

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**MORFOLİN GRUBU İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SUDAN (II)
BOYASININ FLORİMETRİK TAYİNİNDE KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurten ASLAN

**EYLÜL 2020
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**MORFOLİN GRUBU İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SUDAN (II)
BOYASININ FLORİMETRİK TAYİNİNDE KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

Nurten ASLAN

ORCID : 0000 -0002 - 6161 - 6904

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 / 08 /2020

Tezin Savunma Tarihi : 15 / 09 /2020

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

ORCID : 0000 -0003 - 2625 - 2815

Trabzon 2020

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının yapılması esnasında özveri ve samimiyetini eksik etmeyen, bilimsel açıdan tüm donanımlarıyla karşılayarak iyi yetişmem konusunda çok titiz ve öncelikli davranan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e çok teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Gerek deneysel gerekse de teoriksel bilgilerini esirgemeyen, her türlü yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Beytullah ERTEM'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesi aşamasında değerli yardımları ve önerileri için doktora öğrencisi Halise YALAZAN'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans tez çalışmalarım sırasında yanımda olan ve desteğini eksik etmeyen sevgili eşim Salih ASLAN'a, varlığı ile bana moral kaynağı olan arkadaşım Ayşegül ÇELENK'e, hayatımın her aşamasında sevgileriyle, emekleriyle, destekleriyle yanımda olan canım aileme yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Nurten ASLAN
Trabzon 2020

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Morfolin Grubu İçeren Ftalosiyanınların Sentezi ve Sudan (II) Boyasının Florimetrik Tayininde Kullanımlarının İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Halit KANTEKİN’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 15/09/2020

Nurten ASLAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Ftalosiyanimler	2
1.3. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması.....	5
1.4. Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Metotları.....	6
1.5. Metallsiz Ftalosiyanim (H2Pc) Sentezi	7
1.6. Metalli Ftalosiyanim (MPc) Sentezi.....	8
1.7. Diğer Ftalosiyanim Türleri ve Sentezleri	9
1.7.1. Subftalosiyanimler.....	9
1.7.2. Süperftalosiyanimler.....	10
1.7.3. Çözünür Ftalosiyanimler	11
1.7.4. Asimetrik Ftalosiyanimler	11
1.7.5. Polimerik Ftalosiyanimler	12
1.7.6. Naftaftalosiyanimler	12
1.8. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri	12
1.9. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri	15
1.10. Ftalosiyanimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	16
1.10.1. UV/Vis Spektroskopisi.....	16
1.10.2. IR Spektroskopisi	17
1.10.3. NMR Spektroskopisi	18
1.10.4. Kütle Spektroskopisi	18

1.11.	Ftalosiyanın Uygulama Alanları	19
1.11.1.	Boya.....	20
1.11.2.	Katalizör	20
1.11.3.	Fotodinamik Terapi	20
1.11.4.	Optik Veri Depolama	21
1.11.5.	Kimyasal Sensör Yapımı.....	21
1.11.6.	Sıvı Kristal.....	21
1.11.7.	Elektrokromik Görüntüleme.....	22
1.11.8.	Nükleer Kimya	22
1.12.	Kompleks Bileşimlerinin Belirlenmesi	23
1.13.	Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	23
1.14.	Floresans ve Fosforesans.....	23
1.15.	Sudan Boyaları	26
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	27
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	27
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	27
2.3.	Orijinal Maddelerin Sentezi	28
2.3.1.	4-Metil-N-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid (3) Bileşiğinin Sentezi.....	29
2.3.2.	N-(3,4-disiyanojenil)-4-metil-N-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid (5) Bileşiğinin Sentezi.....	30
2.3.3.	Metalli Ftalosiyanın Bileşiklerinin Genel (6-9) Sentezleri	31
2.4.	Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerinin Spektroflorimetrik Çalışmaları.....	34
2.4.1.	Ftalosiyanın Bileşiklerinin Çözücüsünün Tespiti.....	34
2.4.2.	Ftalosiyanın Bileşiklerinin Uyarma Dalga Boyunun Belirlenmesi.....	34
2.4.3.	Ftalosiyanın Bileşiklerinin Ligand Konsantrasyonunun Tespiti.....	35
2.4.4.	Ftalosiyanın Bileşiklerinin Emisyon Spektrumlarına İyonların Etkisi.....	35
2.5.	Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerinin Spektroflorimetrik Titrasyon Çalışmaları.....	35
2.6.	Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerinin Kompleks Bileşimlerinin Belirlenmesi .	36
2.7.	Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerinin Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi.....	36
2.8.	Sudan (II) Boyasının Tayin ve Tespit Çalışmaları.....	36
2.8.1.	Kullanılan Cihaz.....	36
2.8.2.	Kullanılan Reaktifler	36

2.8.3.	Örneklerin Hazırlanması ve Sudan (II) Boyasının Belirlenme Yöntemi	37
3.	BULGULAR	38
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	43
4.1.	Sentez ve Karakterizasyon	43
4.2.	Floresans, Kompleks Bileşimlerinin ve Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi Çalışmalarıyla İlgili Sonuçlar	47
5.	ÖNERİLER	52
6.	KAYNAKLAR.....	55
7.	EKLER	59
ÖZGEÇMİŞ		



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

MORFOLİN GRUBU İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SUDAN (II) BOYASININ FLORİMETRİK TAYİNİNDE KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

Nurten ASLAN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2020, 58 Sayfa, 11 Sayfa Ek

Bu yüksek lisans tezinde yeni periferal tetra süstitüe metalli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu, kompleks bileşimlerinin ve kompleks kararlılık sabitlerinin belirlenmesi ve Sudan (II) boyasının florimetrik tayininde kullanımlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikle 4-Metil-*N*-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid bileşiği (**3**) sentezlendi. Daha sonra metalli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi için gerekli olan *N*-(3,4-disiyanofenil)-4-metil-*N*-(3morfolinopropil)benzensülfonamid bileşiği (**5**), 4-Metil-*N*-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid (**3**) ile 4-nitroftalonitril (**4**) ve susuz K₂CO₃ bileşiklerinin kuru asetonitrilli ortamdaki reaksiyonundan elde edilmiştir. Yeni Cu (II) (**6**), Co (II) (**7**), Mn(III)Cl (**8**) ve Ni (II) (**9**) ftalosiyanın bileşikleri, ftalonitril bileşiği (**5**), pentan-1-ol ve DBU varlığında ilgili susuz metal tuzlarının siklotetramerizasyon reaksiyonu ile elde edildi. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları LC-TOF/MS, UV-vis, Fourier Infrared, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MALDI-TOF spektral verileriyle karakterize edildi. Bu çalışmada ayrıca, baharatlarda kırmızı rengi artırmak için kullanılan yasaklanmış bir azo-boya olan Sudan (II)'nin basit ve ekonomik tespiti ve belirlenmesi için daha ucuz ve daha hızlı spektroflorimetrik yöntemlerle tespit için yeni metalli ftalosiyanın (**6-9**) bileşiklerinin kullanılabileceği önerilmektedir. Ayrıca, önerilen yöntemin hassasiyeti, 0.1 mg/L'lik bir konsantrasyonda boya miktarını belirlemek için bile yeterince iyidir.

Anahtar Kelimeler: Morfolin, Ftalonitril, Kobalt ftalosiyanın, Sudan (II), Florimetrik tanımlama yöntemi, Gıda renklendirici

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS OF PHTHALOCYANINES CONTAINING MORPHOLINE GROUP AND INVESTIGATION OF THE UTILIZATION OF SUDAN (II) PAINT IN FLORIMETRIC DETERMINATION

Nurten ASLAN

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2020, 58 Pages, 11 Pages Appendix

In this master of science thesis, it was aimed to synthesize and characterize the new peripheral tetra-substituted metallophthalocyanine compounds, to determine complex compositions and complex stability constants, and to examine their use in the fluorimetric determination of Sudan (II) dye. For this purpose, primarily 4-Methyl-*N*-(3-morpholinopropyl) benzenesulfonamide compound (**3**) was synthesized. Afterwards, *N*(3,4-dicyanophenyl)-4-methyl-*N*-(3-morpholinopropyl)benzenesulfonamide compound (**5**) that was necessary for the synthesis of metallophthalocyanines was synthesized by the reaction of 4-methyl-*N*-(3-morpholinopropyl)benzenesulfonamide (**3**), 4-nitrophthalonitrile (**4**) and anhydrous K₂CO₃ in dry acetonitrile. The new Cu (II) (**6**), Co (II) (**7**), Mn(III)Cl (**8**), and Ni (II) (**9**) phthalocyanines were obtained by cyclotetramerization reaction in the presence of the phthalonitrile compound (**5**), pentan-1-ol, DBU, and corresponding anhydrous metal salts. The structures of the newly synthesized compounds were elucidated with LC-TOF/MS, UV-vis, Fourier Infrared, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and MALDI-TOF spectral data. In this study, it is also suggested that new metallophthalocyanine compounds (**6-9**) can be used for simple, and economical detection and determination of Sudan (II), which is a forbidden azo-dye used to increase red color in spices. Also, the sensitivity of the proposed method is good enough to determine the amount of dye at a concentration of 0.1 mg / L.

Key Words: Morpholine, Phthalonitrile, Cobalt phthalocyanine, Sudan (II), Fluorimetric definition procedure, Food colorant

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Ftalosiyanimler ve porfirinler arasındaki ilişki	2
Şekil 2. Ftalosiyanimlerin ilk sentez yöntemi.....	3
Şekil 3. Metalli (a) ve Metalsiz (b) Ftalosiyanimler	4
Şekil 4. Yüksek koordinasyonlu ftalosiyanimlerin geometrileri	4
Şekil 5. LuPc ₂ ye ait sentez şeması.....	5
Şekil 6. Ftalosiyanimlerin adlandırılması	5
Şekil 7. Metalsiz ftalosiyanimlerin elde edilmiş reaksiyonu	8
Şekil 8. Metalli ftalosiyanimlerin elde edilmiş reaksiyonları	9
Şekil 9. Bir subftalosiyanimin örneği	10
Şekil 10. Bir süperftalosiyanimin sentez reaksiyonu.....	10
Şekil 11. Sübstitüe ftalosiyanim örnekleri.....	11
Şekil 12. Bir asimetric ftalosiyanim sentez reaksiyonu.....	12
Şekil 13. Bir polimerik ftalosiyanim sentez reaksiyonu	12
Şekil 14. Naftaftalosiyanim örnekleri	13
Şekil 15. Ftalosiyanimlerin kristal yapılarının şematik gösterimi	14
Şekil 16. Metalli ftalosiyanimlerde kristal yapı.....	14
Şekil 17. MPC' lerin enerji diyagramı.....	17
Şekil 18. Metalsiz (yeşil) ve metalli (mavi) ftalosiyanimlerin genel UV-vis spektrumları	17
Şekil 19. Uyarılmış singlet ve triplet halleri	24
Şekil 20. Perin-Jablonski diyagramı	25
Şekil 21. Sudan (II) azo-boyasının yapısı.....	26
Şekil 22. Tosil türevi (3), ftalonitril türevi (5) ve periferale tetra sübstitüe CuPc (6), CoPc (7), MnClPc (8) ve NiPc (9) ftalosiyanimlerin (M = Cu ^{II} , Co ^{II} , Mn ^{III} C1 ve Ni ^{II}) sentez şeması	28
Şekil 23. 4-Metil-N-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid Bileşiminin (3) sentez Reaksiyonu	29
Şekil 24. 4-Metil-N-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid Bileşiminin (5) Sentez Reaksiyonu	31

Şekil 25. Metalli Ftalosiyanın Bileşiklerinin (6-9) Sentez reaksiyonları.....	32
Şekil 26. MPc komplekslerinin (6-9) etanol içindeki floresans spektrumları. Konsantrasyon: 1×10^{-5} M. Uyarılma dalga boyu 320 nm'dir	42
Şekil 27. Artan Sudan (II) konsantrasyonuna paralel olarak CoPc (7) kompleksinin floresans değerinin artması. Konsantrasyon aralığı: 0-8,3 mg/L. Ek: Sudan (II) konsantrasyonunun artmasıyla 356 nm'de floresans yoğunluğundaki artış	43
Şekil 28. Yeni metaloftalosiyanın bileşiklerinin (6-9) oda sıcaklığında kloroform içinde UV-vis spektrumu (Konsantrasyon: 1.00×10^{-5} M)	47
Şekil 29. CuPc (6)'nin emisyon spektrumu üzerine anyonların 450 nm'deki etkisi	48
Şekil 30. CuPc (6)'nin emisyon spektrumu üzerine katyonların 450 nm'deki etkisi	48
Şekil 31. CuPc (6) ile Zn (II)' in spektroflorimetrik titrasyonu etkisi.....	49
Şekil 32. CuPc (6) ile Fe(III)' in spektroflorimetrik titrasyonu	49
Şekil 33. CoPc (7)' nin emisyon spektrumu üzerine anyonların 450 nm'deki etkisi	50
Şekil 34. CoPc (7)'nin emisyon spektrumu üzerine katyonların 450 nm'deki etkisi	50
Şekil 35. CoPc (7) ile Fe (III)'un spektroflorimetrik titrasyonu.....	51
Şekil 36. CoPc (7) ile Cu(II)'in spektroflorimetrik titrasyonu	51

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Ftalosiyenin Genel Sentez Metodları	6
Tablo 2. (3) Bileşimine ait spektral veriler	30
Tablo 3. (5) Bileşimine ait spektral veriler	31
Tablo 4. (6) Bileşimine ait spektral veriler	33
Tablo 5. (7) Bileşimine ait spektral veriler	33
Tablo 6. (8) Bileşimine ait spektral veriler	33
Tablo 7. (9) Bileşimine ait spektral veriler	34
Tablo 8. Sudan (II) tayini için önerilen florimetrik yöntemlerin ölçüm koşulları ve kalibrasyon verileri	40
Tablo 9. MPc kompleksleri (6-9) ile Sudan (II) tayini için önerilen yöntemlerin analitik performans verileri	40
Tablo 10. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri ν, cm^{-1}	40
Tablo 11. Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri ppm	41
Tablo 12. Sentezlenen bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektral değerleri ppm	41
Tablo 13. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda CHCl_3 içerisinde alınan UV-vis spektral değerleri	41
Tablo 14. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektral verileri (m/z)	41
Tablo 15. CoPc (6)'nin [M:L] kompleks kararlılık sabitleri	42
Tablo 16. CoPc (7)'nin [M:L] kompleks kararlılık sabitleri	42
Tablo 17. CuPc (6) ve CoPc (7) Bileşiklerinin kompleks bileşimlerinin ve kararlılık sabitlerinin belirlenmesi çalışmalarıyla ilgili parametreler	425

KISALTMALAR LİSTESİ

[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki
[M+H] ⁺	: Proton Yakalamış Moleküle Ait Moleküler İyon
¹³ C-NMR	: Karbon 13-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ¹ H-NMR: Proton- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
Bi(NO ₃) ₃	: Bizmut (III) Nitrat
Ca(NO ₃) ₂	: Kalsiyum Nitrat
CHCl ₃	: Kloroform
CoCl ₂	: Kobalt (II) Klorür
Cr(NO ₃) ₃	: Krom (III) Nitrat
CuCl ₂	: Bakır (II) Klorür
DBN	: 1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
FT-IR	: Fourier Infrared Spektroskopisi
H ₃ BO ₃	: Borik Asit
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
Intra-day/inter- day-precision	: Gün içi/sonraki günler arasındaki-hassasiyet
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
KNO ₃	: Potasyum Nitrat
LOD	: Algılama Limiti (Limit of Detection, LOD)
LOQ	: Nicelik/Miktar Limiti (Limit of Quantification, LOQ)
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
M	: Metal
MgSO ₄	: Magnezyum Sülfat
MnCl ₂	: Magnezyum Klorür
MPc	: Metalli ftalosiyenin
N	: Tekrarlanan Ölçüm Sayısı

NaBr	: Sodyum Bromür
NaCl	: Sodyum Klorür
NaF	: Sodyum Florür
NH ₃	: Amonyak
NiCl ₂	: Nikel (II) klorür Al(NO ₃) ₃ : Alüminyum nitrat
Al(NO ₃) ₃	: Alüminyum nitrat
NPc	: Naftaftalosiyenin
RSD	: Nispi Standart Sapma
Sb ₂ O ₃	: Antimon (III) Oksit
THF	: Tetrahidrofuran
UV-vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi cm ⁻¹ : Dalga Sayısı
cm ⁻¹	: Fourier Infrared Spektroskopisinde Dalga Sayısı
Π	: Pi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon kimyası, koordinasyon kompleksler veya bileşikleri olarak adlandırılan içeriklerle ilgilenmektedir. Merkezde yer alan bir atomun farklı sayıda ligant olarak adlandırılan atom veya moleküller ile koordine olması ile meydana gelen bileşiğe “kompleks” veya “koordinasyon bileşiği” merkezde yer alan atomun iki veya daha çok donör atom içeren ligantlar ile reaksiyonunda oluşan bir veya birden fazla halka içeren bileşiklere ise “Metal Şelat” denir. Bileşiklerin yapısını inceleyen bilim dalına da “Koordinasyon Kimyası” denir [1].

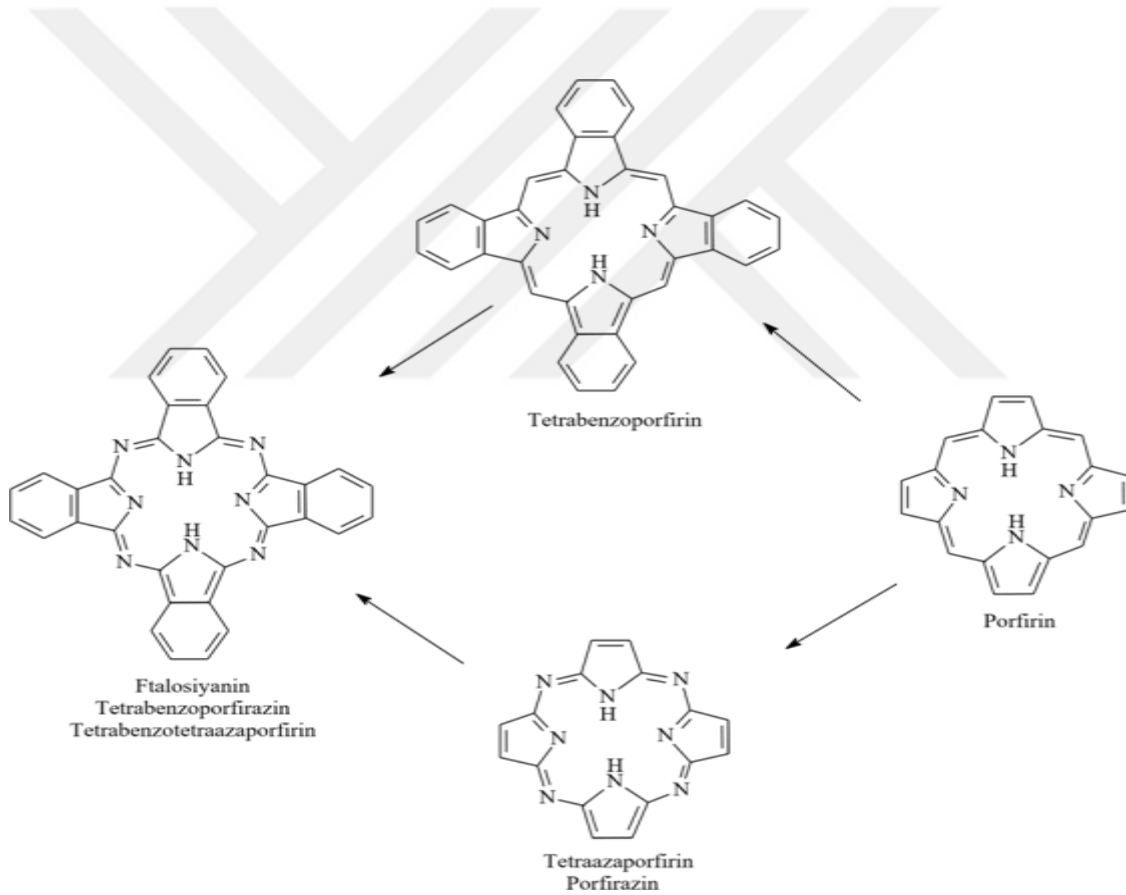
Bu bileşiklerde katyon veya merkez atomuna koordine olan donör atomların sayısına “Koordinasyon Sayısı” denir. Koordinasyon sayısı 2 den 12 ye kadar değişkenlik gösterir. Fakat en çok rastlanan koordinasyon sayısı 4 ve 6’dır, bu sayılar Werner’in teorisinde yer verdiği yardımcı valens ile belirlenir. Koordinasyon sayısı ile katyona koordine olmuş gruplar nötral ya da yük içerebilirler [2].

Koordinasyon kimyasında Alfred Werner ilk başarılı yaklaşımı yapmıştır. Werner kendi adıyla bilinen teorisini 1893 de sunmuştur. Bilim adamları bu teori ile 20 yıla yakın bir süre ilgilenmediler. Ancak Werner 1911 yılında teorisinin bir bölümünü kullanarak bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını gösterince bilim adamları koordinasyon kimyasına ilgi duydular. Bu teoriye göre koordinasyon bileşiklerinde esas ve yardımcı valens olarak iki tür valens bulunur. Koordinasyon bileşiklerinde bulunan esas valens merkez atomunun oksidasyon sayısını, yardımcı valens ise merkez atomunun koordinasyon sayısını ifade eder. Ek olarak Werner bahsedilen teorisıyla koordinasyon bileşiklerinin stereokimyasını da ele almıştır. Bu süre içerisinde ilgili bileşiklerin yapılarını ve bağ içeriklerini aydınlatmada çok sayıda teori önerilmiştir. İleri sürülen her bir teori zaman geçtikçe yetersizliklerinden dolayı, yeni teorilerin ortaya çıkmasına yol açmıştır [2]. Merkez atomun değerlik orbitalleri olan s, p ve d den oluşan hibrit orbitaller kullanılarak koordinasyon bileşiklerinin geometrileri ve manyetik özelliklerini açıklayan Valens Bağ Teorisi ortaya atılmıştır. Daha sonra merkez atom ile ligantlar arasındaki bağı iyonik olarak, ligantları noktasal eksi yükler veya noktasal dipoller olarak kabul eden Kristal Alan Teori ileri sürülmüştür. Son olarak koordinasyon bileşiklerinin moleküler yapıda olduğunu

ve merkez atom ile ligandlar arasındaki bağların orbital örtüşmesi ile meydana geldiğini varsayan Moleküler Orbital Teori ve Ligand Alan Teorileridir [3].

1.2. Ftalosiyaninler

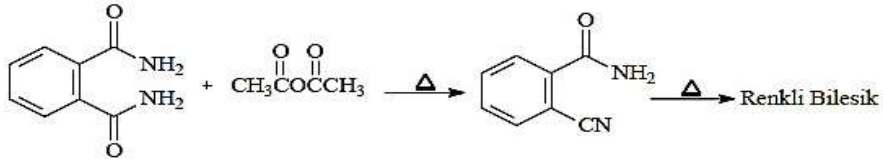
Ftalosiyanin kelimesi Yunanca siyanin (koyu mavi) ve nafta (kaya yağı) isimlerinden oluşmuştur. Ftalosiyaninler 18 π -elektron sistemine sahip ve dört adet pirol türevinin azometin bağları ile bağlanmasıyla meydana gelen çok halkalı bileşiklerdir. Bu bileşiklerin renkleri maviden sarımsı yeşile değişiklik gösterirler ve yapı olarak porfirinlere benzer olmalarına karşın porfirinler gibi doğal olarak bulunamazlar (Şekil 1) [4].



Şekil 1. Ftalosiyaninler ve Porfirinler arasındaki ilişki

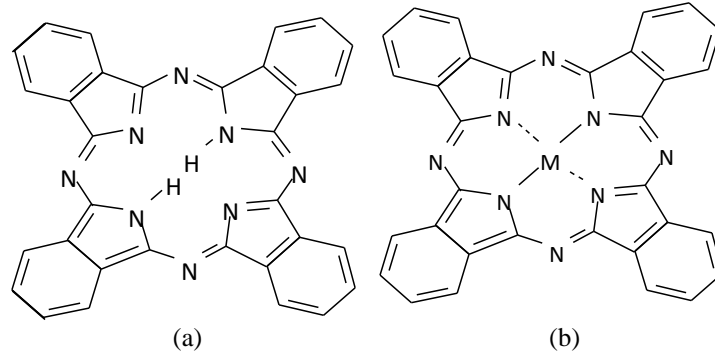
1907 yılında Braun ve Tcherniac ilk defa ftalosiyaninleri, South Metropolitan Gaz Company (Londra) da, yüksek sıcaklıkta ftalimid, asetik anhidrit ve o-siyanobenzamitin reaksiyonundan farkında olmadan çözünmeyen koyu renkli bir yan ürün olarak elde etmişlerdir (Şekil 2). Aynı yolla Vonder Weid ve Diesbach 1927'de o-dibromobenzen'in

Fribourg üniversitesinde piridin ile bakır siyanür kullanılarak 200 °C’de ısıtılması ile mavi renkli ftalosiyanın bileşimini %23 verimle elde etmişler buna rağmen bileşimin yapısını karakterize edememişlerdir [5].



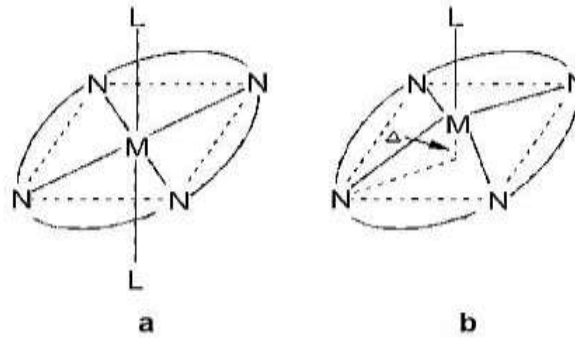
Şekil 2. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi

Londra Üniversitesinde 1929 yılından 1933’e süre gelen Linstead ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu çalışmalar neticesinde bu bileşiklerin yapılarına ışık tutulmuştur. Linstead metal içermeyen ftalosiyanın yapısını oksidatif bozunma, kütle ve elementel analiz verilerini dikkate alarak karakterize etmiştir. Buna ek olarak, Linstead yaptığı çalışmalar ile ftalosiyenin dört izoiminoindolin biriminden meydana gelen simetrik bir makro halkadan oluştuğunu ve bu halkanın boşluğunda farklı metal iyonlarının yer alabileceğini belirtmiştir. X ışını kırınım tekniğiyle bu yapının doğruluğunu açıklamıştır. 1930 ve 1940 yılları arasında ise çok fazla metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Ftalosiyaninler, günümüzde dünyada ve ülkemizde sentezleri, yapısal karakterizasyonları ve kullanım alanları ile ilgili önemli bir çalışma alanı oluşturmaktadırlar [6]. Bununla beraber Linstead ftalosiyaninlerin porfirin halka sistemiyle benzer olduklarını ve aralarındaki bu benzerlik farkının dört benzo sübstitüentten ve dört mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarından kaynaklandığını belirtmiştir. Bu bileşikler bazı kaynaklarda nadir olarak tetrabenzotetraazaporfirin olarak ifade edilmişlerdir. Konjuge π -elektron sistemine sahip olan ve halka üzerine simetrik olarak dağılan bu elektronlar ftalosiyanın düzlemsel halkasının aromatik özelliğinin ortaya çıkmasına neden olur [7].



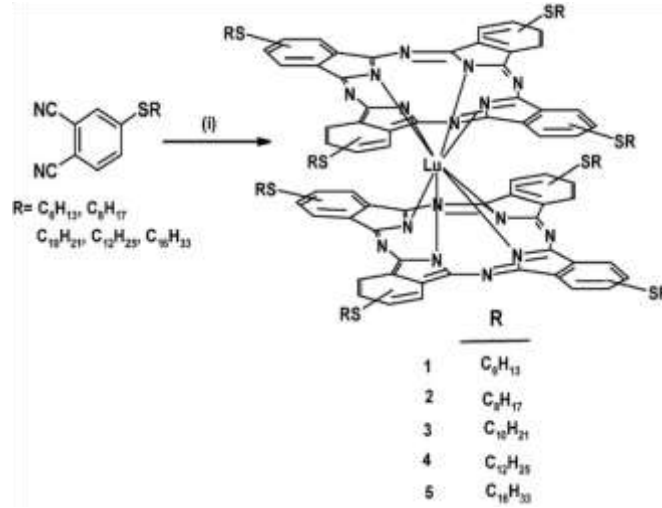
Şekil 3. Metalsiz (a) ve Metalli (b) Ftalosiyanimler

18 π -elektron sistemli düzlemsel makro halkalar olan ftalosiyanimler (Pc), dört iminoizoindolin ünitesinin kondenzasyonundan oluşurlar (Şekil 3). Periyodik tabloda hemen hemen bütün metaller ftalosiyanim ligandı ile koordine olabilmektedirler. Ftalosiyanimlerin kare düzlem yapıdaki komplekslerinin koordinasyon sayısı dördür. Bu bileşiklerin daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle bir araya gelmesiyle kare piramit veya oktahedral yapılar elde edilir (Şekil 4).



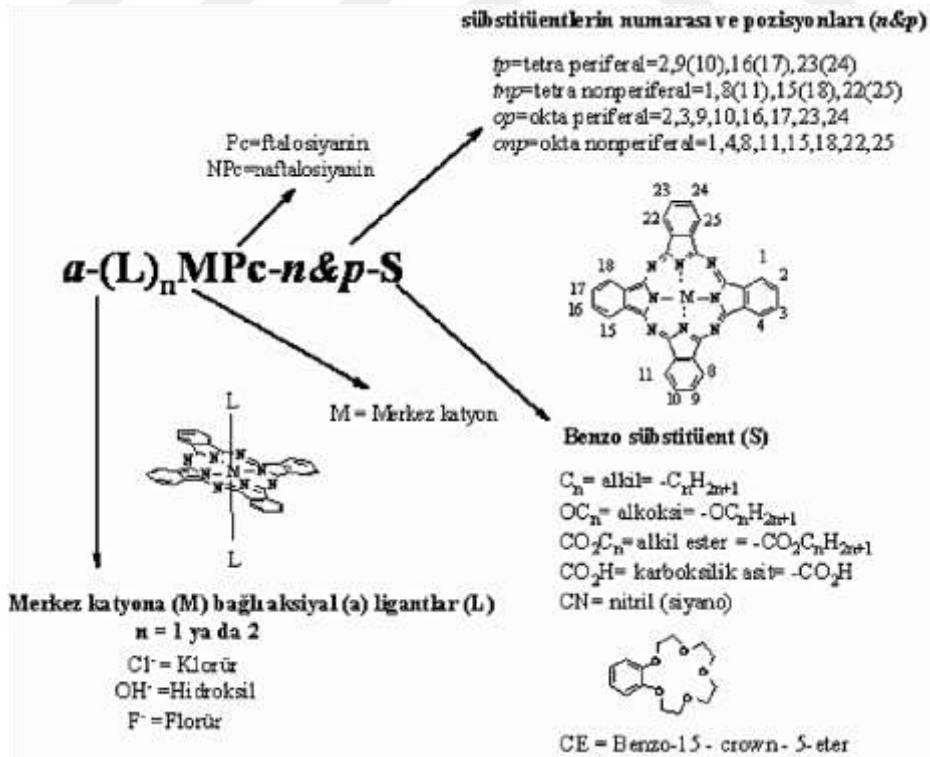
Şekil 4. Yüksek Koordinasyonlu Ftalosiyanimlerin Geometrileri (a) oktahedral (b) kare piramit

Ftalosiyanimler aktinit ve lantanitlerle sandviç türü kompleks bileşikler oluştururlar. Bu komplekslerde iki makro halkanın sekiz azot atomuyla koordine edilmiş bir merkez metal iyonu yer alır (Şekil 5) [8].

Şekil 5. LuPc₂ ye ait sentez şeması

1.3. Ftalosiyanın Adlandırılması

Ftalosiyanın adlandırılması aşağıda yer alan Şekil 6'da verilmiştir.

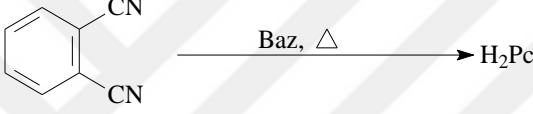
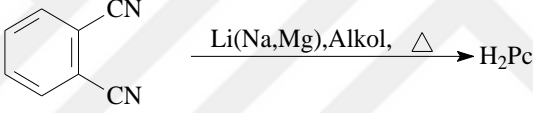
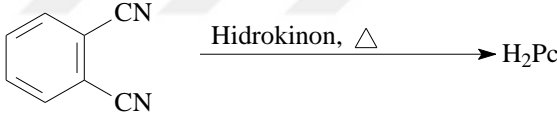
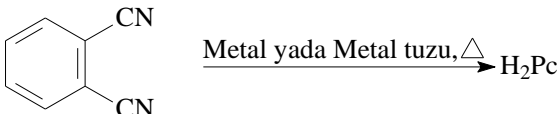
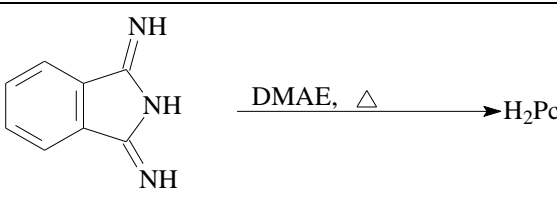
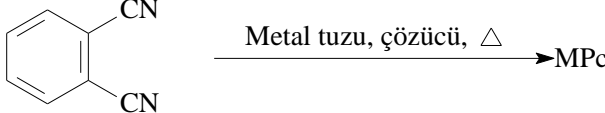


Şekil 6. Ftalosiyanın adlandırılması

1.4. Ftalosiyanın Genel Sentez Metotları

Aromatik *o*-dikarbosiklik asit türevleri, ftalik asitler, ftalonitriller, ftalik anhidritler, ftalimidler, diiminoizindolinler ve *o*-sianobenzamidler de yüksek kaynama noktalı bir çözücü içerisinde ya da doğrudan ısıtılmasıyla ftalosiyanın sentezlenebilirler (Tablo 1). Periyodik tabloda yer alan hemen hemen her metal ile ftalosiyanın molekülü kullanılarak koordinasyon bileşiği elde edilebilir [11]. Örneğin metalli ftalosiyanın ilgili metal tuzu, ftalonitril türevi ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisindeki reaksiyonundan elde edilirler [9-11].

Tablo 1. Ftalosiyanın genel sentez metodları

Metod 1	
Metod 2	
Metod 3	
Metod 4	
Metod 5	
Metod 6	

Tablo 1'in devamı

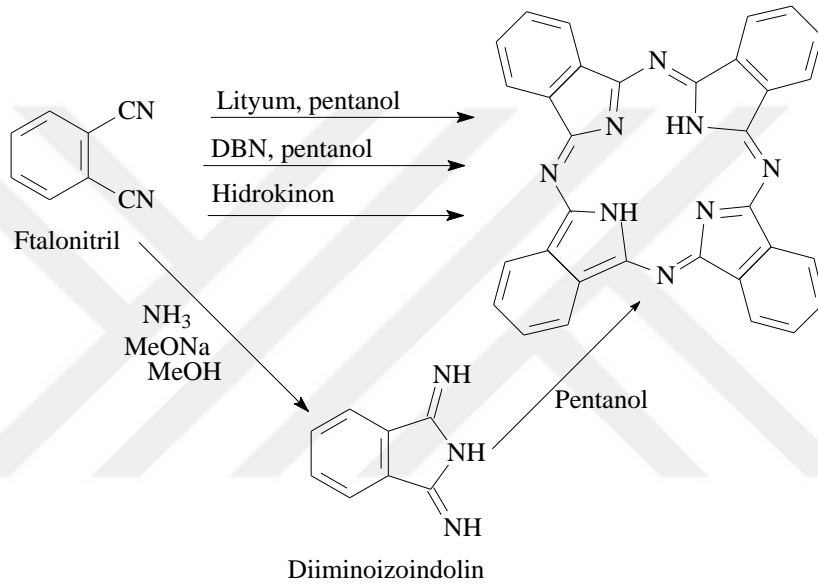
Metod 7	Daha önce sentezlenen ftalosiyanınların modifikasyonu ile ftalosiyanınların sentezi
Metod 8	<p>Metod 8: Phthalic anhydride reacts with urea and metal ions under heat to form MPc. Phthalic acid reacts with urea and metal ions under heat to form MPc. Phthalic anhydride also reacts with urea under heat to form phthalimide, which then reacts with urea and metal ions under heat to form MPc.</p>
Metod 9	<p>Metod 9: Phthalonitrile reacts with metal salt, DMAE, and heat to form MPc.</p>
Metod 10	<p>Metod 10: 1,3-dibromobenzene reacts with CuCN and heat to form CuPc.</p>
Metod 11	<p>Metod 11: 2-cyanoacetophenone reacts with DMAE and heat to form H₂Pc.</p>
Metod 12	<p>Metod 12: H₂Pc reacts with metal or metal salt and heat to form MPc.</p>
Metod 13	<p>Metod 13: M₁Pc reacts with metal or metal salt and heat to form M₂Pc.</p>

1.5. Metalsiz Ftalosiyanın (H₂Pc) Sentezi

Metal içermeyen ftalosiyanınların sentezinde, çoğunlukla ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) türevi kullanılır. Metalsiz ftalosiyanını sentezlemek için çeşitli siklotetramerizasyon yöntemleri mevcuttur [12] (Şekil 7). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile oluşan diiminoizoidolin, H₂Pc'yi meydana getirir [13]. H₂Pc

ftalosiyaninleri sentezlemede diğ er bir yöntem, indirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde çözülmüş ftalonitril türevinin siklotetramerizasyonudur.

Ancak reaksiyon ortamında çok az miktarda metal iyonunun bulunması durumunda dahi MPc safsızlığı oluşur [14]. 1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [15]. Diğ er bir yöntemde, H₂Pc hazırlanmasında, Li₂Pc'nin sulu asit çözeltilisiyle demetalizasyonudur [16] (Şekil 7).

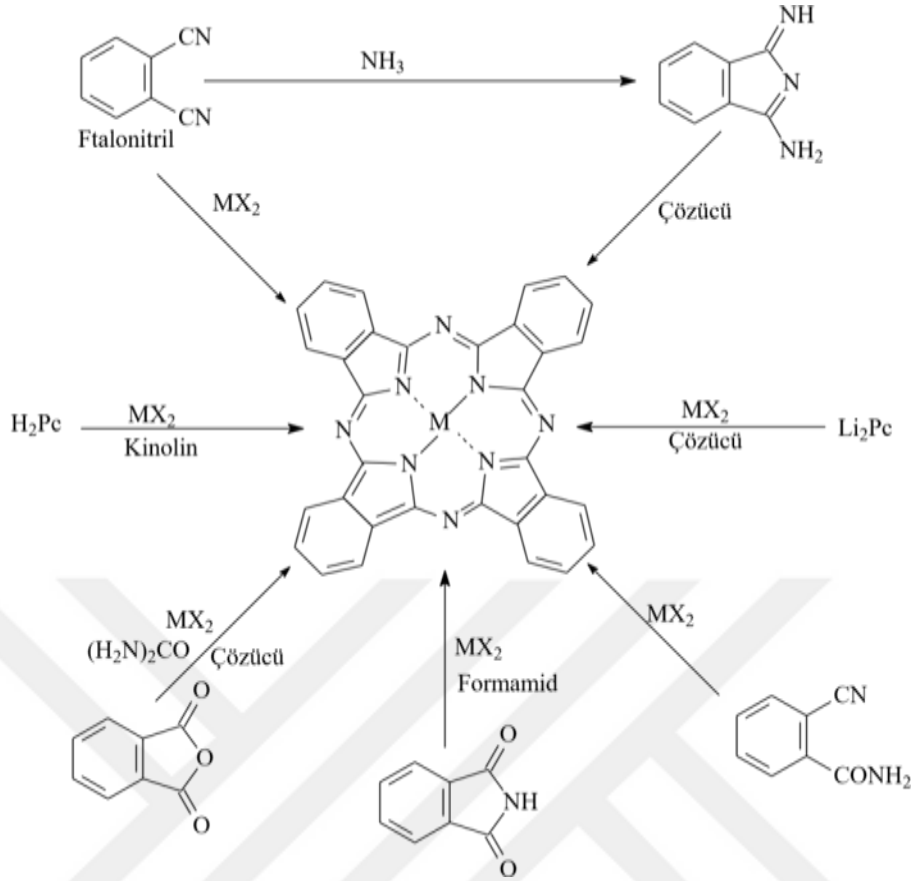


Şekil 7. Metallsiz ftalosiyaninlerin elde ediliş reaksiyonu

1.6. Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi

Metal içeren ftalosiyaninin en kolay sentez yöntemi ftalonitrilden veya diiminoizoidolinden halkalaşma reaksiyonu ile template etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenmesidir. Ayrıca metalli ftalosiyanin, metal tuzu ve azot kaynağı (üre) ortamında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir.

Bunların yanında H₂Pc veya Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyonla da metalli ftalosiyanin oluşturulabilir. Ancak bu yol, H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesinden dolayı kloronaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir (Şekil 8).

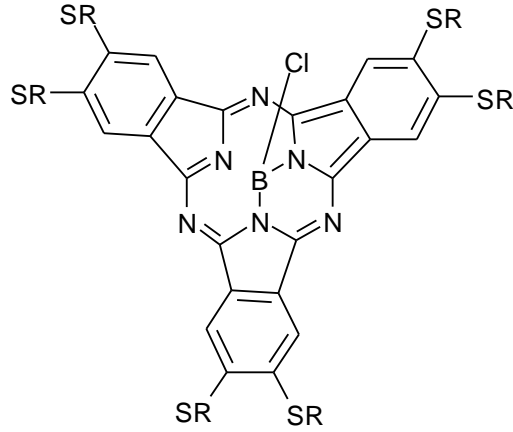


Şekil 8. Metalli ftalosiyanın elde ediliş reaksiyonları

1.7. Diğer Ftalosiyanın Türleri ve Sentezleri

1.7.1. Subftalosiyanınlar

1972 yılında Ossko ve Merkel aracılığıyla ilk kez bor halojenürlerinin ftalonitrille tepkimesinden elde edilmiştir [17]. Düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosiklik olan Subftalosiyanınlar, yapılarında azot atomları ile üç diiminoizindolinin bor atomuna bağlanmasıyla oluşur [18] (Şekil 9).

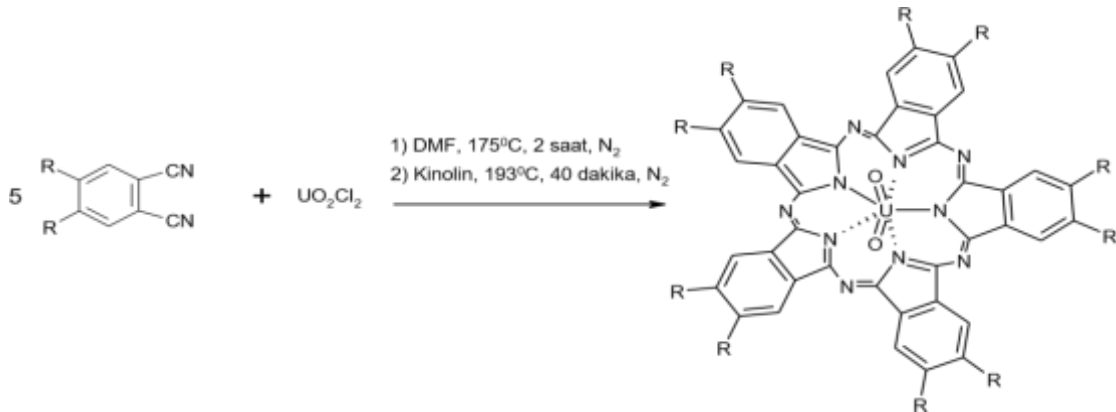


Şekil 9. Bir subftalosiyanın örneği

1.7.2. Süperftalosiyaninler

Halkalı yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanın kompleksi oluşumu kuru uranyum klorürün o-disiyanobenzenle olan reaksiyonuyla oluşmaz. Bunun yerine süperftalosiyanın (SüperPc) elde edilir yani beş adet siklik alt birim içeren bir pentakis (diiminoizoidol) ftalosiyanın bileşiğidir.

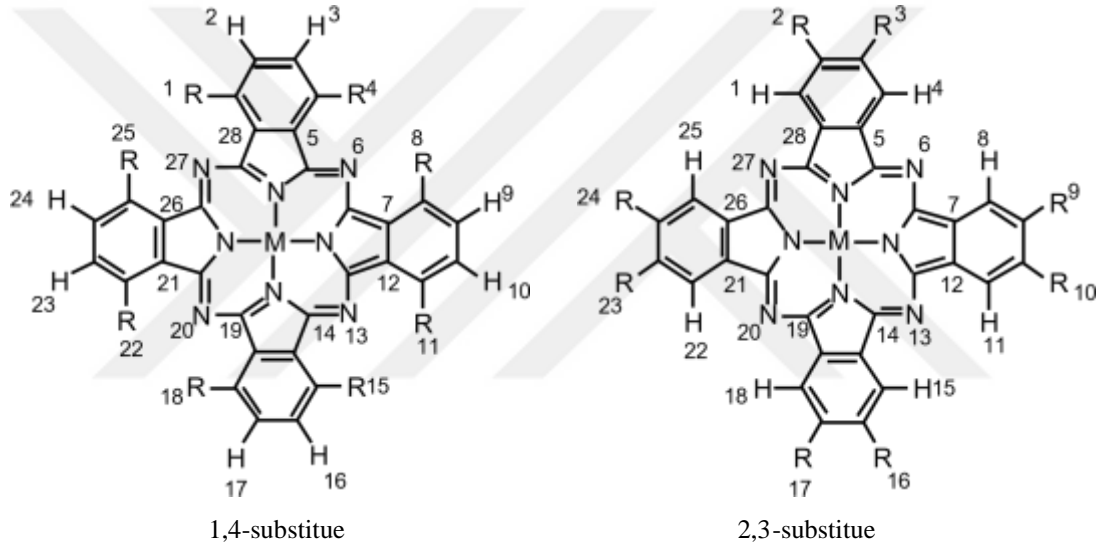
Süperftalosiyaninler 22π -elektronuna $(4n+2)\pi$ kuralına uyan konjuge makrosik bileşiklerdir. Bu yapıda olan ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal veya heksagonal bipiramidal geometride ftalosiyanın çekirdeğindeki azot atomları ile koordine edilmesiyle meydana gelir (Şekil 10).



Şekil 10. Bir süperftalosiyanınin sentez reaksiyonu

1.7.3. Çözünür Ftalosiyaninler

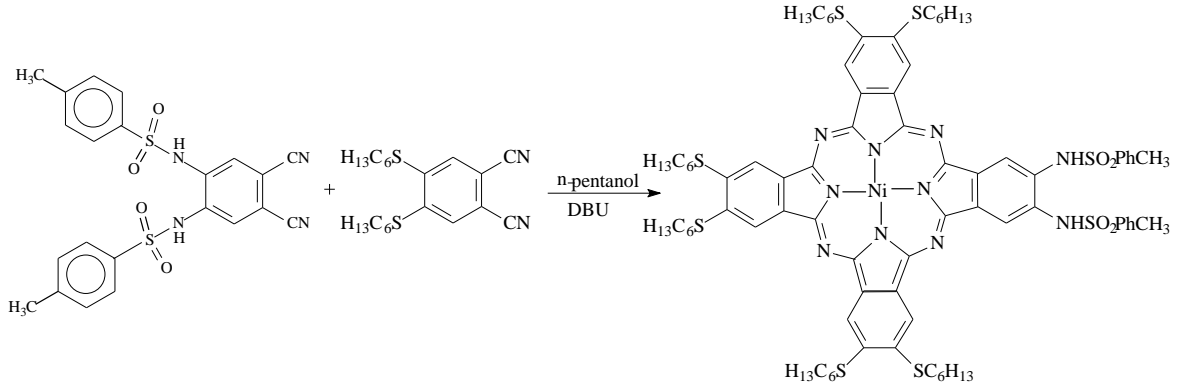
Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanın çekirdeği çevresindeki periferel konumlara bağlı olan sübstitüentlerin uzun zincirli, geniş hacimli gruplar içermesi durumunda ve metalli ftalosiyaninlerde merkez metal iyonunun aksiyal pozisyonlarda bulunan ligandlar ile uygun şekilde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- veya 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25- pozisyonlarındaki her bir sübstitüentün lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oktasübstitüe ftalosiyaninler, 1, 4- ve 2, 3- substitue gruplar olarak isimlendirilirler (Şekil 11), [19].



Şekil 11. Sübstitüe ftalosiyanin örnekleri

1.7.4. Asimetrik Ftalosiyaninler

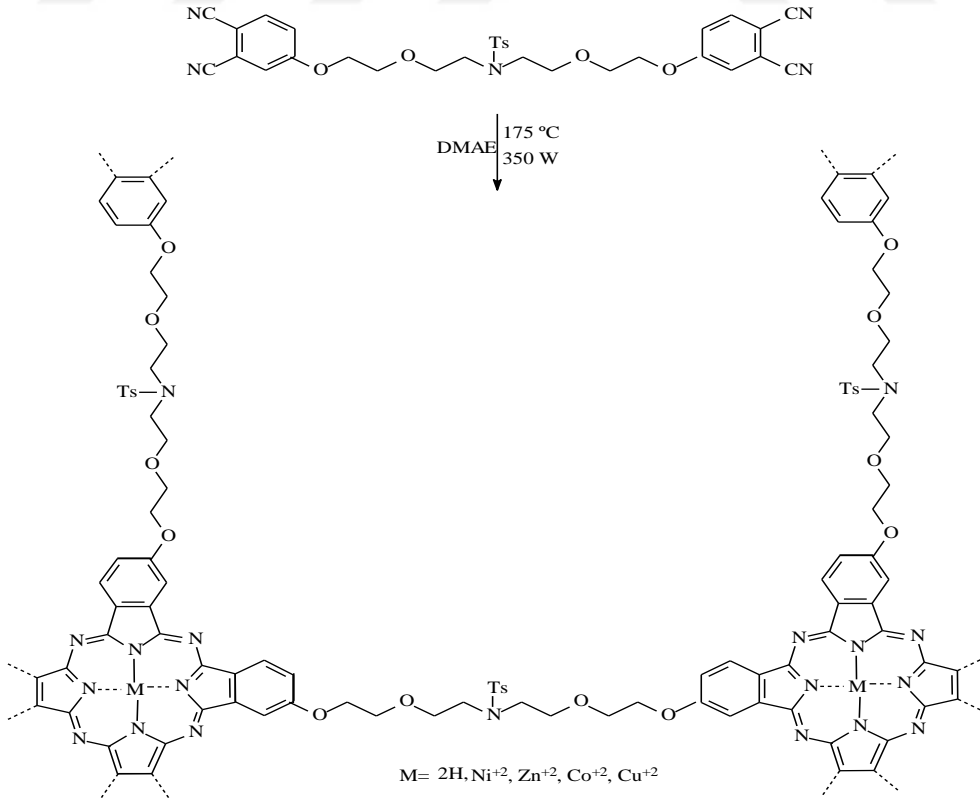
Asimetrik ftalosiyaninler, iki farklı ftalonitril kullanılarak veya asimetrik sübstitüe bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3, 4-, 3, 5-, 3, 4, 5-, 3, 4, 6-sübstitüe hali) ile sentezlenebilir. Şekil 12 de görülen, iki çeşit dinitril türevi kullanıldığında AAAB şeklinde tek bir ürünün sentezi, Fatma Yüksel ile çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [20].



Şekil 12. Bir asimetrik ftalosiyenin sentez reaksiyonu

1.7.5. Polimerik Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin çeşitlerine göre, polimer tarzındaki ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları oldukça büyük ve bu türdeki ftalosiyaninlerin sentezi ve özelliklerini içeren literatürlerin sayısı diğer ftalosiyanin türleriyle karşılaştırıldığında çok azdır [21] (Şekil 13).

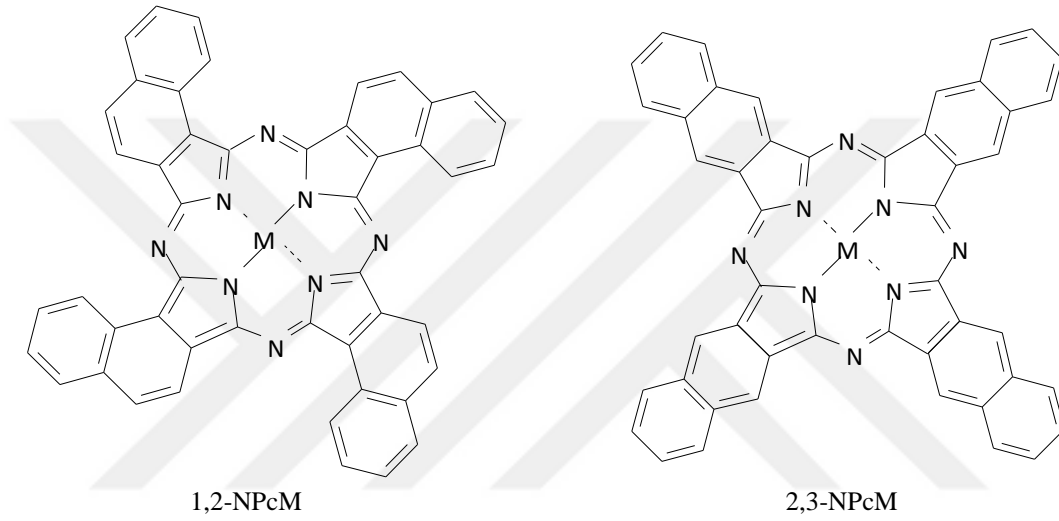


Şekil 13. Bir polimerik ftalosiyenin sentez reaksiyonu

1.7.6. Naftaftalosiyaninler

Naftaftalosiyaninler elektromanyetik spektrumda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandında şiddetli absorpsiyon piki verirler ve (NPc) her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının ilave edilmesiyle oluşurlar.

Koyu yeşil renkte kristal bileşikler olan naftaftalosiyaninlerin günümüze kadar 1,2 ve 2,3 süstitüe yapısı aydınlatılabilmıştır (Şekil 14).



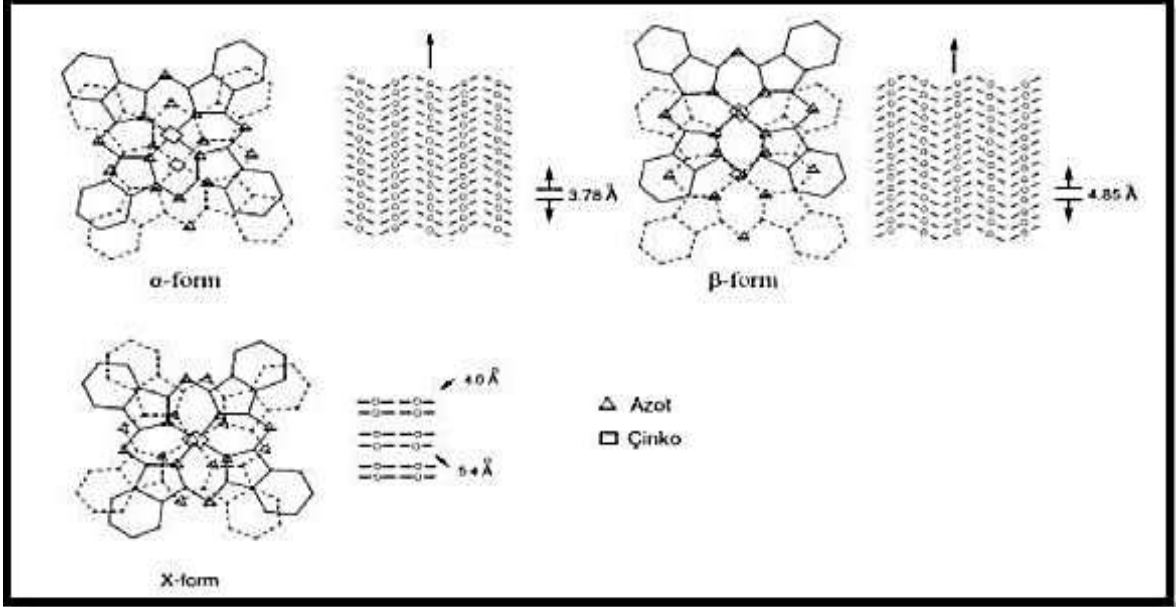
Şekil 14. Naftaftalosiyanin örnekleri

1.8. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

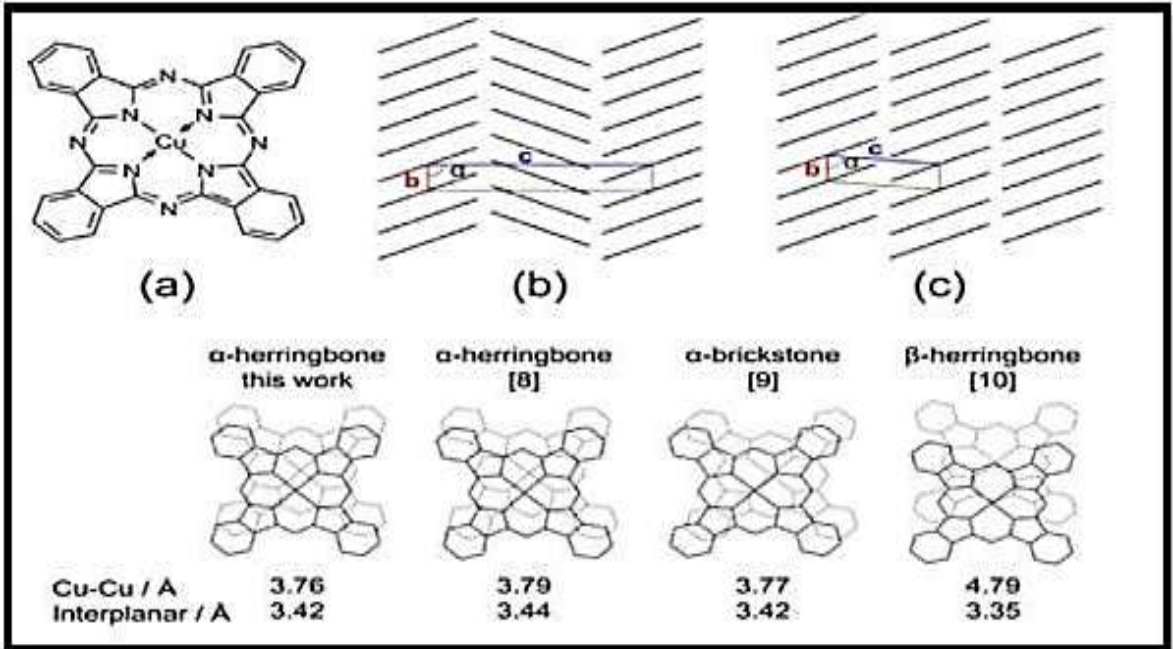
Ftalosiyaninler, 18 π -elektron sistemi ve 16 atomu ile Hückel kuralına göre aromatik yapıdadır ($4n+2 = 18$ ve $n = 4$). Ftalosiyaninler yüksek kristal yapıda, kırmızımsı maviden, mavimsi yeşile değişkenlik gösteren renklerdedir ve son derece yüksek termal kimyasal kararlılığa sahiptirler. Ftalosiyanin halkasına iki proton veya iki değerlikli metal iyonunun bağlanmasıyla nötrallik gerçekleşmektedir. Bu bileşikler heteroaromatik π -konjuge sistemlerinden dolayı şiddetli π - π^* geçişlerine sahiptirler. Cu, Ni, Pt gibi metal iyonu içeren ftalosiyaninler düzlemsel yapıda ve D_{4h} nokta grubuna sahip olup, düzlemsellikten sapma $0,3 \text{ A}^\circ$ dur.

Ticari önemi olan süstitüe olmamış ftalosiyaninlerin iki tür kristal yapısı vardır. Bunlardan biri β -diğeri de α yapısıdır. Bu iki tür arasında termodinamik kararlılık, renk,

çözünürlük açısından farklılıklar gösterirler. α yapısı, β yapısına göre daha kararsızdır, yapılar X-ışını saçılması uygulamasıyla birbirinden ayrılabilirler.



Şekil 15. Ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik gösterimi



Şekil 16. Metalli ftalosiyaninlerde kristal yapı

Metalli ftalosiyeninlerin sentezleri esnasında apolar olmayan çözücüler kullanılarak α yapısı oluşturulabilir. Örnek olarak, konsantre sülfirik asit içerisinde çözünen ftalosiyenin hızlı bir şekilde seyreltilmesi ile α formunun çökmesi bu yapının oluştuğunu temsil eder. Sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında, daha kararlı olan β formu oluşur. Ek olarak, α yapısı aromatik özelliğe sahip organik çözücüler ile etkileştirilirse veya 200 °C, daha yüksek sıcaklıklara ısıtılırsa β formu oluşur. α Formunun öğütülmesiyle X formu kristal yapısı ise elde edilir [22].

1.9. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyenin molekülünün çekirdeğini meydana getiren izoindolinin hidrojen atomları metal iyonu ile hızlı bir şekilde yer değiştirerek metal içeren ftalosiyeninlerin oluşmasını sağlar. Metallik ftalosiyeninlerin çoğu, halkalaşma reaksiyonu için template etkisi olan metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoizoindolinden elde edilirler. Ftalosiyeninler genellikle elektrokovalent ve kovalent olarak iki bölümde toplanabilirler. Çoğunlukla elektrokovalent ftalosiyeninler alkali ve çözücülerde çözünmezler. Sulu alkol ve su ile seyreltik anorganik asitler muamele edildiğinde metal iyonu molekülden kopar ve metal içermeyen ftalosiyenin elde edilir. Lityum ftalosiyenin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile etkileştirildiğinde, tuzun kationu lityum ile yer değiştirir ve böylece yeni bir ftalosiyenin oluşur. Elektro kovalent ftalosiyenin bileşikleri kovalent olanlara oranla daha az kararlıdır. Bunların bazı çeşitleri inert ortamda 400-500 °C sıcaklıkta 8 saat bozunmaksızın süblime olabilirler ve diğer organik asitlerle (nitrik asit hariç) etkileştirildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Metal iyonu ile ftalosiyenin arasındaki bağın oldukça güçlü olmasından dolayı bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter içermesidir.

Genellikle ftalosiyenin bileşikleri suda çözünmezler. Elektro kovalent ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin düşük olmasına rağmen kovalent türde olanlar 1-kloronaftalen gibi bazı organik çözücülerde çözünürler ve böylece ftalosiyeninlerin çözünürlükleri artırılabilir. Ftalosiyeninlerin birçoğu potasyum permanganat ve nitrik asit gibi kuvvetli reaktiflerle etkileştirildiğinde yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Seryum sülfatlı ortamda bakır ftalosiyenin kolay bir şekilde yükseltgenir ve bu durumda bakır ftalosiyeninler kantitatif analizlerde kullanılır. Özellikle de demir ftalosiyeninlerin kendince bir özelliği oksidasyon reaksiyonlarında katalizör

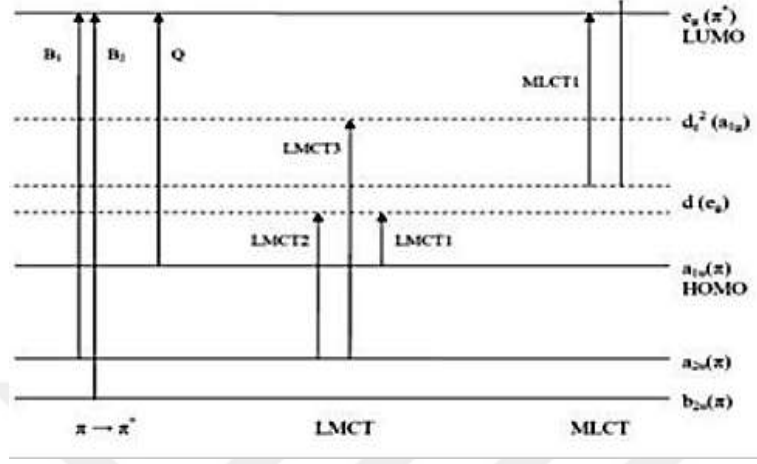
görevi görürler ve bu durumda ftalosiyanın varlığında benzaldehit hava oksijeni ile benzoik aside oksitlenebilir. Merkez kavitenin çapı ile metal atomunun atomik çapının uyumlu olması ftalosiyanın kararlılığına bağlıdır. Ftalosiyanın merkez kavitesinin çapı 1.35 \AA 'dur ve metallerin atomik çapları bu değerden önemli düzeyde büyük veya küçük olduğu zaman metal atomları ftalosiyaninden halkasından kolayca ayrılabilir.

1.10. Ftalosiyanın Spektroskopik Özellikleri

1.10.1. UV-vis Spektroskopisi

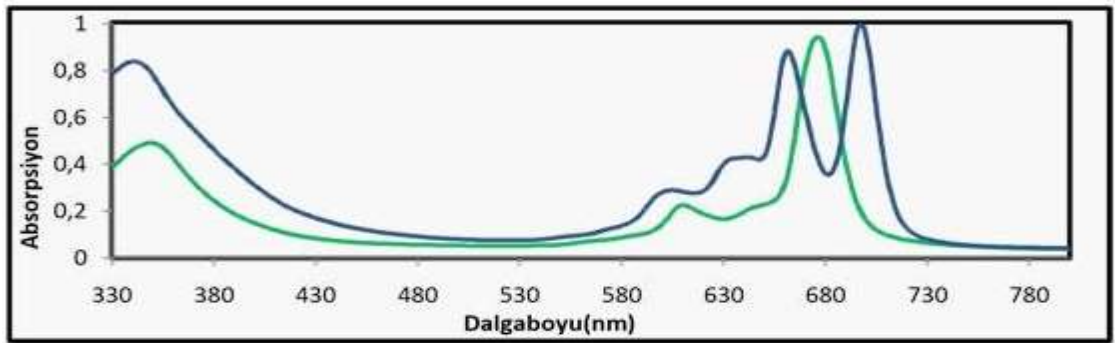
UV-vis spektrumunda ftalosiyanın için iki tür karakteristik band gözlemlenir. Moleküler simetriden kaynaklı olarak metallsiz ftalosiyanın için ikiye ayrılmış çift band görülür, ancak metalli ftalosiyanın için tek ve daha şiddetli band gözlemlenir [19]. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın için genellikle 670-720 nm arasında karakteristik absorpsiyon bandı verirler. Birinci band olarak adlandırılan Soret (B bandı) 300-400 nm civarında gözlenmektedir [20]. İkinci band ise Q bandı olarak bilinir ve 650-700 nm arasında ortaya çıkmaktadır. Q bandı molekülün simetrisine göre biçimlenerek özelliğini gösterir. Örneğin D_{2h} simetrisinde ikili band gözlenirken, D_{4h} simetrisindeki molekülde tek bir band gözlenir. B ve Q bantlarının kendisine ait olduğunu belirtirken ftalosiyanın bileşiminin kompleks özelliğini taşımasının bilinmesinde fayda vardır, çünkü d-d geçişlerinin soğurma değerleri metal-atom etkileşiminde oluşan en çok 1000 civarlarında gerçekleşmektedir. Gözlenen bu bantların, $\pi-\pi^*$ geçişlerinden ileri geldiğini çok daha yüksek soğurma değerleri göstermelerinden anlaşılır. Bilinen bir metalli ftalosiyanın bileşiminin elektronik molekül orbital yapısı Schaffer tarafından oluşturulan Hückel hesapları kullanılarak belirlenir. Q bandı absorpsiyonu a_{1u} simetrisine sahip olan en yüksek dolu molekül orbitalinden (HOMO) eg simetrisindeki en düşük dolu olmayan molekül orbitaline (LUMO) $\pi-\pi^*$ geçişi ile, B bandı ise a_{2u} veya b_{2u} orbitali ile eg orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 17). Metalli ftalosiyanın için D_{4h} simetrisine sahip iken daha düşük d_{2h} simetrisine sahip olan metallsiz ftalosiyanın için LUMO orbitali Q_x ve Q_y durumlarını oluşturarak Q bandının ikiye ayrılmasına neden olur. Metallsiz ftalosiyanın için protonları tetrabütülamonyum hidroksit gibi güçlü bir baz kullanılarak uzaklaştırılır. D_{4h} simetrisinde

Pc^{2-} anyonu meydana geldiğinde tekli bir Q bandı oluşur. Metal içeren ftalosiyanın UV-vis spektrumunda Q bandının yeri metal iyonunun türüne bağlı olarak değişebilir.



Şekil 17. MPc'lerin enerji diyagramı.

Q bandının şeklini saptamada genel olarak molekülün simetrisi etkilidir ve nonperiferal süstitüsyonun Q bandının pozisyonunda etkisi periferal pozisyona oranla daha çoktur [23].



Şekil 18. Metalsiz (mavi) ve metalli (yeşil) ftalosiyanın genel UV-vis spektrumları

1.10.2 FT-IR Spektroskopisi

C-H gerilme bandı Aromatik halkadan kaynaklanarak karakteristik olarak 3030 cm^{-1} de, 1600 cm^{-1} de C-C gerilme titreşim bandı ve 1475 cm^{-1} civarında, düzlem dışı eğilme bantları $750\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ de gözlenir. Metalsiz ftalosiyanın N-H grubundan kaynaklanan

eğilme bantları yaklaşık 1600 cm^{-1} de, N-H gerilme titreşim bandı ise 3298 cm^{-1} 'de gözlenir. Aril C-S gerilme titreşim bandı, Metal içermeyen ftalosiyanınların kükürtlü türevlerinde baskın olanı ve $715\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür

1.10.3. NMR Spektroskopisi

Geniş diyamanyetik halkalı yapıların $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında gözlenen kaymalar ftalosiyanınların makrosiklik π -elektron sistemini içermelerinden dolayı bu bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında da görülür. Sübstitüe olmayan metalli ftalosiyanınların non-periferel ve periferel konumlardaki H atomlarının frekansları eş değerde görülür. Tetra-sübstitüe ftalosiyanınların sinyalleri yayvan olurken okta -sübstitüe ftalosiyanınlar genel olarak düzgün olur. Bu durumun sebebi, tetra-sübstitüe ftalosiyanınların 4 adet yapısal izomerin karışımı şeklinde oluşmasına karşın okta-sübstitüe ftalosiyanınların tek bir yapısal izomerden oluşmasıdır. Metalli ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunu halkaya eklenen sübstitüentler ve eksenel konumlardaki ligandlar daha fazla karmaşık yapar.

Sübstitüentlerin yapısına ve bağlanma pozisyonuna göre manyetik alan yüksek ya da düşük alana geçebilir. Genelde e^- çekici gruplar sinyalleri yüksek alana doğru kaydırırken e^- sunan gruplar ters etkide bulunur. Düzlemsel yapıdaki ftalosiyanın halkasının aromatik 18π -elektron sistemine sahip olmasından bu halkadaki (-NH) protonları TMS'den daha kuvvetli alana kayarlar.

1.10.4. Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyanın bileşikleri kütle spektroskopisi ile de karakterize edilebilmekte ve moleküler iyonların kararlılığı, moleküler parçalanma hakkında bilgiler vermektedir. Metalli ftalosiyanınlar $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$ moleküler iyonlarını kütle spektrumlarında gösterirler. $\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{La}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$ ve $\text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$, olduğu durumlarda ftalosiyanın halkasının parçalanma ve metalin ayrılma durumu ilk beklenen durum değildir. $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$ ftalosiyanın komplekslerinin yanında bir kısım trivalent metal kompleksleri ($[\text{M}(\text{Pc})\text{Cl}]$ gibi) kütle spektrumunda $[\text{M} = \text{Al}(\text{III}), \text{In}(\text{III}), \text{Mn}(\text{III})]$, $[\text{M}(\text{Pc})\text{Cl}]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})\text{Cl}]^{2+}$ kararlı molekül iyonları. Değerliği yüksek olan bileşiklerin kararlılıklarının önemli ölçüde metal iyonuna bağlı olduğu tespit edilmiştir.

1.11. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyeninler, mürekkeplerde (özellikle tükenmez kalemlerde), plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde, elbise ve kumaş türlerine boya içeriği olarak kullanılan önemli endüstriyel maddelerdir. Çok çeşit ftalosiyenin boyaları toksik özellikte değildir.

Örneğin; CuPc türü, Almanya'da gıda boyası olarak kullanılmaktadır. Yine bu türler Amerika'da kontakt lenslerin boyanmasında da kullanılır. Aynı zamanda yiyeceklerin paketlenmesi ve hazırlanmasında kullanılan polimerik kaplama maddeleri için renklendirici olarak da kullanılabilirler [10-12]. Ftalosiyeninlerin fotokopi makinalarında fotoiletken madde olarak kullanılmaları bu türler üzerindeki ilginin artmasına neden olmuştur. Ftalosiyeninler üzerine çalışmaların devam etmesiyle çeşitli alanlarda gelişim ve ilerlemeler kaydedilmiştir.

Ftalosiyeninlerin yaygın olarak kullanım alanları:

1. Elektrokromik görüntüleme aygıtları olarak,
2. Fotoduyarlaştırıcı maddeler olarak kanser ve diğer tıbbi uygulamalarda,
3. Optik bilgisayar okuma-yazma disklerinin uygulamalarında,
4. Katalizör olarak sülfür atıklarının kontrolünde,
5. Elektrokatalizde (H_2 ve O_2 ile çalışan elektrik akımı veren cihaz) yakıt hücresi uygulamaları için,
6. Fotoelektrokimyasal özelliklere sahip olan Zn(II)Pc türevleri enerji üretiminde fotovoltaiik hücre elementleri olarak,
7. Langmuir filmleri ve sıvı kristalleri hazırlanmasında,
8. Yarı iletken malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar.

Tüm bu uygulamalarda kullanımı için monomer ftalosiyenin türlerinden yılda 500.000 tondan fazla kullanılmaktadır. Ftalosiyenin bileşiklerinin uygulama alanlarında sahip oldukları üstünlükler:

- Termal ve kimyasal kararlılıklarına,
- Yoğun renklerine,
- Redoks özelliklerine,
- Katalitik, elektronik ve optik özelliklerine,
- Toksik olmamalarına bağlıdır [24].

1.11.1. Boya

Ftalosiyeninlerin sentezlendiği ilk yıllarda boyar madde özelliği gösterdiği öncelikli fark edilmiştir. İlk bakır ftalosiyenin 1935 yılında ticari ismi olan manastır mavisi, ticari alanda üretilmeye başlanmıştır. Çok iyi derecede yeşil ve mavi boyar madde olarak bilinen ftalosiyeninler metal yüzeylerinin renklendirilmesinin yanında, tekstil endüstrisinde, plastiklerde ve inkjet dolma kalem mürekkeplerinde kullanılmaktadır. Günümüzde endüstrinin giderek çoğalan ihtiyaçlarını karşılamak adına senede binlerce boyar madde olarak mavi ve yeşil ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmektedir [25, 26].

1.11.2. Katalizör

Aktif-redoks merkez metal iyonlarını içeren ftalosiyeninler değerli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılırlar. Örnek olarak sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonunda Co(II)Pc'ler katalizör olarak kullanılırlar. Benzinin kükürdünü gidermede kobalt, vanadyum ve demir ftalosiyeninler, sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir. Ftalosiyeninlerin mevcudiyetinde benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir. Bununla birlikte ftalosiyeninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Ftalosiyeninlerin heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılması ham petrolün içinde yer alan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin önlenmesinde kobalt ya da demirdir. Üzerinde yoğun çalışılan katalitik sistemlerden bir tanesi de maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Fiyatı yüksek olan platin metal elektrodu yerine metalli ftalosiyenin ile kaplanan pirolitik grafitin kullanılması ile ilgili araştırmalar Lever ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır [25, 26].

1.11.3. Fotodinamik Terapi

Fotodinamik terapi, tümörlü hücrenin kontrol edilmesi ve iyileştirilmesinde çalışılan yeni bir yöntemdir. Ftalosiyenin kompleksleri bu yöntemde fotoalgılayıcı olarak kullanılırlar. Burada oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu kanserli doku üzerine

fotoalgılayıcı maddenin bulunması ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi yok eder. Oksijen molekülü spinleri aynı yönde iki elektronu yalın halde iken taşımaktadır.

Fakat singlet oksijen, bu elektronlar uyarıldığında oluşan ise ters yönde iki elektron içerir. Bu elektronlar temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olurlar [25, 26].

1.11.4. Optik Veri Depolama

Son yıllarda bilgisayar ve müzik endüstrilerinde çok kullanılan CD'ler üzerine yüksek yoğunlukta veri depolanması önemli bir alan oluşturmuştur. Bu amaçla IR absorblayan boyalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere geliştirilmeye çalışılmıştır [10-12]. Yarı iletken diod lazerleri için uygunluk gösteren ve çok yüksek kimyasal kararlılık için ftalosiyanınler, optik veri depolanmasında bir kez yazılıp çok kez okunabilen diskler çok ilgi çekici malzemeler olmuşlardır.

1.11.5. Kimyasal Sensör Yapımı

Azot oksitler (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını ftalosiyanınler algıladıklarından bir veya daha fazla kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanılırlar [27].

1.11.6. Sıvı Kristal

Sıvı kristaller yaklaşık olarak yüzyıllardır bilinmesine rağmen bu alan son 25 yıl içerisinde büyük ilgi çeken bir alan olmuştur. Sıvı kristaller display endüstrisinde oldukça önemli olup, bu özelliklerinden dolayı temel bilimcilerde büyük ilgi uyandırmışlardır. Ayrıca ftalosiyanınler, insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol işlevleri nedeni ile biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır.

Metalli ftalosiyanınler, diskotik metallomesogenler arasında en çok çalışılan konulardan biridir. 1979 Yılında 4,4,4,4-tetrakarboksilik asit ftalosiyanın sodyum tuzunun liyotropik mesomorfizmi [28] çalışılmasına rağmen 1982 yılında Simon tarafından ilk

termotropik bileşigi sentezlenmiştir [29]. Metalli ftalosiyanınların sıvı kristal uygulamalarında tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden dolayı bu bileşiklere olan ilgi giderek artmıştır.

1.11.7. Elektrokromik Görüntüleme

“Elektrokromizm” bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılmaktadır. Ftalosiyanın bileşikleri çok ilginç redoks özellikleri göstermektedir. Elektrokromik bileşikler olarak kullanılan ftalosiyanın bileşikleri görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılmaktadırlar.

Metalli ftalosiyanınlardan lutesyum bis(ftalosiyanın)’in ince filminin elektrokromik özellik göstermesinden sonra bu bileşikleri elektrokromik özellikleri incelenmeye başlanmıştır. Lutesyum bis(ftalosiyanın) bileşiklerinin uygulanan potansiyellere bağlı olarak görünür bölgede beş farklı renk verebilmesinden dolayı bu bileşimin pek çok prototip elektrokromik cihazda test edilmeye başlanmasına neden olmuştur. Ticari olarak araba aynalarında ışık yansımalarını engellemede, elektrokromik güneş gözlüklerinde, pil ömrü göstergelerinde, kamuflaj malzeme üretiminde ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokromik özellik göstermelerinden dolayı bu alanlarda kullanılmaktadır [30].

1.11.8. Nükleer Kimya

Ftalosiyanınların nükleer kimya alanında kullanımlarının çok fazla olması onların iyonlaştırıcı radyasyona karşı çok kararlı olmalarından kaynaklanır. Metal içeren ftalosiyanın bileşiklerinin nötronlar ile ışınlanması sonucunda merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (^{64}Cu , ^{60}Co , ^{90}Mo gibi) üretilir. Meydana gelen nükleoidler ftalosiyanın bileşimi ile şelatlaşmazlar, oluşan karışım sülfirik asitle muamele edilerek çözülür ve böylece çöktürme sonrasında karışım süzülerek metal ftalosiyaninden ayrılır [31].

1.12. Kompleks Bileşimlerinin Belirlenmesi

Ligandların belirlenen metal katyonları ile oluşturduğu komplekslerin bileşimleri “mol oranı metodu” [32] ile belirlenir. Ayrıca “Job metodu” [33] ile kompleks bileşimleri doğrulanır. Mol oranı grafikleri spektrofotometrik titrasyon verileri kullanılarak çizilir. Bu grafiklerin iki farklı eğime sahip kısımlarının ekstrapolasyonunun kesim noktalarından x eksenine inilen dikmeden kompleksin metal/ligant (M/L) bileşimi belirlenir. Job metodunda ise aynı konsantrasyondaki metal ve ligand stok çözeltileri kullanılır. Her bir tüpteki metal konsantrasyonu artarken ligand konsantrasyonu azalan bir dizi çözelti hazırlanır ve bu çözeltilerin floresans spektrumları kaydedilir. Uygun dalga boyunda metal/ligand mol kesrine göre floresans şiddetleri grafiğe alınır. Çatı şeklindeki bu grafiklerin tepe noktası kullanılarak kompleksin bileşimi tespit edilir.

1.13. Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

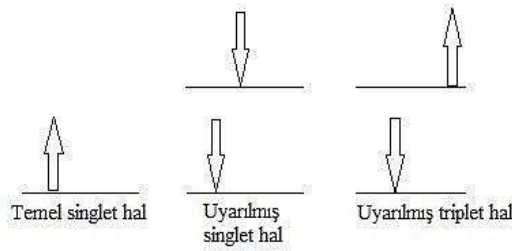
Ftalosiayninlerin kompleks kararlılık sabitlerinin belirlenmesi [34]. literatürdeki metod kullanılarak gerçekleştirilir. Bunun için spektrofotometrik titrasyon verileri kullanılır. 1:1 Kompleksleri için düzenli floresans artışı olan titrasyonlarda uygun dalga boyunda $1/[M]$ 'a karşı $F_0/(FF_0)$ grafikleri çizilir. Düzgün floresans şiddeti sönümleri olan titrasyonlar için ise $1/[M]$ 'a karşı $F_0/(F_0-F)$ grafikleri çizilir. Bu grafiklerin denklemlerinde eğimin kesim noktasına oranından kararlılık sabitleri hesaplanır [34].

1.14. Floresans ve Fosforesans

Floresans, temel halde bulunan madde veya atomların üzerine gönderilen ışını absorplandıktan sonra daha uzun dalga boylu ışın olarak yayınlamasıdır. Floresans ve fosforesans fotonların uyarılması ile oluşur. Genel olarak fotoluminesans olarak adlandırılır. Atom veya molekül uyarıldıktan sonra temel hale geçmek ister ve bunu yapmak için ışın yayar. Eğer bu yayılan ışınlar 10^{-9} - 10^{-8} sn arasında olursa floresans, 10^{-4} sn olursa fosforesans olur. Moleküldeki diyamenyetik ve paramanyetik özellikler ışının yayılma süresini arttırır.

Atom veya moleküller bünyelerinde tuttuğu ışığı aynı veya daha uzun dalga boyunda ışıma yaparak geri verirler. Bir maddenin üzerine ışın gönderildiğinde floresans özellik başlar ve ışıma kesilince durur. Fakat fosforesansta floresansın aksine ışıma kesildikten sonra bir süre daha devam eder [35, 36].

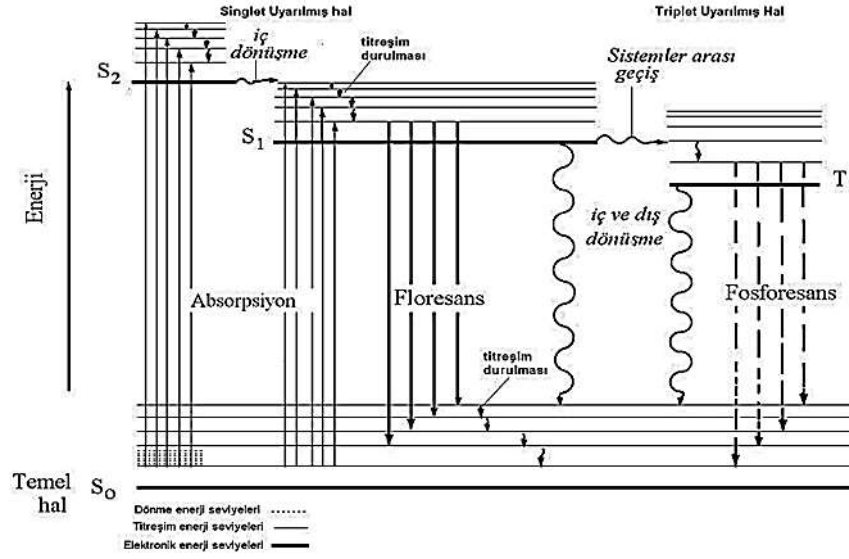
Bir molekülün ultraviole veya görünür bölge ışınını absorpladığında uyarılmış hale geçer ve elektronlarından biri yüksek enerjili boş bir orbitale çıkarak uyarılmış hale geçer. Bu çıkış esnasında bir tekli veya üçlü (triplet) durum oluşur. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektron ve temel haldeki elektron ters spinli iken triplet halde iki elektronunda spinleri aynı yönlüdür. Burada floresans temel singlet halinden uyarılmış singlet haline geçişi ifade ederken, fosforesansta uyarılmış triplet haline geçiş ile ifade edilir. Bunlar Şekil 19’da gösterilmiştir.



Şekil 19. Uyarılmış singlet ve triplet halleri

Şekil 20’de fotoluminesans yapan bir molekülde gerçekleşen foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası dönüşüm, gecikmeli floresans ve triplet-triplet geçişlerini açıklamak için Enerji Band Modeli olarak bilinen Perin-Jablonski diyagramı gösterilmiştir.

Şekil 20’de görüldüğü gibi S_1 ve S_2 ile gösterilen elektronik tekli halleri, T_1 ise birinci elektronik üçlü durumu gösterir. Diyagramda görüldüğü gibi elektronik üçlü halin (T_1) uyarılma enerjileri, karşılığı olan elektronik tekli hallerden daha düşüktür. Uyarılan molekül farklı dalga boylarındaki ışınların absorpsiyonuyla oluşur. Bu dalga boyları λ_1 ($S_0 \rightarrow S_1$) dalga boyu civarında olurken diğeri λ_2 ($S_0 \rightarrow S_2$) dalga boyu civarında meydana gelir. T_1 durumda direk uyarılmanın meydana gelmesi, sistemler arası geçiş ile elektronun spininde bir değişiklik gerektirdiğinden oluşumu mümkün değildir [37].



Şekil 20. Perin-Jablonski diyagramı

İç Değişim: Uyarılan bir molekül ışına yapmadan uyarılmış halden daha düşük enerji seviyelerine veya temel hale dönerken gerçekleştirdiği molekül içi olay olarak ifade edilir. Bu olay elektronik enerji düzeyinin titreşimsel enerji seviyesiyle üst üste gelecek kadar birbirine yaklaşmasıyla oluşur. İç değişim olayı Şekil 20’de belirtildiği gibi S_2 düzeyinden S_1 düzeyine geçiş olarak görülür. Sistem almış olduğu enerjiyi ışına yapmadan dışarıya kinetik enerji olarak yansıtır ama sistemin sıcaklığını etkileyecek kadar bir sıcaklık artışı yapmaz.

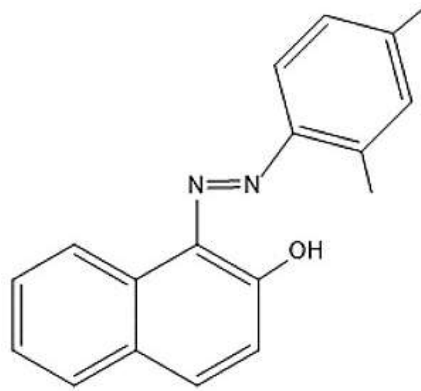
Dış Değişim: Bir molekülün uyarılmasıyla birlikte, uyarılmış hale geçen molekülün çözücü veya diğer çözünenler ile arasında meydana getirdiği enerji aktarımı veya enerji etkileşimi olarak ifade edilir.

Titreşimsel Durulma: Şekil 20’de görüldüğü gibi uyarılan bir molekül, elektronik enerji seviyesinden herhangi bir titreşimsel enerji seviyesine geçer ve burada uyarılmış atom veya moleküller ışınasız olarak hem birbiriyle hem de çözücü molekülleri ile çarpışarak fazla enerjisini kaybeder. Enerjilerini kaybeden uyarılmış türler en düşük titreşim enerji seviyesine düşerken çözücünün sıcaklığını da arttırırlar.

Sistemler Arası Geçiş: Uyarılmış singletteki elektron spininin ters dönerek triplet durumuna geçmesi veya triplet durumdan singlet haline geçmesi şeklinde de görülür. Sistemler arası geçiş olabilmesi için titreşim enerji seviyelerinin iç dönüşümde olduğu gibi aynı ve birbiriyle çakışması gerekir. Yapıda Zr, Na, O, Al gibi paramanyetik özellik gösteren gruplar bulunursa sistemler arası geçiş artarken, floresans özellik azalma gösterir.

1.15. Sudan Boyaları

Sudan (II) boyaları, azo boyalar sınıfında yer alan, genellikle toksik özellikler gösteren ve gıdalarda sıvı kromatografik yöntemlerle tespit edilen ve belirlenen bir gıda boyasıdır [38-40]. Bu yöntemler genellikle zaman alır ve HPLC-MS-MS gibi pahalı cihazların kullanılmasını gerektirir [41, 42]. Bu tür boyaların belirlenmesi için bazı elektrokimyasal yöntemler ve enzime bağlı immünosorban analizi (ELISA) de bazı bilim insanları tarafından önerilmiştir [43-45]. Floresan yöntemlerinin seçilmesinin sebebi, yüksek duyarlılığı, analitik analizlerde genel olarak avantaj sağlamasıdır. Bununla birlikte, Sudan boyalarının belirlenmesi için önerilen floresan yöntemlerinin sayısı da çok azdır [46-49] ve bu yöntemler arasında Sudan (II)'nin belirlenmesi için tavsiye edilen sadece birkaç floresans yöntemi vardır [47, 49]. Toz haline öğütülmüş biber örneklerinde Sudan (II)'yi belirlemek için uygulanan bu yöntemler, polietilenimin-gümüş kompleksi [49] ve bakır nano kümelerinin (nanoclusters) [48] floresan özelliklerine dayanmaktadır. Önceki çalışmalar, gıda örneklerinde metal iyonlarının belirlenmesi için uygun fonksiyonel gruplara sahip MPc komplekslerinin floresans reaktifler olarak kullanıldığını göstermektedir [50]. Bu yüksek lisans tez çalışmasında, yasaklanmış gıda boyalarından biri olan Sudan-II boyasının belirlenmesinde floresans özellik gösteren MPc komplekslerinin (6-9) kullanılabilirliği araştırılmıştır.



Şekil 21. Sudan (II) azo-boyasının yapısı

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrofotometresi: Perkin Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometresi
(Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü-
Trabzon)

NMR Spektrofotometresi : Bruker Ascend 400 Mhz NMR Spektrofotometresi
(Karadeniz Teknik Üniversitesi Eczacılık Fakültesi-
Trabzon)

UV-vis Spektrofotometresi : Perkin Elmer-Lambda 25 Spektrofotometresi
(Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü-
Trabzon)

Kütle Spektrometresi : Bruker Microflex MALDI-TOF-MS
Spektrofotometresi (Gebze Teknik Üniversitesi
Kimya Bölümü-Gebze/Kocaeli) Agilent LC-TOF/MS
Spektrofotometresi (Giresun Üniversitesi
GRÜMLAB- Giresun)

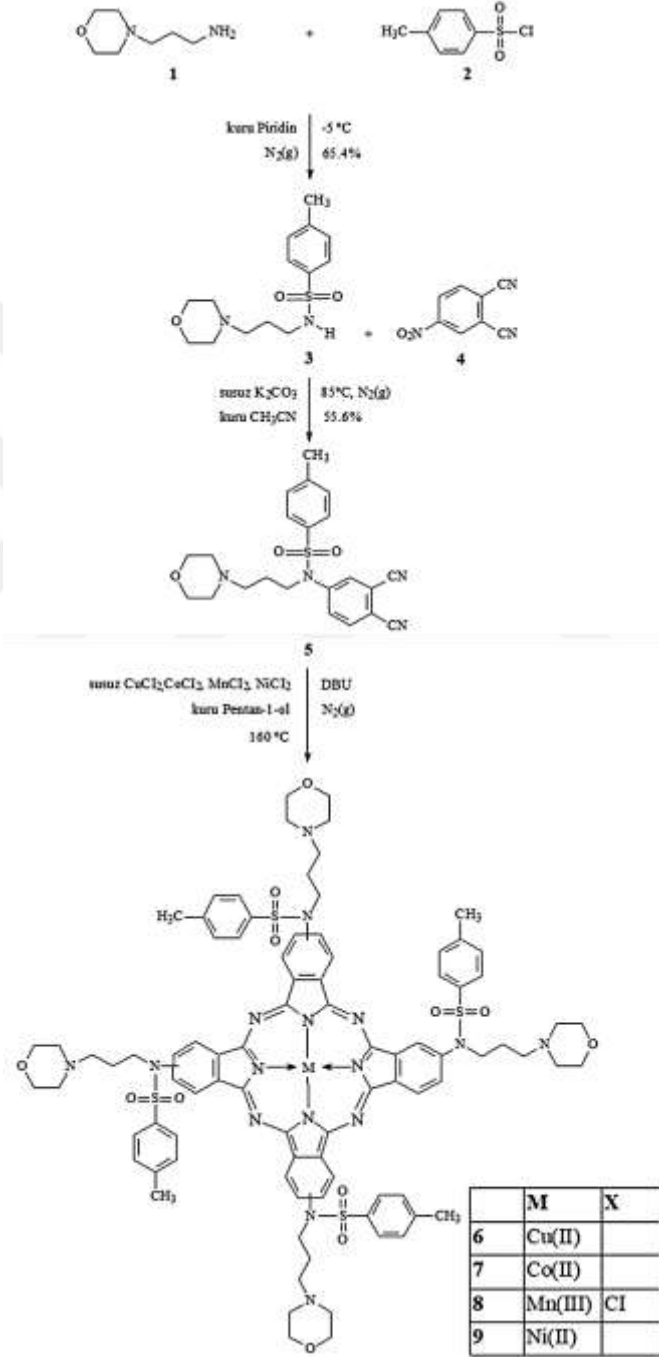
PTIQ Spektrofotometresi : QM-4-2006 A Photon Technologies Internation
Quanta Spektrofotometresi (Karadeniz Teknik
Üniversitesi Kimya Bölümü-Trabzon)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

3-Morfolinopropan-1-amin, *p*-toluensülfonil klorür, susuz K_2CO_3 , susuz $MgSO_4$,
susuz $CuCl_2$, susuz $CoCl_2$, susuz $MnCl_2$, susuz $NiCl_2$, 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undec-7-
ene (DBU) pentan-1-ol, asetonitril, kloroform, piridin, spektroskopik saflıkta etanol,
 $H(AuCl_4)$, $Al(NO_3)_3$, Sb_2O_3 , H_3BO_3 , $Bi(NO_3)_3$, $NaBr$, $Be_4O(C_2H_2O_2)_6$, $Cd(NO_3)_2$, $NaCl$,
 $Cr(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)$, K_2CrO_4 , NaF , KNO_3 , $Ca(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$, $LiNO$, SeO_2 ,
 $Fe(NO_3)_3$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $Mg(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $NaNO_3$, NH_4Cl , $Ni(NO_3)_2$, $Pd(NO_3)_2$,
 $Pb(NO_3)_2$, KH_2PO_4 , $NaNO_2$, $AgNO_3$, Na_2SO_4 , Sc_2O_3 , $SnCl_4$, $Sr(NO_3)_2$, $TiNO_3$,
 $(NH_4)_2WO_4$, NH_4VO_3 , $(NH_4)_2TiF_6$, $Y(NO_3)_3$ ve $Zn(NO_3)_2$.

2.3. Orijinal Maddelerin Sentezi

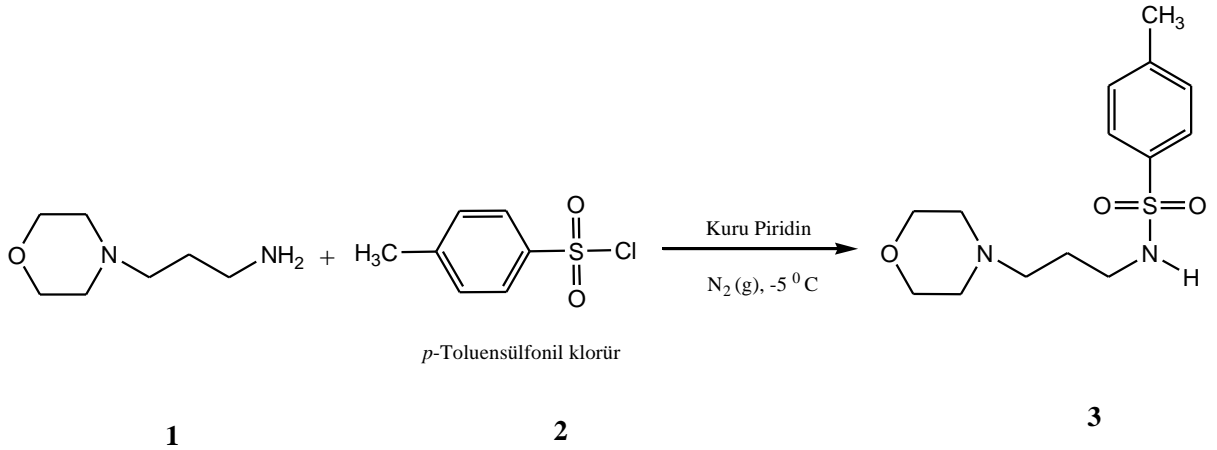
Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen orjinal bileşiklerin genel sentez şeması Şekil 22' de gösterilmiştir.



Şekil 22. Tosil türevi (3), ftalonitril türevi (5) ve periferel tetra sübstitüe CuPc (6), CoPc (7), MnClPc (8) ve NiPc (9) ftalosiyanınların (M = Cu^{II}, Co^{II}, Mn^{III}Cl ve Ni^{II}) sentez şeması.

2.3.1. 4-Metil-N-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid (3) Bileşiminin Sentezi

Azot atmosferi altında, iki boyunlu yuvarlak dipli 100 mL'lik bir cam balon içerisine 3-morfolinopropan-1-amin (1) (2.50 g, 17.34 mmol) ve kuru piridin (10 mL) çözüldü, daha sonra Schlenk sisteminde vakum altında birkaç kez degaz edilerek çözücü ortamında ve balon içeriğinde bulunan oksijen giderildi. -5 °C'de reaksiyon karışımına, *p*-toluensülfonil klorür çözeltisi (2) (3.34 g, 17.51 mmol, 4 mL kuru piridin çözeltisi) damla damla 1 saatte ilave edildi. *p*-Toluensülfonil klorür çözeltisi ilavesinden sonra, reaksiyon karışımı 4 saat boyunca -5 °C'de, daha sonra 1 gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. *p*-Toluensülfonil klorür çözeltisinin eklenmesi sırasında, başlangıçta soluk sarıdan koyu turuncuya ve son olarak da kırmızımsı-kahverengi rengine kadar renk değişimi gözlemlendi. Daha sonra reaksiyon karışımı, 300 g küçük parçalar halinde kırılmış buz içerisine döküldü ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Sulu faz 4x30 mL kloroform ile ekstrakte edildi ve toplanan organik faz, susuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Organik fazın düşük basınç altında evaporatörde buharlaştırılmasıyla elde edilen bileşik (3) kloroform:etanol (50 mL:5 mL) çözücü karışımı ile silika jel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Sarı renkli yağimsı bileşik (3) elde edildi.



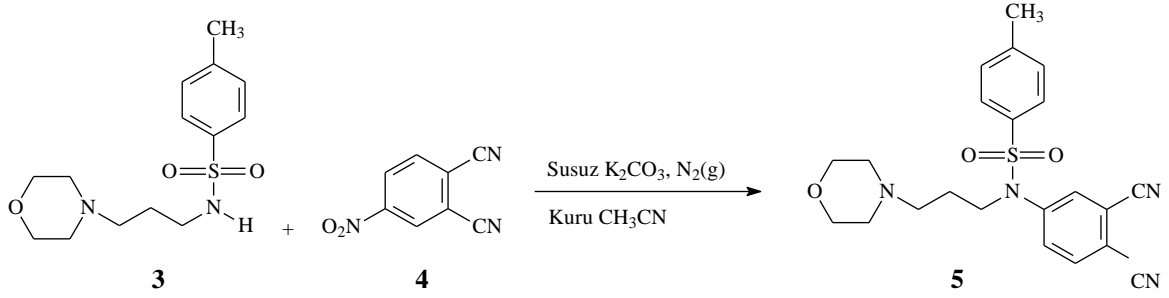
Şekil 23. 4-Metil-N-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid Bileşiminin (3) sentez reaksiyonu.

Tablo 2. (3) Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃ S
Çözücü sistemi	Kloroform:etanol (50 mL:5 mL)
Verim/ Erime Noktası °C	3.38 g (% 65.4)
FT-IR $\nu_{cm^{-1}}$	3272 (N-H), 3068 (C-H aromatik), 2962-2914-2850 (Alifatik C-H), 1596 (C=C), 1494, 1445, 1318 (Tosil grubu, S=O asimetric), 1275, 1155 (Tosil grubu, S=O simetric), 1116, 1092, 988, 922, 862, 817, 747, 706, 659
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ :ppm)	7.75-7.73 (d, 2H, Tosil, Ar-H), 7.32-7.30 (d, 2H, Tosil, Ar-H), 7.00 (broad, 1H, N-H), 3.73-3.71 (t, 4H, H ₂ C-O-CH ₂), 3.08-3.05 (t, 2H, -CH ₂ -CH ₂ -N-H), 2.43-2.40 (m, 7H, H ₂ C-N-CH ₂ ve Tosil, -CH ₃), 1.68-1.62 (m, 4H, -N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N-H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ :ppm)	143.19, 137.12, 135.98, 129.65, 126.99, 126.42, 124.82, 66.88-61.46 (H ₂ C-O-CH ₂), 58.44-58.22-53.53 (H ₂ C-N-CH ₂), 43.86-42.94 (-CH ₂ -CH ₂ -N-H), 30.58-30.31-23.90 (-N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N-H), 21.53 (Tosil, -CH ₃)
LC-TOF/MS, (m/z)	Hesaplanan: 298.40, Bulunan: 299.147 [M+H] ⁺

2.3.2. *N*-(3,4-disiyanofenil)-4-metil-*N*-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid (5) Bileşiğinin Sentezi

İki boyunlu yuvarlak dipli 100 mL'lik bir cam balona, 4-metil-*N*-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid (3) (1.00 g, 3.35 mmol), 4-nitroftalonitril (4) (0.58 g, 3.35 mmol) ve kuru asetonitril (15 mL) ilave edilerek çözüldü. Daha sonra susuz K₂CO₃ (1.84 g, 13.40 mmol) reaksiyon karışımına 1 saat boyunca kısım kısım ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi, İnce Tabaka Kromatografi (TLC) tekniği ile kontrol edilerek, 6 gün sonra sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra düşük basınç altında çözücüsü buharlaştırıldı ve elde edilen karışım kloroform ve su (125 mL:100 mL) ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz susuz MgSO₄ ilavesiyle kurutulup süzüldü ve kloroform buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Ham ürün kloroform:etanol (50 mL:7.5 mL) içeren silika jel yüklü bir kolon üzerinden kromatografik ayırma yöntemiyle saflaştırıldı ve yeni ftalonitril türevi (5) açık kahverengi renkli yağimsı halinde elde edildi.



Şekil 24. 4-Metil-*N*-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid bileşiğinin (5) Sentez reaksiyonu.

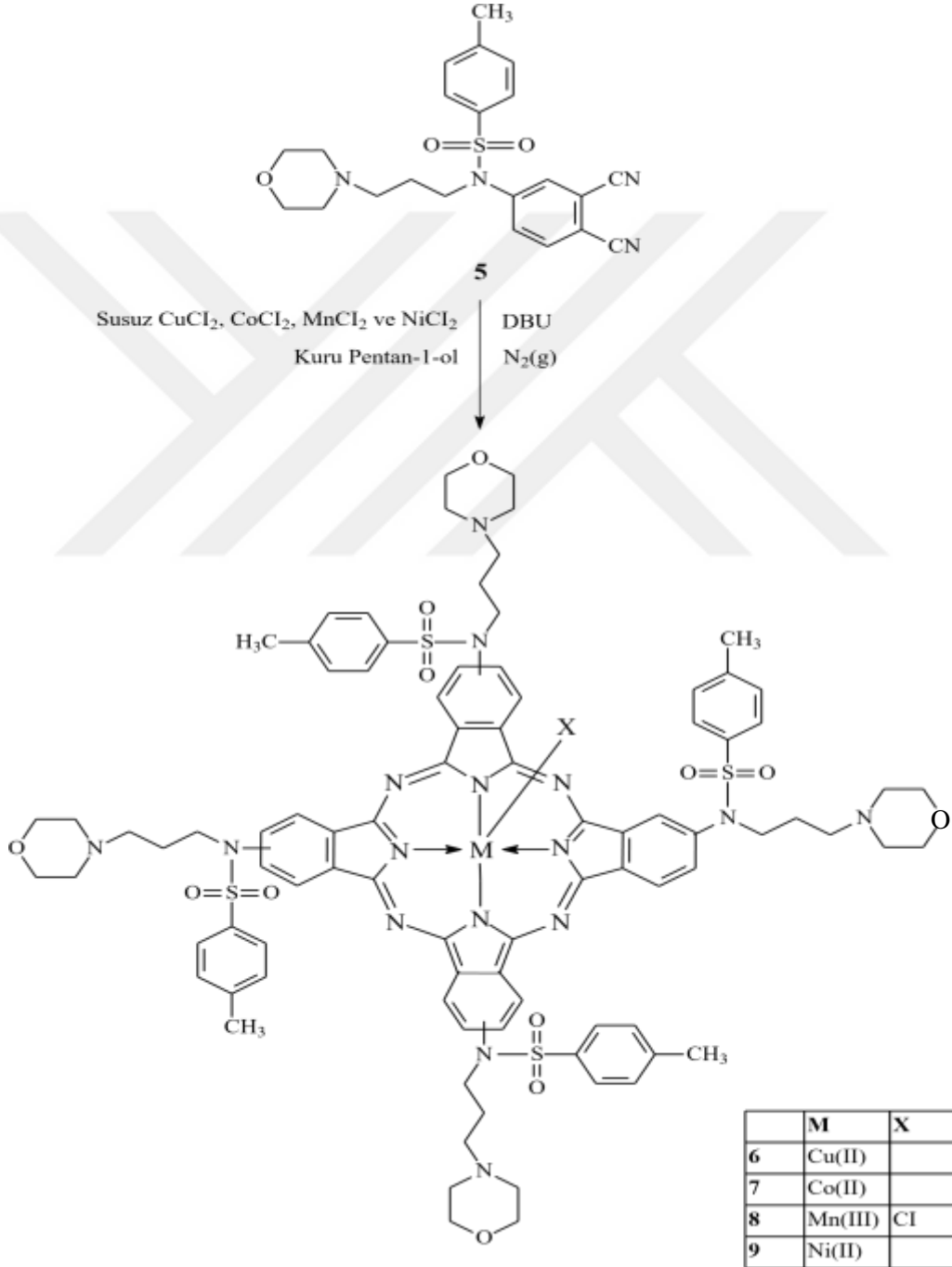
Tablo 3. (5) Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₃ S
Çözücü sistemi	kloroform:etanol (50 mL:7.5 mL)
Verim/ Erime Noktası °C	0.79 g (% 55.6)
FT-IR $\nu_{\text{cm}^{-1}}$	3075-3042 (C-H aromatik), 2921-2851 (Alifatik C-H), 2234 (C≡N), 1596 (C=C), 1569, 1488, 1457, 1349 (Tosil grubu, S=O asimetrik), 1291, 1252, 1162 (Tosil grubu, S=O simetrik), 1115, 940, 850, 815, 750, 706 674 ve 660 (C-S)
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	7.78-7.72 (m, 1H, Ar-H), 7.58-7.55 (m, 1H, Tosil, Ar-H), 7.44-7.42 (m, 1H, Ar-H), 7.32-7.29 (m, 4H, Ar-H ve Tosil, Ar-H), 3.73-3.61 (m, 6H, H ₂ C-O-CH ₂ ve -CH ₂ -N-), 2.45-2.32 (m, 9H, H ₂ C-N-CH ₂ ve Tosil, -CH ₃), 1.67-1.60 (m, 2H, -N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N-)
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	144.93, 144.41, 143.24, 137.10, 134.26, 133.91, 132.01, 131.56, 130.09, 129.68, 127.41, 127.19, 127.00, 124.84, 116.77-114.90-114.70 (C≡N), 113.73, 66.90-66.88-
	66.04-65.18-63.34 (H ₂ C-O-CH ₂), 58.47-58.26-55.22-54.27-53.62-53.55 (H ₂ C-N-CH ₂), 47.81-43.92-42.99 (-CH ₂ -CH ₂ -N-), 25.43-24.93-23.88-23.20-22.72 (-N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N-), 21.66-21.55 (Tosil, -CH ₃)
LC-TOF/MS, (m/z)	Hesaplanan: 424.52, Bulunan: 425.17 [M+H] ⁺

2.3.3. Metalli Ftalosiyenin Bileşiklerinin Genel (6-9) Sentezleri

Schlenk tüpü içerisinde *N*-(3,4-dikzofenil)-4-metil-*N*-(3-morfolino-propil)benzensülfonamid (5) (0.212 g, 0.5 mmol), kuru pentan-1-ol (6 mL) ilave edilerek N₂ (g) atmosferinde çözüldü. Daha sonra susuz metal tuzları [CuCl₂ (33.9 mg, 0.25 mmol) 6 için; CoCl₂ (32.5 mg, 0.25 mmol) 7 için; MnCl₂ (31.5 mg, 0.25 mmol) 8 için ve NiCl₂ (32.4 mg, 0.25 mmol) 9 için] ve 6 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) sırası ile Schlenk tüpü içerisindeki reaksiyon karışımlarına ilave edilerek, degaz edildi. Reaksiyon karışımları 160 °C'de 18 saat süre ile devam ettirildi. Bu sürenin sonunda oda

sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımlarının herbirine 10 mL etanol ilave edilerek düşük basınç altında çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürünler, nötral alümina üzerinde kolon kromatografisi metoduyla [kloroform:etanol (50 mL:1.5 mL) **6** ve **7** için; kloroform:etanol (50 mL:3 mL) **8** ve **9** için] saflaştırıldı. Elde edilen yeni periferal metalli ftalosiyanin türevleri (**6-9**) vakumlu desikatörde kurutuldu (Şekil 25).



Şekil 25. Metalli Ftalosiyanin Bileşiklerinin (**6-9**) Sentez reaksiyonları.

Tablo 4. (6) Bileşimine ait spektral veriler

Kapalı Formül	$C_{88}H_{96}N_{16}O_{12}S_4Cu$
Renk	Mavi
Çözücü sistemi	Kloroform: etanol (50 mL:1.5 mL)
Verim	50.00 mg (% 22.00)
Erime Noktası °C	>300 °C
FT-IR ν, cm^{-1}	3062 (C-H aromatik), 2918-2850 (Alifatik C-H), 1597 (C=C), 1495, 1448, 1326 (Tosil grubu, S=O asimetric), 1157 (Tosil grubu, S=O simetric), 1116, 918, 862, 815, 749, 708, 660
UV-vis (CHCl ₃), λ_{max} , nm (log ϵ)	681 (5.01), 614 (4.35), 343 (4.75)
MALDI-TOF-MS, (m/z)	Hesaplanan: 1761.61, Bulunan: 1761.69 [M] ⁺

Tablo 5. (7) Bileşimine ait spektral veriler

Kapalı Formül	$C_{88}H_{96}N_{16}O_{12}S_4Co$
Renk	Mavi
Çözücü sistemi	Kloroform: etanol (50 mL:1.5 mL)
Verim	85.00 mg (% 38.8)
Erime Noktası °C	>300 °C
FT-IR ν, cm^{-1}	3059 (C-H aromatik), 2953-2927-2854 (Alifatik C-H), 1598 (C=C), 1494, 1448, 1324 (Tosil grubu, S=O asimetric), 1288, 1155 (Tosil grubu, S=O simetric), 1116, 970, 918, 862, 815, 707, 660
UV-vis (CHCl ₃), λ_{max} , nm (log ϵ)	672 (4.99), 607 (4.44), 329 (4.91)
MALDI-TOF-MS, (m/z)	Hesaplanan: 1757.01, Bulunan: 1758.49 [M+H] ⁺

Tablo 6. (8) Bileşimine ait spektral veriler

Kapalı Formül	$C_{88}H_{96}N_{16}O_{12}S_4MnCl$
Renk	Yeşil
Çözücü sistemi	Kloroform:etanol (50 mL:3 mL)
Verim	100.00 mg (% 44.9)
Erime Noktası °C	>300 °C
FT-IR ν, cm^{-1}	3033-(C-H aromatik), 2951-2919-2850 (Alifatik C-H), 1599 (C=C), 1494, 1447, 1326 (Tosil grubu, S=O asimetric), 1156 (Tosil grubu, S=O simetric), 1116, 973, 862, 815, 707, 659
UV-vis (CHCl ₃), λ_{max} , nm (log ϵ)	732 (5.08), 670 (4.68), 521 (4.55), 315 (5.57)
MALDI-TOF-MS, (m/z)	Hesaplanan: 1788.45, Bulunan: 1754.84 [M-Cl+H] ⁺

Tablo 7. (9) Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	$C_{88}H_{96}N_{16}O_{12}S_4Ni$
Renk	Koyu Yeşil
Çözücü sistemi	Kloroform: etanol (50 mL:3 mL)
Verim	40.00 mg (% 18.3)
Erime Noktası °C	>300 °C
FT-IR $\nu_{cm^{-1}}$	3064 (C-H aromatik), 2924-2852 (Alifatik C-H), 1611 (C=C), 1532, 1487, 1445, 1346 (Tosil grubu, S=O asimetric), 1261, 1159 (Tosil grubu, S=O simetric), 976, 862, 814, 750, 709, 661
1H -NMR (CDCl ₃), (δ :ppm)	8.00-7.85 (br, 4H, Ar-H), 7.68-7.66 (br, 4H, Ar-H), 7.59-7.39 (m, 20H, Ar-H), 3.71 (br, 24H, $H_2C-O-CH_2$ ve $-CH_2-N-$), 2.42-2.19 (br, 36H, $H_2C-N-CH_2$ ve Tosil, $-CH_3$), 1.64-1.52 (br, 8H, $-N-CH_2-CH_2-CH_2-N-$)
UV-vis (CHCl ₃), λ_{max} , nm (log ϵ)	701 (5.08), 638 (4.60), 314 (5.00)
MALDI-TOF-MS, (m/z)	Hesaplanan: 1756.75, Bulunan: 1744.26 [M-12H] ⁺

2.4. Sentezlenen Ftalosiyenin Bileşiklerinin Spektroflorimetrik Çalışmaları

2.4.1. Ftalosiyenin Bileşiklerinin Çözücüsünün Tespiti

Spektroflorimetrik ölçümler için ftalosiyenin bileşiklerinin çözücüsünü belirlemek adına kloroform, diklorometan, tetrahidrofur, aseton, asetonitril, dimetilsülfoksit, N,Ndimetilformamit, etanol ve metanol gibi çözücüler kullanıldı. Bileşiklerin yaklaşık 10^{-5} M'lık çözeltilerinin emisyon spektrumları alındığında en yüksek emisyon şiddetlerinin elde edildiği çözücü ftalosiyenin bileşiklerinin çözücüsü olarak belirlendi [35].

2.4.2. Ftalosiyenin Bileşiklerinin Uyarma Dalga Boyunun Belirlenmesi

300-400 nm arasındaki ışınlarla ftalosiyenin bileşiklerinin çözeltileri uyarıldı. En yüksek emisyon şiddetinin alındığı uyarma dalga boyu belirlendi ve spektroflorimetrik ölçümlerde bu dalga boyu uyarıcı dalga boyu olarak kullanıldı [35].

2.4.3. Ftalosiyenin Bileşiklerinin Ligand Konsantrasyonunun Tespiti

Çalışılacak ftalosiyenin bileşiklerinin konsantrasyonunun optimize edilmesi için bileşiklerin tespit edilen çözücüsünde 1.00×10^{-5} - 1.00×10^{-8} M aralığında bir seri çözeltisi hazırlandı. Bu bileşikler için uygun emisyon şiddeti değerlerini veren çözelti konsantrasyonları tespit edildi [35].

2.4.4. Ftalosiyenin Bileşiklerinin Emisyon Spektrumlarına İyonların Etkisinin Tespiti

On katı konsantrasyondaki katyon ve anyon içeren bileşiklerin çözeltilerinin emisyon spektrumları ve sadece bileşiklerin emisyon spektrumu belirlenen şartlar altında alındı.

Böylece bu bileşiklerin emisyon spektrumlarına aşırı miktardaki iyon konsantrasyonlarının etkisi tespit edildi [35].

2.5. Sentezlenen Ftalosiyenin Bileşiklerinin Spektroflorimetrik Titrasyon Çalışmaları

Ftalosiyenin bileşiklerinin emisyon spektrumunda değişikliğe sebep olduğu tespit edilen iyonlar ile spektroflorimetrik titrasyonlar gerçekleştirildi. Bunun için iyon/bileşik konsantrasyonunun değişen bir seri çözelti hazırlandı ve emisyon spektrumları alındı. Burada ftalosiyenin bileşiklerinin konsantrasyonunun 10 katı konsantrasyondaki stok metal katyonu çözeltileri kullanıldı. Her bir tüpe 500 µL ftalosiyenin çözeltisi koyuldu ve daha sonra üzerlerine son hacmi 500 µL olacak şekilde giderek artan konsantrasyonda uygun hacimde stok metal çözeltisi ve deiyonize su ilave edildi. Böylece son hacmi 1 mL olan organik çözücü:su (1:1) çözeltilerinin 1cm'lik kuvars küvette floresans spektrumları alındı.

Artan iyon konsantrasyonu ile değişen emisyon şiddeti değerleri uygun dalga boyunda grafiğe geçirildi. Benzer ölçümler sadece çözücü kullanılarak gerçekleştirildi. Böylece gözlenen değişimlerin ftalosiyenin bileşiklerinden kaynaklanıp kaynaklanmadığı da tespit edildi [35].

2.6. Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerinin Kompleks Bileşimlerinin Belirlenmesi

Ftalosiyanın bileşiklerinin belirlenen metal katyonları ile oluşturduğu komplekslerin bileşimleri “mol oranı metodu” [32] ile belirlendi. Mol oranı grafikleri spektrofotometrik titrasyon verileri kullanılarak çizildi. Bu grafiklerin iki farklı eğime sahip kısımlarının ekstrapolasyonunun kesim noktalarından x eksenine inilen dikmeden kompleksin M/L bileşimi belirlendi.

2.7. Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerinin Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

Kompleks kararlılık sabitleri, literatürdeki metoda göre [34] gerçekleştirildi. Bunun için spektrofotometrik titrasyon verileri kullanıldı. 1:1 Kompleksleri için düzenli floresans artışı olan titrasyonlarda uygun dalga boyunda $1/[M]$ 'a karşı $F_0/(F-F_0)$ grafikleri çizildi. 1:2 kompleksleri için de düzenli floresans artışı olan titrasyonlarda uygun dalga boyunda $1/[M]^{1/2}$ 'a karşı $F_0/(F-F_0)$ grafikleri çizildi. Bu grafiklerin denklemlerinde eğimin kesim noktasına oranından kararlılık sabitleri hesaplandı [34].

2.8. Sudan (II) Boyasının Tayin ve Tespit Çalışmaları

2.8.1. Kullanılan Cihaz

Floresans ölçümlerinde bir PTIQ Spektrofotometresi, QM-4-2006 A Photon Technologies Internation Quanta Spektrofotometresi, kullanılmıştır. Ölçümlerde uyarılma dalga boyu 320 nm olarak tespit edilmiştir. MPC komplekslerinin floresan emisyon spektrumları, 1.0 nm'lik bir yarı genişliği ile 330-600 nm aralığında kaydedildi.

2.8.2. Kullanılan Reaktifler

Analitik çalışmalarda, Merck firmasından temin edilen spektroskopik saflıkta etanol kullanıldı. Sudan (II) boyası ise Sigma Aldrich firmasından satın alındı. Çalışma çözeltilerinin elde edilmesi için, stok çözeltisinin uygun bir şekilde seyreltilmesi yapılmadan önce etanol içerisinde bir Sudan (II) stok çözeltisi (1000 mg/L) hazırlandı.

2.8.3. Örneklerin Hazırlanması ve Sudan (II) Boyasının Belirlenme Yöntemi

Kırmızı biber örneği Trabzon'da yerel bir pazardan satın alındı. 2.0 g kırmızı biber numunesi 30 dakika boyunca 90 mL etanol içinde 500 rpm devirde çalkalandı. Bu işlemden sonra, etanol içerisindeki kırmızı biber karışımı sırasıyla Whatman, # 598/2 ve # 598/3 süzgeç kağıdı membranı üzerinden iki kez süzüldü. Elde edilen süzütünün hacmi etanol ile 100 mL'ye tamamlandı. Algılama limiti (Limit of Detection, LOD) altında Sudan (II) miktarına sahip boş numuneler, nihai çözeltide farklı miktarlarda Sudan (II) boyası eklenerek herhangi bir matris etkisi olmadan sadece harici bir kalibrasyon grafiği ile analiz edilmiştir.



3. BULGULAR

Bu tez çalışması kapsamında literatürde kayıtlı olmayan toplam 6 adet yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında FT-IR, kütle spektroskopisi (MALDI-TOF-MS ve LC/MS-TOF), UV- vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik verileri kullanılmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınırken çözücü olarak dötero kloroform (CDC₁₃) kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklere ait UV-vis spektrumları 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda kloroform içerisinde alınmış ve spektrumda ortaya çıkan λ_{max} değerleri saptanmış, bu değerlere karşı gelen logε değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin infrared spektrumları Attenuated Total Reflection (ATR) tekniği kullanılarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Yeni bileşiklerin yapıları Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight (MALDI-TOF-MS) tekniğine göre alınan kütle spektrumlarıyla desteklenmiştir.

Ayrıca sentezi gerçekleştirilen metalli ftalosiyanın bileşiklerinin (6-9) spektrofotometrik çalışmaları, spektrofotometrik titrasyon çalışmaları yapılmış, kompleks bileşimleri ve kompleks kararlılık sabitleri belirlenmiştir.

Bu çalışmada, sentezlenen yeni MPc komplekslerinin (6-9), kırmızı biberde Sudan (II)'nin hassas tayini için floresan reaktifler olarak kullanılabilceği gösterilmiştir. Şekil 26, etanol içindeki MPc komplekslerinin 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda ve 320 nm'deki floresans spektrumlarını göstermektedir. Şekil 26'dan görüldüğü gibi, yaklaşık 360 ve 415 nm'de emisyon maksimumları olan CoPc (7) ve CuPc (6) komplekslerinin floresans özellikleri benzerdir. MnClPc (8) kompleksinin spektrumu, CoPc (7) ve CuPc (6) komplekslerinininkine benzerdir. Bununla birlikte, floresan yoğunluğu tüm dalga boylarında artarken, 360 nm'deki emisyon pikinde yaklaşık 10 nm'lik bir maviye kayma gözlemlenmiştir. NiPc (9) kompleksi, 360 nm'de küçük bir emisyon piki gösterirken, 375 ve 495 nm arasında düz bir emisyon bandı göstermiştir.

Sudan (II) azo boyar maddesinin MPc komplekslerinin (6-9) emisyon spektrumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Sudan (II)'nin ftalosiyanın metal komplekslerinin (6-9) tüm dalga boylarında floresan yoğunluğunda bir artışa neden olduğunu göstermektedir. Bu artış yaklaşık 360 nm'de oldukça etkili olmuştur ve artan Sudan (II) konsantrasyonu ile MPc komplekslerinin (6-9) floresans yoğunluğu arasında

düzenli bir ilişkinin mevcut olduğunu göstermiştir. Şekil 27'de CoPc (7) kompleksi için foresans spektrumlarının değişmesi ile ilgili temsili bir sonuç verilmiştir. Diğer metal kompleksleri ile neredeyse benzer değişiklikler elde edilmiştir. Sudan (II)'nin florimetrik tayini için 360 nm dalga boyunda civarlarında floresan artışlarından yararlanılarak uygun kalibrasyon grafikleri oluşturuldu. Temsili bir kalibrasyon grafiği Şekil 27'de verilmiştir.

Bu yüksek lisans tezi kapsamında sentezi ve karakterizasyonu yapılan tüm MPc komplekslerinin (6-9) Sudan (II)'nin florimetrik tayininde kullanılabileceği belirlenmiştir.

Önerilen yöntemler basit bir harici kalibrasyon grafiğinin kullanımına dayanmaktadır. Önerilen yöntemlerin ölçüm koşulları ve kalibrasyon verileri Tablo 8'de verilmiştir. Tablo 8 incelendiğinde, tüm MPc kompleksleri (6-9) için yüksek korelasyon katsayılarının (R^2) elde edildiği görülebilir.

Tablo 9, tüm MPc kompleksleri (6-9) için optimize edilmiş koşullar altında yöntemin analitik performans verilerini vermektedir. Bu yöntemler için Algılama Limiti (Limit of Detection, LOD) değerinin 3 s/m ve Nicelik/Miktar Limiti (Limit of Quantification, LOQ) değerinin LOD değerinin 3 katı olduğu belirlenmiştir. 11 Adet Sudan (II) içermeyen çözeltilerin floresan yoğunluğunun standart sapması ve kalibrasyon denkleminin eğimi sırasıyla s ve m olarak gösterilmiştir. Tablo 9'dan görülebileceği gibi, Sudan (II) ilave edilmiş numuneler (1.0 mg/L) için yüksek geri kazanım yüzdeleri (%R) elde edilmiştir. Sonuçların kesinliği, gün içi (intra-day) ve sonraki günler arasında (inter-day) ölçümler için nispi standart sapma yüzdesi (%RSD) olarak verilmiştir. Bu çalışmalarda tekrarlanan ölçüm sayısı 3'tür. Tablo 9'dan görülebileceği gibi, ölçüm sonuçlarındaki belirsizliğin değeri %RSD olarak 2.4 ile 1.1 arasındadır. Önerilen yöntemlerin LOD değerleri ve doğrusal aralıkları, literatürde Sudan (II)'nin belirlenmesi için önerilen florimetrik yöntemlerinkiyle karşılaştırılabilir durumdadır. [49, 50]. Bu nedenle analitik çalışmalar, önerilen yöntemlerin kırmızı biber örneklerinde yasaklanmış boya Sudan (II)'nin belirlenmesi için uygulanabileceğini göstermiştir.

Önerilen yöntemler, tespit öncesinde zahmetli bir ön işlem veya ekstraksiyon adımlarını gerektirmez. Sudan (II)'yi belirlemek için sadece harici bir kalibrasyon grafiği kullanmak yeterlidir. Bu nedenle, önerilen yöntemler hızlıdır ve karmaşık değildir.

Tablo 8. Sudan (II) tayini için önerilen florimetrik yöntemlerin ölçüm koşulları ve kalibrasyon verileri

MPc	Uyarılma dalga boyu (nm)	Ölçüm yapılan dalga boyu (nm)	Kalibrasyon denklemi	Korelasyon katsayısı (R ²)
CuPc (6)	320	356	y = 216596x + 53693	0.9981
CoPc (7)	320	356	y = 278365x + 138157	0.9969
MnClPc (8)	320	356	y = 271201x + 594419	0.9891
NiPc (9)	320	356	y = 270323x + 499260	0.9927

Tablo 9. MPc kompleksleri (6-9) ile Sudan (II) tayini için önerilen yöntemlerin analitik performans verileri

MPc	Doğrusal aralık (mg/L)	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	İlave (mg/L)	%R± %RSD (Intra-day precision, N=3)	% R± %RSD (Inter-day precision, N=3)
CuPc (6)	0-2.9	0.050	0.149	1.0	101.7±2.1	100.7±1.1
CoPc (7)	0-8.3	0.035	0.106	1.0	102.3±2.4	101.1±1.6
MnClPc (8)	0-6.0	0.050	0.149	1.0	100.4±2.4	101.0±2.1
NiPc (9)	0-5.5	0.045	0.136	1.0	103.0±2.0	100.8±1.4

*LOD: Algılama Limiti (Limit of Detection, LOD)
**LOQ: Nicelik/Miktar Limiti (Limit of Quantification, LOQ)
***RSD: Nispi Standart Sapma
****N: Tekrarlanan Ölçüm Sayısı
***** Intra-day/inter-day precision: Gün içi/sonraki günler arasındaki hassasiyet

Tablo 10. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri ν/cm^{-1}

Bileşik	(N-H)	Aromatik (C-H)	(C≡N)	Alifatik (C-H)	S=O (Tosil)
(3)	3272	3068	-	2962-2850	1318 (asimetrik) 1155 (simetrik)
(5)	-	3075	2234	2921-2851	1349 (asimetrik) 1162 (simetrik)
(6)	-	3062	-	2918-2850	1326 (asimetrik) 1157 (simetrik)
(7)	-	3059	-	2953-2854	1324 (asimetrik) 1155 (simetrik)
(8)	-	3033	-	2951-2850	1326 (asimetrik) 1156 (simetrik)
(9)	-	3064	-	2924-2852	1346 (asimetrik) 1159 (simetrik)

Tablo 11. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektral değerleri ppm

Bileşik	Ar-H	CH ₃ (Tosil)
(3)	7.75-7.73 (d, 2H, Tosil, Ar-H), 7.32-7.30 (d, 2H, Tosil, Ar-H)	2.43-2.40 (m, 7H, H ₂ C-N-CH ₂ ve Tosil, -CH ₃)
(5)	7.78-7.72 (m, 1H, Ar-H), 7.58-7.55 (m, 1H, Tosil, Ar-H), 7.44-7.42 (m, 1H, Ar-H), 7.32-7.29 (m, 4H, Ar-H ve Tosil, Ar-H)	2.45-2.32 (m, 9H, H ₂ C-N-CH ₂ ve Tosil, -CH ₃)
(9)	8.00-7.85 (br, 4H, Ar-H), 7.68-7.66 (br, 4H, Ar-H), 7.59-7.39 (m, 20H, Ar-H)	2.42-2.19 (br, 36H, H ₂ C-N-CH ₂ ve Tosil, -CH ₃)

Tablo 12. Sentezlenen bileşiklerin ¹³C-NMR spektral değerleri ppm

Bileşik	H ₂ C-N-CH ₂	H ₂ C-O-CH ₂	Tosil, -CH ₃	(C≡N)
(3)	58.44-58.22-53.53	66.88-61.46	21.53	-
(5)	58.47-58.26-55.22-54.27-53.62-53.55	66.90-66.88-66.04-65.18-63.34	21.66-21.55	116.77-114.90-114.70

Tablo 13. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda CHCl₃ içerisinde alınan UV-vis spektral değerleri

Bileşik	Çözütü	λ _{maks} , nm (logε)		
(6)	CHCl ₃	681 (5.01)	614 (4.35)	343 (4.75)
(7)	CHCl ₃	672 (4.99)	607 (4.44)	329 (4.91)
(8)	CHCl ₃	732 (5.08)	670 (4.68)	521 (4.55)
(9)	CHCl ₃	701 (5.08)	638 (4.60)	314 (5.00)

Tablo 14. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektral verileri (m/z)

Bileşik	Mol kütlesi (g/mol)	Spektral veri
(3)	298.40	299.147 [M+H] ⁺
(5)	424.52	425.17 [M+H] ⁺
(6)	1761.61	1761.69 [M] ⁺
(7)	1757.01	1758.49 [M+H] ⁺
(8)	1788.45	1754.84 [M-Cl+H] ⁺
(9)	1756.75	1744.26 [M-12H] ⁺

Tablo 15. CuPc (6)'nin [M:L] kompleks kararlılık sabitleri

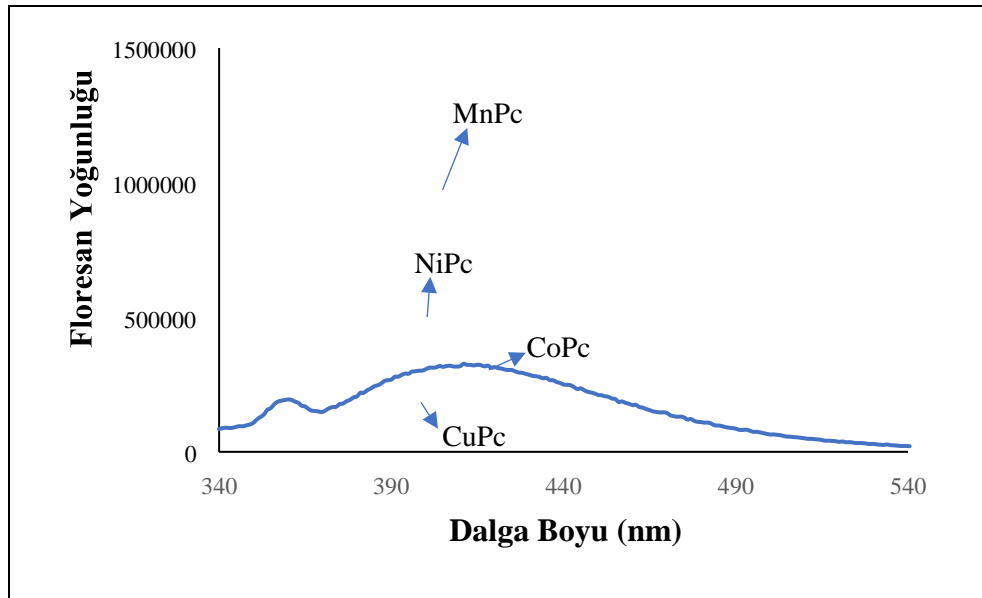
Kompleks	Kararlılık Sabiti (Log K)	[M:L]
Zn ⁺²	3.11	1:2
Fe ⁺³	2.54	1:2

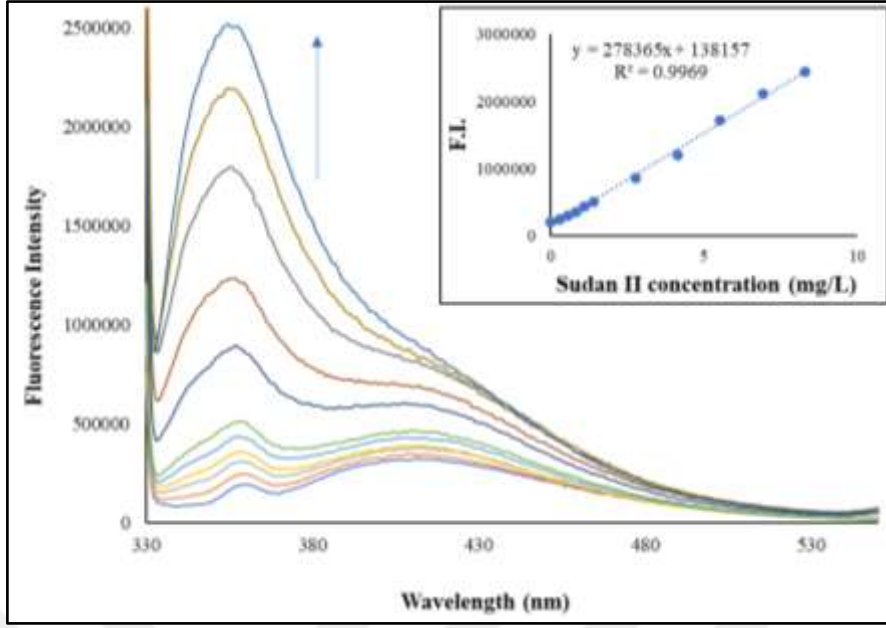
Tablo 16. CoPc (7)'nin [M:L] kompleks kararlılık sabitleri

Kompleks	Kararlılık Sabiti (Log K)	[M:L]
Cu ⁺²	2.90	1:2
Fe ⁺³	4.77	1:1

Tablo 17. CuPc (6) ve CoPc (7) Bileşiklerinin kompleks bileşimlerinin ve kararlılık sabitlerinin belirlenmesi çalışmalarıyla ilgili parametreler

Ftalosiyanın Bileşikleri	[M]	Emisyon dalga boyu (nm)	Uyarma dalga boyu (nm)
CuPc (6)	1.00 x 10 ⁻⁵	440	320
CoPc (7)	1.00 x 10 ⁻⁵	450	320

Şekil 26. MPc komplekslerinin (6-9) etanol içindeki floresans spektrumları. Konsantrasyon: 1x10⁻⁵ M. Uyarılma dalga boyu 320 nm'dir.



Şekil 27. Artan Sudan (II) konsantrasyonuna paralel olarak CoPc (7) kompleksinin floresans değerinin artması. Konsantrasyon aralığı: 0-8,3 mg/L. Ek: Sudan (II) konsantrasyonunun artmasıyla 356 nm'de floresans yoğunluğundaki artış.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

4-Metil-*N*-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid bileşiği (**3**), ilgili literatürde belirtilen yöntem uygulanarak [51] azot gazı atmosferinde, 3-morfolinopropan-1-amin (**1**) ile *p*-toluensülfonil klorür (**2**) bileşiklerinin kuru piridin içerisinde 1:1 oranında reaksiyonundan -5 °C'de % 65.4 verimle koyu sarı renkli yağimsı bileşik olarak elde edilmiştir. Elde edilen (**3**) bileşiğinin saflaştırılması, kloroform:etanol çözücü sistemiyle (50 mL:5 mL) silika jel ile doldurulmuş bir kolon üzerinde kolon kromatografisi yöntemiyle gerçekleştirildi. Sentezlenen (**3**) bileşiğinin, ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 2), (**1**) bileşiğinde yer alan NH₂ fonksiyonel grubuna karşılık gelen ¹H N-NMR sinyali kayboldu ve δ = 7.00 ppm'deki N-H protonuna ilişkin yeni bir sinyal gözlemlendi. (**3**) Bileşiğinin diğer proton rezonans sinyalleri δ = 7.75-7.73 (d, 2H, Tosil, Ar-H), 7.32-7.30 (d, 2H, Tosil, Ar-H), 3.73-3.71 (t, 4H, H₂C-O-CH₂), 3.08-3.05 (t, 2H, -CH₂-CH₂-N-H),

2.43-2.40 (m, 7H, H₂C-N-CH₂ ve Tosil, -CH₃), 1.68-1.62 (m, 4H, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-N-H) ppm'de gözlenmiştir. Aynı bileşiğin (**3**) ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 3), δ = 143.19, 137.12, 135.98, 129.65, 126.99, 126.42, 124.82 ppm'de aromatik karbon atomlarına ait rezonanslar gözlemlenirken bileşiğin yapısında yer alan diğer karbon atomlarına ait rezonans sinyalleri sırasıyla δ = 66.88-61.46 (H₂C-O-CH₂), 58.44-58.22-53.53 (H₂C-N-CH₂), 43.86-42.94 (-CH₂-CH₂-N-H), 30.58-30.31-23.90 (-N-CH₂-CH₂-CH₂-N-H), 21.53 (Tosil, -CH₃) ppm'de gözlenmiştir. Hem ¹H-NMR hem de ¹³C-NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlar teklif edilen kimyasal yapıyı (**3**) desteklemektedir. 4-Metil-*N*-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid bileşiğinin (**3**) FT-IR spektrumunda (Ek Şekil 1), 3-morfolinopropan-1-amin (**1**) bileşiğinde yer alan NH₂ grubuna ait titreşim frekansı kaybolması ve (**3**) bileşiğinde N-H grubuna ait titreşim sinyalinin 3272-1092 cm⁻¹ (gerilme-bükülme) ve tosil fonksiyonel grubuna ait olan titreşim sinyalinin 1318-1155 cm⁻¹de (asimetrik-simetrik) gözlenmesi tosilleme reaksiyonunun tamamlandığını göstermektedir. (**3**) Bileşiğinin diğer FT-IR titreşimleri küçük değişikliklerle 3-morfolinopropan-1-amin (**1**) bileşiğine benzerdir. Agilent 6230A LC-TOF/MS cihazı ile ölçülen kütle spektrumunda (**3**) bileşiğinin m/z: değeri 299.147 [M+H]⁺ olarak tespit

edilmiştir. Elde edilen kütle spektral verisi ilgili bileşiğin kimyasal formülüyle örtüşmektedir.

N-(3,4-disiyanofenil)-4-metil-*N*-(3-morfolinopropil) benzensülfonamid (**5**) bileşiğinin sentezi için, 4-metil-*N*-(3-morfolinopropil) benzensülfonamid (**3**), 4-nitroftalonitril (**4**) ve susuz K₂CO₃ bileşiklerinin kuru asetonitrilli ortamdaki 1:1 oranında reaksiyonundan % 55.6 verimle açık kahverengi viskoz bir yağ halinde elde edilmiştir. Sentezlenen yeni ftalonitril bileşiğinin saflaştırılması kloroform:etanol (50 mL:7.5 mL) çözücü sistemi kullanılarak silika jel yüklü bir kolon üzerinden kromatografik ayırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yeni ftalonitril (**5**) türevinin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 6), (**3**) bileşiğinde yer alan N-H fonksiyonel grubuna karşılık gelen δ = 7.00 ppm'deki bir protonluk ¹H-NMR sinyali kaybolmuştur. Buna karşılık aynı

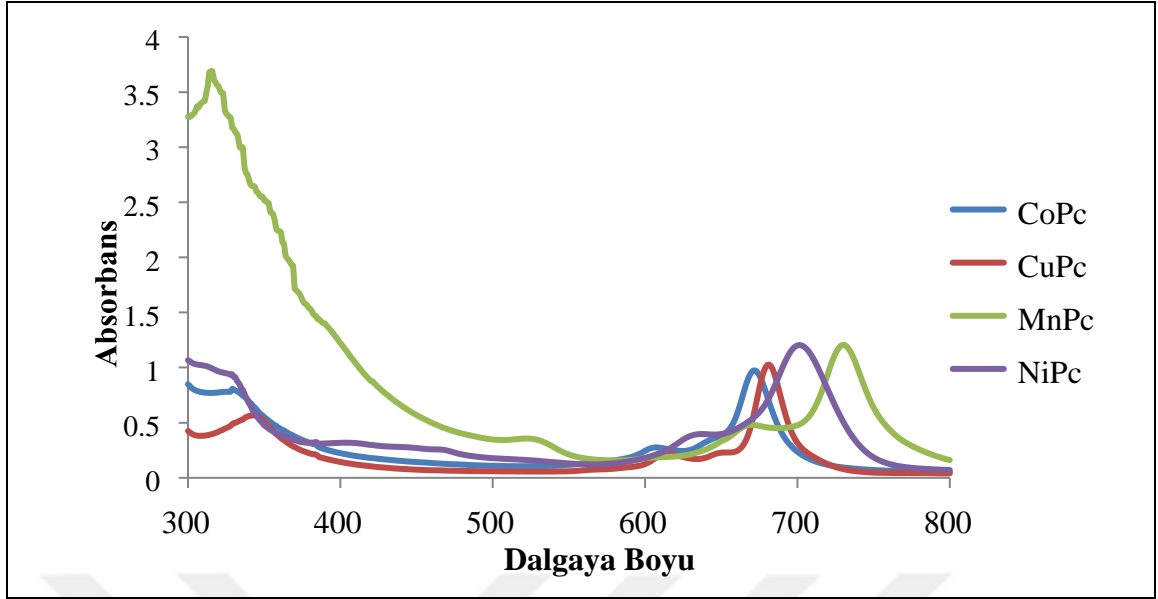
(**5**) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 7), δ = 116.77-114.90-114.70 ppm'de (C≡N) fonksiyonel grubuna ait rezonans sinyallerinin gözlenmesi hedeflenen bileşiğin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Elde edilen yeni ftalonitril (**5**) bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarındaki diğer kimyasal kayma değerleri “3. BULGULAR” kısımdaki ilgili tablolardaki gibidir. ¹³C-NMR spektrumundaki küçük değişikliklerle 4-Metil-*N*-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid bileşiğine (**3**) benzerdir. (**5**) Nolu ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda, (**3**) bileşiğinde yer alan N-H grubuna ait 3272-1092 cm⁻¹ (gerilme-bükülme) titreşim sinyali kaybolması, (C≡N) grubuna ait gerilim titreşim frekansı 2234 cm⁻¹'de gözlenmesi hedeflenen kimyasal reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. (**5**) Bileşiğinin diğer FT-IR titreşimleri küçük değişikliklerle (**3**) bileşiğinkilere benzerdir. Kütle spektrum analiz sonucuna göre (Ek Şekil 8) ilgili molekülün (**5**) m/z değeri 425.17 [M+H]⁺ şeklinde elde edilmiştir. Spektral analizlerden elde edilen tüm veriler, hedeflenen ftalonitril bileşiğinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir.

Metalli ftalosiyanın bileşiklerinin (**6-9**) sentezleri, elde edilen *N*-(3,4disiyanofenil)-4-metil-*N*-(3-morfolinopropil) benzensülfonamid bileşiği (**5**) üzerinden standart Schlenk tüpünde azot gazı atmosferinde sırasıyla ilgili susuz metal tuzlarının [CuCl₂, 33.9 mg, 0.25 mmol, **6** için; CoCl₂, 32.5 mg, 0.25 mmol, **7** için; MnCl₂, 31.5 mg, 0.25 mmol, **8** için ve NiCl₂, 32.4 mg, 0.25 mmol, **9** için] ve 6 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) ile reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerin verimleri “2. YAPILAN ÇALIŞMALAR” kısımda belirtilmiştir. Elde edilen metalli ftalosiyanın bileşikleri, nötral alümina üzerinden kolon kromatografisi yoluyla [kloroform:etanol (50 mL:1.5 mL) **6** ve

7 için; kloroform:etanol (50 mL:3mL) 8 ve 9 için] saflaştırıldı. Sentezlenen metalli ftalosiyanın bileşiklerinin merkezinde yer alan geçiş metal iyonlarının (Cu^{2+} ve Co^{2+} ve Mn^{3+}) paramanyetik karakteri nedeniyle, bakır(II) (6) ve kobalt (II) (7) ve Mn(III) (8) ftalosiyanın türevlerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ölçümleri alınamamıştır. Bu bileşiklerin yapı aydınlatması için infrared, UV-vis ve kütle spektrum verilerinden yararlanılmıştır. Metalli ftalosiyanın sentezi için başlangıç bileşiği olan ftalonitril türevinin (5) infrared spektrumunda 2234 cm^{-1} 'de ($\text{C}\equiv\text{N}$) fonksiyonel grubuna ait gerilim titreşiminin kaybolması, ftalonitril molekülünün (5) siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu ilgili metal ftalosiyanın bileşiklerine (6-9) dönüştüğünü göstermektedir. Kütle spektrum analiz sonucuna göre ilgili moleküllerin m/z değerleri sırasıyla 1761.69 [M]^+ (6) (Ek Şekil 10), 1758.49 [M+H]^+ (7) (Ek Şekil 13), $1754.84\text{ [M-Cl+H]}^+$ (8) (Ek Şekil 16) ve 1744.26 [M-12H]^+ (9) (Ek Şekil 19) şeklinde elde edilmiştir.

Metalli ftalosiyanınlar için karakteristik olan ve yapı aydınlatmada son derece yardımcı olan UV-vis spektrumlarındaki karakteristik B ve Q bantları, oda sıcaklığında kloroformda $1.00 \times 10^{-5}\text{ M}$ konsantrasyonda ölçülen yeni ftalosiyanın bileşiklerinin (6-9)

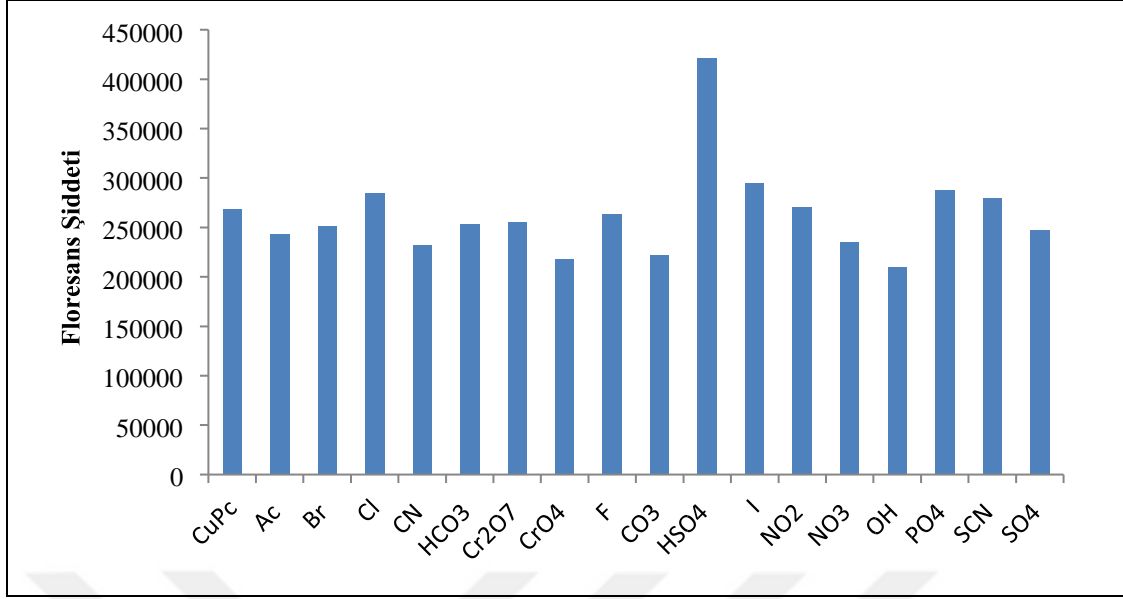
UV-vis spektrumlarında gözlemlendi (Şekil 28). Karakteristik B bantları 343 nm ($\log\epsilon = 4.75$) (6), 329 nm ($\log\epsilon = 4.91$) (7), 315 nm ($\log\epsilon = 5.57$) (8) ve 314 nm ($\log\epsilon = 5.00$) (9); düşük dalga boylu-düşük yoğunluklu ve yüksek dalga boylu-yoğun tekli Q bantları 614 nm ($\log\epsilon = 4.35$) and 681 nm ($\log\epsilon = 5.01$) (6); 607 nm ($\log\epsilon = 4.44$) and 672 nm ($\log\epsilon = 4.99$) (7); 521 nm ($\log\epsilon = 4.55$), 670 nm ($\log\epsilon = 4.68$) ve 732 nm ($\log\epsilon = 5.08$) (8); 638 nm ($\log\epsilon = 4.60$) ve 701 nm ($\log\epsilon = 5.08$) (9) gözlemlendi. Bu sonuçlar, bilimsel literatürdeki ilgili metalli ftalosiyanın molekülleri ile uyumludur. Spektral analizlerden elde edilen tüm veriler metalli ftalosiyanın bileşiklerinin (6-9) başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir.



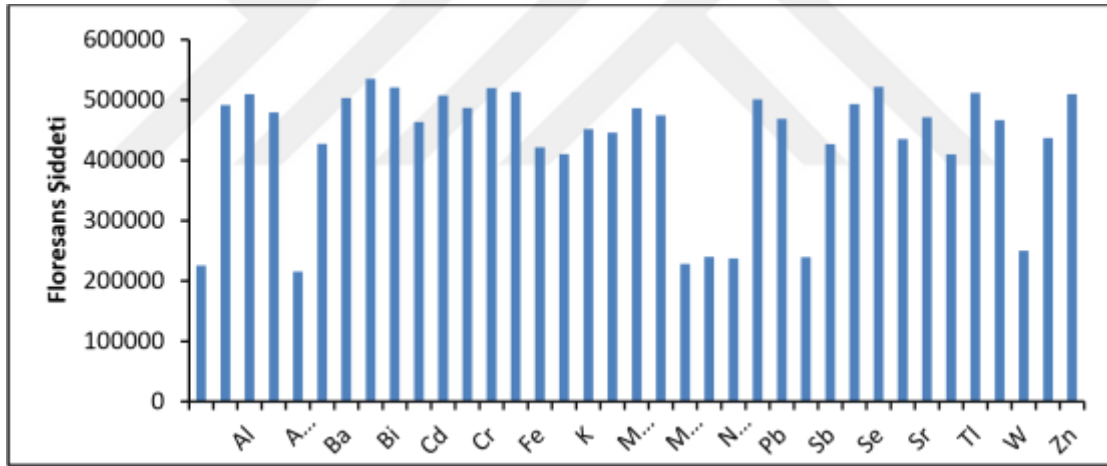
Şekil 28. Yeni metalofthalosiyenin bileşiklerinin (6-9) oda sıcaklığında kloroform içinde UV-vis spektrumu (Konsantrasyon: 1.00×10^{-5} M).

4.2. Floresans, Kompleks Bileşimlerinin ve Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi Çalışmalarıyla İlgili Sonuçlar

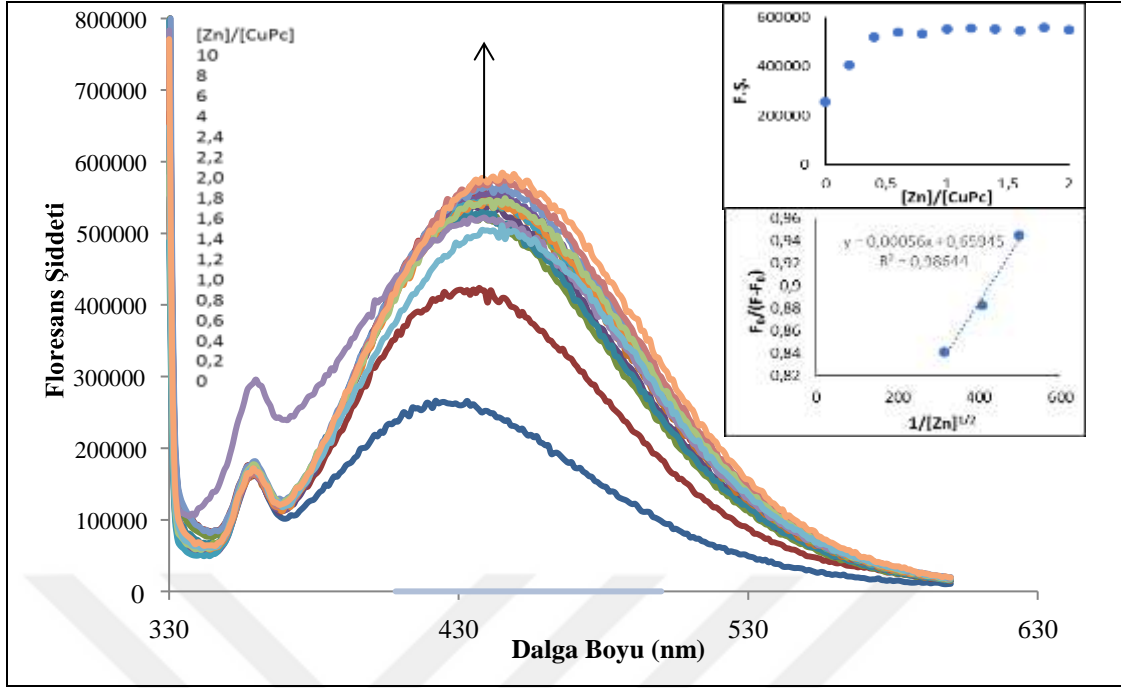
Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen yeni metali ftalosiyenin bileşiklerinin (6-9) spektrofotometrik ölçümleri yapılmış olup, benzer neticeler alındığı için sadece CuPc (6) ve CoPc (7) ile ilgili sonuçlara bu raporda yer verilmiştir. Yapılan spektrofotometrik çalışmalar neticesinde dört yeni bileşiğin (6-9) anyon ve katyon seçimliliğinin benzer olduğu ve anyonlardan en çok HSO_4^- anyonuna (floresans şiddetinde artma şeklinde), katyonlardan ise Al^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} ve Zn^{2+} (floresans şiddetinde artma şeklinde) katyonlarına karşı seçimlilik gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun yanında, diğer anyon ve katyonlara karşı seçimlilikleri küçük değişimlerle birlikte benzerdir.



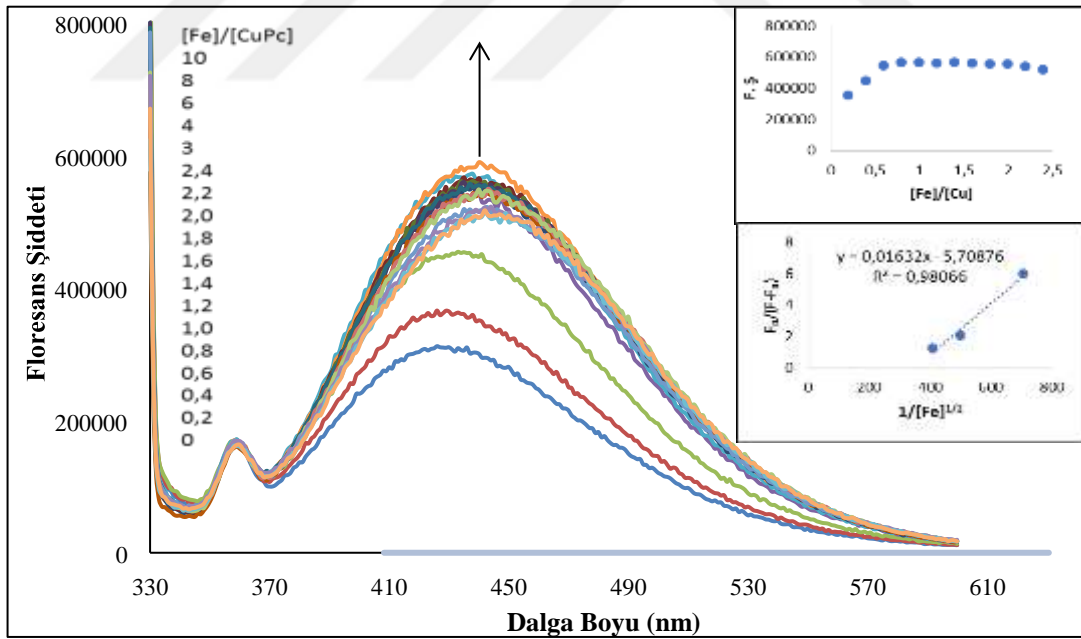
Şekil 29 . CuPc (6)'nin emisyon spektrumu üzerine anyonların 450 nm'deki etkisi



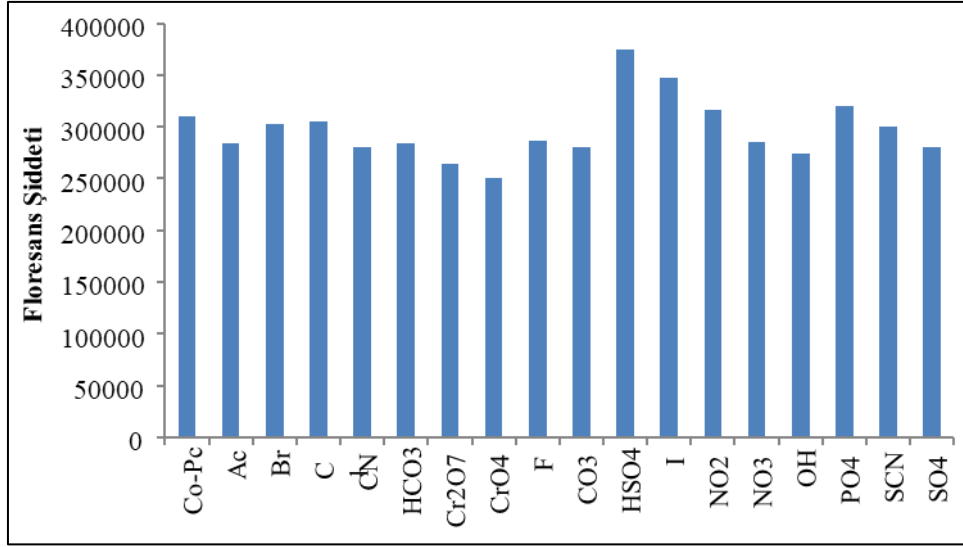
Şekil 30. CuPc (6)'nin emisyon spektrumu üzerine katyonların 450 nm'deki etkisi



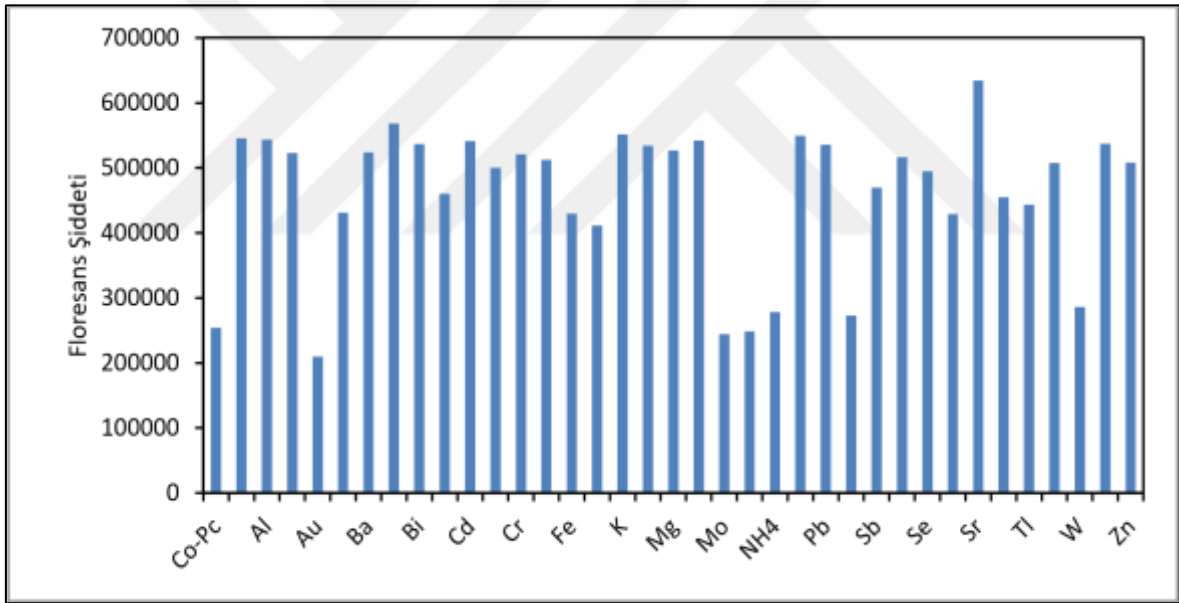
Şekil 31. CuPc (6) ile Zn (II)' in spektrofotometrik titrasyonu



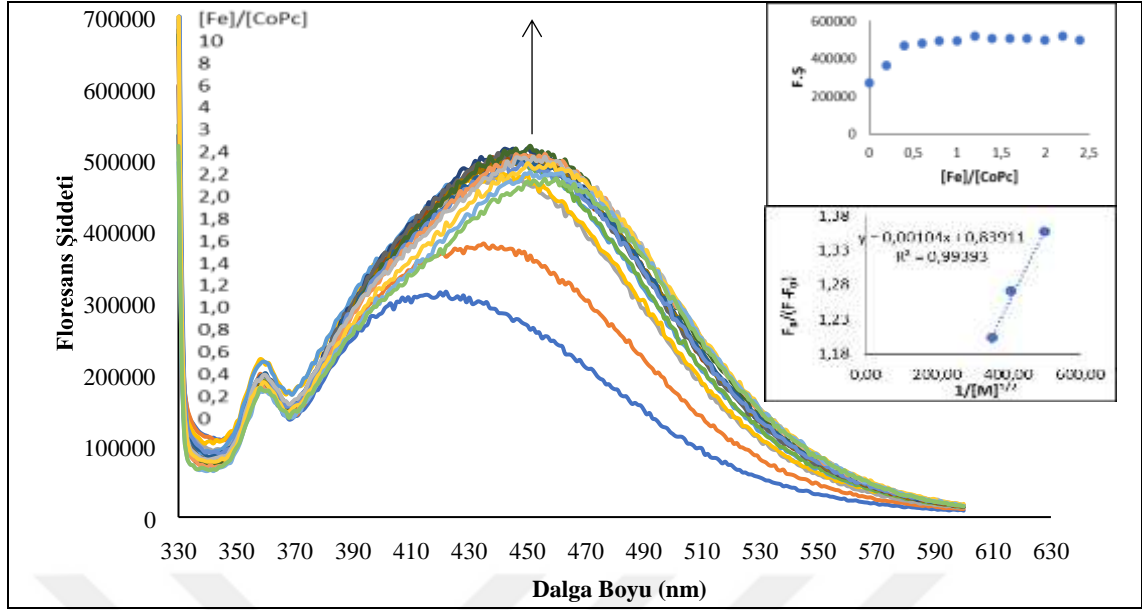
Şekil 32. CuPc (6) ile Fe(III)' in spektrofotometrik titrasyonu



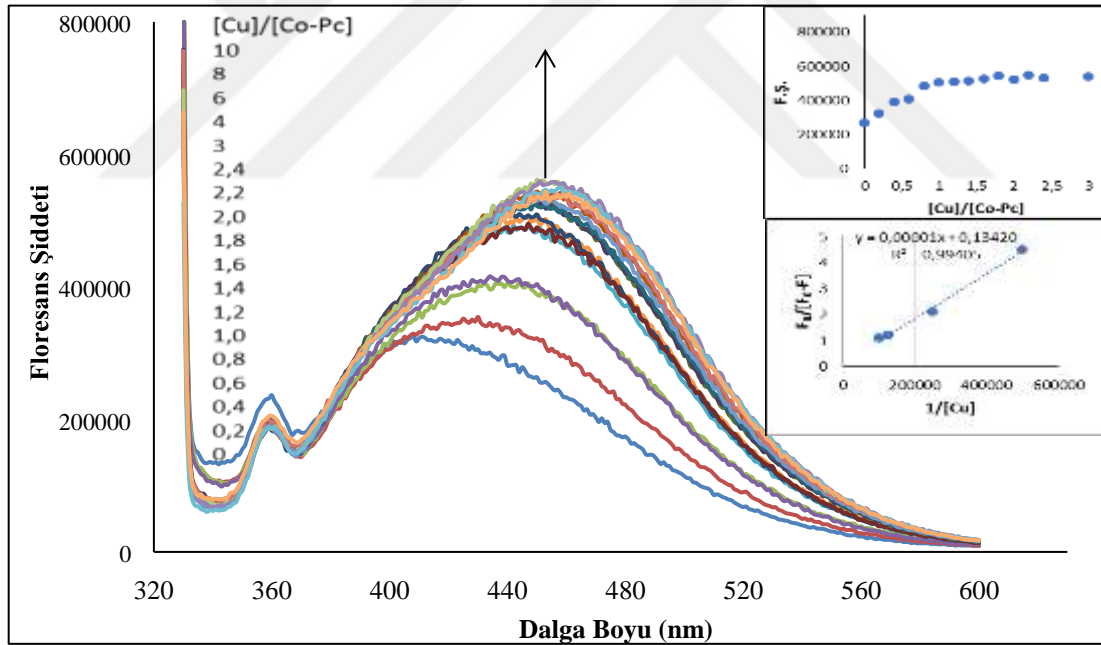
Şekil 33. CoPc (7)'nin emisyon spektrumu üzerine anyonların 450 nm'deki etkisi



Şekil 34. CoPc (7)'nin emisyon spektrumu üzerine katyonların 450 nm'deki etkisi



Şekil 35. CoPc (7) ile Fe (III)'un spektrofotometrik titrasyonu



Şekil 36. CoPc (7) ile Cu(II)'in spektrofotometrik titrasyonu

Kompleks bileşimlerinin ve kararlılık sabitlerinin belirlenmesi çalışmalarında yine CuPc (6) ve CoPc (7) ile ilgili sonuçlara “3. BULGULAR” kısmında yer verilmiştir. Çalışmada, sırasıyla CuPc (6)'nin Zn²⁺ ve Fe³⁺ katyonlarıyla etkileşimlerinin kararlılık sabitleri ve metal:ligand [M:L] oranları; CoPc (7)'nin ise Cu²⁺ ve Fe³⁺ katyonlarıyla etkileşimlerinin kararlılık sabitleri ve metal:ligand [M:L] oranları belirlenmiş ve tablolar

halinde verilmiştir (Tablo 15,16). Bu çalışma için ölçümler 1.00×10^{-5} M konsantrasyonda yapılmış ve uyarma dalga boyu 320 nm olarak tespit edilmiştir. Emisyon dalga boyları ise CuPc (6) için 440 nm iken CoPc (7) için 450 nm'dir. İlgili parameterler Tablo 17'de verilmiştir.



5. ÖNERİLER

Bu tez kapsamında yapılan çalışmada, literatürde kayıtlı olmayan 6 yeni bileşik sentezlenmiştir. 4-Metil-*N*-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid bileşiği (**3**), ilgili literatürde belirtilen yöntem uygulanarak [51] azot gazı atmosferinde, 3-morfolinopropan-1-amin (**1**) ile *p*-toluensülfonil klorür (**2**) bileşiklerinin kuru piridinli ortamında 1:1 oranında reaksiyonundan -5 °C'de % 65.4 verimle kırmızımsı-hafif kahverengimsi renkte bir katı bileşik olarak elde edilmiştir. *N*-(3,4-disiyanofenil)-4-metil-*N*-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid bileşiğinin (**5**) sentezi için, 4-metil-*N*-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid (**3**), 4-nitroftalonitril (**4**) ve susuz K₂CO₃ bileşiklerinin kuru asetonitrilli ortamdaki 1:1 oranında reaksiyonundan % 55.6 verimle açık kahverengi viskoz bir yağ halinde elde edilmiştir. Sentezlenen yeni ftalonitril bileşiğinin saflaştırılması kloroform:etanol (5 mL:15 damla) içeren silika jel yüklü bir kolon üzerinden kromatografik ayırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Metalli ftalosiyanın bileşiklerinin (**6-9**) sentezleri, elde edilen *N*-(3,4-disiyanofenil)-4-metil-*N*-(3-morfolinopropil)benzensülfonamid bileşiği (**5**) üzerinden standart Schlenk tüpünde azot gazı atmosferinde ilgili susuz metal tuzlarının [CuCl₂, 33.9 mg, 0.25 mmol, 1 eşd. **6** için; CoCl₂, 32.5 mg, 0.25 mmol, 1 eşd. **7** için; MnCl₂, 31.5 mg, 0.25 mmol, 1 eşd. **8** için ve NiCl₂, 32.4 mg, 0.25 mmol, 1 eşd. **9** için] ve 6 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) ilavesiyle birlikte gerçekleştirilmiştir.

Literatür araştırmasından da görülebileceği gibi, morfolin türevi ihtiva eden heterosikliklerin tıbbi ve farmasötik uygulamaları ile ilişkili yayınlanmış çok sayıda makale bulunmaktadır. Ancak Sudan (II) boyasının tespiti ve tayini için uygun, basit ve ekonomik olan ve morfolin türevi ihtiva eden ftalosiyanın bileşikleri hakkında şimdiye kadar literatürde hiçbir makaleye rastlanmamıştır. Baharatlarda kırmızı rengi arttırmak için kullanılan ve yasaklanmış bir azo-boya olan Sudan (II)'nin basit ve ekonomik tespiti ve belirlenmesi, dünyanın birçok ülkesinde hala kritik bir sorundur. Bu amaçla Sudan (II)'nin belirlenmesi için genellikle zaman alıcı ve pahalı olan HPLC yöntemleri önerilmektedir.

Gıda endüstrisi ve kimyasındaki bu ihtiyaca cevap verebilmek adına yeni bir tayin metodu belirlemek için bu yüksek lisans tezi kapsamında sentezlenen yeni metalli ftalosiyaninleri (**6-9**) tasarlayıp sentezledik. Bu amaçla kullanılabilirliklerini inceledik. Bu yeni sentezlenen metalli ftalosiyaninlerin yapılarının aydınlatılmasından sonra, uzun

zaman alan ve pahalı olan HPLC yöntemlerine kıyasla daha hızlı, daha ucuz ve daha ekonomik ve tayin hassasiyeti oldukça tatminkâr olan yeni bir spektrofotometrik metod belirleyerek kırmızı biberlerde yasaklanmış gıda boyası olan Sudan (II)'yi inceledik.

Spektrofotometrik ölçümlerin analitik verileri incelendiğinde, yeni metalli ftalosiyanın bileşiklerinin (6-9) kırmızı biber numunelerinde yasaklanmış bir azo-boya olan Sudan (II)'nin saptanması ve belirlenmesi için daha basit, daha ucuz ve daha hızlı spektrofotometrik bileşikler olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, önerilen yöntemin hassasiyeti, 0.1 mg/L'lik bir konsantrasyonda boya miktarını belirlemek için bile yeterince iyidir. Böylece gıda kimyası ve endüstrisi ile ilgilenenler için insan sağlığını tehdit eden bir gıda boyası olan Sudan (II) boyasını tespit etmek ve belirlemek için yeni bir yöntem sunuyoruz. Bu yeni metalli ftalosiyanın bileşikleri (6-9) özellikle gümrüklerde ithal edilen kırmızı biber ve Sudan (II) boyasının taşıması amaçlı ilave edildiği diğer gıda maddelerinin analizinde zaman alıcı ve pahalı bir yöntem olan HPLC yöntemlerine göre daha basit, daha kolay, daha kısa, daha ekonomik ve yüksek hassasiyetli sonuç veren bir çözüm sunacaktır. Günümüzde, özellikle Covid-19 salgını ve gıda maddeleri üzerinde sıklıkla yapılan taşıması nedeniyle insanlar sağlık, sağlıklı yaşam ve sağlıklı gıda ve beslenme konusunda her zamankinden daha fazla dikkat ediyorlar ve bu konulara hassasiyet gösteriyorlar. Bu amaçla, bu çalışma, ilk kez metalli ftalosiyanın kompleksleri kullanarak, bir azo-boya olan Sudan (II) gibi yasaklanmış ve/veya sağlığı tehdit eden gıda boyalarının daha basit, daha ucuz ve daha hızlı bir biçimde tespit edilmesine ve belirlenmesine katkıda bulunacaktır.

6. KAYNAKLAR

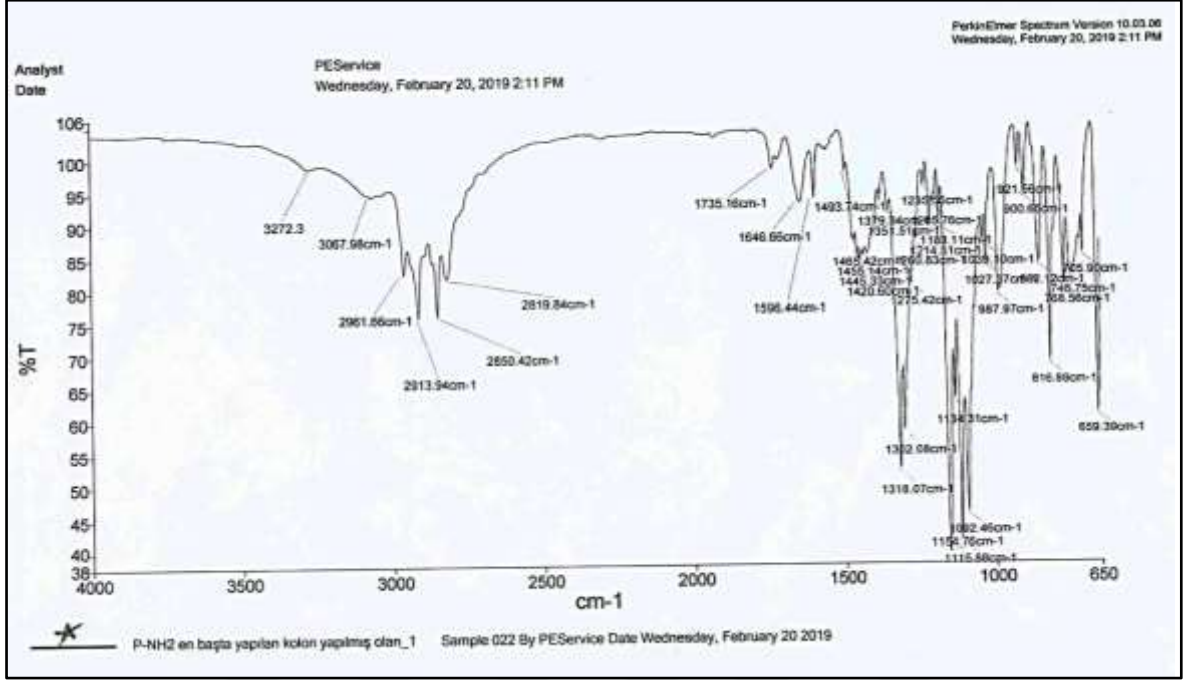
1. Ölmez, H. ve Yılmaz, V. T., Anorganik Kimya, O.M.Ü. Yayını, Samsun, 2004.
2. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999.
3. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1998.
4. Moser, F.H. ve Thomas, A.L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, II., 1983.
5. De Diesbach, H. ve Von der Weid, E., Quelques Sels Complexes o- Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, *Helv. Chim. Acta.*, 10 (1927) 886-887.
6. Braun, A. ve Tcherniac, J., Über die Produkte der Eirwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40 (1907) 2709-2714.
7. Mc Keown, N.B., Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function, Cambridge, 1998.
8. Atilla, D., Kılınç, N., Yüksel, F., Gürek, A. G., Öztürk, Z.Z. ve Ahsen, V., Synthesis, Characterization, Mesomorphic and Electrical Properties of Tetrakis(alkylthio)substituted Lutetium (III) bisphthalocyanines, *Synthetic Metals*, 159 (2009) 13-21.
9. Lever, A.B.P., Advance Inorganic Radiochemistry, Newyork, 7, 1965.
10. Leznoff, C.C. ve Lever A.B.P., New York, 1989.
11. Leznoff, C.C. ve Lever A.B.P., New York, 1993.
12. Leznoff, C.C. ve Lever A.B.P., New York, 1996.
13. Leznoff, C. C. ve Hall T. W., The Synthesis of A Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on A Polymer Support, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3023-3025.
14. Thompson, J.A., Murata, K., Miller D.C., Stanton J.L., Broderick W.E., Hoffman B.M. ve Ibers J.A., Synthesis of High-Purity Phthalocyanines(Pc) Intrinsic Conductivities in The Molecular Conductors H₂(PC)I AND NI(PC)I, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 3546-3548.
15. Wohrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A., A Simple Synthesis of 4,5Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, 14 (1993) 194-196.
16. McKeown, N.B., Chambrier, I. ve Cook, M.J., Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa alkyl and 1,4,8,11,15,18-hexa alkyl-22,25,99 bis(carboxypropyl) Phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1990) 11691172.

17. Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D. ve Torres , T. Subphthalocyanines: Singular Nonlinear Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, Chem. Rev., 102 (2002) 835-853.
18. Rauschnabel, J. ve Hanack, M., New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36 (1995) 1629-1632.
19. Kennedy, B. J., Murray, K. S., Zwack, P. R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.
20. Yüksel, F., Atilla, D. ve Ahsen, V. Synthesis, Characterization of Liquid Crystalline Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, Polyhedron, 26 (2007) 4551-4556.
21. Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., New Long Chain Substituted Polymeric Metal-free and Metallophthalocyanines by Microwave Irradiation: Synthesis and Characterization, Polyhedron, 27 (2008) 1650-1654.
22. Ömeroğlu İ., Periferel Tetra Substitue Metallsız ve Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 2014.
23. Orti, E., Bredas, J. L. ve Clarisse C., Electronic Structure of Phthalocyanines: Theoretical Investigation of the Optical Properties of Phthalocyanine Monomers, Dimers, and Crystals, J. Chem. Phys., 92, 2 (1990) 1228-1235.
24. Aksu, F., Kumarin Halkası İçeren Metalli ve Metallsız Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Entitüsü, Elazığ, Türkiye, 2007.
25. Thomas, A. L., Phthalocyanine Research and Applications, Boca Raton, Florida, 1990.
26. Durmuş, M., Yeni Tip Periferel ve Non-Periferel Alkoksı Sübstitüe Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2004.
27. Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollmann, H. W., Materials for Optical Data Storage, Angew. Chem. Int. Ed., 28 (1989) 1445-1470.
28. Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. ve Bekaroğlu, Ö. Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemicals Sensors, Appl. Organomet. Chem., 10 (1990) 557-577.
29. Serrano. J. L., Metallomesogen, VCH, Weinheim, 1996.
30. Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P. Annelides 7. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines. Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5245-5247.
31. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. ve Reynolds, J. R. Electrochromoc Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays, 27 (2006) 2-18.

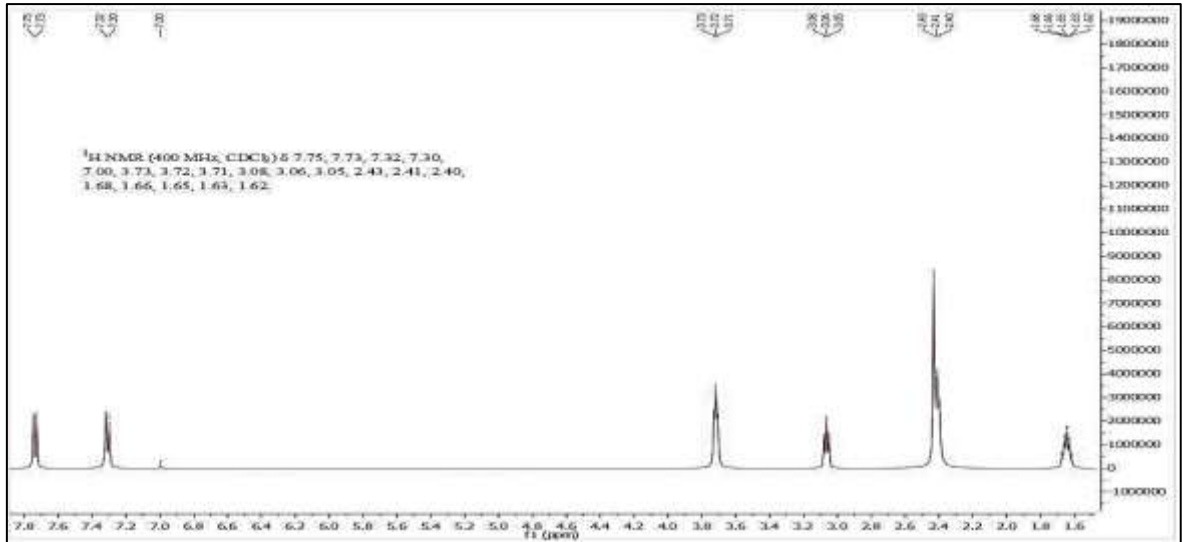
32. Marcus Y. 1967. "On The Use of The Molar Ratio Method for Determining Association Stoichiometry", Israel J. Chem., 5, 143-149.
33. Obalı, A.Y., Uçan, H.İ. 2012. "Aromatic Chromophore-Tethered Schiff Base Ligands and Their Iron(III)/Chromium(III) Salen and Saloph Capped Complexes", J Fluores. 22, 1357-1370.
34. Bourson, J., Valeur B. 1989. "Ion-responsive Fluorescent Compounds. 2. Cation-Steered Intramolecular Charge Transfer in A Crowned Merocyanine", J. Phys. Chem., 93, 3871-3876.
35. Gümrülcüoğlu, A. 2017. "Yeni Floresent Ligandların Sentezi, İyon Sensör Özelliklerinin İncelenmesi ve Hg(II) İyonu Tayini İçin Yeni Bir Spektroflorimetrik Yöntem Geliştirilmesi", (Yüksek Lisans Tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
36. Baki, S. 2009. "Spektroflorimetrik Analiz Yöntemlerinin Toplam Antioksidan Kapasite Tayinlerine Uygulanması", (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
37. Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri (1. Baskı). Ankara: Bilim Yayıncılık.
38. Rebane, R., I. Leito, I., S. Yurchenko, S. ve Herodes, K., A review of analytical techniques for determination of Sudan I-IV dyes in food matrixes, J Chromatography A, 1217 (2010) 2747-2757.
39. Yamjala, K., Nainar, M. S. ve Ramiseti, N., R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry - A review, Food Chemistry 192 (2016) 813-824.
40. Sun, H.-w. ve Wang, F.-c. L.-f. Ai, Determination of banned 10 azo-dyes in hot chili products by gel permeation chromatography-liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, J Chromatography A, 1164 (2007) 120-128.
41. Karataş, A.B., Tokat, İ. E. ve Arıkan Asan, A. Determination of some azo dyes in red pepper flakes by LC-MS/MS, J Food Feed Sci Technol, 21 (2018) 26-39.
42. Schummer, C., Sassel, J., Bonenberger, P. ve Moris, G. Low-level detections of Sudan I, II, III and IV in spices and chili- containing foodstuffs using UPLC-ESI-MS/MS, J Agric Food Chem 61 (2013) 2284-2289.
43. Meiju, D., Xiaogang, H., Zihao, Z. ve Shouguo, W. Determination of Sudan I in hot chili powder by using an activated glassy carbon electrode, Food Chem 105 (2007) 883-888.
44. Wang, Y., Wei, D., Yang, H., Yang, Y., Xing, W., Li, Y. ve Deng, A. Development of a highly sensitive and specific monoclonal antibody-based enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for detection of Sudan I in food samples, Talanta, 77 (2009) 1783-1789.

45. Zvereva, E. A., Zaichik, B. Ts., Eremin, S. A. ve Zherdev, A. V. & Dzantiev, B. B. Enzyme immunoassay for detection of Sudan I dye and its application to the control of foodstuffs, *J Anal Chem*, 71 (2016) 944-948.
46. Di Anibal, C.V., Rodriguez, M. S. ve Albertengo, L. Synchronous fluorescence and multivariate classification analysis as a screening tool for determining Sudan I dye in culinary spices, *Food Control*, 56 (2015) 18-23.
47. Wu, M., Sun, L., Miao, K., Wu, Y. ve Fan, L.-J. Detection of Sudan dyes based on innerfilter effect with reusable conjugated polymer fibrous membranes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018) 8287-8295.
48. Ling, Y., Li, J. X., Qu, F., Li, N. B. ve Luo, H. Q. Rapid fluorescence assay for Sudan dyes using polyethyleneimine-coated copper nanoclusters, *Microchim Acta*, 181 (2014) 1069- 1075.
49. Chen, N. Y., Li, H. F., Gao, Z. F., Qu, F., Li, N. B. ve Luo, H. Q. Utilizing polyethyleneimine-capped silver nanoclusters as a new fluorescence probe for Sudan I-IV sensing in ethanol based on fluorescence resonance energy transfer, *Sensors and Actuators, B: Chemical* 193 (2014) 730-736.
50. Çağlar, Y., Saka, E.T., Alp, Kantekin, H., Ocak, Ü. ve Ocak, M A simple spectrofluorimetric method based on quenching of a nickel(II)-phthalocyanine complex to determine iron (III), *J. Fluoresc*, 26 (2016) 1381-1389.
51. Koçak, M., Okur, A.İ., Bekaroğlu, Ö. 1994. "Novel two-fold-macrocycle-substituted phthalocyanines", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 323-326.

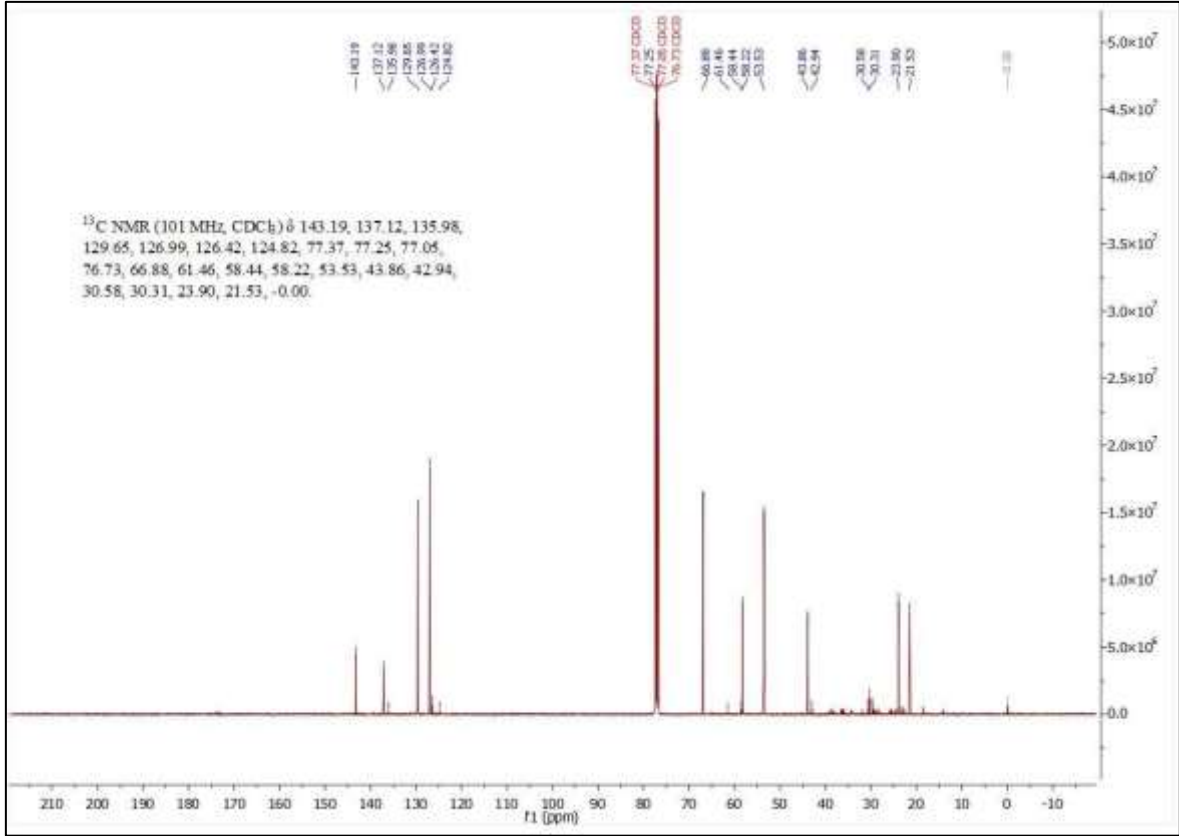
7. EKLER



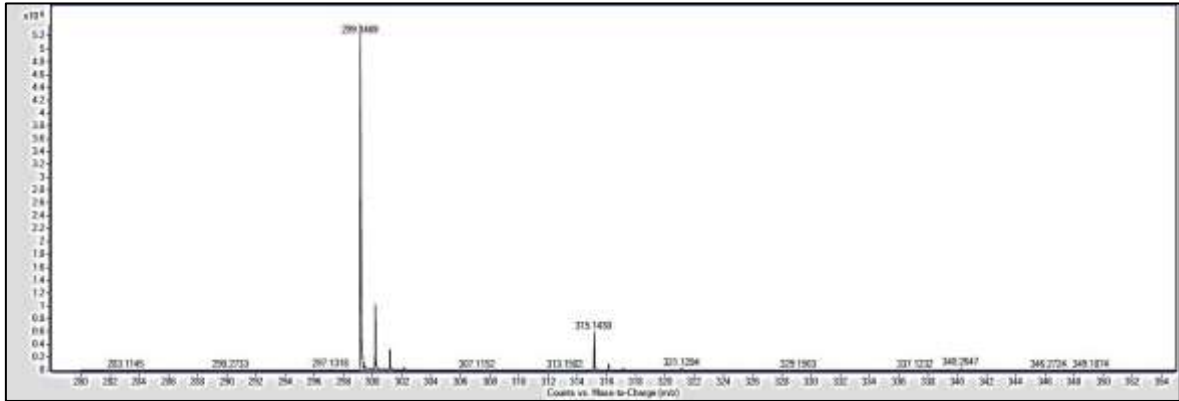
Ek Şekil 1. (3) Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu



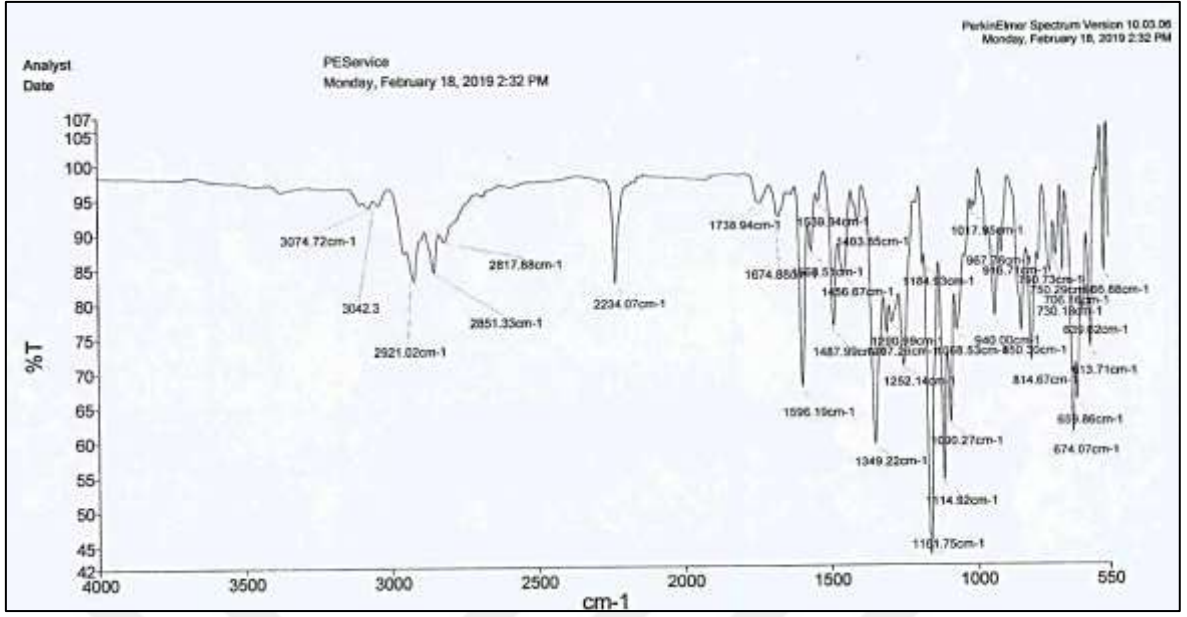
Ek Şekil 2. (3) Nolu bileşiğin CDCl₃ çözücüsünde alınan ¹H-NMR spektrumu



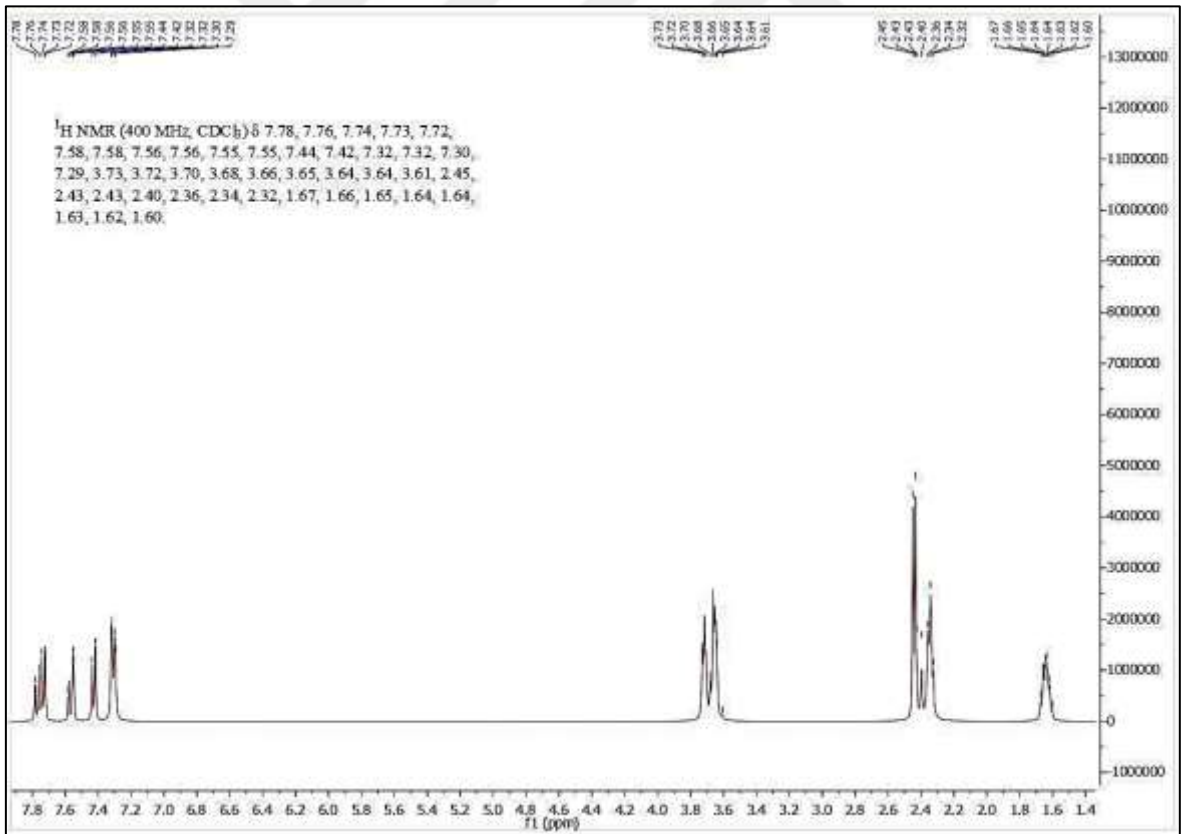
Ek Şekil 3. (3) Nolu bileşiğin CDCl_3 çözücüsünde alınan ^{13}C -NMR spektrumu



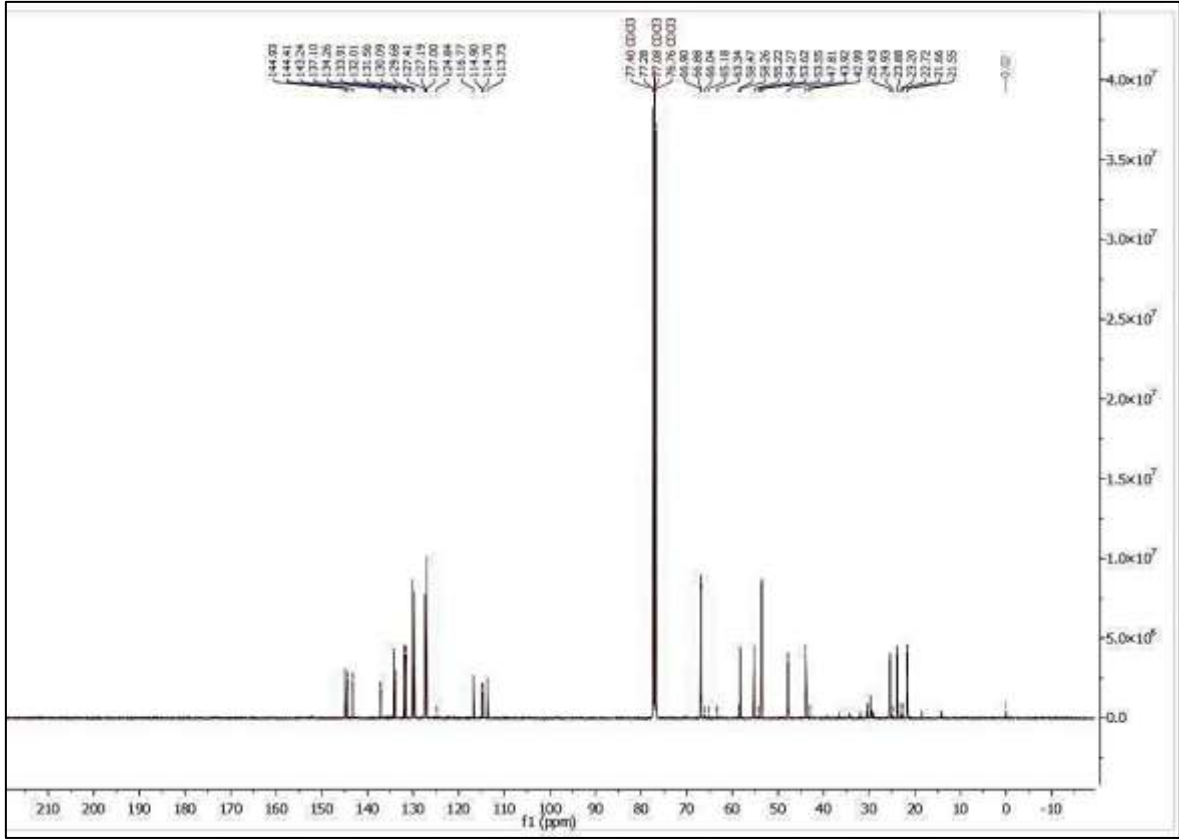
Ek şekil 4. (3) Nolu bileşiğin kütle spektrumu



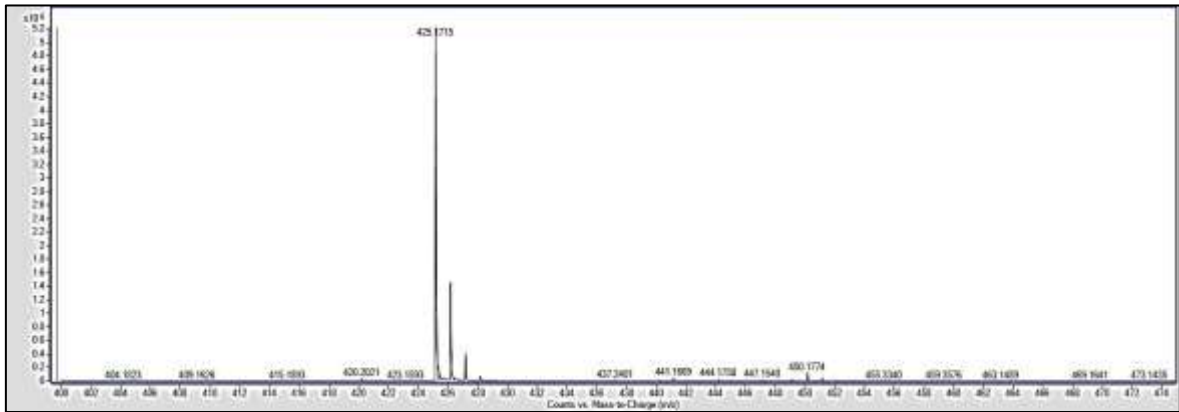
Ek Şekil 5. (5) Nolu bileşiğin FT-IR spektrumu



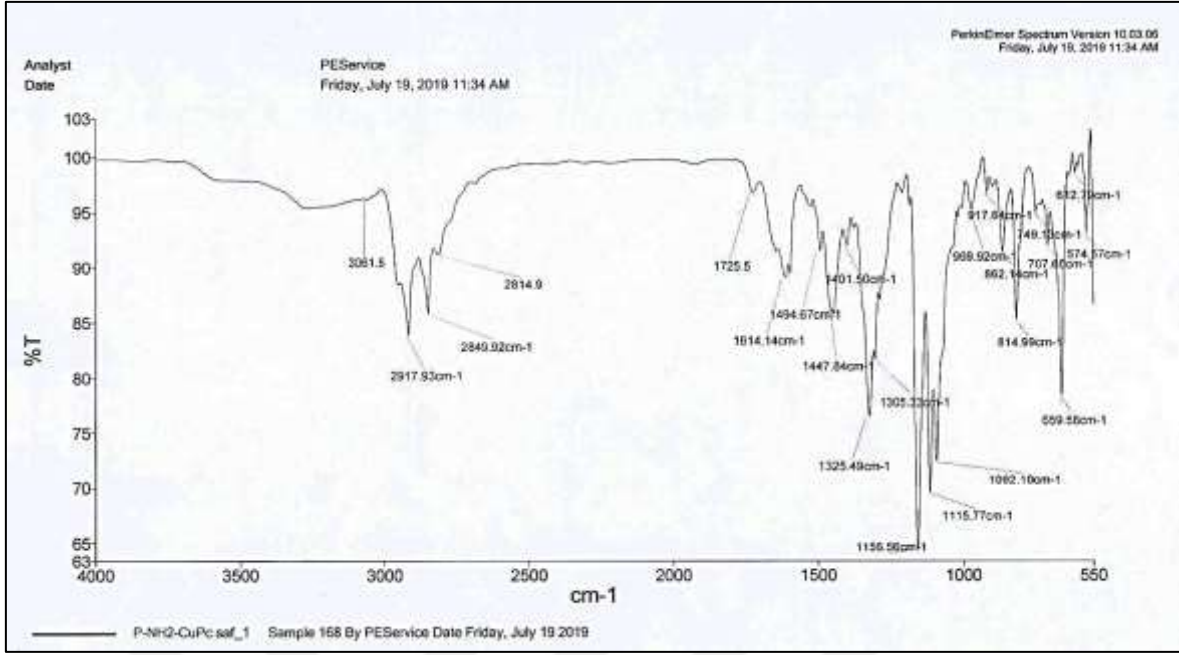
Ek Şekil 6. (5) Nolu bileşiğin CDCl₃ çözücüsünde alınan ¹H-NMR spektrumu



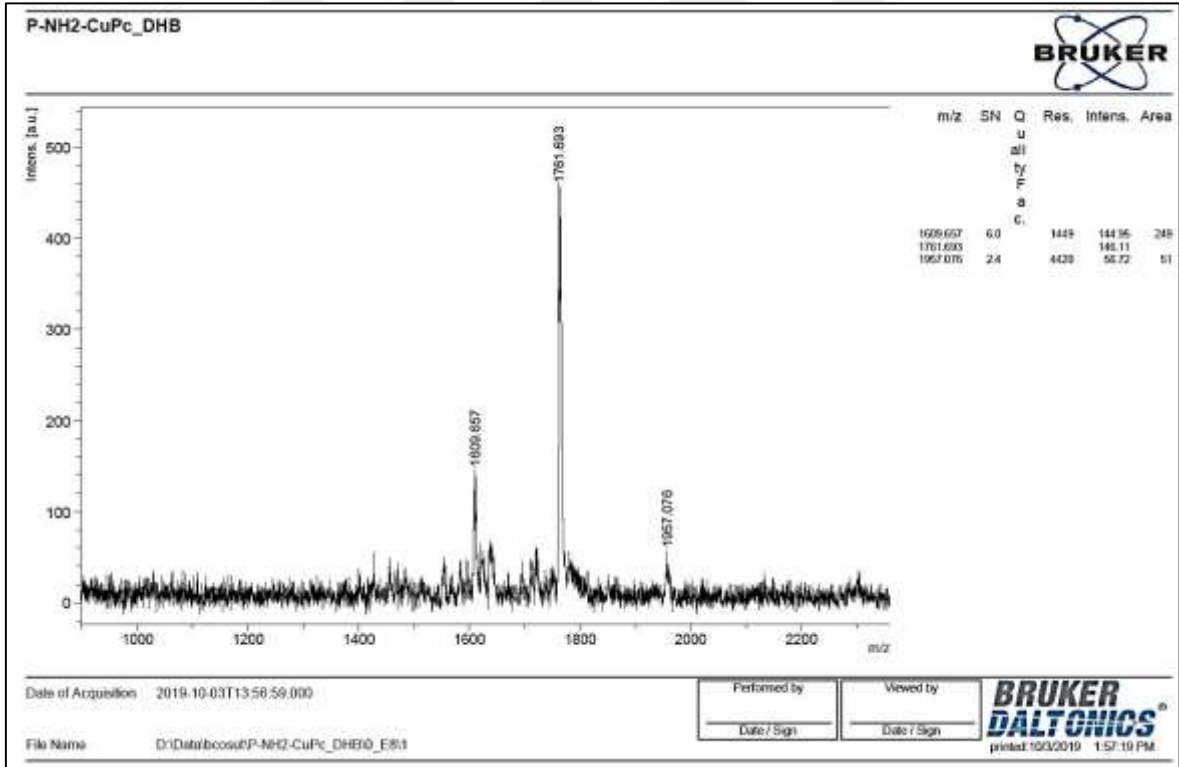
Ek Şekil 7. (5) Nolu bileşiğin CDCl_3 çözücüsünde alınan ^{13}C -NMR spektrumu



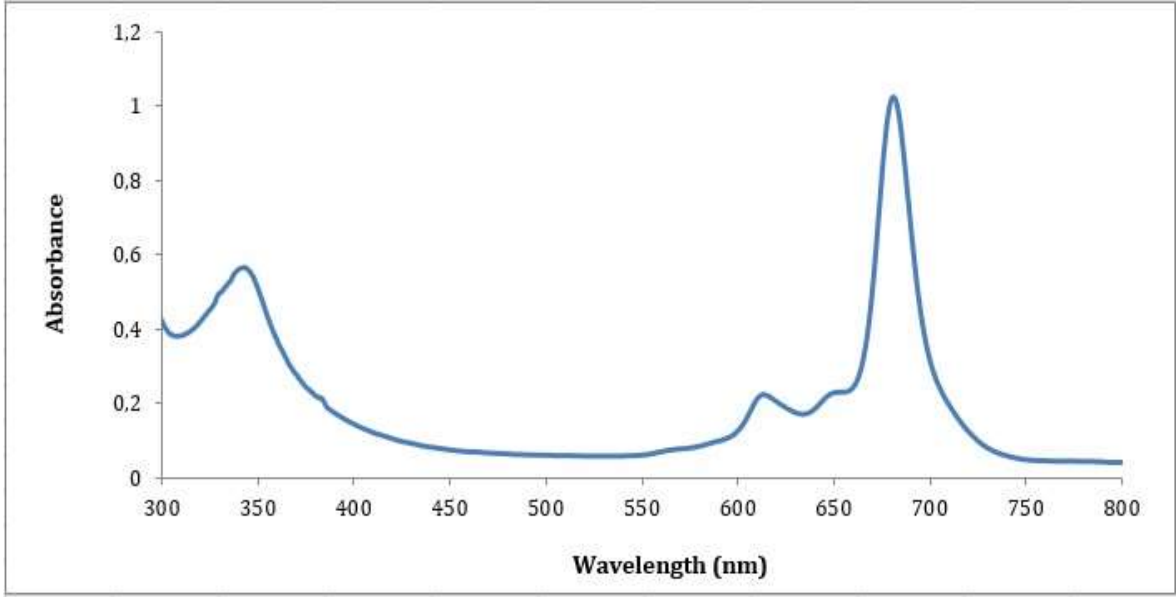
Ek Şekil 8. (5) Nolu bileşiğin kütle spektrumu



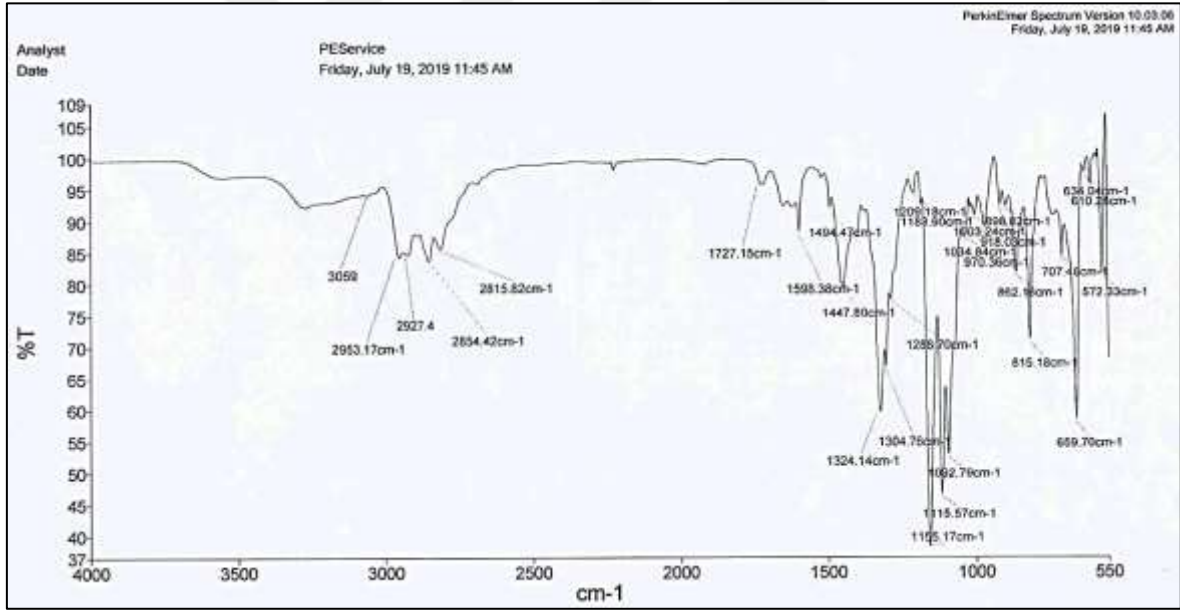
Ek Şekil 9. CuPc (6) bileşiminin FT-IR spektrumu



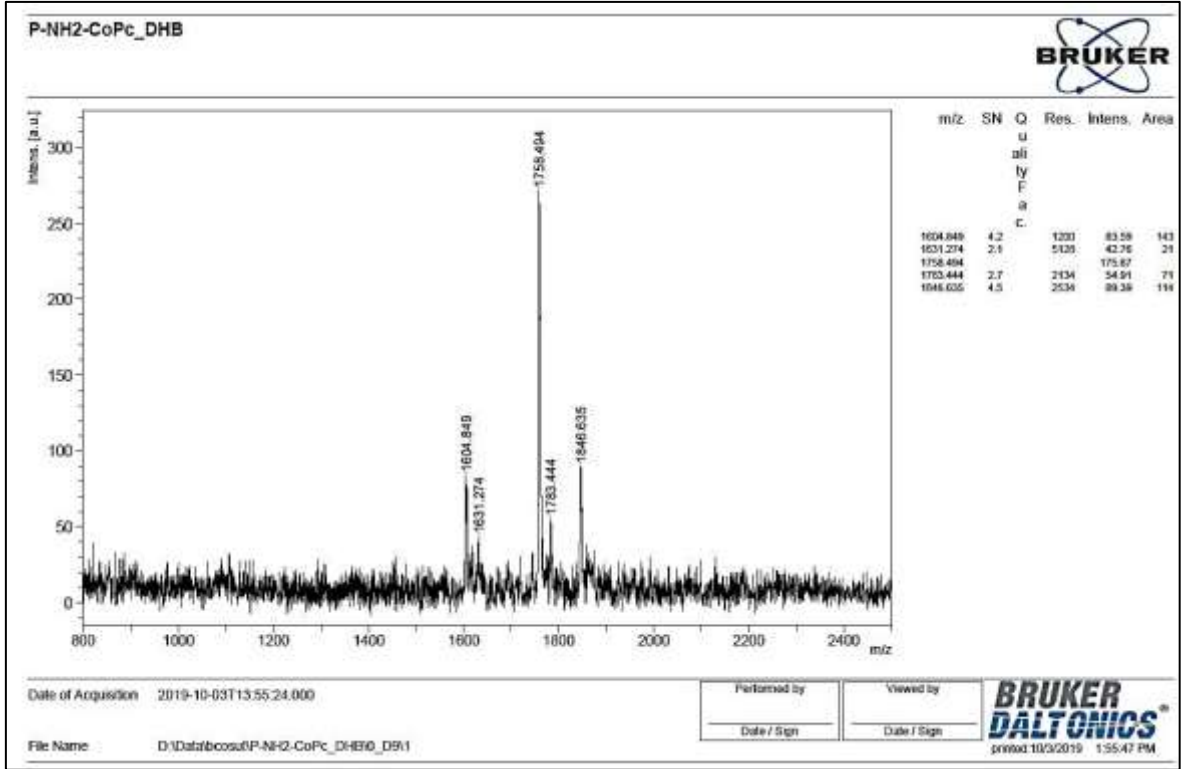
Ek Şekil 10. CuPc (6) bileşiminin kütle spektrumu



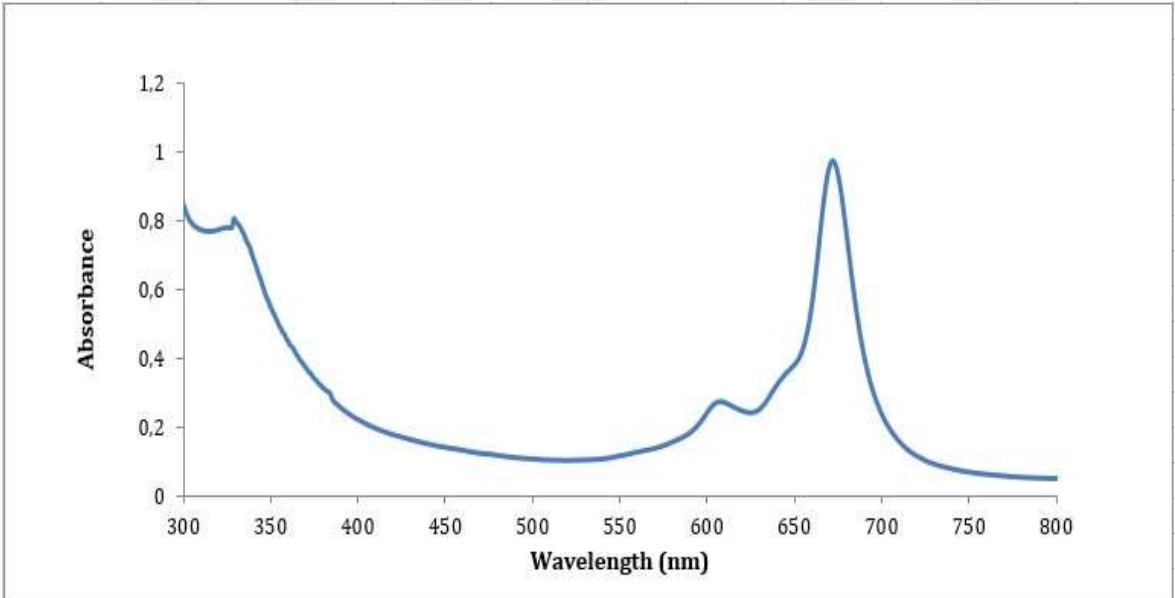
Ek Şekil 11. CuPc (6) bileşiğinin UV-vis spektrumu



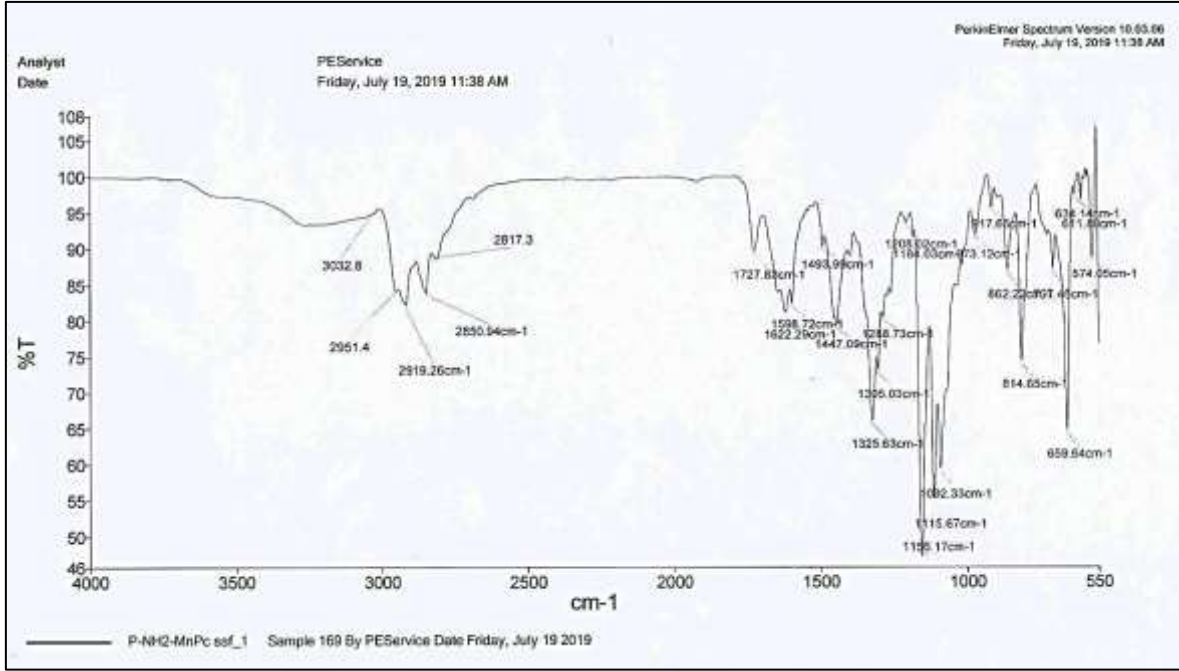
Ek Şekil 12. CoPc (7) bileşiğinin FT-IR spektrumu



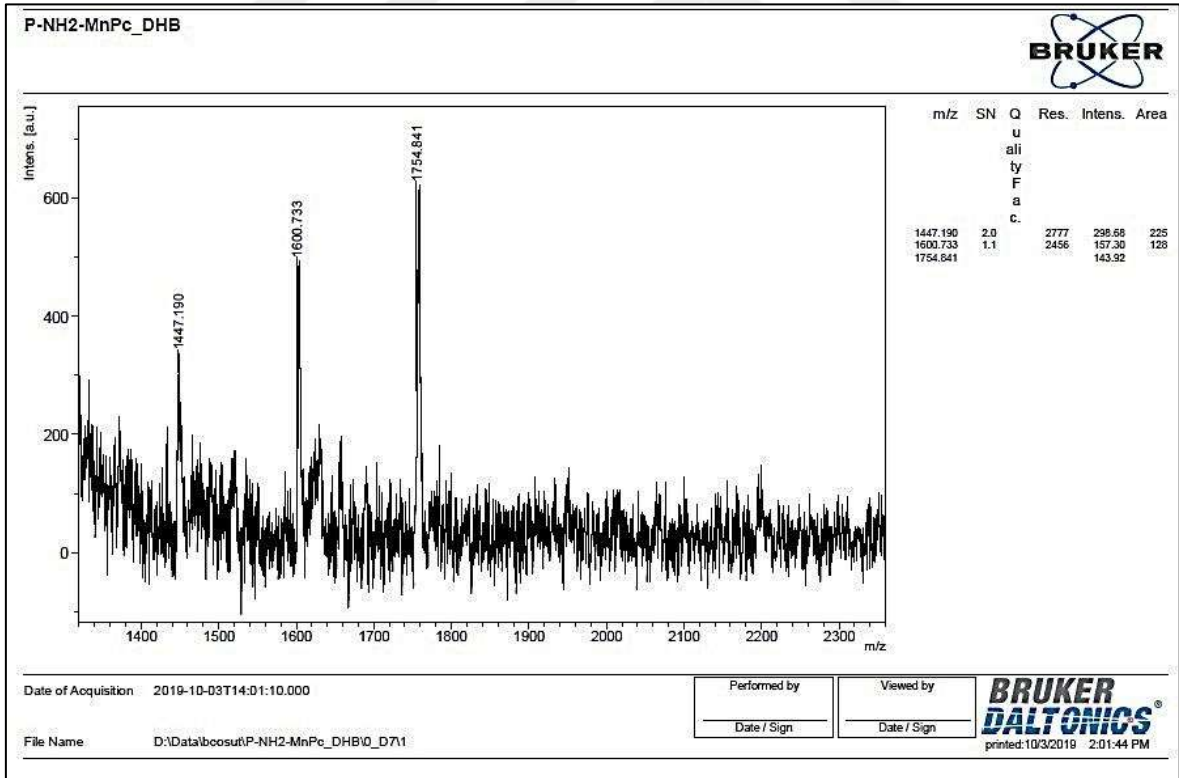
Ek Şekil 13. CoPc (7) bileşiğinin kütle spektrumu



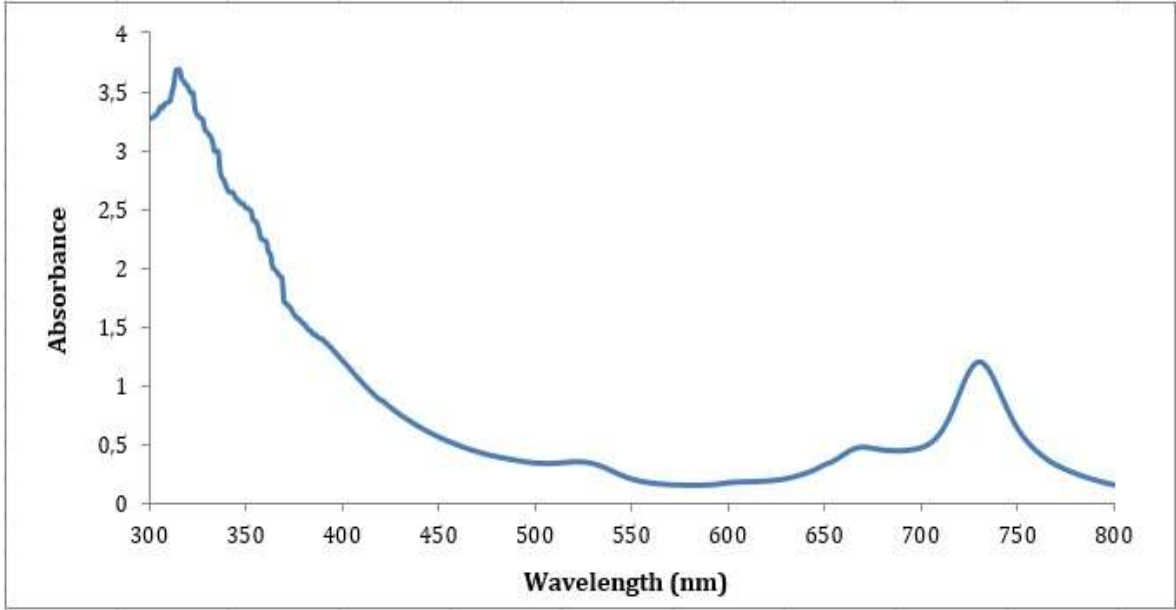
Ek Şekil 14. CoPc (7) bileşiğinin UV-vis spektrumu



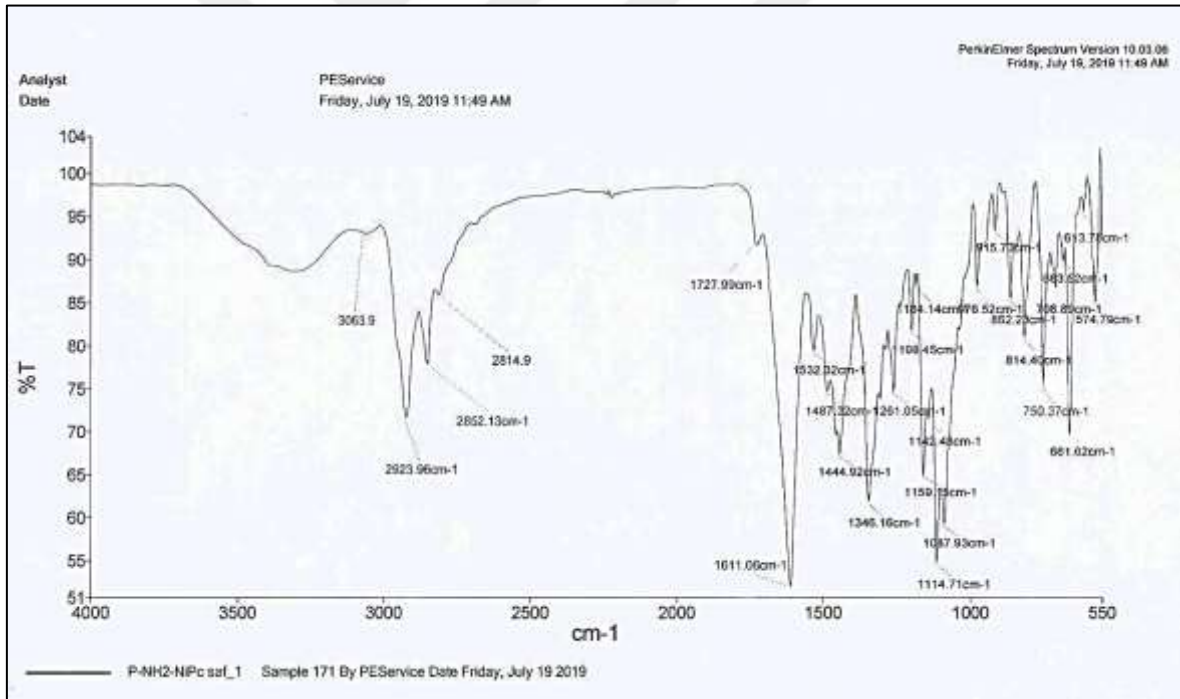
Ek Şekil 15. MnClPc (8) bileşiğinin FT-IR spektrumu



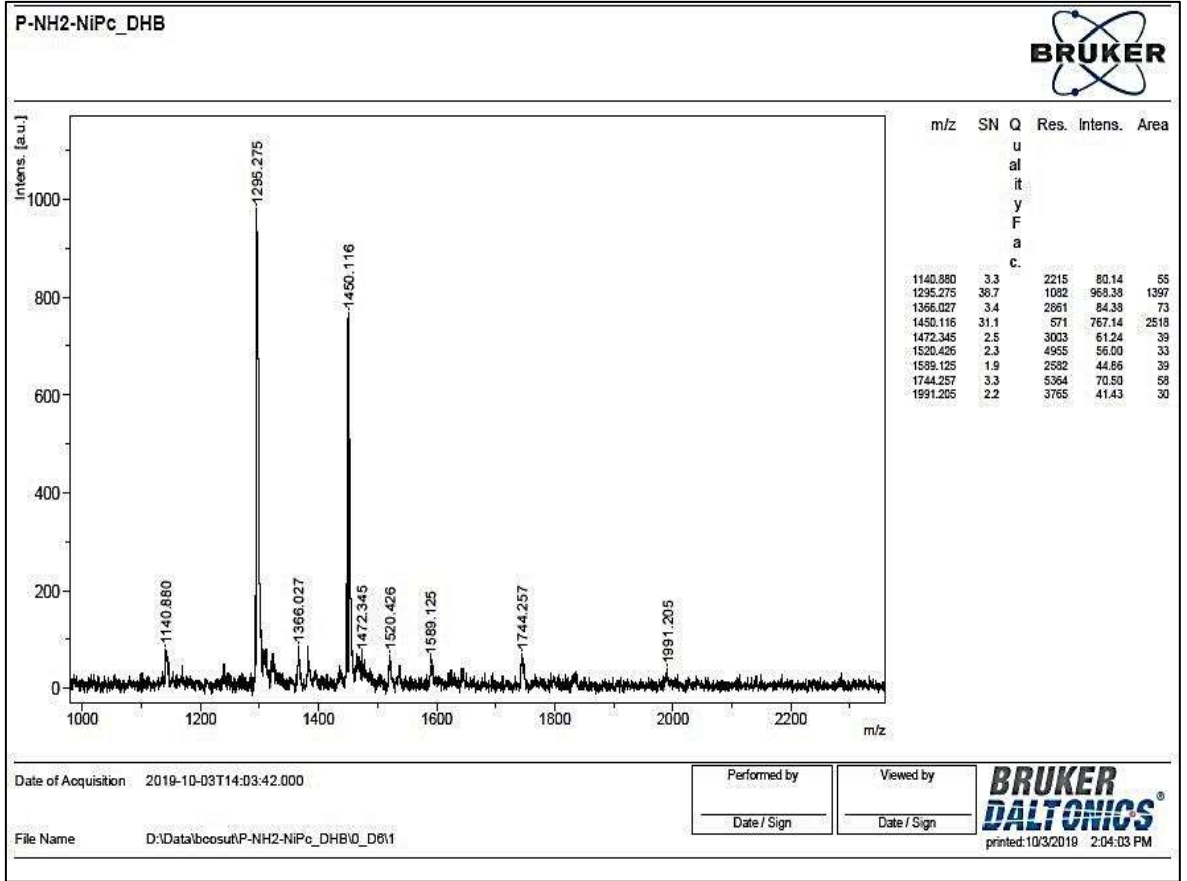
Ek Şekil 16. MnClPc (8) bileşiğinin kütle spektrumu



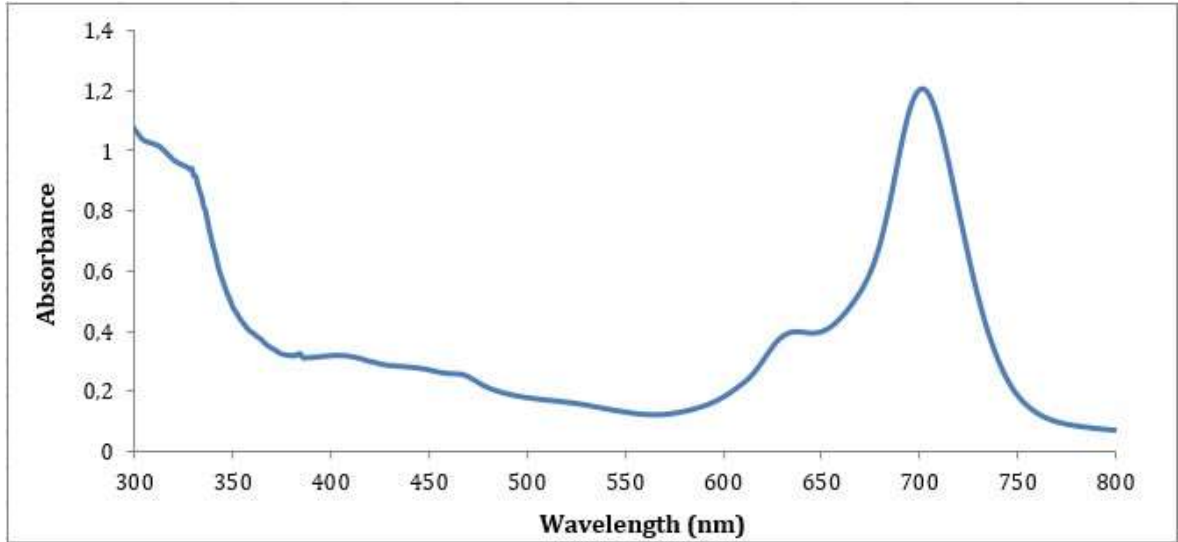
Ek Şekil 17. MnClPc (8) bileşiğinin UV-vis spektrumu



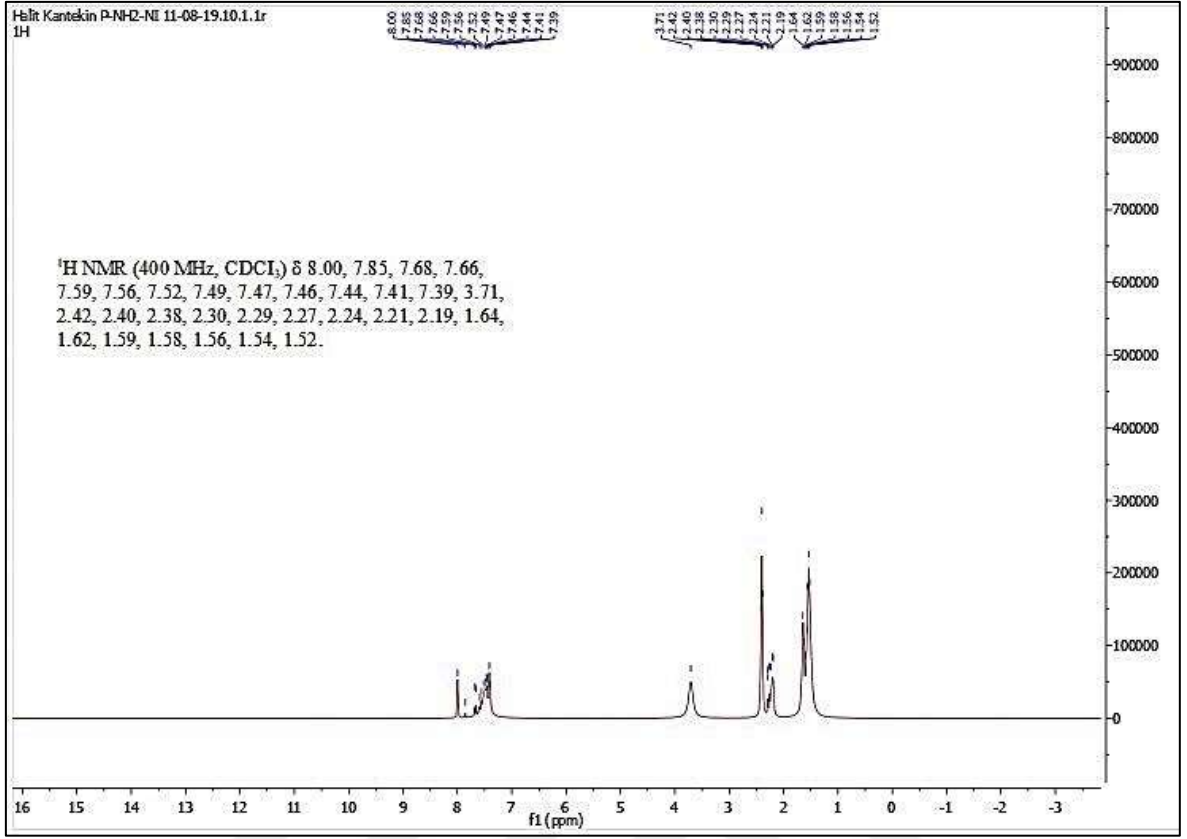
Ek Şekil 18. NiPc (9) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 19. NiPc (9) bileşiminin kütle spektrumu



Ek Şekil 20. NiPc (9) bileşiminin UV-vis spektrumu



Ek Şekil 21. NiPc (9) bileşğinin CDCl_3 çözücüsünde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

01.04.1990 tarihinde İzmit' te doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini İzmit'te tamamladı. 2011 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Haziran 2015'de mezun oldu.

2016-2017 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. Haziran 2020'de "Morfolin Grubu İçeren Ftalosiyanın Sentezi ve Sudan (II) Boyasının Florimetrik Tayininde kullanımlarının İncelenmesi" adlı tez çalışmasını hazırlayarak Yüksek Lisans eğitimini tamamladı.