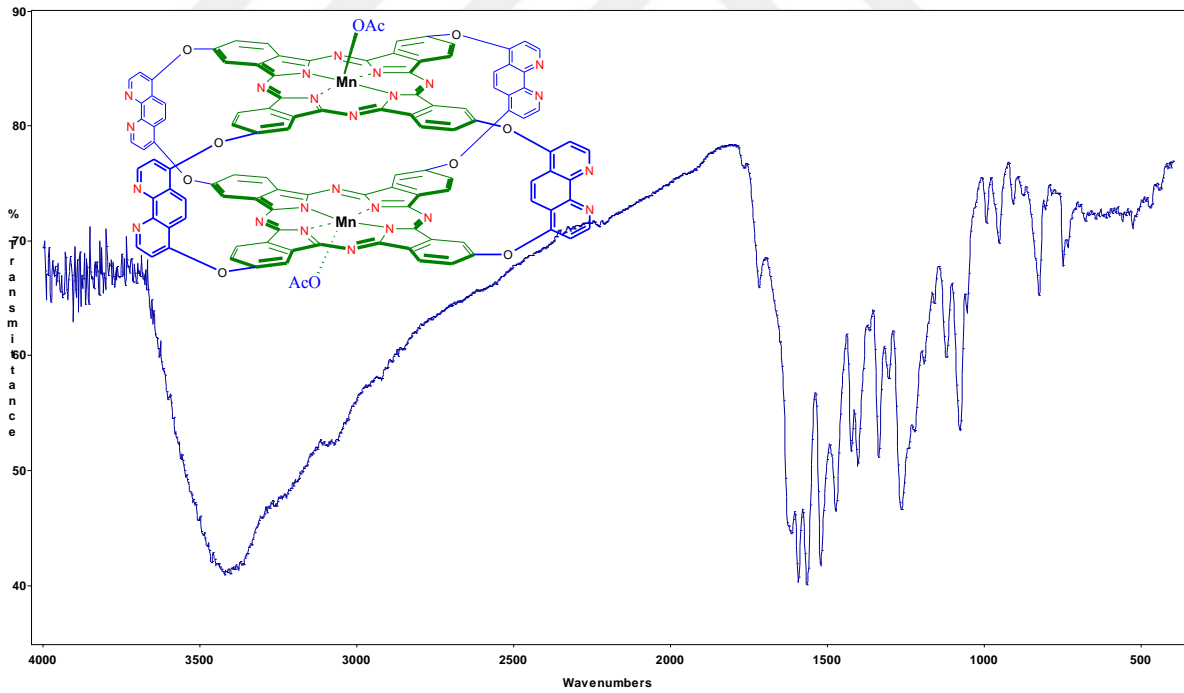
1 bileşiği ve $Mn(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ karışımı kuvars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı kapaklı cam tüpte çözümlerle 22 dakika $330\text{ }^\circ\text{C}$ 'de homojen bir şekilde karıştırılarak **4** bileşiği sentezlendi. Tepkime sonunda elde edilen sert katı havanda öğütüldü, ardından sokslet düzeneğinde farklı çözümlerle yıkanarak saflaştırıldı. Elde

edilen koyu kıvıll katı DMF ve DMSO'da çözünmeyen, asidik (1 damla der. HCl ya da H₂SO₄) ortamda DMF'de çok çok az, DMSO'da az çözünmektedir [112].



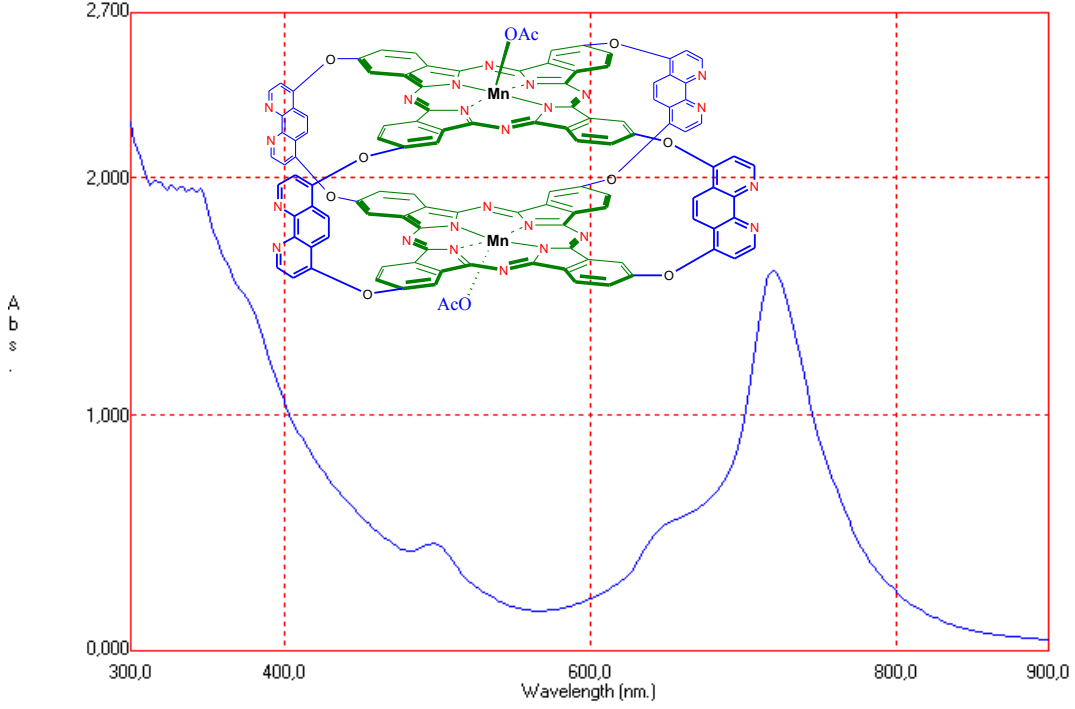
Hazırlanan 4 bileşiği, IR, UV-VIS ve kütle spektroskopileri ile karakterize edildi ve paramanyetik olduğu için ¹H-NMR spektrumu alınmadı [113].

4 bileşiğinin KBr pelet hazırlanarak ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.16), ftalonitrile ait CN piki gözlenmemektedir [112,114,115].



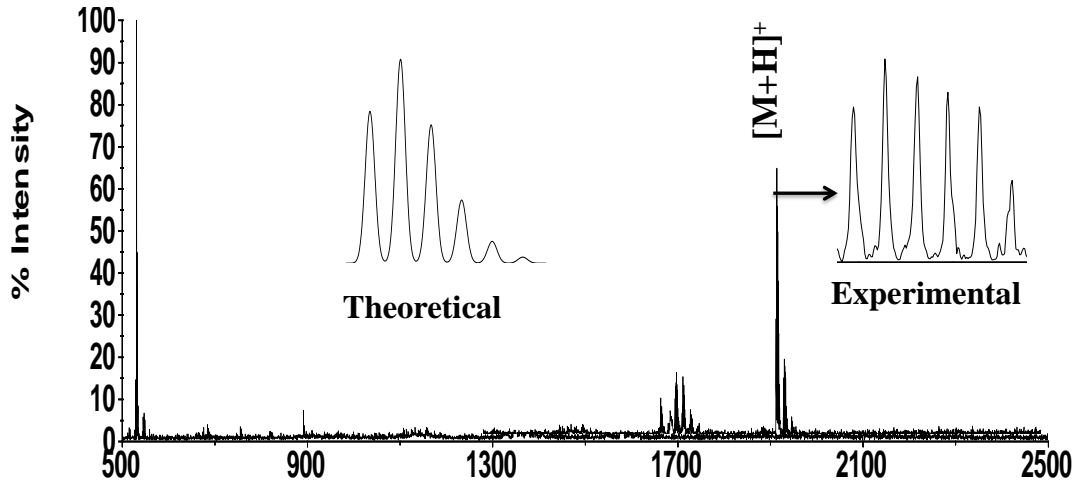
Şekil 3.16. 4 Bileşiğinin IR spektrumu

4 Bileşiminin asit varlığında DMSO da ölçülen (1 damla % 35 lik HCl eklendi) UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.17), 724, 654 nm de yayvan olarak Q-bandı ve 500 nm de metal-ligand arasındaki yük transfer geçişinden kaynaklanan bir omuz gözlenirken, B bandı 342 nm de gözlenmektedir [112,1114,115].



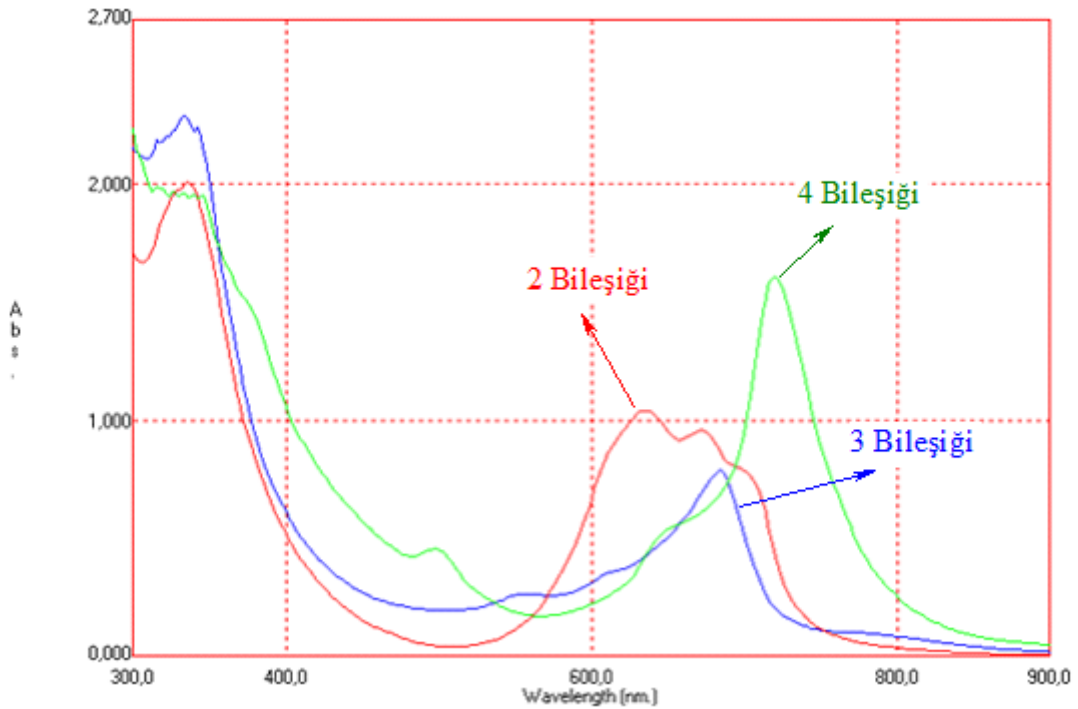
Şekil 3.17. **4** Bileşiminin UV-VIS spektrumu (DMSO + 50 µL HCl (% 35))

4 Bileşiminin kütle spektrumunda (Şekil 3.18) protonlanmış moleküler iyon sinyalinin izotopik sinyal dağılımı ile teorik protonlanmış iyon sinyalinin izotopik sinyal dağılımı aynı özelliğe sahip olması bu kompleksin doğru yöntemle sentezlendiğini göstermektedir [5,112,114].



Şekil 3.18. 4 Bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF)

2, 3 ve 4 Bileşiklerinin asit varlığında (bir damla der. HCl) DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumları (Şekil 3.19) karşılaştırıldığında, mangan falosiyanın türevinin, 4, Q-bandının daha uzun dalga boyuna kaydığı, B-bandlarının hemen hemen aynı olduğu gözlemlendi [5].

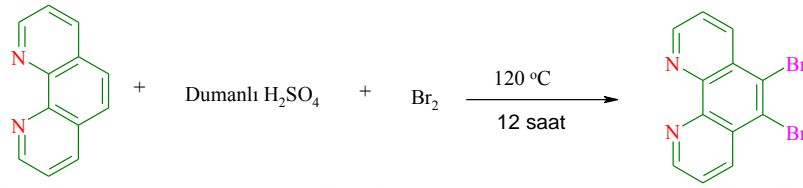


Şekil 3.19. 2, 3, 4 Bileşiğinin UV-VIS spektrumu (DMSO + 50 µL HCl (% 35))

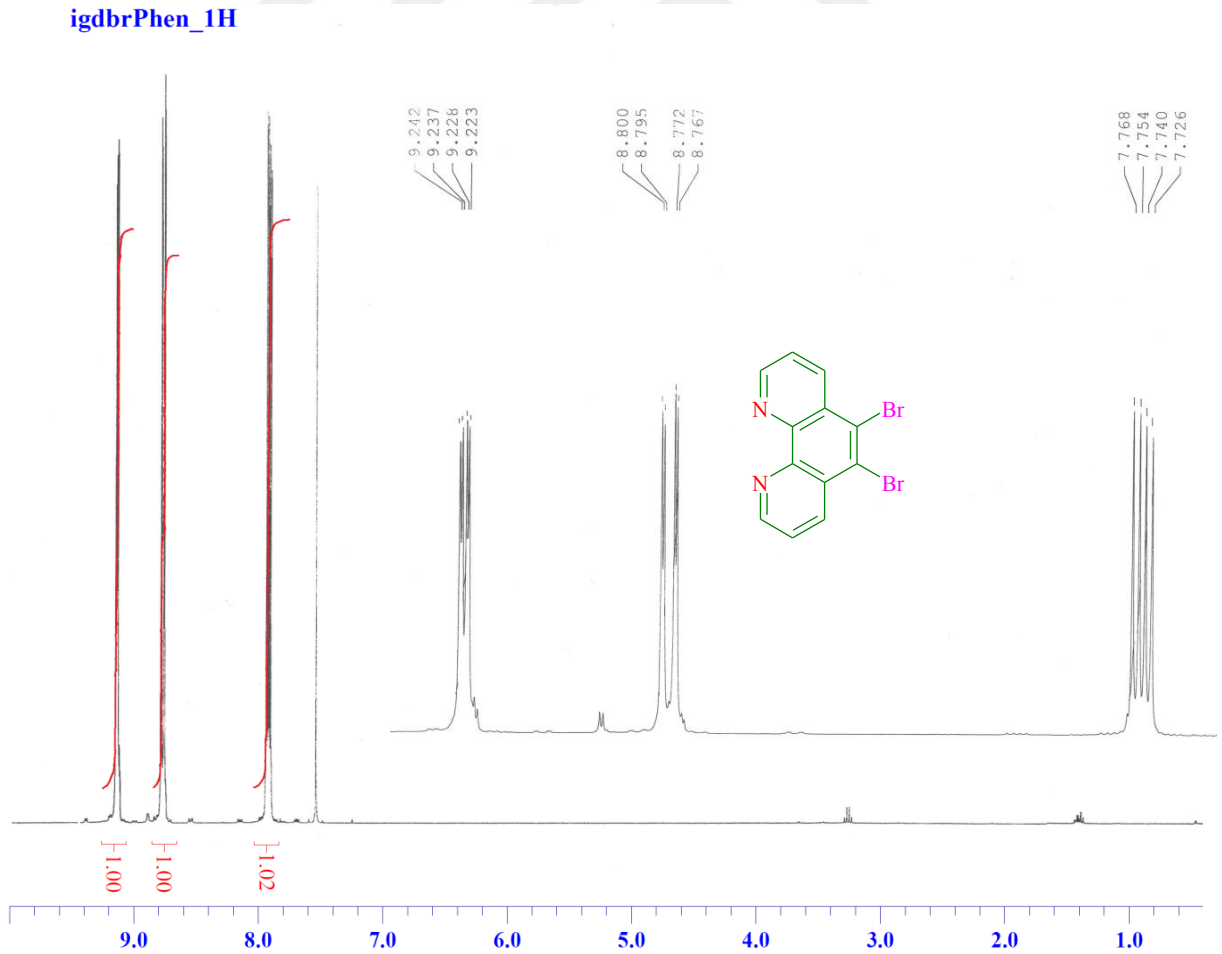
3.2. 5,6-Dietoksifenantrolin Sübstitüe Sepet Tipi Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi

3.2.1. 5,6-Fenantrolin sübstitüe diftalonitril türevi sentezi

İlgili literatüre [106] göre, 1,10-fenantrolin ve dumanlı H₂SO₄ karışımına Br₂ eklenmesiyle oluşan karışım 12 saat 120 °C'de ısıtılması sonucu 5,6-dibromo-1,10-fenantrolin sentezlendi. Elde edilen katı EtOH de kristallendirildi. Açık sarı katı EtOH, CHCl₃, CH₃CN de çözünmektedir.

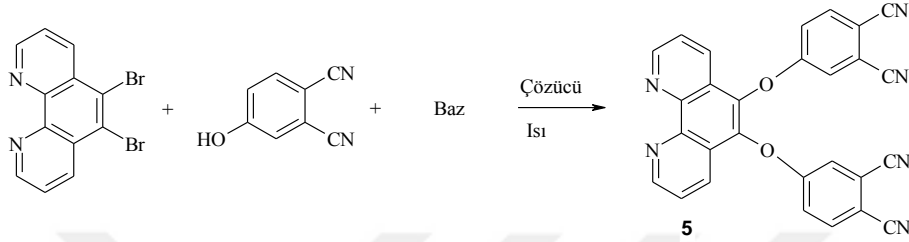


5,6-Dibromo-1,10-fenantrolin bileşiğinin CDCl₃ de ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.20), fenantrolinin aromatik halkalarına ait proton pikleri 9.24-9.22, 8.80-8.77 ve 7.77-7.73 ppm de dublet of dublet olarak gözlemlendi.

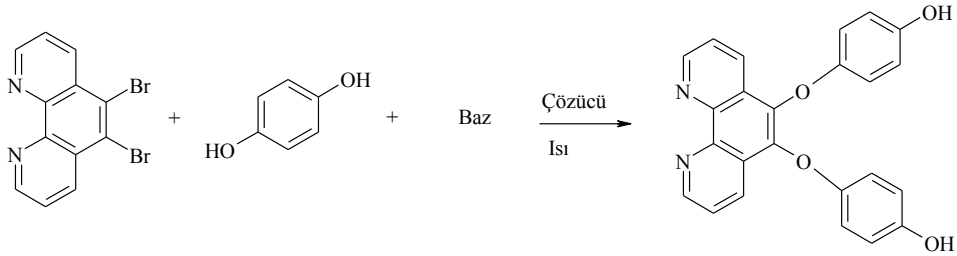


Şekil 3.20. 5,6-Dibromo-1,10-fenantrolin bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

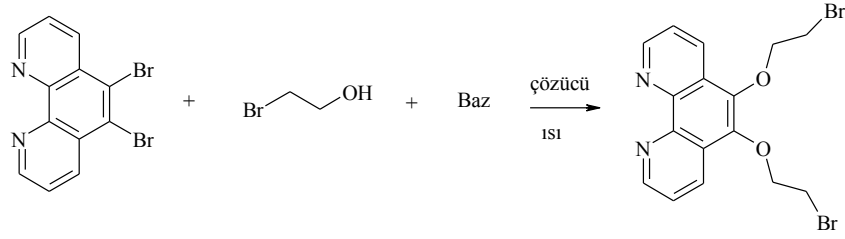
Literatürdeki bazı yöntemler modifiye edilerek [1-5,59-87], 5,6-dibromo-1,10-fenantrolin bileşiğinin farklı ekivalentteki K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve Cs_2CO_3 gibi bazlar ile CH_3CN , THF, DMF ve DMSO gibi farklı çözücülerde, farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda 4-hidroksifaloniitril ile tepkimesi sonucu fenantrolin-5,6-disübstitüe ftalonitril, **5** türevi sentezlenmeye çalışıldı, ancak tatmin edici sonuç alınamadı.



1,10-Fenantrolinin 5,6 konumlarına 4-hidroksifaloniitrili doğrudan bağlamak mümkün olmayınca, fenantrolin türevinin 5,6-konumlarına önce *p*-hidroksibenzen grubu bağlayıp bu kollara ftalonitril türevinin bağlanması amaçlandı. Bu amaçla, yukarıda bahsi geçen [1-5, 57-85] literatürlerdeki benzer yöntemlerle 5,6-dibromo-1,10-fenantrolin bileşiğinin farklı ekivalentteki K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve Cs_2CO_3 gibi bazlar ile CH_3CN , THF, DMF ve DMSO gibi farklı çözücülerde, farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda *p*-hidroksifenol ile etkileştirilmesi sonucu fenantrolin 5,6-disübstitüe fenol türevi sentezlenmeye çalışıldı, fakat yine tatmin edici sonuç alınamadı.

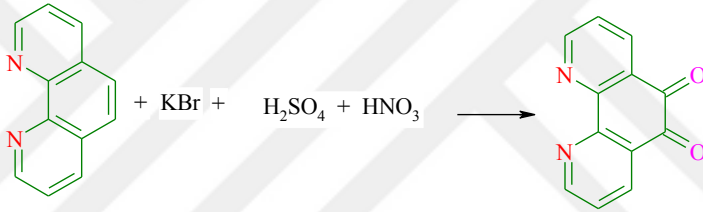


Fenantrolin türevinin 5,6 konumuna aromatik bir grubu bağlayamayınca alifatik bir grubu bağlamak amaçlandı. Bu amaçla 5,6-dibromo-1,10-fenantrolin bileşiğinin farklı ekivalentteki K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve Cs_2CO_3 gibi bazlar ile CH_3CN , THF, DMF ve DMSO gibi farklı çözücülerde, farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda 2-bromoetanol ile etkileştirilmesi sonucu 5,6-etoksibromo sübstitüe fenantrolin türevi sentezlenmeye çalışıldı, fakat yine tatmin edici sonuç alınamadı.

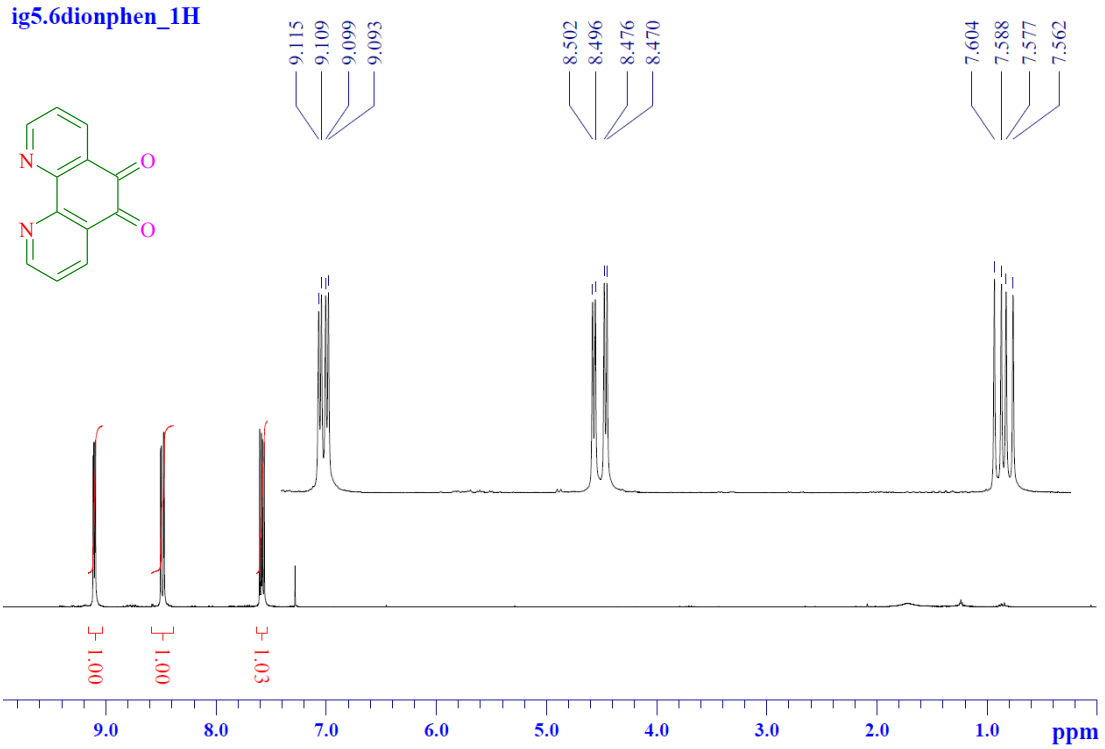


1,10-Fenantrolinin türevinin 5,6-konumlarındaki bromo grupları üzerinden tepkime gerçekleşmeyince, ilgili literatürler [107-109] modifiye edilerek 1,10-fenantrolin-5,6-dion ve bu türevden de 1,10-fenantrolin-5,6-diol sentezlendi.

Tuz-buz banyosundaki 1,10-fenantrolin mono hidrat ya da susuz 1,10-fenantrolin H_2SO_4 ve dumanlı HNO_3 karışımındaki çözeltisine KBr eklendi. Karışım 3 saat $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılması sonucu 1,10-fenantrolin-5,6-dion sentezlendi ve CH_2Cl_2 ile ekstrakte ederek saflaştırıldı. Elde edilen sarı renkli katı, $CHCl_3$, Aseton, THF ve suda çözünmektedir.

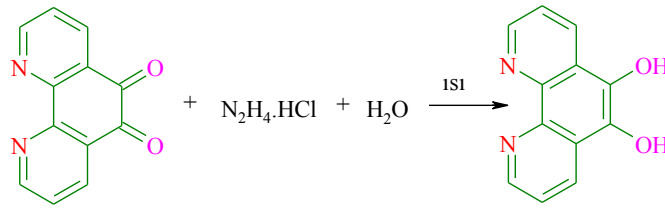


1,10-Fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin $CDCl_3$ de ölçülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.21), fenantrolinin aromatik halkalarına ait proton pikleri 9.12-9.09, 8.50-8.47, 7.60-7.56 ppm de dublet of dublet olarak gözlemlendi.

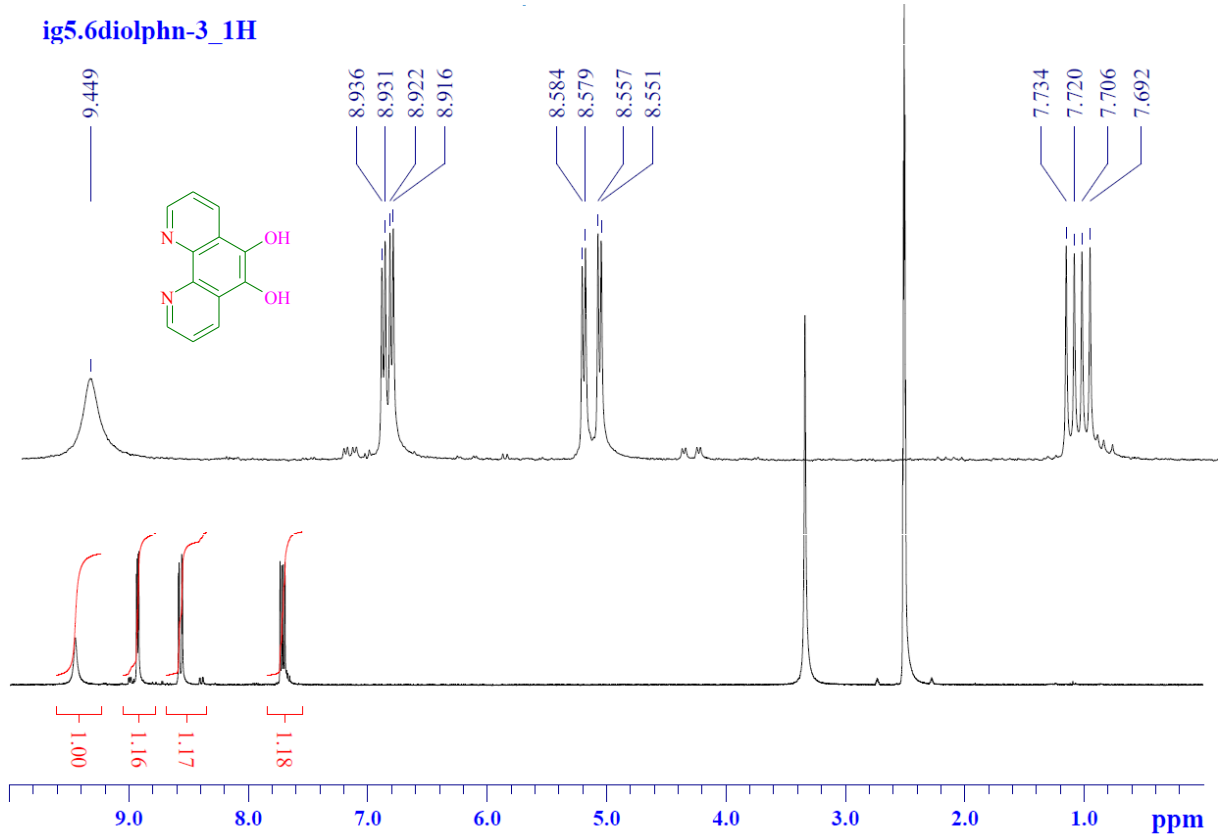


Şekil 3.21. 1,10-Fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

1,10-Fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin HCl varlığında sudaki sarı çözeltisine $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{HCl}$ nin sulu çözeltisi gaz çıkışı takip edilerek azar azar eklenmesi ile 1,10-fenantrolin-5,6-diol bileşiği sentezlendi. Sarı katı farklı çözüenlerle yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen sarı katı, DMF ve DMSO da çok az çözünmektedir.

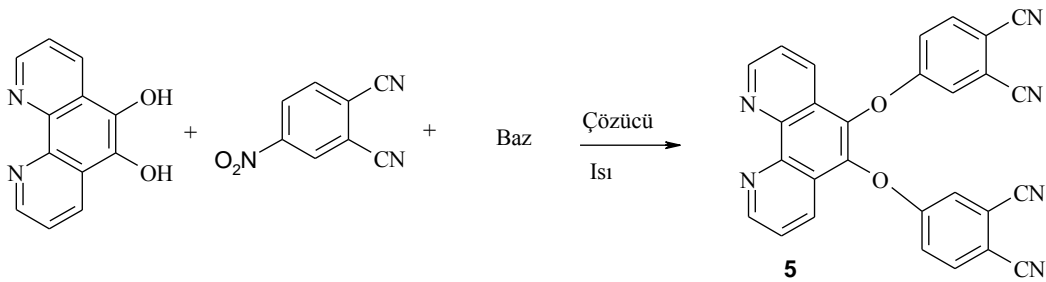


1,10-Fenantrolin-5,6-diol bileşiğinin DMSO-d_6 da ölçülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (**Şekil 3.22**), 9.45 ppm de $-\text{OH}$ grubuna ait pik yayvan singlet gelirken, fenantrolinin aromatik halkalarına ait proton pikleri 8.94-8.92, 8.58-8.55 ve 7.73-7.69 ppm de dublet of dublet şeklinde gözlemlendi.

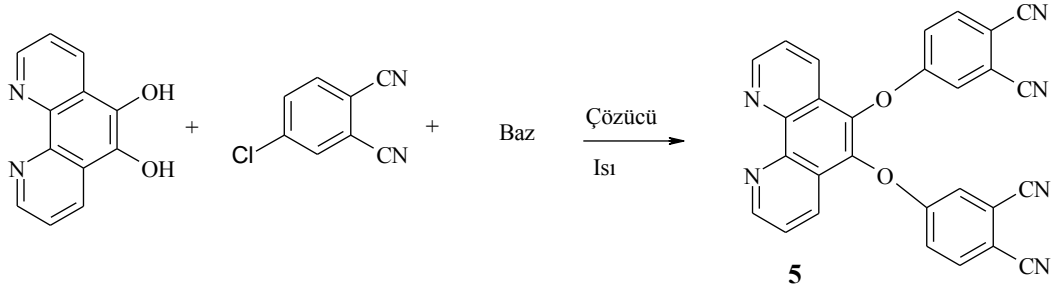


Şekil 3.22. 1,10-Fenantrolin-5,6-diol bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)

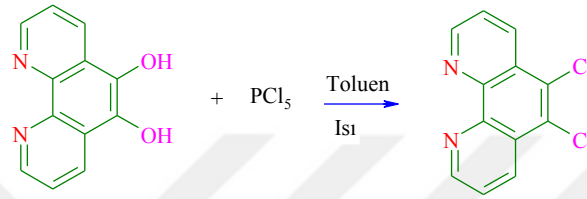
1,10-Fenantrolin-5,6-diol bileşiğinin farklı ekivalentteki K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve Cs_2CO_3 gibi bazlar ile CH_3CN , THF, DMF ve DMSO gibi farklı çözücülerde, farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda, 4-nitroftalonitril ile etkileştirilmesi sonucu **5** bileşiği sentezlenmeye çalışıldı, fakat tatmin edici sonuç alınmadı.



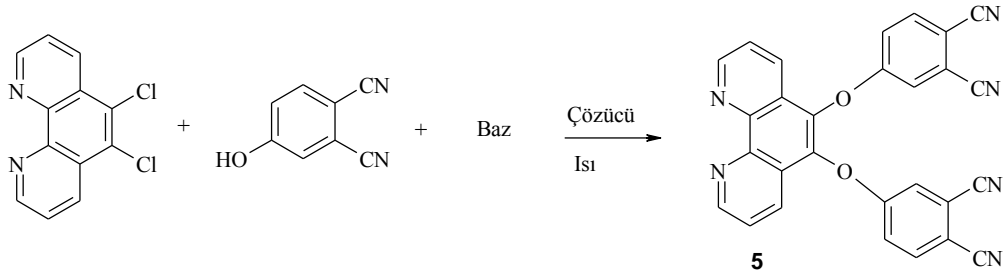
1,10-Fenantrolin-5,6-diol bileşiğinin farklı ekivalentteki K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve Cs_2CO_3 gibi bazlar ile CH_3CN , THF, DMF ve DMSO gibi farklı çözücülerde, farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda 4-kloroftalonitril ile etkileştirilmesi sonucu **5** bileşiği sentezlenmeye çalışıldı fakat tatmin edici sonuç alınmadı.



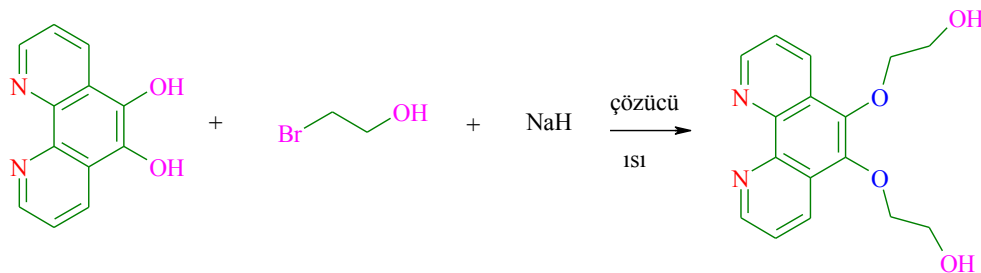
1,10-Fenantrolin-5,6-diol, susuz toluende PCl_5 tepkimesi sonucunda 5,6-dikloro-1,10-fenantrolin sentezlendi [116].



5,6-Dikloro-1,10-fenantrolinbileşiğinin farklı ekvalentteki K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve Cs_2CO_3 gibi bazlar ile CH_3CN , THF, DMF ve DMSO gibi farklı çözücülerde, farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda 4-hidroksifitalonitril ile tepkimesi sonucu 5 bileşiği sentezlenmeye çalışıldı, fakat tatmin edici sonuç alınamadı. Fenantrolin halkasının 5,6-konumuna ftalonitrilin bağlanmaması muhtemelen sterik etkiden olabilir.

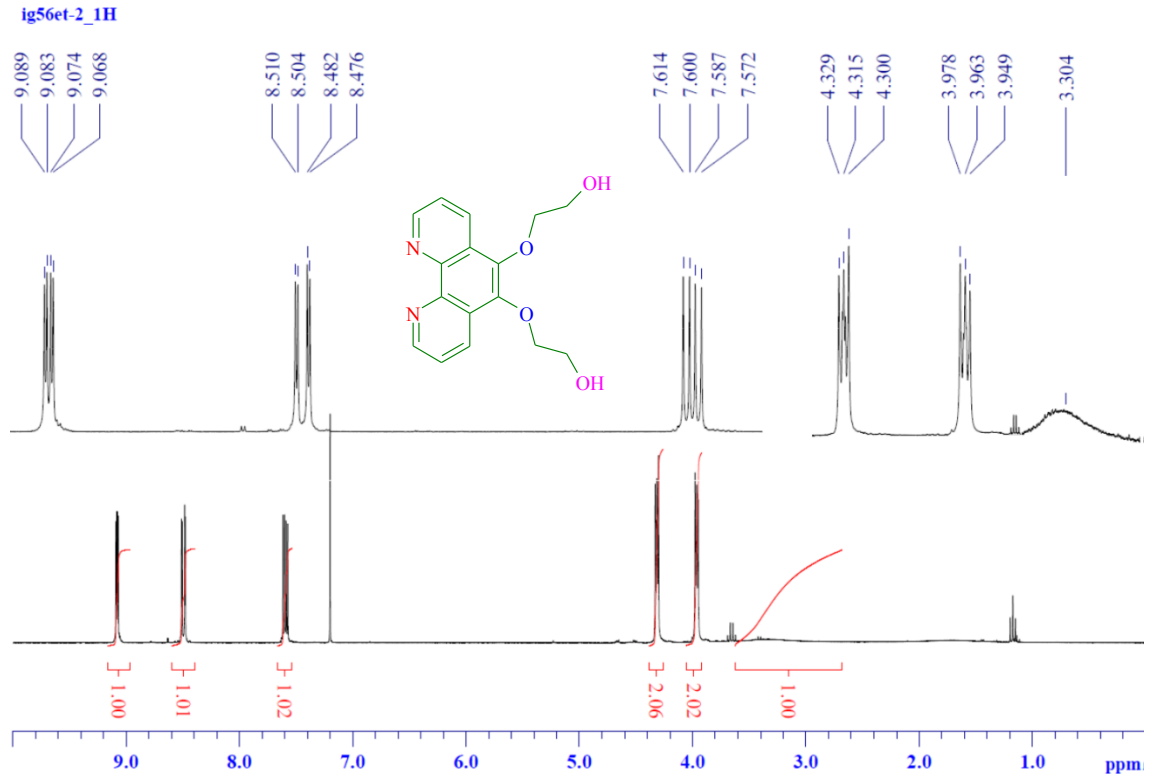


İlgili literatür [110] modifiye edilerek, susuz DMF'de NaH ile 5,6-dihidroksi-1,10-fenantrolinin etkileşmesi ile hazırlanan sodyum tuzunun 2-bromoetanol ile tepkimesi sonucu 5,6-bis(2-hidroksietoksi)-1,10-fenantrolin bileşiği sentezlendi, kızılımsı ham ürün EtOH kristallendi. Beyaz katı, CHCl_3 , CH_3CN , Aseton, THF, EtOH ile çözünmektedir.



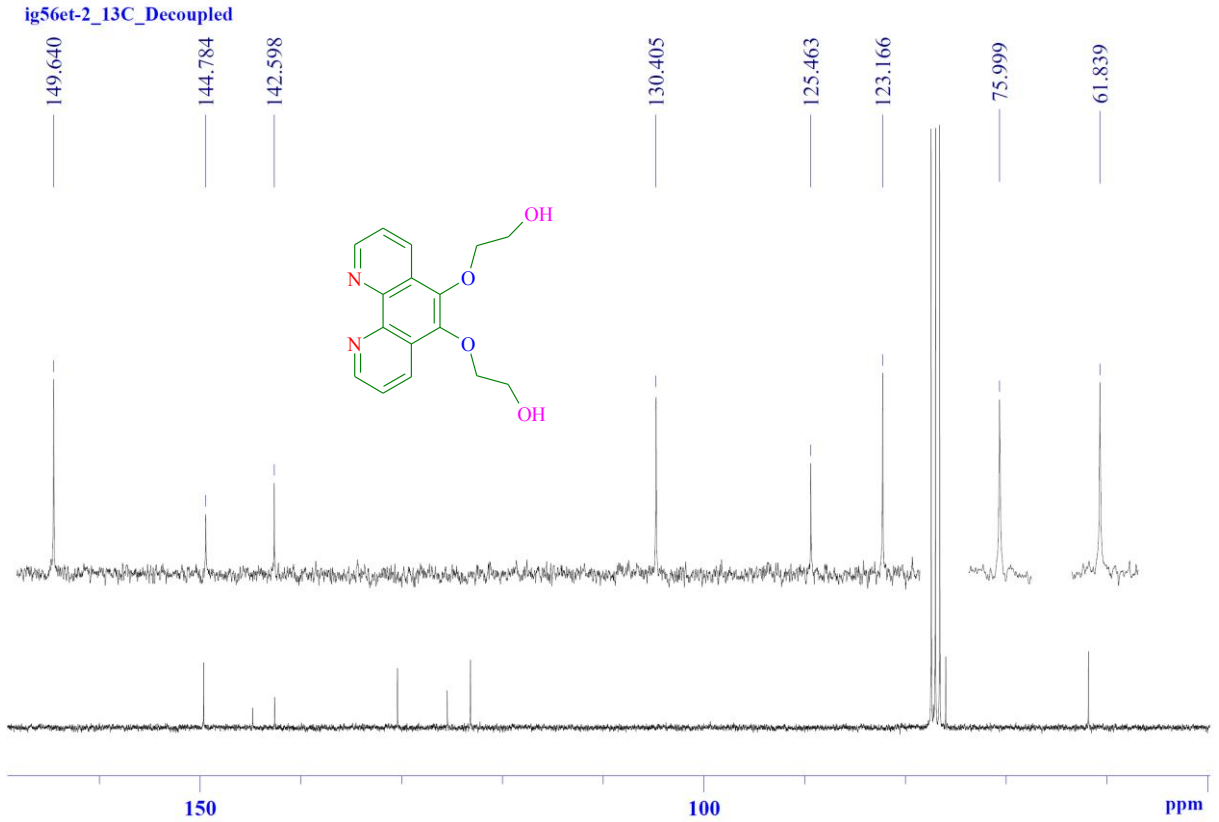
5,6-Bis(2-hidroksietoksi)-1,10-fenantrolin $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve elementel analiz ile karakterize edildi.

5,6-Bis(2-hidroksietoksi)-1,10-fenantrolinin CDCl_3 de ölçülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.23), fenantrolinin aromatik halkalarına ait proton pikleri 9.08-9.07, 8.50-8.48, 7.60-7.58 ppm de dublet of dublet, alifatik CH_2 gruplarına ait protonlar ise 4.32-4.30 ve 3.97-3.96 ppm de multipler ve $-\text{OH}$ gruplarına ait 2 proton ise 3.30 ppm de yayvan singlet pik olarak gözlemlendi. Ayrıca ürün piklerinin yanında çözücü (Et_2O) pikleride gözlemlenmiştir.



Şekil 3.23. 5,6-Bis(2-hidroksietoksi)-1,10-fenantrolin bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

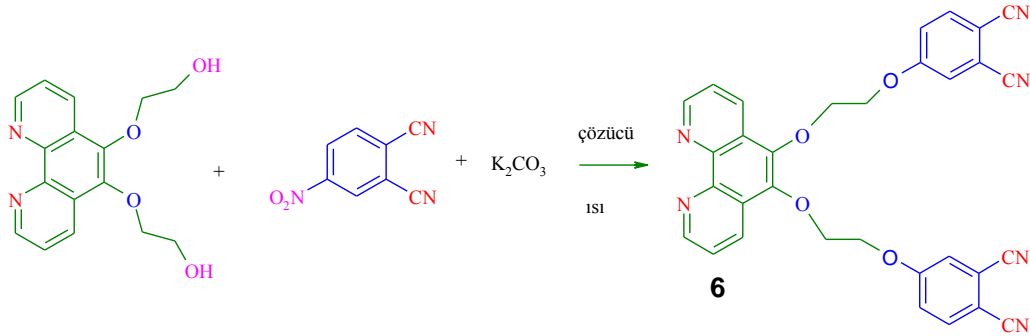
5,6-Bis(2-hidroksietoksi)-1,10-fenantrolinin CDCl_3 de ölçülen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.24), fenantrolinin aromatik halkalarına ait karbon pikleri 149.64, 144.78, 142.59, 130.40, 125.46, 123.16 ppm de gözlenirken alifatik CH_2 gruplarına ait karbon pikleri 76.00, 61.84 ppm de gözlemlendi.



Şekil 3.24. 5,6-Bis(2-hidroksietoksi)-1,10-fenantrolin bileşiğinin ^{13}C -NMRspektrumu (CDCl_3)

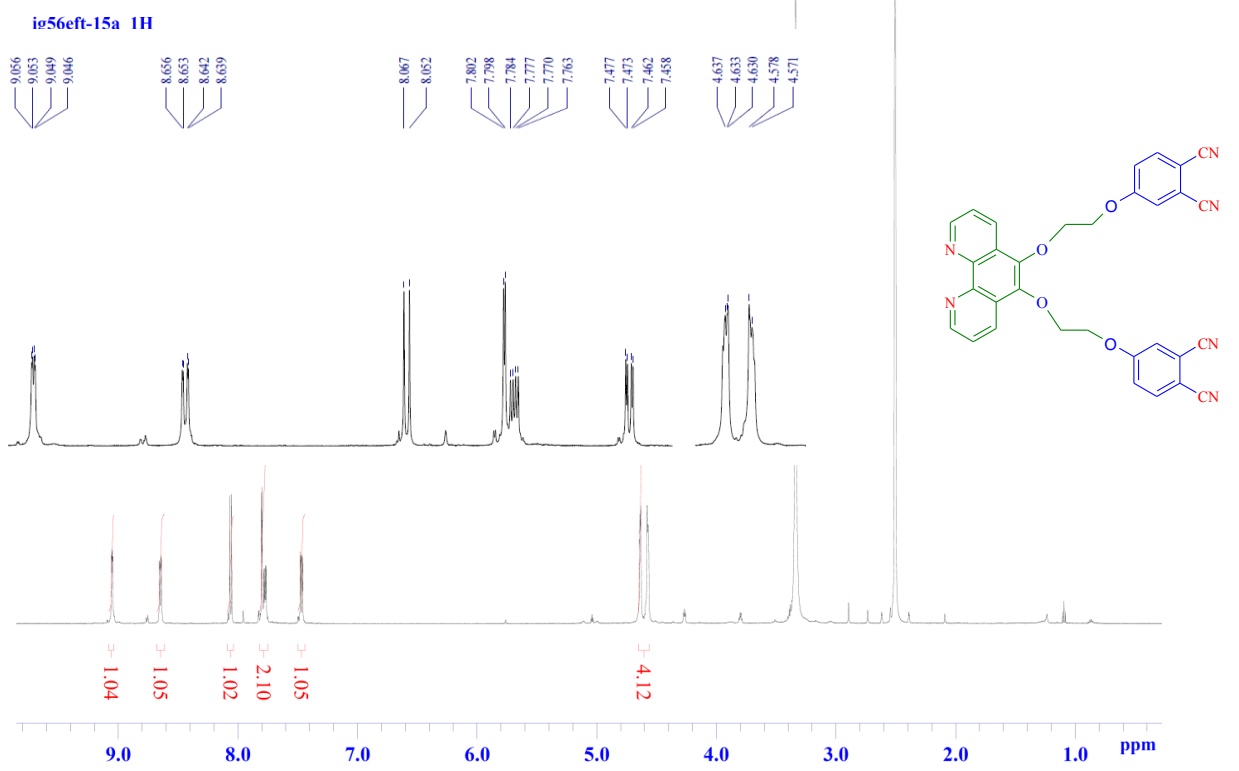
Literatürdeki bazı yöntemler [1-5,57-85] modifiye edilerek 1,10-fenantrolin-5,6-dietoksisüstitüe diftalonitril (**6**) bileşiği sentezlendi.

5,6-Bis(2-hidroksietoksi)-1,10-fenantrolin bileşiği ve 4-nitroftalonitrilin susuz CH_3CN 'deki sarı süspansiyonu susuz K_2CO_3 varlığında 5 gün 85°C 'de karıştırarak ısıtılması sonucu **6** bileşiği sentezlendi, DMF'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen beyaz katı, DMF ve DMSO da az çözünmektedir.



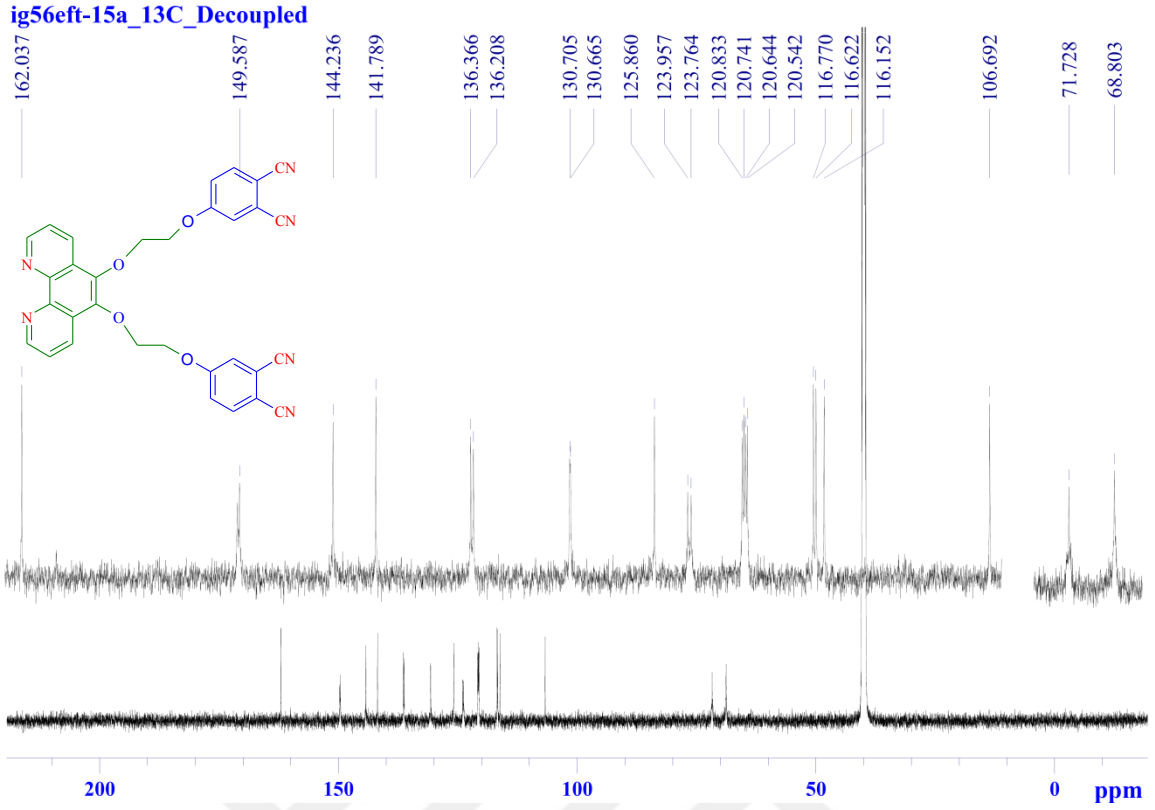
Hazırlanan **6** bileşiği ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR spektroskopisi ve Elementel Analiz ile karakterize edildi.

6 Bileşiminin DMSO-d₆ da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.25), fenantrolinin aromatik halkalarına ait protonlar 9.06-9.05, 8.66-8.64, 7.78-7.76 ppm de dublet of dublet, ftalonitrilin aromatik halkalarına ait protonlar 8.06 ppm de dublet, 7.80 ppm de dublet ve 7.48-7.46 ppm de dublet of dublet ve alifatik CH₂ gruplarına ait proton ise 4.64-4.63 ve 4.49-4.57 ppm de multiplet olarak gözlenmektedir [58,107, 110].



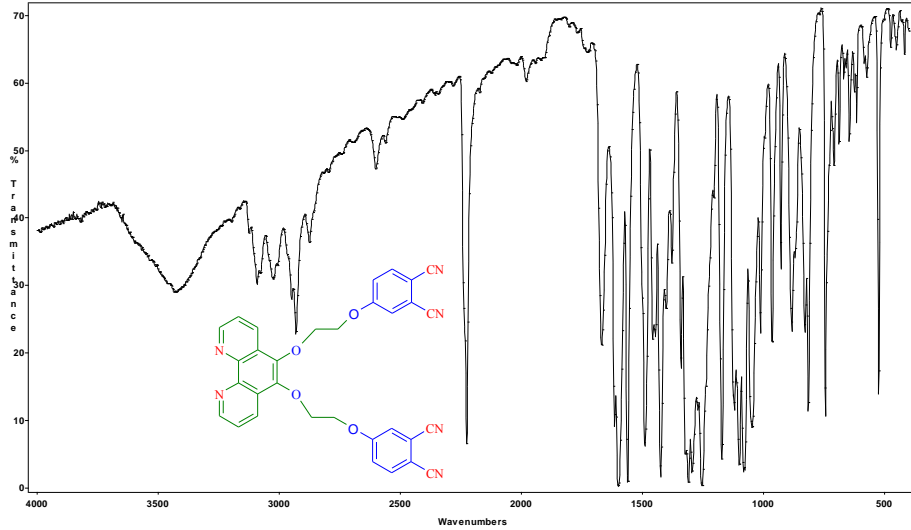
Şekil 3.25. **6** Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

6 Bileşiminin DMSO-d₆ da ölçülen ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 3.26), 116.15 ppm de birbirine simetrik konumda olan -C≡N grubundaki karbona ait tek pik gözlenirken, aromatik halkalara ait karbon pikleri 162.04, 149.71-149.58, 144.23, 141.79, 136.36-136.21, 130.70, 125.86, 123.95-123.76, 120.83-120.74-120.64-120.54, 116.77-116.62, 106.69 ppm de gözlemlendi ve oksijen köprüleri arasındaki alifatik CH₂ gruplarına ait karbon pikleri ise 71.72, 68.80 ppm de gözlenmektedir [58, 83, 107].



Şekil 3.26. 6 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

6 Bileşiğinin KBr pelet hazırlanarak ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.27), 2226 cm^{-1} de ftalonitrile ait $-\text{C}\equiv\text{N}$ piki gözlenmektedir [70,105].



Şekil 3.27. 6 Bileşiğinin IR spektrumu

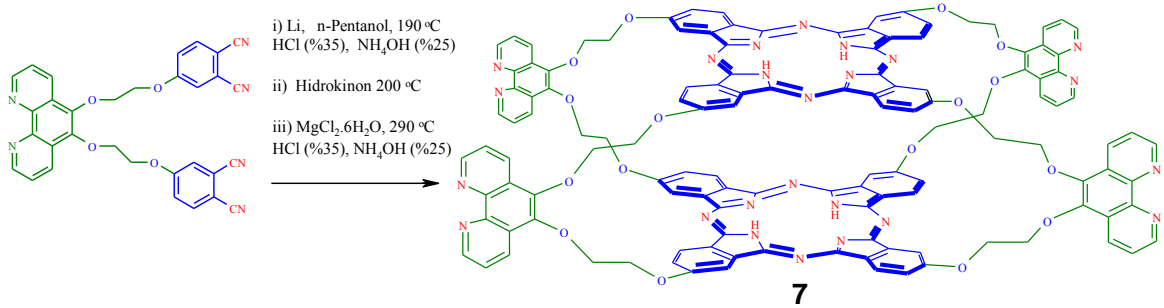
6 Bileşiği için yapılan Elementel Analiz ölçüm sonucunda teorik değerler ile deneysel değerlerin uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

3.2.2. 5,6-Etoksifenantrolin sübstitüe sepet tipimetalsiz 7, demir (II) 8 ve mangan (III) 9, ftalosiyenin türevlerinin sentezi

Fenantrolin-5,6-disübstitüe ftalonitril 6 bileşiğinin tetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyenin 7 bileşiğini elde etmek amacıyla literatürdeki [1,62,75,77,111] birçok farklı sentez yöntemi denendi. Üç farklı yöntem 5,6-fenantrolin sübstitüe sepet tipi metalsiz ftalosiyenin 7 bileşiği sentezlendi:

1. Yöntem: Ftalonitril türevi ile hidrokinonun homojen karışımının 200 °C’de ısıtılmasıyla 5,6-fenantrolin sübstitüe sepet tipi metalsiz ftalosiyenin 7 bileşiği sentezlendi. Elde edilen koyu yeşil katı sokslet düzeneğinde farklı çözügenlerle yıkanarak saflaştırıldı, verim % 11.
2. Yöntem: Ftalonitril türevi ve lityum metalinin pentanolde 190 °C’de ısıtılması sonucu lityum ftalosiyenin türevi sentezlendi ve 1. yöntemdeki gibi saflaştırıldı. Lityum ftalosiyenin DMSO da asidik hidrolizi sonucu metalsiz ftalosiyenin türevi elde edildi, verim %20.
3. Yöntem: Ftalonitril türevi ve MgCl₂.6H₂O homojen karışımı çözümsüz 290 °C’de ısıtılmasıyla magnezyum ftalosiyenin türevi ve bunun asidik hidroliziyle metalsiz ftalosiyenin türevi elde edildi, 2. yöntemdeki gibi saflaştırıldı ve verim % 27.

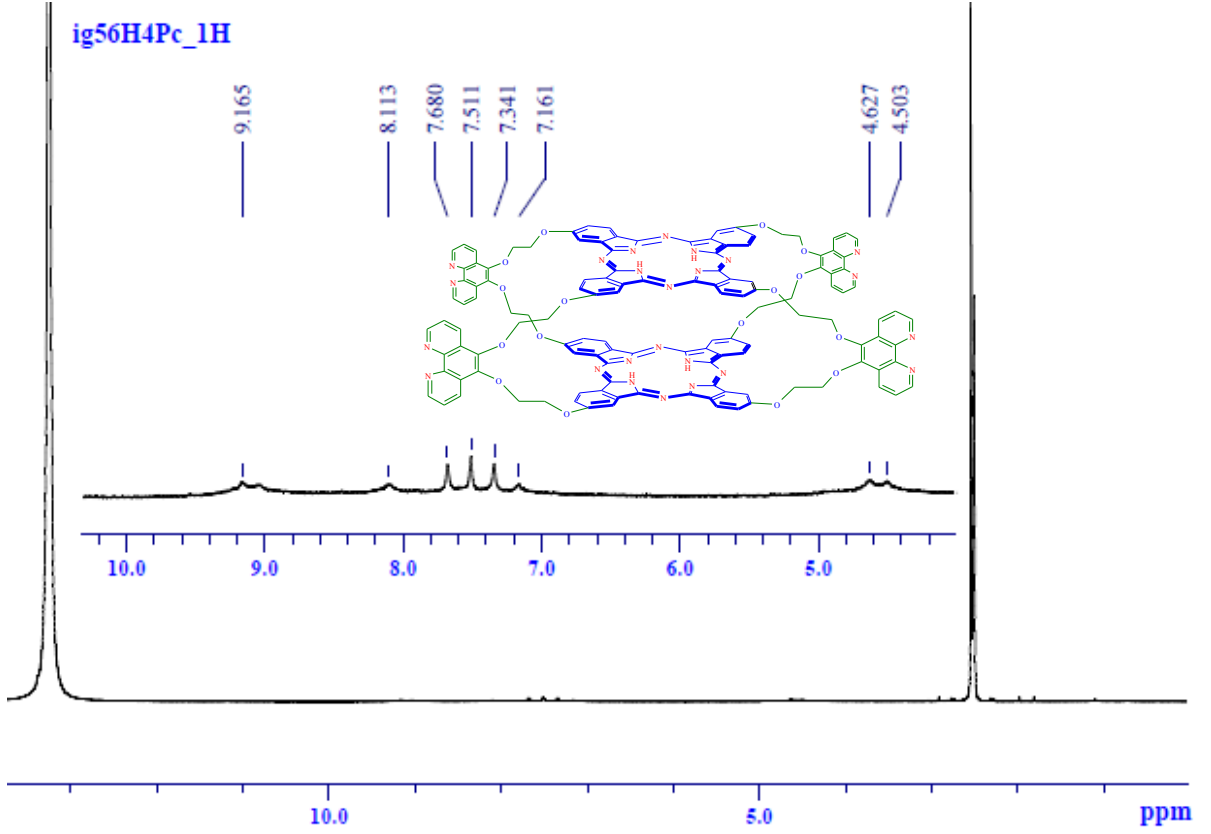
Elde edilen koyu yeşil katı, DMF ve DMSO’da çözünmezken, asidik (1 damla der. HCl ya da H₂SO₄) ortamda DMF’de çok az, DMSO’da az çözünmektedir.



Hazırlanan 7 bileşiği, ¹H-NMR, IR, UV-VIS ve Kütle spektroskopileri ile karakterize edildi.

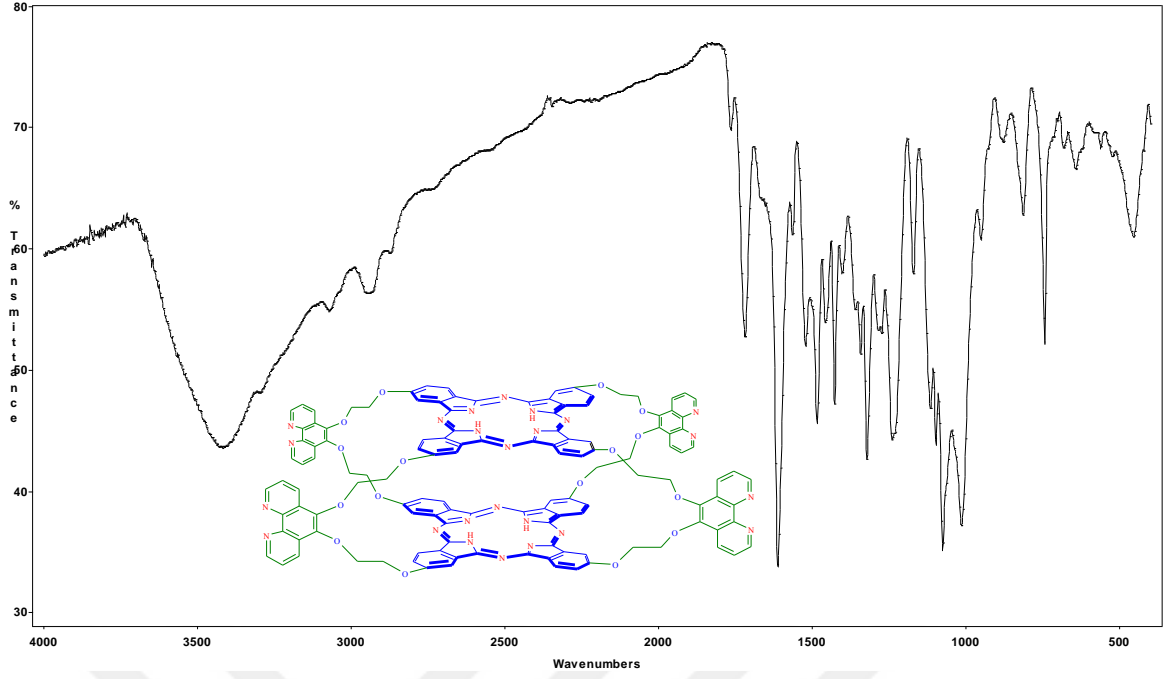
7 Bileşiğinin, ≈ 100 µL % 35 lik HCl asit varlığında DMSO-d₆ da (¹H-NMR ölçümünde gerekli çözünürlüğü sağlayabilmek için, TFA kullanıldı ama TFA ile eser düzeyde çözünebildiği için yeterli sonuç alınamadı bunun yerine 2 damla % 35 lik HCl eklendi) ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.28), aromatik halkalara ait proton pikleri 9.17-

7.16 ppm aralığında ve alifatik gruplara ait proton pikleri ise 4,63-4,50 ppm de gözlenmektedir [58,70,112]. Ftalosiyanın halkasının merkezindeki NH gruplarına ait proton pikleri DMSO varlığında gözlenememiştir [113]. Bu bileşiğin çözünürlüğünün daha az olmasından dolayı, ürünü çözmek için daha fazla asit kullanıldığından ¹H-NMR spektrumunda yaklaşık 13 ppm de asite ait proton piki ve DMSO daki su piki, yaklaşık 2.5 ppm de ise çözücü piki gözlenmektedir.



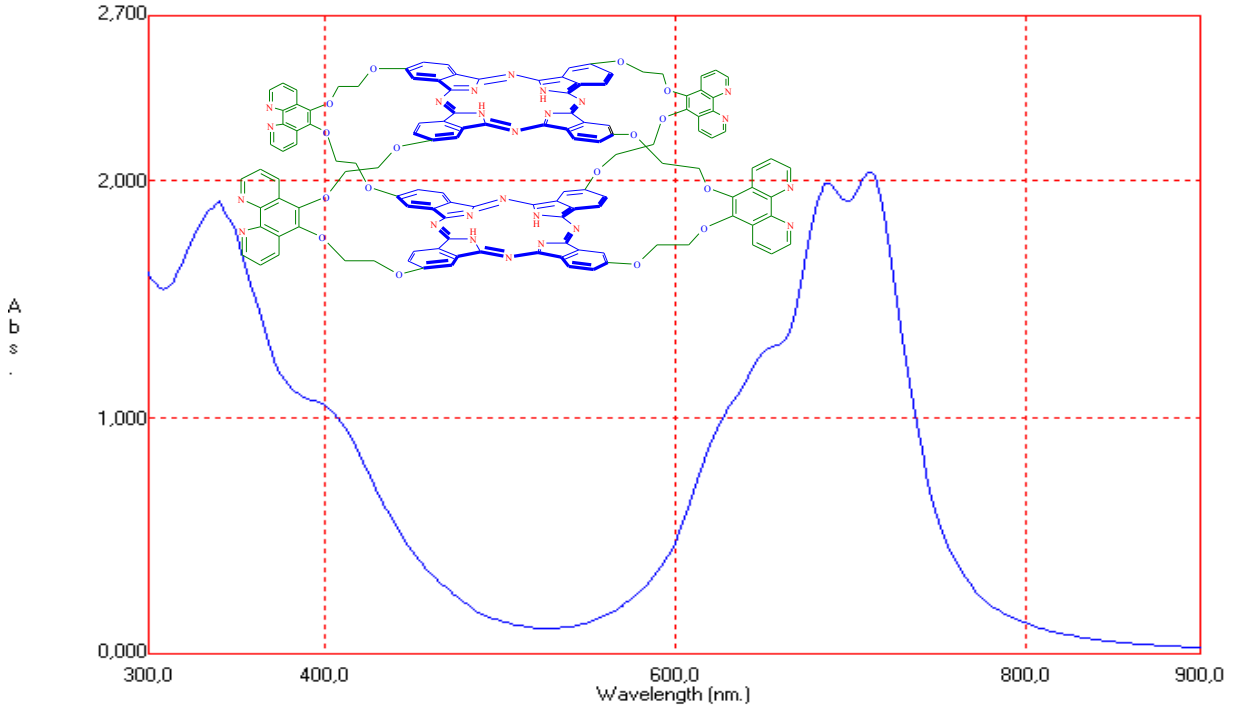
Şekil 3.28. 7 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆ + 100 µL HCl (% 35)).

7 Bileşiğinin KBr pelet hazırlanarak ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.29) ftalonitrile ait CN piki gözlenmemektedir [58,105,114].



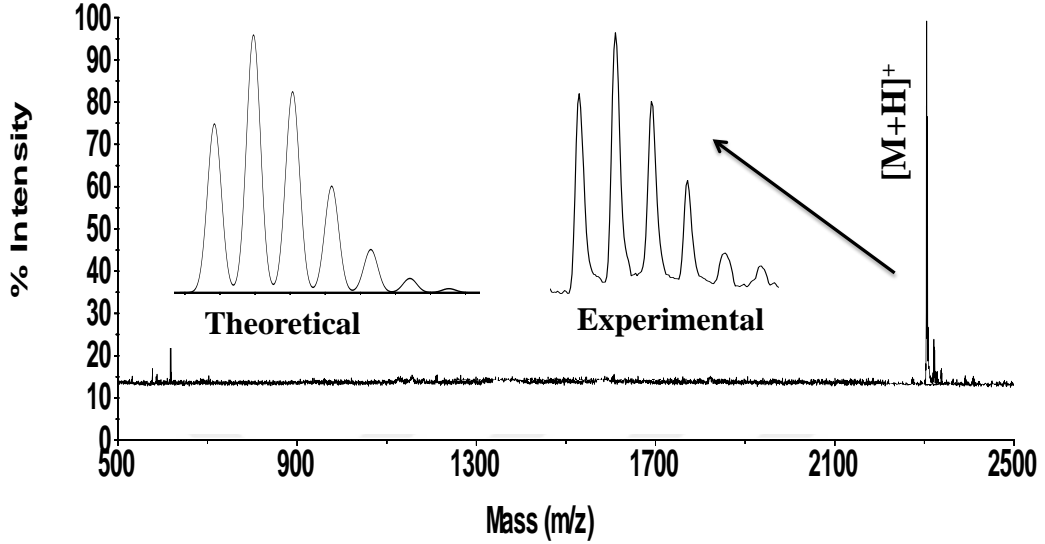
Şekil 3.29. 7 Bileşiğinin IR spektrumu

7 Bileşiğinin DMSO ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.30), 712, 688, 656, 624 nm de ikiye bölünmüş Q bandı ve 400 nm de ise omuz gözlenirken B bandı 342 nm de gözlenmemektedir [58,62,75,114].



Şekil 3.30. 7 Bileşiğinin UV-VIS spektrumu (DMSO + 100 µL HCl (% 35))

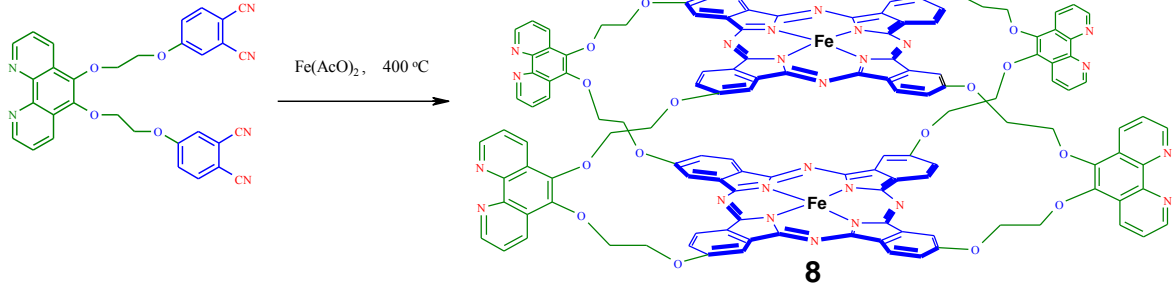
7 Bileşiminin kütle spektrumunda (Şekil 3.31) protonlanmış moleküler iyon sinyalinin izotopik sinyal dağılımı ile teorik protonlanmış iyon sinyalinin izotopik sinyal dağılımının aynı özelliğe sahip olması bu kompleksin doğru yöntemle sentezlendiğini göstermektedir [5,58,75,114].



Şekil 3.31. 7 Bileşiminin kütle spektrumu (MALDI-TOF)

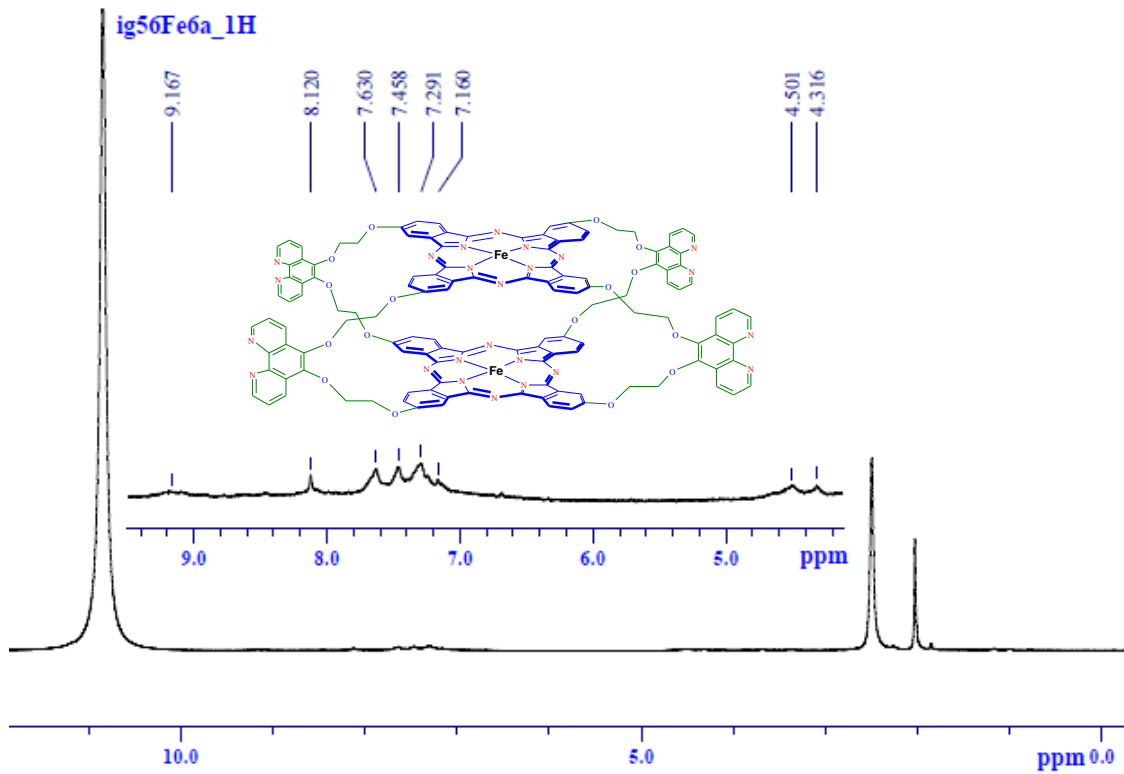
Fenantrolin-5,6-disüstitüe ftalonitril **6** bileşiminin $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Fe}(\text{AcO})_2$ ile kinolinde, pentanolde ve etilen glikolde sentezi gerçekleşmezken min. DMF ortamında baz kullanmadan veya DBU bazı varlığında riflaks sıcaklığında tetramerizasyonu sonucu **8** bileşiği sentezlendi ve UV-VIS spektroskopisi ile karakterize edildi lakin farklı çözgenlerle yıkama ve kolon kromatografisi gibi birçok farklı saflaştırma yöntemi uygulanmasına rağmen saflaştırılmadı. **6** Bileşiği ile $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katıları kuvars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı cam tüpte çözgensiz 10 dakika $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de homojen bir şekilde karıştırılarak ısıtılması sonucu **8** bileşiği sentezlendi ve UV-VIS spektroskopisi ile karakterize edildi fakat birçok farklı saflaştırma yöntemi uygulanmasına rağmen saflaştırılmadı.

6 bileşiği ile $\text{Fe}(\text{AcO})_2$ kuvars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı cam tüpte çözgensiz 11 dakika $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de homojen bir şekilde karıştırılarak ısıtılması sonucu **8** bileşiği sentezlendi. Tepkime sonunda sert katı kütlesi havanda öğütülüp sokslet düzeneğine alınarak sırasıyla asetik asit, su, EtOH, DMF ile uzun süre soksle edilerek safsızlıklar uzaklaştırıldı ve aseton ile yıkanarak kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı, DMF ve DMSO'da çözünmezken, asidik (1 damla der. HCl ya da H_2SO_4) ortamda DMF'de çok çok az, DMSO'da az çözünmektedir [112].



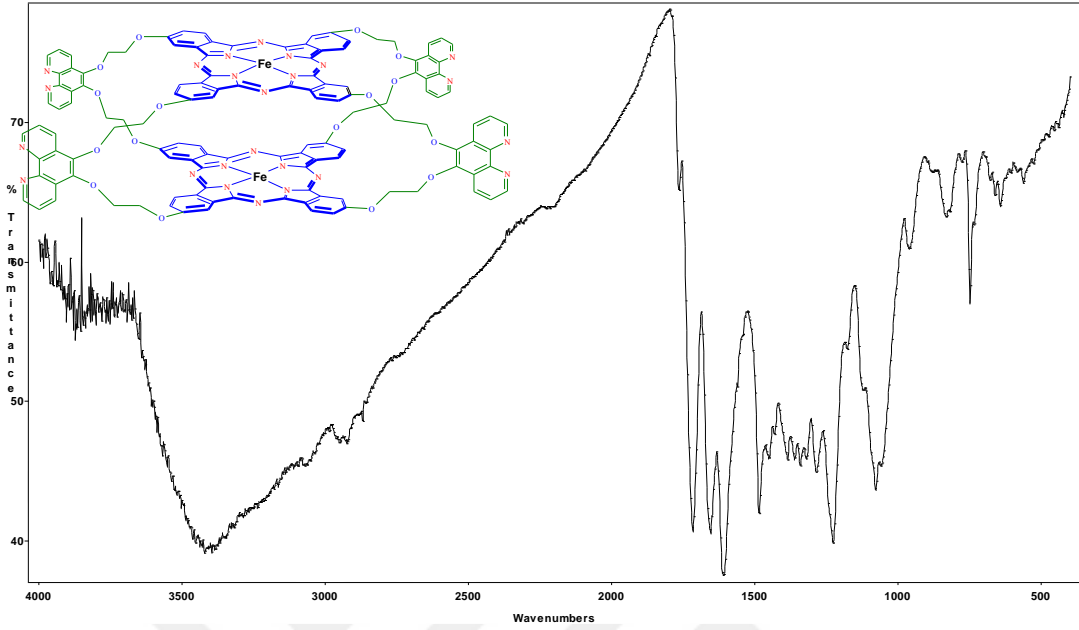
Hazırlanan **8** bileşiği, $^1\text{H-NMR}$, IR, UV-VIS ve kütle spektroskopileri ile karakterize edildi.

8 Bileşiğinin DMSO- d_6 da ($^1\text{H-NMR}$ ölçümünde gerekli çözünürlüğü sağlayabilmek için, TFA kullanıldı ama TFA ortamında eser düzeyde çözünmediği için yeterli sonuç alınamadı bunun yerine 2 damla ($\approx 100 \mu\text{L}$) % 35 lik HCl eklendi) ölçülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.32), aromatik halkalara ait proton pikleri 9.17-7.16 ppm aralığında ve alifatik gruplara ait proton pikleri ise 4,50-4,32 ppm de gözlenmektedir [58,75,114]. Bu bileşiğin çözünürlüğünün daha az olmasından dolayı, ürünü çözmek için daha fazla asit kullanıldığından $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yaklaşık 11 ppm de asite ait proton piki, DMSO daki su piki yaklaşık 3.5 ppm de, çözücü piki ise 2.5 ppm de gözlenmektedir [112].



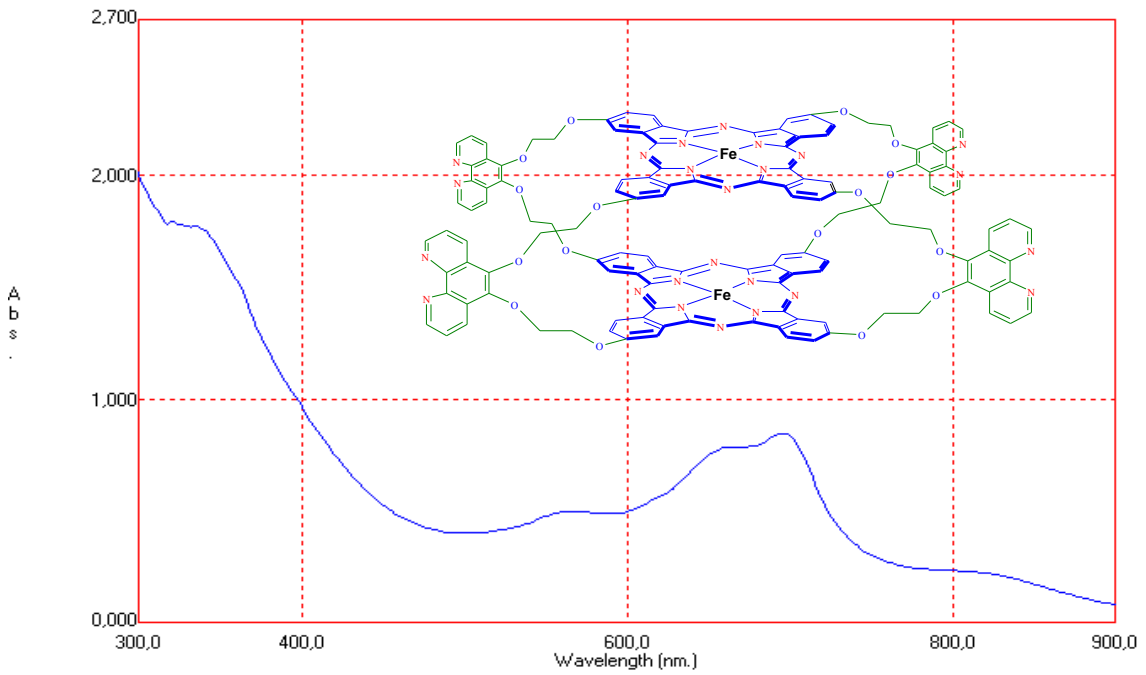
Şekil 3.32. **8** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6 + 100 μL HCl (% 35)).

8 Bileşiminin KBr pelet hazırlanarak ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.33) ftalonitrile ait CN piki gözlenmemektedir [58,75,112,114].



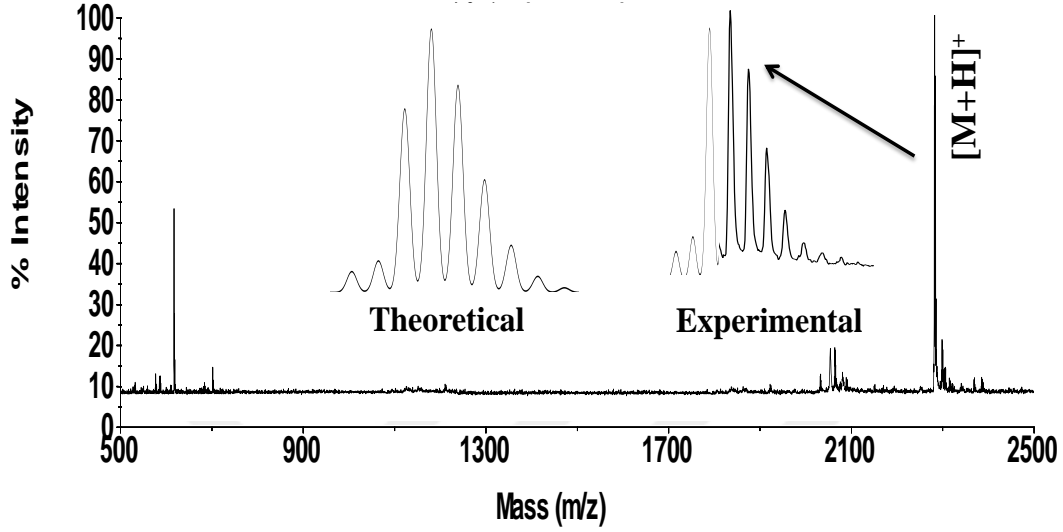
Şekil 3.33. **8** Bileşiminin IR spektrumu

8 Bileşiminin DMSO ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.34), 678, 612 nm de Q bandı ile omuz ve 442 nm de metal-ligand arasındaki yük transfer geçişinden kaynaklanan omuz gözlenirken B bandı 340 nm de gözlenmektedir [58,75,112,114].



Şekil 3.34. **8** Bileşiminin UV-VIS spektrumu (DMSO + 100 µL HCl (% 35))

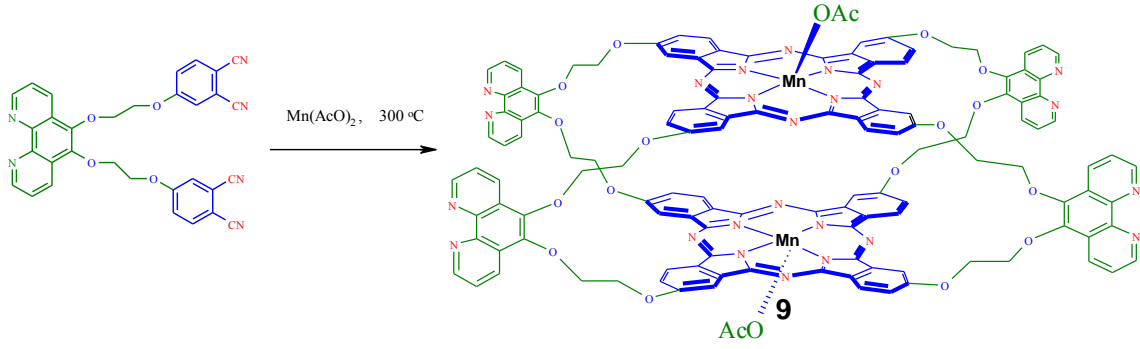
8 Bileşiminin kütle spektrumunda (Şekil 3.35) protonlanmış moleküler iyon sinyalinin izotopik sinyal dağılımı ile teorik protonlanmış iyon sinyalinin izotopik sinyal dağılımı aynı özelliğe sahip olması bu kompleksin doğru yöntemle sentezlendiğini göstermektedir [5,58,112,114].



Şekil 3.35. **8** Bileşiminin kütle spektrumu (MALDI-TOF)

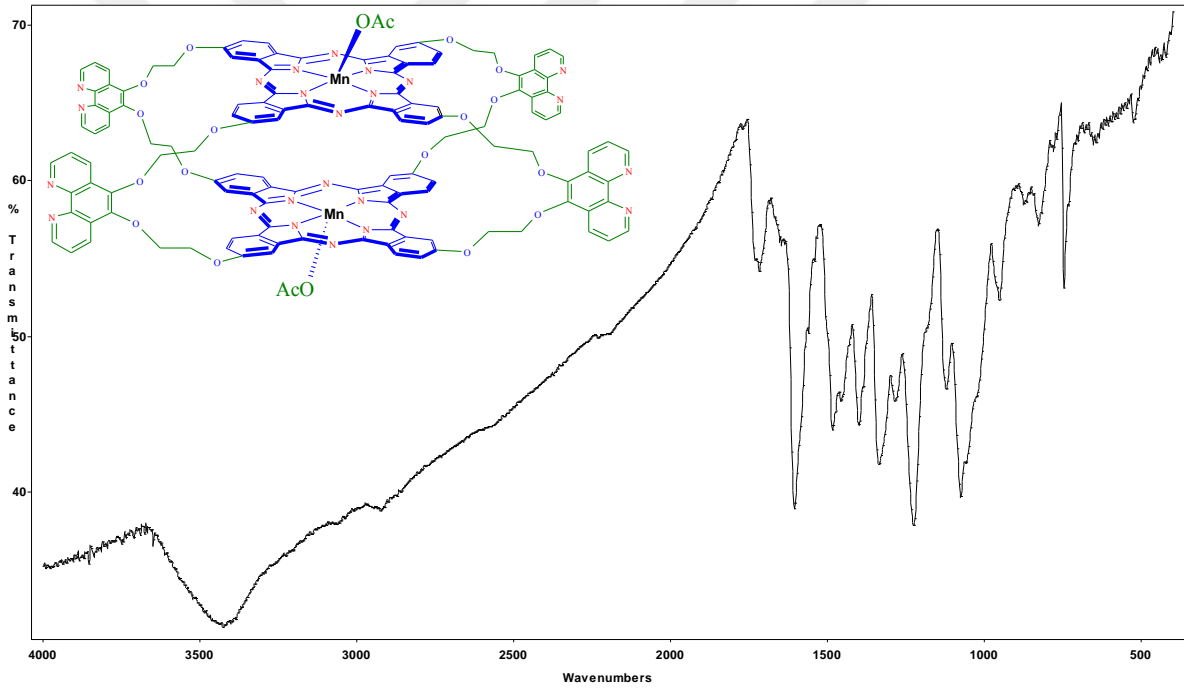
Fenantrolin-5,6-disüstitüe ftalonitril **6** bileşiminin $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ veya $Mn(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ ile min. DMF veya pentanol ortamında baz kullanmadan veya DBU baz varlığında riflaks sıcaklığında tetramerizasyonu için sentez yöntemleri denenerek **9** bileşiği düşük verimde sentezlendi ve UV-VIS spektroskopisi ile karakterize edildi lakin farklı çözenler ile yıkama ve kolon kromatografisi gibi birçok farklı saflaştırma yöntemi uygulanmasına rağmen saflaştırılmadı. Fenantrolin-5,6-disüstitüe ftalonitril **6** bileşiminin, etilen glikolde [5,115] $Mn(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ (mangan (II) asetat tetrahidrat) ile 25 dakika 200 °C de karıştırılarak ısıtılması sonucu mangan (III) ftalosiyanın **9** bileşiği sentezlendi. Karışım MeOH ile çöktürüldü, sokset düzeneğinde farklı çözenlerle yıkanarak saflaştırıldı, ancak çok düşük verimle ürün ele edildi.

9 Bileşiği ile $Mn(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ karışımı kuars havanda öğütülerek homojen hale getirildi ve basınca dayanıklı kapaklı cam tüpte çözensiz 22 dakika 300 °C'de homojen bir şekilde karıştırılarak **9** bileşiği sentezlendi [66]. Tepkime sonunda elde edilen sert katı havanda öğütüldü, ardından sokset düzeneğinde farklı çözenlerle yıknarak saflaştırıldı. Elde edilen koyu kıvıllı katı, DMF ve DMSO'da çözünmezken, asidik (2 damla der. HCl ya da H_2SO_4) ortamda DMF'de çok çok az, DMSO'da az çözünmektedir [112].



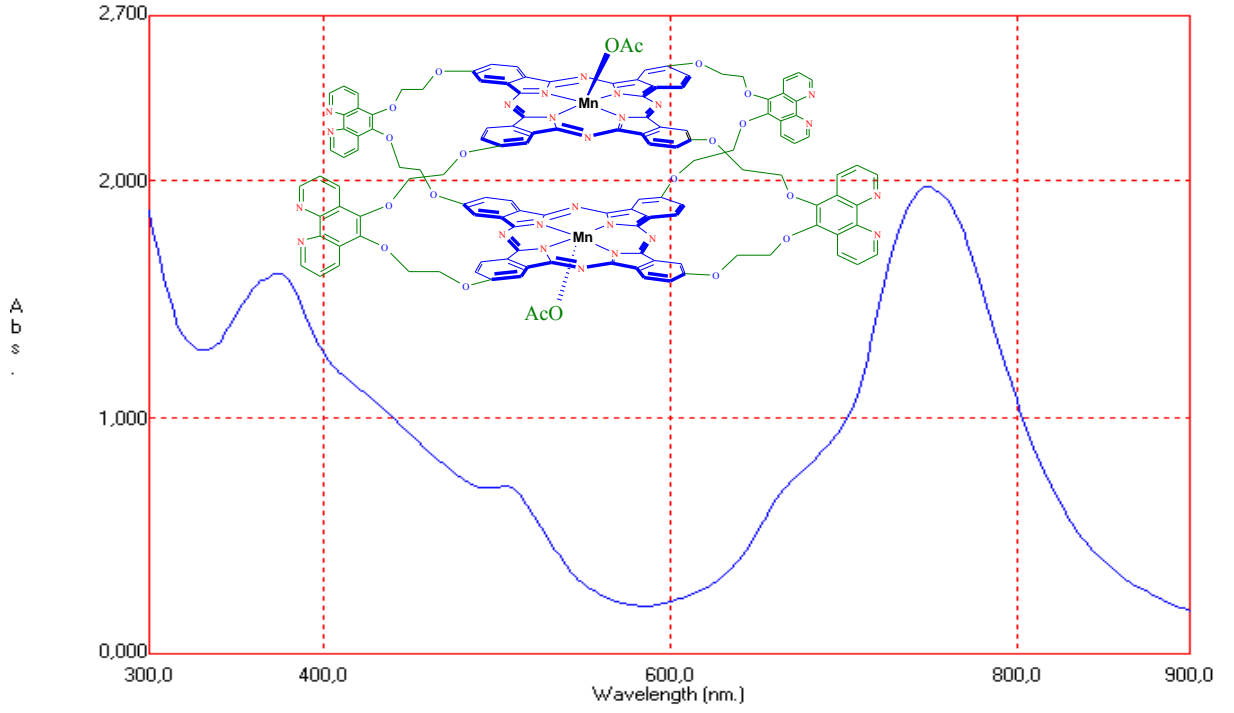
Hazırlanan **9** bileşiği, IR, UV-VIS ve kütle spektroskopileri ile karakterize edildi ve paramanyetik olduğu için 1H -NMR spektrumu alınmadı [113].

9 Bileşiğinin KBr pelet hazırlanarak ölçülen IR spektrumunda (Şekil 3.36), ftalonitrile ait CN piki gözlenmemektedir [58,1112,114,115].



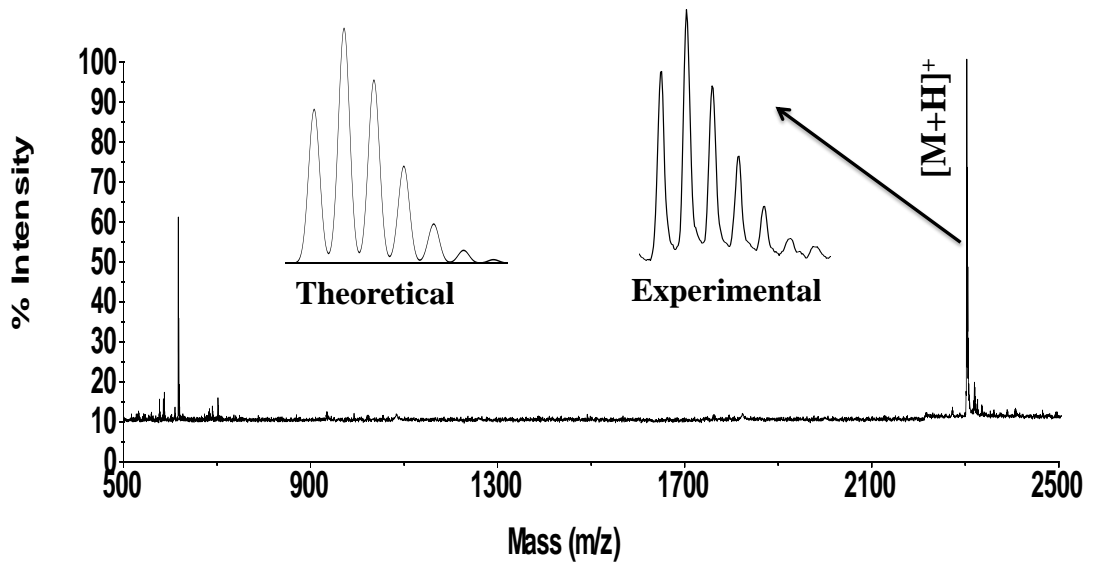
Şekil 3.36. **9** Bileşiğinin IR spektrumu

9 Bileşiğinin asit varlığında DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 3.37), 750, 670 nm de yayvan olarak Q-bandı ve 504 nm de metal-ligand arasındaki yük transfer geçişinden kaynaklanan bir omuz gözlenirken, B bandı 374 nm de gözlenmektedir [112,1114,115].



Şekil 3.37. 9 Bileşiğinin UV-VIS spektrumu (DMSO + 100 µL HCl (% 35))

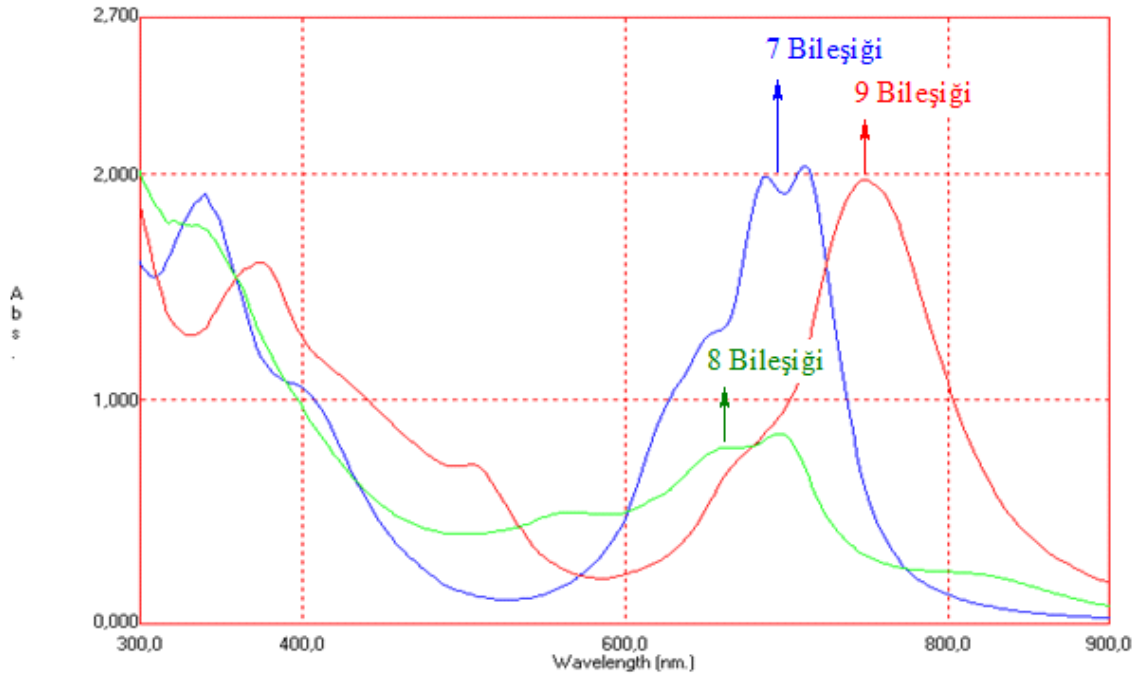
9 Bileşiğinin kütle spektrumunda (Şekil 3.38) protonlanmış moleküler iyon sinyalinin izotopik sinyal dağılımı ile teorik protonlanmış iyon sinyalinin izotopik sinyal dağılımı aynı özelliğe sahip olması bu kompleksin doğru yöntemle sentezlendiğini göstermektedir [5,58,112,115].



Şekil 3.38. 9 Bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF)

7, 8 ve 9 Bileşiğinin asit varlığında DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumlarının (Şekil 3.39) tek grafik üzerinde karşılaştırılmış görüntüsü gözlenmektedir.

7, 8 ve 9 Bileşiklerinin asit varlığında DMSO da ölçülen UV-VIS spektrumları (Şekil 3.19) karşılaştırıldığında, mangan ftalosiyanın türevinin, 9, Q-bandının daha uzun dalga boyuna kaydığı [5], B-bandlarının hemen hemen aynı olduğu gözlemlendi. Bu sonuçlar 2, 3 ve 4 ftalosiyanın türevlerinin sonuçları ile benzerlik göstermektedir.



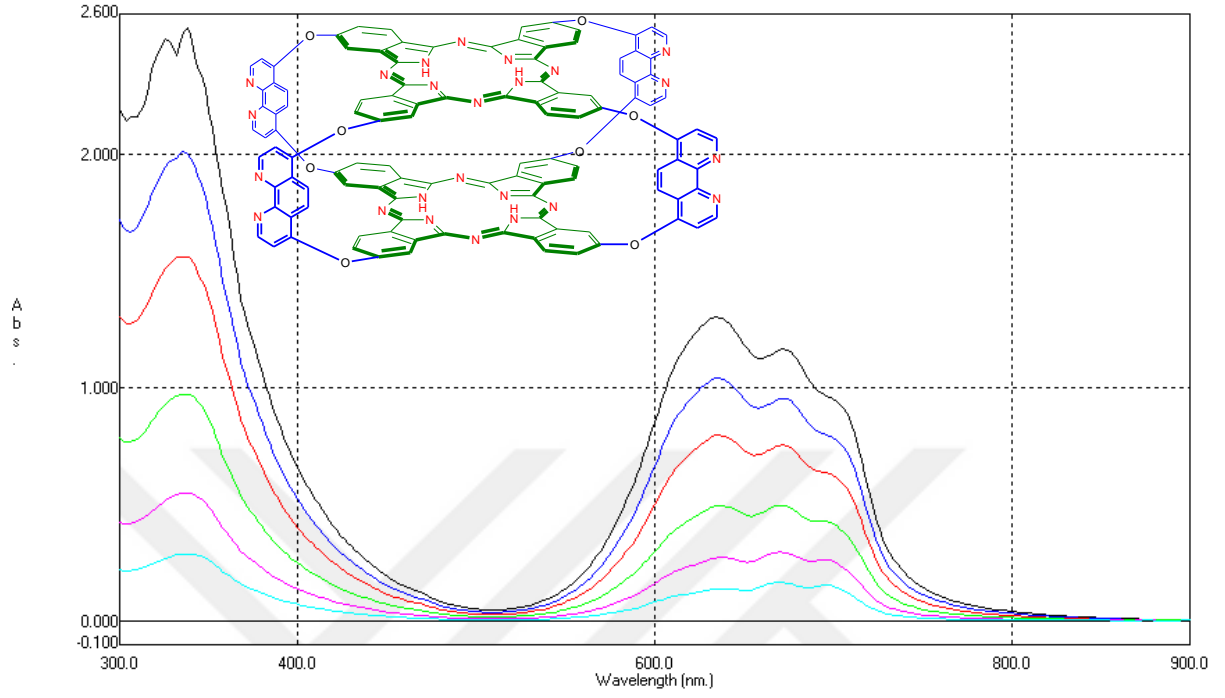
Şekil 3.39. 7, 8 ve 9 Bileşiğinin UV-VIS spektrumu (DMSO + 100 µL HCl (% 35))

3.3. Sentezlenen 4,7- ve 5,6-Fenantrolin Süstitüe Sepet Tipi Ftalosiyanınlerin Agregasyon Davranışlarının İncelenmesi

Bu çalışmada, sentezlenen 4,7- ve 5,6-fenantrolin süstitüe sepet tipi ftalosiyanın bileşiklerinin (2, 3, 4, 7, 8, 9) agregasyon davranışları asit varlığında DMSO'da ($\text{pH} \approx 4$) farklı derişimlerde (25×10^{-6} , 20×10^{-6} , 15×10^{-6} , 10×10^{-6} , 5×10^{-6} , 2.5×10^{-6} M) incelendi [5,55].

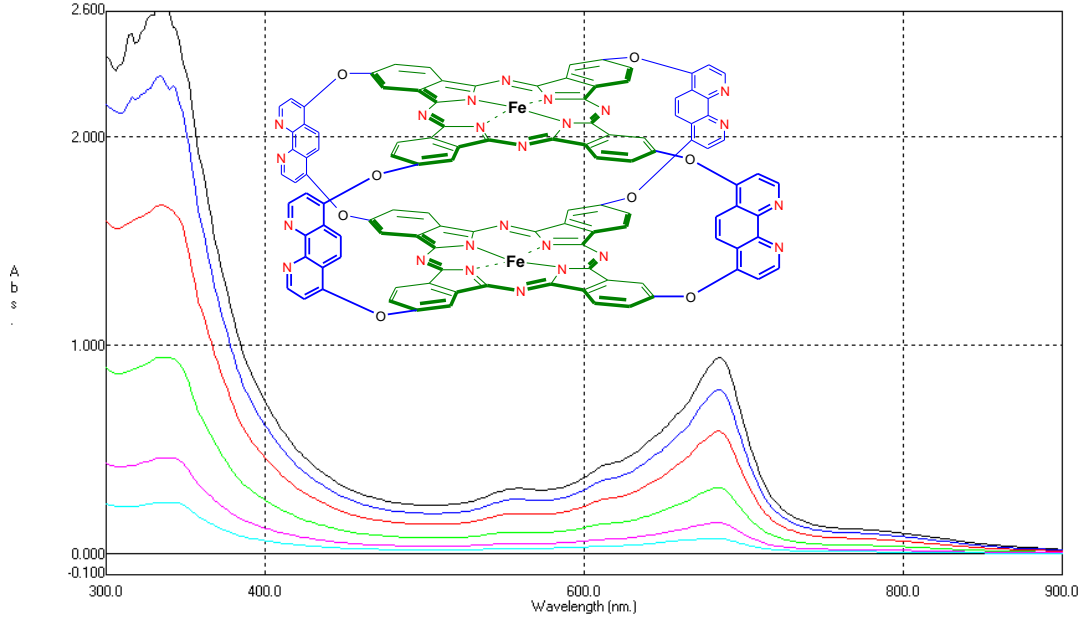
DMSO da, farklı derişimlerde 2 bileşiğinin asidik ($\text{pH} \approx 4$) çözeltilerinin (Şekil 3.40) UV-VIS spektrumları incelendiğinde, dalga boylarında bir değişiklik gözlenmemiş, ancak

derişim azaldıkça Lambert-Beer yasasına uygun olarak absorpsiyon şiddeti azalmıştır [5,55].



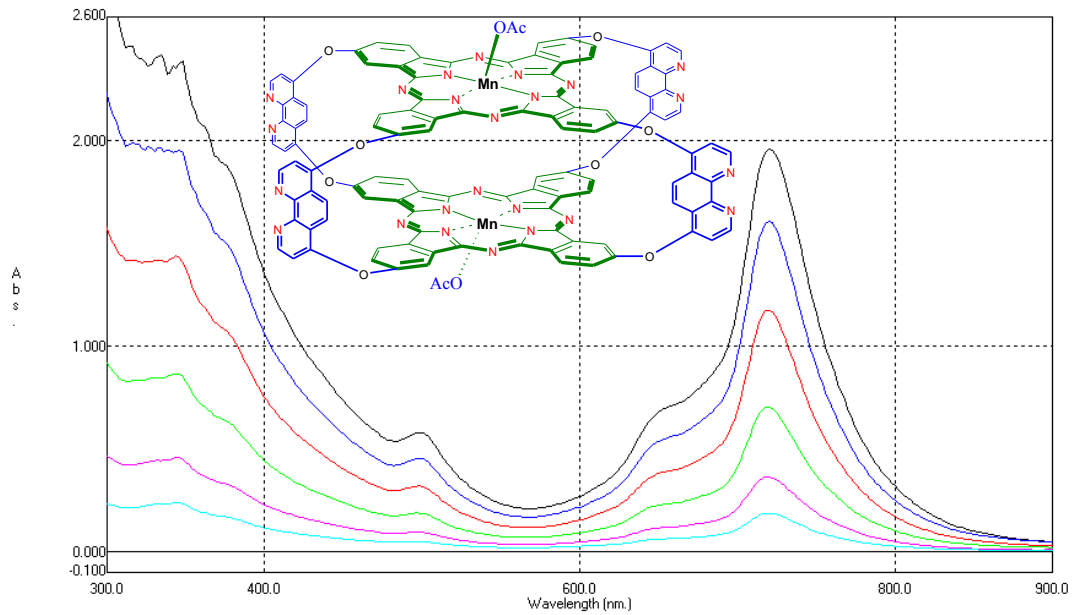
Şekil 3.40. 2 Bileşğinin farklı derişimlerdeki UV-VIS spektrumu
(DMSO + HCl (% 35), (pH ≈ 4))
(pH ≈ 4) (2.5×10^{-5} , 2.0×10^{-5} , 1.5×10^{-5} , 1.0×10^{-5} , 5.0×10^{-6} , 2.5×10^{-6} M)

DMSO da, farklı derişimlerde **3** bileşğinin asidik (pH ≈ 4) çözeltilerinin (Şekil 3.41) UV-VIS spektrumları incelendiğinde, dalga boylarında bir değişiklik gözlenmemiş, ancak derişim azaldıkça Lambert-Beer yasasına uygun olarak absorpsiyon şiddeti azalmıştır [5,55].



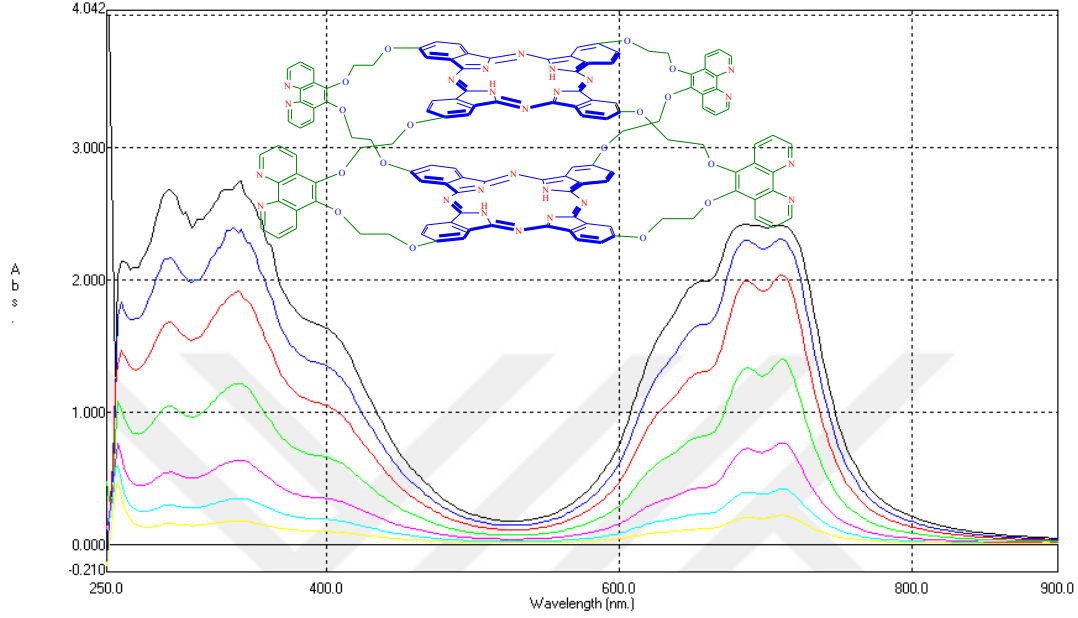
Şekil 3.41. 3 Bileşiğinin farklı derişimlerde UV-VIS spektrumu (DMSO + HCl (% 35), (pH ≈ 4))
 $(2.5 \times 10^{-5}, 2.0 \times 10^{-5}, 1.5 \times 10^{-5}, 1.0 \times 10^{-5}, 5.0 \times 10^{-6}, 2.5 \times 10^{-6} \text{ M})$

DMSO da, farklı derişimlerde 4 bileşiğinin asidik (pH ≈ 4) çözeltilerinin (Şekil 3.42) UV-VIS spektrumları incelendiğinde, dalga boylarında bir değişiklik gözlenmemiş, ancak derişim azaldıkça Lambert-Beer yasasına uygun olarak absorbsiyon şiddeti azalmıştır [5,55].



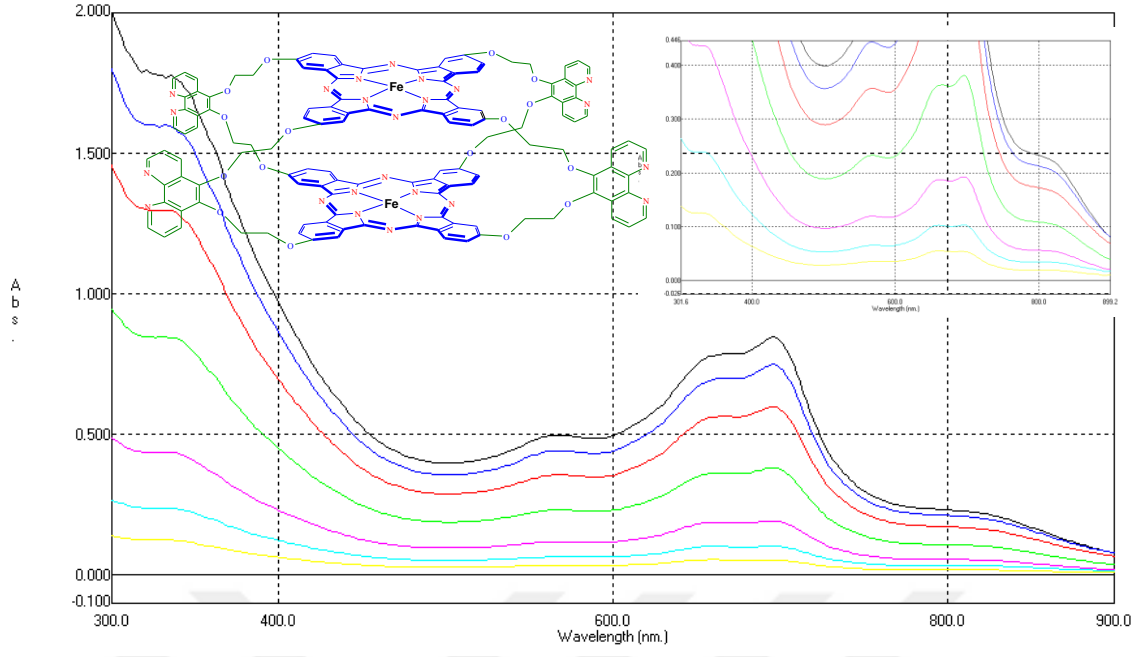
Şekil 3.42. 4 Bileşiğinin farklı derişimlerdeki UV-VIS spektrumu (DMSO + HCl (% 35), (pH ≈ 4))
 $(2.5 \times 10^{-5}, 2.0 \times 10^{-5}, 1.5 \times 10^{-5}, 1.0 \times 10^{-5}, 5.0 \times 10^{-6}, 2.5 \times 10^{-6} \text{ M})$

DMSO ortamında, farklı derişimlerde **7** bileşğinin ($\text{pH} \approx 4$) çözeltilerinin (**Şekil 3.43**) UV-VIS spektrumları incelendiğinde, dalga boylarında bir değişiklik gözlenmemiş, ancak derişim azaldıkça Lambert-Beer yasasına uygun olarak absorpsiyon şiddeti azalmıştır [5, 55].



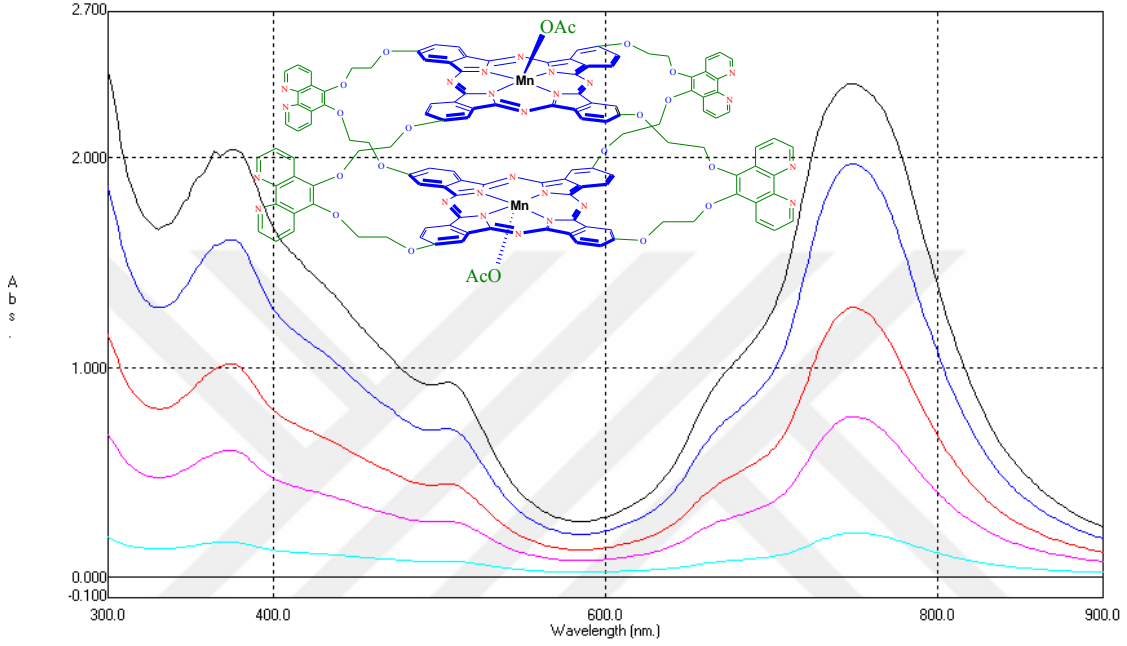
Şekil 3.43. **7** Bileşğinin farklı derişimlerdeki UV-VIS spektrumu (DMSO + HCl (% 35), ($\text{pH} \approx 4$)) (2.5×10^{-5} , 2.0×10^{-5} , 1.5×10^{-5} , 1.0×10^{-5} , 5.0×10^{-6} , 2.5×10^{-6} M)

DMSO da, farklı derişimlerde **8** bileşğinin asidik ($\text{pH} \approx 4$) çözeltilerinin (**Şekil 3.44**) UV-VIS spektrumları incelendiğinde, dalga boylarında bir değişiklik gözlenmemiş, ancak derişim azaldıkça Lambert-Beer yasasına uygun olarak absorpsiyon şiddeti azalmıştır [5,55].



Şekil 3.44. 8 Bileşiğinin farklı derişimlerdeki UV-VIS spektrumu
(DMSO + HCl (% 35), (pH ≈ 4))
(2.0×10^{-5} , 1.5×10^{-5} , 1.0×10^{-5} , 5.0×10^{-6} , 2.5×10^{-6} M)

DMSO da, farklı derişimlerde **9** bileşğinin asidik (pH \approx 4) çözeltilerinin (**Şekil 3.45**) UV-VIS spektrumları incelendiğinde, dalga boylarında bir değişiklik gözlenmemiş, ancak derişim azaldıkça Lambert-Beer yasasına uygun olarak absorpsiyon şiddeti azalmıştır [5,55].



Şekil 3.45. **9** Bileşğinin farklı derişimlerdeki UV-VIS spektrumu

(DMSO + HCl (% 35), (pH \approx 4))

(2.0×10^{-5} , 1.5×10^{-5} , 1.0×10^{-5} , 5.0×10^{-6} , 2.5×10^{-6} M)

4. KAYNAKLAR

- [1] **Lenzoff, C. C. & Lever, A. B. P.** (1989). *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 1, VCH publishers.
- [2] **Lenzoff, C. C. & Lever, A. B. P.** (1993). *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 2, VCH publishers.
- [3] **Lenzoff, C. C. & Lever, A. B. P.** (1993). *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 3, VCH publishers.
- [4] **Lenzoff C. C. & Lever, A. B. P.** (1996). *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 4, VCH publishers.
- [5] **Bekaroğlu, Ö.** (2010). Ball-Type Phthalocyanines: Synthesis and Properties, *Struct. Bond.*, 135, 105-136.
- [6] **Dalbul, N.** (2012) *Yeni tip metalli ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu* (Yüksek lisans tezi). Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [7] **ATEŞ, T.** (2013). *Ftalosiyeninlerde metal ve süstitüent yerinin manyetik özellikler üzerindeki etkilerinin vsm ve esr teknikleriyle incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [8] **Annese, E. Santo, G. D. Choueikani, F. Otero E. and Ohresser, P.** (2019), Iron phthalocyanine and ferromagnetic thin films: magnetic behavior of single and double interfaces, *ACS Omega*, 4 5076–5082.
- [9] **Ateş, T. Zeng, L. Cui, Y. Fidan, İ. Dumoulin, F. Hirel, C. Zorlu, Y. Ahsen, V. Chernonosov, A. A. Chumakov, Y. Kadish, K. M. Gürek, A. G. and Tokdemir, S. Ö.** (2018). Effect of the Substitution Pattern (Peripheral vs Non-Peripheral) on the Spectroscopic, Electrochemical, and Magnetic Properties of Octahexylsulfanyl Copper Phthalocyanines, *Inorg. Chem.* 57, 6456–6465.
- [10] **Honda, Z. Sato, S. Hagiwara, M. Kida, T. Sakai, M. Fukud, T. and Kamata, N.** (2016). Preparation and magnetic properties of phthalocyanine-based carbon materials containing transition metals, *Journal Of Applied Physics*, 120, 024902.
- [11] **Mugarza, A. Robles, R. Krull, C. Korytar, R. Lorente, N. and Gambardella, P.**(2012)Electronic and magnetic properties of molecule-metal interfaces: Transition-metal phthalocyanines adsorbed on Ag (100),

- [12] **Filippin, A. N. ez-Flores, V. T. L. Rojas, T. C. Saghi, Z. Rico, V. J. Sanchez-Valencia, J. R. Espinós, J. P. Zitolo, A. Viret, M. Midgley, P. A. Barranco, A. and Borrás, A.** (2018). Self-Assembly of the Nonplanar Fe(III) Phthalocyanine Small-Molecule: Unraveling the Impact on the Magnetic Properties of Organic Nanowires, *Chem. Mater.* 30 879–887.
- [13] **Lelievre, D. Bosio, L. Simon, J. Andre, J.-J. and Bensebaa, F.** (1992). Dimeric Substituted Copper Phthalocyanine Liquid Crystals. Synthesis, Characterization and Magnetic Properties, *J. Am. Chem. Soc.* 114 4475–4479.
- [14] **Latendresse, T. P. Vieru, V. Wilkins, B. O. Bhuvanesh, N. S. Chibotaru, L. F. and Nippe, M.** (2018). Magnetic Properties of a Terbium–[1]Ferrocenophane Complex: Analogies between Lanthanide–Ferrocenophane and Lanthanide–Bisphthalocyanine Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 8164–8169.
- [15] **Zou, D. Zhao, W. Yang, C.** (2019). Magnetic field-driven spintronic logic gates in one-dimensional manganese phthalocyanine nanoribbons based molecular spintronic devices, *Organic Electronics.* 69 120–127.
- [16] **Günel, A. Bilgiçli, A. T. Pişkin, H. Tüzün, B. Çaylak Delibas, N. Yaraşır, M. N. Gündüz, B.** (2019). Comparison of spectroscopic, electronic, theoretical, optical and surface morphological properties of functional manganese(III)phthalocyanine compounds for various conditions, *Journal of Molecular Structure.* 1193 247–264.
- [17] **Kataeva, O. Metlushka, K. Ivshin, K. Kiiamov, A. Alfonsov, V. Khrizanforov, M. Budnikova, Y. Sinyashin, O. Krupskaya, Y. Kataev, V. Buchner, B. and Knupfer, M.** (2018). Electron Transfer and Unusual Chemical Transformations of F4-TCNQ in a Reaction with Mn-Phthalocyanine, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3344–3353.
- [18] **Achar, B. N. and Jayasree, P. K.** (1999). Molecular metals based on silicon phthalocyanine complexes, *Indian Journal of Chemistry*, 38A 1164–1168.
- [19] **Belarbi, Z. Sirlin, C. Simon, J. and Andre, J.-J.** (1989). Electrical and Magnetic Properties of Liquid Crystalline Molecular Materials: Lithium and Lutetium Phthalocyanine Derivatives, *J. Phys. Chem.* 93 8105–8110.
- [20] **Jin, H.-G. Jiang, X. Kühne, I. A. Clair, S. Monnier, V. Chendo, C. Novitchi, G. Powell, A. K. Kadish, K. M. and Balaban, T. S.** (2017). Microwave-Mediated Synthesis of Bulky Lanthanide Porphyrin–Phthalocyanine Triple-Deckers: Electrochemical and Magnetic Properties, *Inorg. Chem.* 56 4864–4873.
- [21] **Lu, G. He, C. Wang, K. Sun, J. Qi, D. Gong, L. Wang, C. Ou, Z. Yan, S. Zeng, S. and Zhu W.** (2017). Dysprosium Heteroleptic Corrole-Phthalocyanine Triple-Decker Complexes: Synthesis, Crystal Structure, and Electrochemical and Magnetic Properties, *Inorg. Chem.* 56 11503–11512.

- [22] **Korkut, S. E. Akyüz, D. Özdoğan, K. Yerli, Y. Koca, A. and Şener, M. K.** (2016). TEMPO-functionalized zinc phthalocyanine: synthesis, magnetic properties, and its utility for electrochemical sensing of ascorbic acid, *Dalton Trans.*, 45 3086–3092.
- [23] **Hong, S-M. Son, H. and Park, J. S.** (2018). Preparation and electrochemical properties of cobaltphthalocyanine-decorated Fe₃O₄ nanoparticles, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 22 611–618.
- [24] **Wei, J. Xu, M. Zhang, J. Zhao, R. Liu, X.** (2012). Preparation, magnetic and electromagnetic properties of organic magnetic prepolymer containing copper phthalocyanine ring, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324 2696–2700.
- [25] **J. Janczak, R. Kubiak, M. Sledz, H. Borrmann, Y. Grin,** Synthesis, structural investigations and magnetic properties of dipyrindinated manganese phthalocyanine, MnPc(py)₂, *Polyhedron*, 22 (2003) 2689_2697.
- [26] **Konareva, D. V. Khasanov, S.S. Lyubovskaya, R. N.** (2014). Fullerene complexes with coordination assemblies of metalloporphyrins and metal phthalocyanines, *Coordination Chemistry Reviews*, 262 16– 36.
- [27] **Weber, J. H. and Busch, D. H.** (1965). Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4'',4'''', Tetrasulfophthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, 4 470-471.
- [28] **Inabe, T. and Hanasaki, N.** (2017). Axially Ligated Phthalocyanine Conductors with Magnetic Moments, *Magnetochemistry*, 3 18.
- [29] **Haldar, S. Bhandary, S. Vovusha, H. and Sanyal, B.** (2018). Comparative study of electronic and magnetic properties of MPC (M = Fe, Co) molecules physisorbed on 2D MoS₂ and graphene, *cond-mat.mtrl-Sci*.
- [30] **Guan, J. G. Wang, W. Gong, R. Z. Yuan, R. Z. Gan, L. H. and Tam, K. C.** (2000). One-Step Synthesis of Cobalt-Phthalocyanine/Iron Nanocomposite Particles with High Magnetic Susceptibility, *Langmuir*, 18 4198-4204.
- [31] **Ermış, E. Çimen, Y. Dumludağ, F. Özkaya, A. R. Salih, B. Bekaroğlu, Ö.** (2013). Electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type phthalocyanines, *Polyhedron*, 49 129–137.
- [32] **Canlıca, M. and Nyokong, T.** (2011). The synthesis and photophysical properties of peripherally and non-peripherally substituted ball-type Mg(II) and Zn(II) phthalocyanines, *Dalton Trans.*, 40 1497–1502.
- [33] **Odabaş, Z. Dumludağ, F. Özkaya, A. R. Yamauchi, S. Kobayashi, N. and Bekaroğlu, Ö.** (2010). Novel homo- and heterobinuclear ball-type phthalocyanines: synthesis and electrochemical, electrical, EPR and MCD spectral properties, *Dalton Trans.*, 39 8143–8152.

- [34] **Ağırtaş, M. S. Altındal, A. Salih, B. Saydam, S. and Bekaroğlu, Ö.** (2011). Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type metallophthalocyanines with four 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene, *Dalton Trans.*, 40 3315–3324.
- [35] **Özdağ, M. A. Ceyhan, T. Ünver, H. Elmalı, A. Bekaroğlu, Ö.** (2010). Strong optical limiting property of a ball-type supramolecular zinc-phthalocyanine in polymer-phthalocyanine composite film, *Optics Communications* 283 330–334.
- [36] **Canlıca, M. Booyesen, I. N. Nyokong, T.** (2011). Syntheses, electrochemical and spectroelectrochemical properties of novel ball-type and mononuclear Co(II) phthalocyanines substituted at the peripheral and non-peripheral positions with binaphthol groups, *Polyhedron*, 30 508–514.
- [37] **Ceyhan, T. Altındal, A. Özkaya, A. R. Salih, B. and Bekaroğlu, Ö.** (2010). Novel ball-type four dithioerythritol bridged metallophthalocyanines and their water-soluble derivatives: Synthesis and characterization, and electrochemical, electrocatalytic, electrical and gas sensing properties, *Dalton Trans.*, 39 9801–9814.
- [38] **Parakh, P. Gokulakrishnan, S. Prakash, H.** (2013). Visible light water disinfection using [Ru(bpy)₂(phendione)](PF₆)₂·2H₂O and [Ru(phendione)₃]Cl₂·2H₂O complexes and their effective adsorption onto activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 109 9–17.
- [39] **Qiu, C. Chen, H. Wong, M. Kwok, H. S.** (2004). Efficient blue-to-violet organic light-emitting diodes, *Synthetic Metals*, 140 101–104.
- [40] **Si, Z. Li, X. Li, X. Pan, C. Zhang, H.** (2009). Synthesis, photoluminescence, and theoretical studies of novel Cu(I) complex, *Inorganic Chemistry Communications*, 12 1016–1019.
- [41] **Gao, Z. Q. Luo, M. Sun, X. H. Tam, H. L. Wong, M. S. Mi, B. X. Xia, P. F. Cheah, K. W. and Chen, C. H.** (2009). New Host Containing Bipolar Carrier Transport Moiety for High-Efficiency Electrophosphorescence at Low Voltages, *Adv. Mater.*, 21 688–692.
- [42] **Sergeeva, N. N. Marechal, M. D. Vaz, G. Davies, A. M. Senge, M. O.** (2011). Synthesis and evaluation of the europium(III) and zinc(II) complexes as luminescent bioprobes in high content cell-imaging analysis, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105 1589–1595.
- [43] **Kathirgamanathan, P. Surendrakumar, S. Vanga, R. R. Ravichandran, S. Antipan-Lara, J. Ganeshamurugan, S. Kumaravel, M. Paramaswara, G. Arkley, V.** (2011). Arylvinylene phenanthroline derivatives for electron transport in blue organic light emitting diodes, *Organic Electronics*, 12 666–676.

- [44] **Roy, S. Saha, S. Majumdar, R. Dighe, R. R. Chakravarty, A. R.** (2010). DNA photocleavage and anticancer activity of terpyridine copper(II) complexes having phenanthroline bases, *Polyhedron*, 29 2787–2794.
- [45] **Wanga, C. Maa, X-X. Li, J. Xua, L. Zhang, F.-x.** (2012). Reduction of CO₂ aqueous solution by using photosensitized-TiO₂ nanotube catalysts modified by supramolecular metalloporphyrins-ruthenium(II) polypyridyl complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363– 364 108–114.
- [46] **Hermenau, M. Riede, M. Leo, K. Gevorgyan, S. A. Krebs, F. C. Norrman, K.** (2011). Water and oxygen induced degradation of small molecule organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95 1268–1277.
- [47] **Yang, Y. T. Zhao, F. H. Che, Y. X. Zheng, J. M.** (2011). A unique mixed-bridged trinuclear Co (II) complex and its extended system: Structural and magnetic studies, *Inorganic Chemistry Communications*, 14 1802–1806.
- [48] **Martínez-Lillo, J. Armentano, D. Munno, G. D. Julve, M. Lloreta, F. and Faus, J.** (2013). Ferromagnetic coupling and spin canting behaviour in heterobimetallic ReIVMII/III (M = CoII/III, NiII) species, *Dalton Trans.*, 42 1687.
- [49] **Jiang, H. Sun, W. Zheng, R.** (2006). Synthesis and magnetic properties of novel containing 1,10-phenanthroline polymeric complexes, *European Polymer Journal*, 42 425–433.
- [50] **Zheng, R. Jiang, H. Sun, W. Yang, J.** (2008). Synthesis and Magnetic Properties of Novel Fully Conjugated Polymeric Complexes Containing 1,10-Phenanthroline, *Journal of Applied Polymer Science*, 2499-2503
- [51] **Dumoulina, F. Durmus, M. Ahsena, V. Nyokong, T.** (2010). Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs, *Coordination Chemistry Reviews*, 254 2792–2847.
- [52] **Nemykin, V. N. and Lukyanets, E. A.** (2010). Synthesis of substituted phthalocyanines, *Special Issue Reviews and Accounts ARKIVOC*, 136-208.
- [53] **Tolbin, A. Y. Tomilova, L. G. Zefirov, N. S.** (2008). Bi- and polynuclear phthalocyanines: synthesis and study of physicochemical properties, *Russian Chemical Reviews*, 77 (5) 435 ± 449.
- [54] **Aranyas, V. Castano, A. M. and Grennberg, H.** (1999). An application of the stille coupling for the preparation of arylated phthalonitriles and phthalocyanines, *Acta Chemia*, 53 714-720.
- [55] **Lyubimtseva, A. Iqbala, Z. Cruciusa, G. Syrbub, S. Taraymovicha, E. S. Zieglera, T. and Hanack, M.** (2011). Aggregation behavior and UV-vis spectra of tetra- and Octaglycosylated zinc phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1539–46.

- [56] **Nyokong, T.** (2010). Electronic Spectral and Electrochemical Behavior of Near Infrared Absorbing Metallophthalocyanines, *Struct. Bond*, 135 45-88.
- [57] **Tolbin, A. Yu. Ivanov, A. V. Tomilova, L. G. and Zefirov, N. S.** (2002). Preparation of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxy)methyl)benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it, *Mendeleev Commun.*, 12(3) 96–97.
- [58] **Yazıcı, A. Dalbul, N. and Salih, B.** (2014). Synthesis and Characterization of 1,2-Benzenedimethoxy Substituted Novel Ball-Type and Mononuclear Metallo Phthalocyanines, *Journal- Chemical Society of Pakistan* 36(4) 707-711.
- [59] **Ceyhan, T. Altındal, A. Özkaya, A. R. Erbil, M. K. Salih, B. and Bekaroğlu, Ö.** (2006). 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.
- [60] **Ceyhan, T. Altındal, A. Özkaya, A.R. Salih, B. Erbil, M. K. and 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, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 11625-634.
- [61] **Ceyhan, T. Yağlıoğlu, G. Ünver, H. Salih, B. Erbil, M. K. Elmali, A. and Bekaroğlu, Ö.** (2008). Synthesis, Characterization and Optical Limiting Properties of Novel Ball-type Four tert-Butylcalix[4]arene Bridged Double-decker Lutetium(III) and Indium(III) Phthalocyanines, *Макрогетероциклы / Macroheterocycles*, 1(1)44-49.
- [62] **Odabaş, Z. Altındal, A. Özkaya, A. R. Bulut, M. Salih, B. Bekaroğlu, Ö.** (2007). Synthesis, characterization, and electrochemical, spectroelectrochemical and electrical measurements of novel ball-type four 1,10-methylenedipthalen-2-ol bridged metal-free, zinc(II) and cobalt(II), and metal-free clamshell phthalocyanines, *Polyhedron*, 26 695–707.
- [63] **Ceyhan, T. Altındal, A. Özkaya, A. R. Salih, B. and Bekaroğlu, Ö.** (2009). Synthesis, characterization, and electrocatalytic and electrical properties of novel ball-type four cyclopentyl-disilanoxy-POSS bridged metallophthalocyanines, *Dalton Trans.*, 10318 10318–10329.
- [64] **Ceyhan, T. Altındal, A. Özkaya, A. R. Salih, B. and Bekaroğlu, Ö.** (2010). Novel ball-type four dithioerythritol bridged metallophthalocyanines and their water-soluble derivatives: Synthesis and characterization, and electrochemical, electrocatalytic, electrical and gas sensing properties, *Dalton Trans.*, 9801 39 9801–9814.
- [65] **Ağırtaş, M. S. Altındal, A. Salih, B. Saydam, S. and Bekaroğlu, Ö.** (2011). Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type metallophthalocyanines with four

9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene, *Dalton Trans.*, 40 3315–3324.

- [66] **Canlıca, M. Booyesen, I. N. Nyokong, T.** (2011). Synthesis and electrochemical behavior of novel peripherally and non-peripherally substituted ball-type cobalt phthalocyanine complexes, *Polyhedron*, 30 522–528.
- [67] **Salan, Ü. Altındal, A. Özkaya, A. R. Salih, B. and Bekaroğlu, Ö.** (2012). Photovoltaic and electrocatalytic properties of novel ball-type phthalocyanines bridged with four dicumarol, *Dalton Trans.*, 41 5177–5187.
- [68] **Şengül, A. Doğan, H. Z. Altındal, A. Özkaya, A. R. Salih, B. and Bekaroğlu, Ö.** (2012). Synthesis, interface (Au/M₂Pc₂/p-Si), electrochemical and electrocatalytic properties of novel ball-type phthalocyanines, *Dalton Trans.*, 41 7559–7572.
- [69] **Altındal, A. Kurt, Ö. Şengül, A. Bekaroğlu, Ö.** (2014). Kinetics of CO₂ adsorption on ball-type dicopper phthalocyanine thin film, *Sensors and Actuators B*, 202 373–381.
- [70] **Ermış, E. Çimen, Y. Dumludağ, F. Özkaya, A. R. Salih, B. Bekaroğlu, Ö.** (2013). Electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type phthalocyanines, *Polyhedron*, 49 129–137.
- [71] **Yazıcı, A. Özkan, C. Gezer, M. B. Altındal, A. Salih, B. Bekaroğlu, Ö.** (2013). Analysis of rectifying behavior of novel ball-type binuclear phthalocyanine based devices, *Inorganica Chimica Acta*, 404 40–48.
- [72] **Başak, A. S. Özkaya, A. R. Altındal, A. Salih, B. Şengül, A. and Bekaroğlu, Ö.** (2014). Synthesis, characterization, oxygen electrocatalysis and OFET properties of novel mono- and ball-type metallophthalocyanines, *Dalton Trans.*, 43 5858–5870.
- [73] **Odabaş, Z. Dumludağ, F. Özkaya, A. R. Yamauchi, S. Kobayashi, N. and Bekaroğlu, Ö.** (2010). Novel homo- and heterobinuclear ball-type phthalocyanines: synthesis and electrochemical, electrical, EPR and MCD spectral properties, *Dalton Trans.*, 39 8143–8152.
- [74] **Nwaji, N. Mack, J. Britton, J. and Nyokong, T.** (2017). Synthesis, photophysical and nonlinear optical properties of a series of ball-type phthalocyanines in solution and thin films, *New J. Chem.*, 41 2020–2028.
- [75] **Koçyiğit, N. Özena, Ü. E. Özer, M. Salih, B. Özkaya, A. R. Bekaroğlu, Ö.** (2017). Electrocatalytic Activity of Novel Ball-Type Metallophthalocyanines with Trifluoro Methyl Linkages in Oxygen Reduction Reaction and Application as Zn-Air Battery Cathode Catalyst, *Electrochimica Acta*, 233 237–248.
- [76] **Altun, S. Altındal, A. Özkaya, A. R. Bulut, M. Bekaroğlu, Ö.** (2008). Synthesis, characterization, electrochemical and CO₂ sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units,

Tetrahedron Letters, 49 4483–4486.

- [77] **Canlıca, M. and Nyokong, T.** (2011). The synthesis and photophysical properties of peripherally and non-peripherally substituted ball-type Mg(II) and Zn(II) phthalocyanines, *Dalton Trans.*, 40 1497–1502.
- [78] **Yazıcı, A. Dalbul, N. Altındal, A. Salih, B. Bekaroğlu, Ö.** (2016). Partition coefficient-Lewis basicity correlation in four dioxycyclobutenedion-bridged novel ball-type phthalocyanines, *Synthetic Metals*, 212 25–30.
- [79] **Yazıcı, A. Sariçiçek, B. Altındal, A. Salih, B. Bekaroğlu, Ö.** (2015). Synthesis and characterization, electrical and gas sensing properties of N,N0-bis(salicylidene)-1,2-phenylendiamine substituted novel mono and ball-type metallo phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta*, 428 83–92.
- [80] **Yabaş, E. Bağda, E. Bağda, E.** (2015). The water soluble ball-type phthalocyanine as new potential anticancer drugs, *Dyes and Pigments*, 120 220-227.
- [81] **Yazıcı, A. Avcı, A. Altındal, A. Salih, B. and Bekaroğlu, Ö.** (2017). Synthesis, characterization and OFET property of four diaminouracil bridged novel ball-type phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 212–8.
- [82] **Nwaji, N. Achadu, O. J. and Nyokong, T.** (2018). Photo-induced resonance energy transfer and nonlinear optical response in ball-type phthalocyanine conjugated to semiconductor and graphene quantum dots, *New J. Chem.*, 42 6040-6050
- [83] **Nwaji, N. Mack, J. Nyokong, T.** (2018). Enhanced nonlinear optical response of benzothiazole substituted ball-type phthalocyanines in the presence of metallic nanoparticles, *Optical Materials*, 82 93–103.
- [84] **Kakı, E. Altındal, A. Salih, B. and Bekaroğlu, Ö.** (2015). Synthesis, characterization and gas sensing properties of novel homo and hetero dinuclear ball-type phthalocyanines, *Dalton Trans.*, 44 8293–8299.
- [85] **Özen, Ü. E. Doğan, E. Özer, M. Bekaroğlu, Ö. and Özkaya, A. R.** (2016). Communication—High-Performance and Non-Precious Bifunctional Oxygen Electrocatalysis with Binuclear Ball-Type Phthalocyanine Based Complexes for Zinc-Air Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (9) A2001-A2003.
- [86] **Iengo, E. Zangrando, E. Alessio, E. Chambron, J-C. Heitz, V. Flamigni, L. and Sauvage, J-P.** (2003). A Functionalized Noncovalent Macrocyclic Multiporphyrin Assembly from a Dizinc(II) Bis-Porphyrin Receptor and a Free-Base Dipyritylporphyrin, *Chem. Eur. J.*, 9 5879 - 5887.
- [87] **Schmittel, M. Kishorea, R. S. K. and Bats, J. W.** (2007). Synthesis of supramolecular fullerene–porphyrin–Cu(phen)₂–ferrocene architectures. A heteroleptic approach towards tetrads, *Org. Biomol. Chem.*, 5 78–86.

- [88] **García, C. Ferraudi, G. Lappin, A. G. Isaacs, M.** (2012). Synthesis, spectral, electrochemical and flash photolysis studies of Fe(II), Ni(II) tetrapyrrolylporphyrins coordinated at the periphery with chromium(III) phenanthroline complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 386 73–82.
- [89] **Xua, Z-B. Yua, F-Q. Wua, F. Zhangb, H. Wang, K. and Zhang, X-L.** (2015). Synthesis, DNA photocleavage, singlet oxygen photogeneration and two photon absorption properties of ruthenium-phenanthroline porphyrins, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 192–7.
- [90] **Gao, K. Fukui, N. Jung, S. II Yorimitsu, H. Kim, D. and Osuka, A. Spengler, P.** (2016). Synthesis of Quinoline-Fused Porphyrins and Phenanthroline-Fused Diporphyrins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 13038–13042.
- [91] **Liu, Y. Lin, H. Li, J. He, K.** (2009). Phenanthroline-appended azaphthalocyanine with peripheral chelating site and panchromatic absorptivity, *Materials Science and Engineering B*, 161 8–11.
- [92] **Kan, J. Chen, Y. Gao, J. Wan, L. Lei, T. Maa, P. and Jiang, J.** (2012). Synthesis, self-assembly, and semiconducting properties of phenanthroline fused phthalocyanine derivatives, *J. Mater. Chem.*, 22 15695–15701.
- [93] **Houa, X. Dub, X. Mac, C. Li, Y. Zhang, Q. Wang, X. Changa, Y. Jiang, W. Chenga, C. Shan, S. Du, G.** (2005). Surface photovoltaic properties of an expanded aza H₂Pc containing four 1,10-phenanthroline subunits, *Synthetic Metals*, 150 305–308.
- [94] **Ceylan, N. Gümrükçü, G. Karaoğlan, G. K. Gül, A.** (2015). Synthesis, characterization, fluorescence spectra and energy transfer properties of a novel unsymmetrical zinc phthalocyanine with peripherally coordinated Ru(II) complex, *Synthetic Metals*, 206 55–60.
- [95] **Martynov, A. G. Mack, J. Ngoy, B. P. Nyokong, T. Gorbunova, Y. G. Tsvadze, A. Y.** (2017). Electronic structure and NH-tautomerism of a novel metal-free phenanthroline-annelated phthalocyanine, *Dyes and Pigments*, 140 469-479.
- [96] **Armarego, W. L. F. Chai, C. L. L.** (2003). Purification of Laboratory Chemicals, Butterworth/Heinemann, Tokyo.
- [97] **M. J. Sumner**, (2003). High performance materials containing nitrile groups, (PhD Thesis), Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.
- [98] **Wohrle, D. and Knothe, G.** (1989). Reaction of 4-nitrophthalonitrile with carbonate, nitrite, and fluoride, *Synthetic Communications*, 19 (18) 3231-3239.
- [99] **Antunes, E. M. and Nyokong, T.** (2007). Synthesis and Photophysical Properties of Tetra- and Octasubstituted Phosphorous Oxide

Triazatetrabenzcorrole Photosensitizers, *Metal-Based Drugs*, 2008 498916.

- [100] **Steffen, K. D.** (1998). Process for preparing malonic acid and alkylmalonic acids, US Patent 5 886 219.
- [101] **Erdik, E. Obalı, M. Yüksekşık, N. Öktemer, A. Pekel, T.** (2007) Denel Organik Kimya, 4. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti, Ankara
- [102] **Ramezani, M.** Applications of Meldrum's acid, chapter II, academia. P. 47
https://www.academia.edu/22671904/Chapter_I_Review_on_Meldrums_acid
- [103] **Graf, G. I. Hastreiter, D. Silva, L. E. D. Rebelo, R. A. Montalban, A. G. and McKillop, A.** (2002). The synthesis of aromatic diazatricycles from phenylenediaminebis(methylene Meldrum's acid) derivatives, *Tetrahedron*, 58 9095–9100.
- [104] **Snydearn, H. R. Freie, D. H.** (1946). Some Substituted 1,10-Phenanthrolines, *Roberte. Lutz, G Ilberta Suburna Nd Russellj. Rowlettjr*, 08 1320-1322.
- [105] **Ahamad, T. Alshehri, S. M.** (2013). Synthesis and Characterization of Polymer Metal Complexes and Their Catalytic Activity in Ethylene Oligomerization, *Advances in Polymer Technology*, 32 21350.
- [106] **Feng, M. and Chan, K. S.** (2002). Synthesis and Reactivity of Nonbridged Metal-Metal Bonded Rhodium and Iridium Phenanthroline-Based N₂O₂ Dimers, *Organometallics*, 21 2743-2750.
- [107] **Denisova, A. S. Degtyareva, M.B. Dem'yanchuk, E.M. and Simanova, A.A.** (2005). Synthesis of bifunctional ligands based on azaheterocycles and fragments of 12-crown-4, *Russian Journal of Organic Chemistry*, 41 1690-1693.
- [108] **Paw, W. and Eisenberg, R.** (1997). Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of Dipyrrocatecholate Complexes of Platinum, *Inorg. Chem.*, 36, 2287-2293.
- [109] **Xue, H. Lizhu, W. Liping, Z. & Chenho, T.** (2006). Synthesis and ion-binding studies of platinum(II) phenanthroline complexes containing crown ether moiety, *Chinese Science Bulletin*, 51 1005-1009
- [110] **Li, M-J. Chu, B. W-K. Zhu, N. and Yam, V. W-W.** (2007). Synthesis, Structure, Photophysics, Electrochemistry, and Ion-Binding Studies of Ruthenium(II) 1,10-Phenanthroline Complexes Containing Thia-, Seleno-, and Aza-Crown Pendants, *Inorganic Chemistry*, 46 720-733.
- [111] **Faddaa, A. A. El-Mekawyb, R. E. Solimana, N. N. Allamc, A. M. Abdelaal, M. T.** (2018). Synthesis, characterization, antioxidant and antitumor evaluation of new phthalocyanines containing peripherally functionalized fused heterocyclic compounds, *Dyes and Pigments*, 155 300–312.

- [112] **Lash, T. D. Lin, Y. Novak, B. H. and Parikh, M. D.** (2005). Porphyrins with exocyclic rings. Part 19: Efficient syntheses of phenanthrolineporphyrins, *Tetrahedron*, 61 11601–11614.
- [113] **Sülü, M. Altındal, A. Bekaroğlu, Ö.** (2005). Synthesis, characterization and electrical and CO₂ sensing properties of triazine containing three dendritic phthalocyanine, *Synth. Met.*, 155 211-221.
- [114] **Köksoy, B. Soyer, O. Orman, E. B. Özkaya, A. R. Bulut, M.** (2015). Synthesis, electrochemistry and In situ spectroelectrochemistry of novel tetra dimethyl 5-oxyisophthalate substituted Co(II), Mn(III), and m-oxo-dimer Fe(III) phthalocyanines, *Dyes and Pigments*. 118 166-175.
- [115] **Agboola, B. Ozoemena, K. I. Westbroek, P. Nyokong, T.** (2007). Synthesis and electrochemical properties of benzyl-mercapto and dodecyl-mercapto tetrasubstituted manganese phthalocyanine complexes, *Electrochimica Acta*, 52 2520–2526.
- [116] **Case, F. H. Catino, S. Scholnick, F.** (1953). Substituted 1,10-Phenanthrolines. vi Chloro Derivatives. *Contribution from the chemistry department of temple university. Philadeiphia 22, Penna.* 31-36.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: İsmail GÜREL

Doğum Yeri ve Tarihi: ÇORUM – 15.02.1982

Adres: T.C. Selçuk Üniversitesi, Taşkent Meslek Yüksekokulu, Taşkent/KONYA

E-Posta: ig.ismail.gurel@gmail.com, ismailgurel@selcuk.edu.tr,

Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 2003-2007.

Yüksek Lisans (Varsa): İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008-2011.

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Mart 2013 - Eylül 2014 tarihleri arasında İstanbul Ataşehir Adıgüzel Meslek Yüksekokulu'nun Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü İş Sağlığı ve Güvenliği Programında Öğretim Görevlisi görevinde bulundu.

11 Mayıs 2015 tarihinden itibaren Selçuk Üniversitesi Taşkent Meslek Yüksekokulu Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü İş Sağlığı ve Güvenliği Programında öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır. 29 Aralık 2015 tarihinden itibaren Selçuk Üniversitesi İş Sağlığı ve Güvenliği, Meslek Hastalıkları Uygulama ve Araştırma Merkezi / OSGB Sorumlu Müdürü ve bu mezkezin C Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı olarak görev almıştır. 20 Ocak 2016 tarihinden itibaren Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü Bölüm Başkanlığı, Taşkent Meslek Yüksekokulu Yönetim Kurulu Üyeliği, Taşkent Meslek Yüksekokul Kurulu Üyeliği görevlerini yürütmektedir. Yüksek Öğretim kurumunda verdiği dersler ise; Genel Kimya, İlk Yardım, İş Güvenliği, İş Kazaları ve Meslek Hastalıkları, İş Sağlığı ve Güvenliğine Giriş, Risk Yönetimi ve Değerlendirme, İSG'de Çevresel Faktörler, Ölçme Tekniği ve İSG, Taşıma ve Depolama, Yangın, Çevre Koruma, Temel Hukuk ve Türk Dili.

Yayın Listesi:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **İ. GÜREL, M. SÜLÜ,** 2015: 5,6-Disüstitüe Fenantrolin Köprülü Sepet Tipi Ftalosiyanınların Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi. 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos 2015, Çanakkale, Türkiye.