

**T.C.**  
**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**Rektörlüğüne**

Fakültemizde bulunan Ar-Ge Laboratuvarı 2016 Yılı Faaliyet Raporu ektedir.

Ek. 1 Genel Bilgiler

Ek. 2 Bilimsel Sonuç Raporu

- i.* Özet
- ii.* Projeden Yayımlanan Makaleler
- iii.* Projeden Sunulan Bildiriler

Prof. Dr. Ahmet BİLGİN

## GENEL BİLGİLER

<b>PROJE NO</b>			
<b>PROJE ADI</b>	Ar-Ge		
<b>PROJE KODU</b>			
<b>PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ</b>	Prof. Dr. Ahmet BİLGİN		
<b>ARAŞTIRMACILAR</b>	Arş. Gör. Dr. Çiğdem YAĞCI, Yüksek Lisans Öğrencisi Nagihan ACIERİK		
<b>ARAŞTIRMACILAR</b>	Yüksek Lisans Öğrencisi Melike KIR, Yüksek Lisans Öğrencisi Yıldız EK, Yüksek Lisans Öğrencisi Adem TAŞ, Yüksek Lisans Öğrencisi Esra ABUL, Yüksek Lisans Öğrenci Alime KULAÇ		
<b>ARAŞTIRMACILAR</b>	Yrd. Doç. Dr. Murat MISIR, Yrd. Doç. Dr. Çiğdem KADI		
<b>PROJE SÜRESİ</b>			
Başlama Tarihi	Bitiş Tarihi	Verilen Ek Süre (ay)	Son Bitiş Tarihi
30.01.2016	31.12.2016	-	-

<b>PROJE BÜTÇESİ</b>				
<b>Fasıllar</b>	<b>Toplam Ödenek</b>	<b>Toplam Ek Ödenek</b>	<b>Toplam Harcama</b>	<b>Kalan Ödenek</b>
Makina/Teçhizat				
Sarf Malzemesi			8700 TL	
Hizmet Alımı				
Bakım Onarım				
Seyahat				
Yardımcı Personel				
<b>TOPLAM</b>			<b>8700 TL</b>	

## BİLİMSEL SONUÇ RAPORU

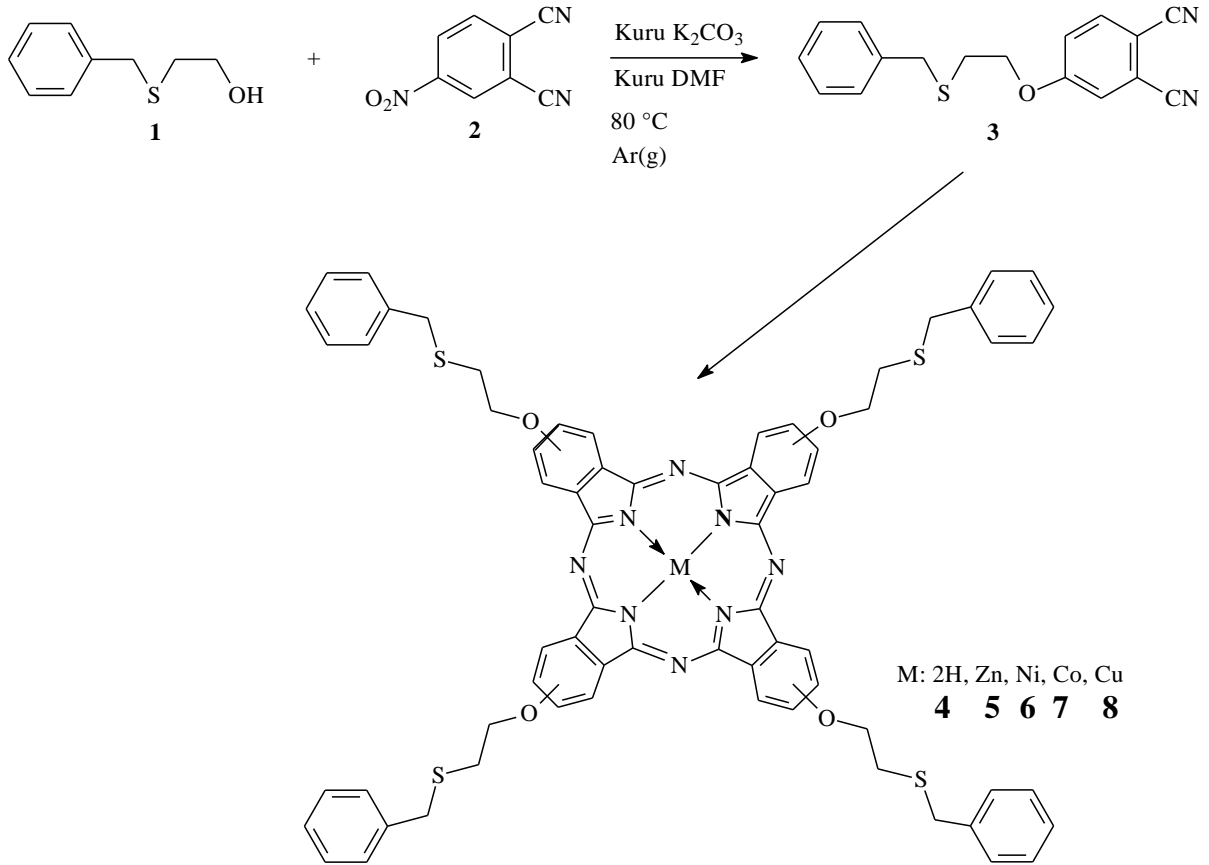
### i. Özet

Ftalosiyanimler (Pcs), 1900'lerin başında tesadüfen keşfedildikten ve 1930'lara yıllarda doğru karakterizasyon sonrasında yüksek termal ve kimyasal kararlılıklarından dolayı boyalar ve pigmentler olarak yaygın şekilde kullanılmıştır [1]. Ftalosiyanimler fotokopi cihazlarında foto iletken maddeler olarak elektrofotografi ve mürekkep püskürtmeli baskı gibi yüksek teknoloji uygulamaları ve fotosensitivatörler [3], gaz sensörleri [4], katalizörler [5], sıvı kristaller [6], doğrusal olmayan optik [7] ve kanserin fotodinamik tedavisi için sensitizörler [8] gibi uygulama alanlarında kullanılırlar. Ftalosiyanimler, özel optik ve elektronik özelliklere ve kolumnar mezofazlar, Langmuir-Blodgett (LB) çoklu tabakaları ve çözelti içerisinde ya da katı halde agregatlar oluşturmak üzere kendi kendine organize olma özelliklerine sahip oldukları için işlevsel materyallerin hazırlanması için alt birimler olarak yaygın şekilde kullanılmıştır [9,10]. Bu kendi kendine organize olma süreçlerini yönlendiren temel kuvvetler, aromatik halkalar arasındaki  $\pi$ - $\pi$  istifleme etkileşimleridir. Periferal olarak süstitüe olmayan ftalosiyanimlerin uygulamaları, yaygın çözücülerdeki düşük çözünürlükleri nedeniyle sınırlandırılmıştır. Rijit ftalosiyanim çekirdeğinin çevresindeki uzun alifatik hidrokarbon zincirlerinin ve / veya makrosiklik süstitüentlerin birinin veya ikisinin birlikte kullanılması, bu moleküllerin mezojenik davranışlarından veya makrosiklik alt birimlerinin farklı iyonlarla kompleksler oluşturabilme yeteneğinden yararlanarak düzenlenme özelliklerini geliştirebilir. Buna karşılık, hidrojen bağı etkileşimleri, ftalosiyanim moleküllerini kendiliğinden bir araya getirmek için çok fazla kullanılmamıştır [10]. Ftalosiyanimler, makrosiklikler arasındaki mesafenin dar olması koşuluyla, düzlemsel makrosiklikler arasında  $\pi$  istiflenmesine izin veren genişletilmiş bir  $\pi$ -konjuge elektron sistemine sahiptir. Makrosikliğe alkil, alkoksi veya alkiltiyo gruplarının periferal olarak bağlanmasıyla, metal ftalosiyanim kompleksleri, yaygın organik çözücülerde çözünebilir hale getirilebilir [11,12]. Heteroatomla fonksiyonel gruplarına sahip süstitüentler, ftalosiyanim çekirdeğinin çevresine bağlanabilir. Bu perifereral gruplar, yumuşak veya sert metal katyonlarını bağlayabilir ve farklı metal iyonlarını bağlamak için elektron verici bölgeler temin edebilir. Tiyoter süstitüe ftalosiyanimler, N- ve O-donör süstitüe olan ftalosiyanimlere göre nispeten daha az çalışılmıştır. Tiyoter grubu ile ftalonitrillerin nükleofilik aromatik nitro yer değiştirme reaksiyonları ile elde edilen tiyoter-süstitüe ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu ile tiyoter süstitüe ftalosiyanimler elde edilir [13]. Tiyolden türevi içeren metaloftalosiyanimlerin, diğer metaloftalosiyanimlere göre daha uzun dalga boylarında (> 675 nm) absorbans gösterdiği bilinmektedir; bu, fotodinamik

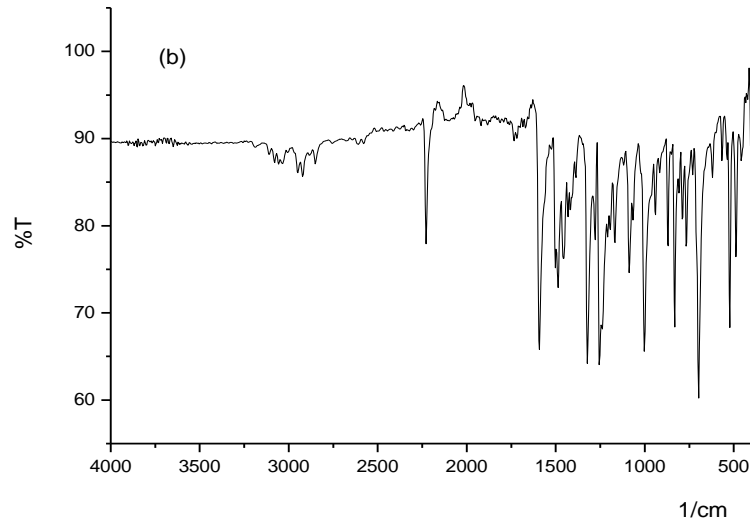
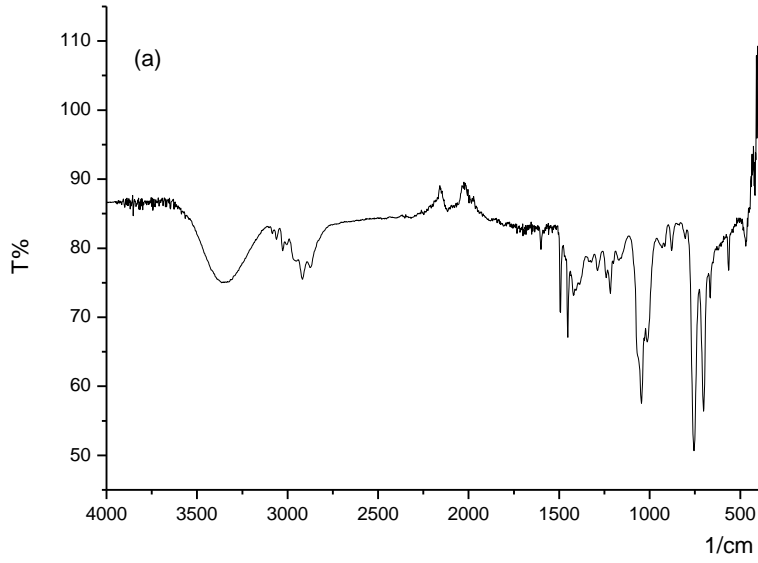
terapide (PDT), optoelektronikte, ve yakın IR cihazlarında kullanımları için çok önemli bir özelliktir. Kısa bir süre önce yapılmış az sayıdaki patent ve işlemlerde bu tür bileşiklerin IR absorpsiyon maddeleri olarak kullanımı açıklanmaktadır [14].

## SONUÇLAR TARTIŞMALAR

Bu çalışmada, 2-(benziltiyo)etoksi birimlerini taşıyan yeni organik çözümler ftalosiyanın sentezi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak 4-nitroftalonitrilin 2-(benziltiyo)etanolün hidroksil uç grubu ile reaksiyonu sonucu 4-[2-(benziltiyo)etoksi] ftalonitril elde edilmiştir. Yeni ftalonitril türevinin uygun koşullar altında siklotetramerizasyon reaksiyonu ile yeni metallsiz ftalosiyanın (M = 2H) ve onun metal kompleksleri (M = Zn, Cu, Co ve Ni) sentezlenmiştir. ZnPc'nin agregasyon ve metal bağlama özellikleri araştırılmıştır. Tüm yeni bileşikler, FT-IR, NMR, DSC, TGA teknikleri ile karakterize edilmiştir.

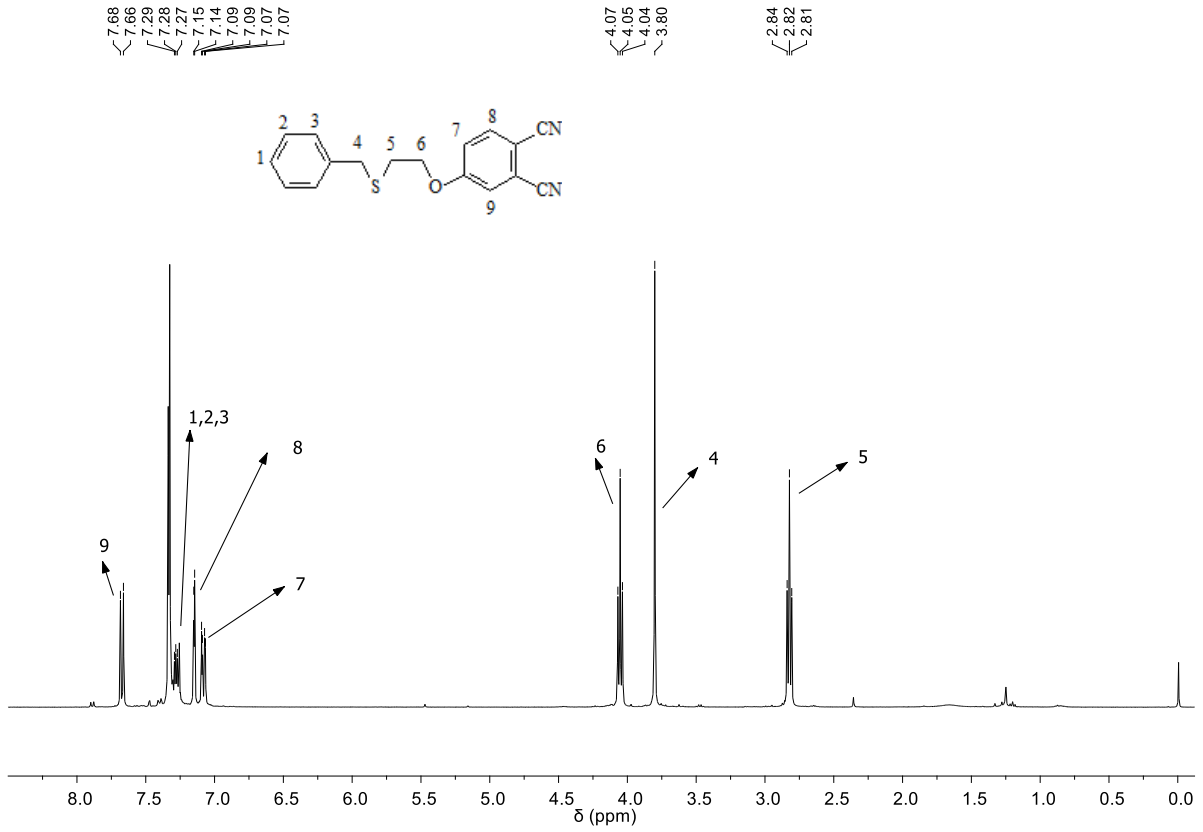


**Şekil 1.** 4-[2-(benziltiyo)etoksi]ftalonitril ve 2-(benziltiyo)etoksi birimleri taşıyan ftalosiyanın komplekslerinin sentezi



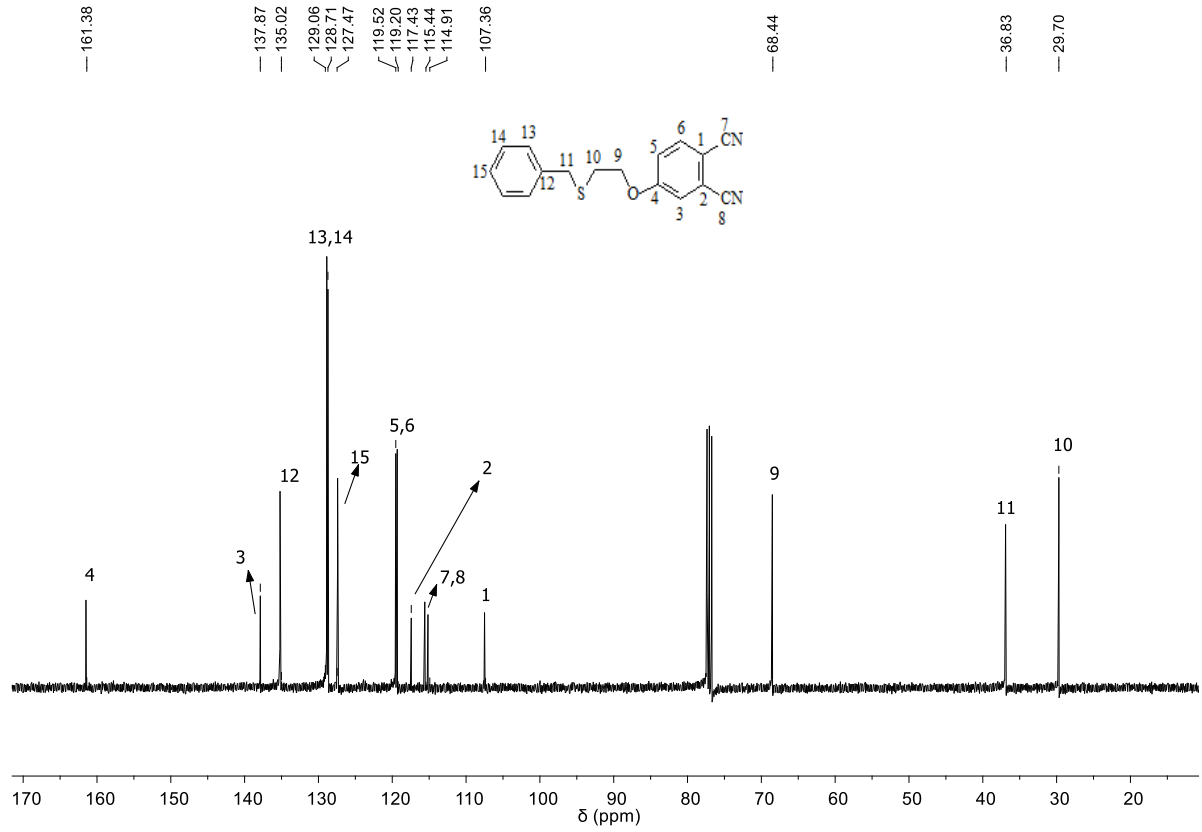
**Şekil 2.** (a) 2- (benziltiyo) etanol (**1**) (b) 4-[2-(benziltiyo) etoksi] ftalonitril (**3**) bileşiklerinin FT-IR spektrumu

Şekil 2.'de **1** ve **3** bileşiklerine ait FT-IR spektrumu verilmektedir. Şekil 2'de görüldüğü üzere, **1** bileşiği  $3350\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{O}-\text{H}$  gerilmesine karşılık gelen şiddetli bir geniş absorpsiyon bandı sergilemektedir. Başlangıç bileşiğinin (**3**) IR spektrumunda sırasıyla  $2226$  ve  $698\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikleri  $-\text{C}\equiv\text{N}$  ve  $\text{Ar}-\text{C}-\text{S}$  gruplarının varlığını göstermektedir.



**Şekil 3.** **3** bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu

(**3**) bileşiğinin Şekil 3'te verilen <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumu, önerilen yapıya uygundur. Şekil 4.'te verilen <sup>13</sup>C NMR spektrumunda (CDCl<sub>3</sub>), δ = 115.44 ve 114.91 (C≡N)' de karşılık gelen karbon atomlarının varlığını gösterir. Ayrıca **3** bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda, önerilen yapıyı gösteren başlangıç bileşiğine (**1**) karşılık gelen δ = 68.44, 36.83 ve 29.70'de absorpsiyon badları bantları gözlenmektedir.



Şekil 4. 3 bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

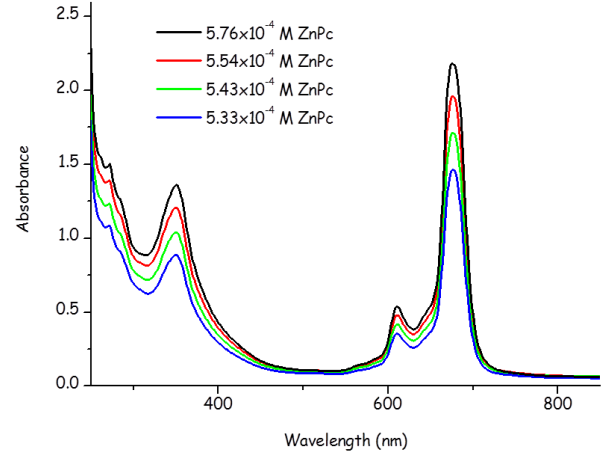
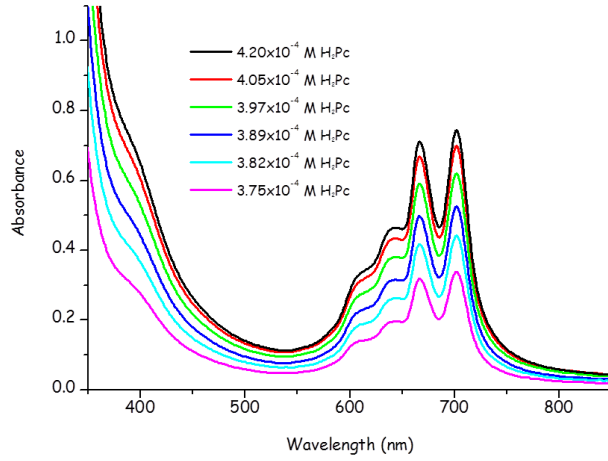
Sentezlenen (3) bileşiği kullanılarak periferal konumda dört adet 2-(benziltiy)etoksi birimi bulunduran yeni ftalosiyanın türevleri (4–8) sentezlenmiştir (Şekil1). Tablo 1.'de Sentezlenen bileşiklere ait % Verim, molekül kütlesi, erime noktası ve UV-vis spektral değerleri verilmektedir.

**Tablo 1.** Sentezlenen bileşiklerin % verim, molekül kütlesi, erime noktası ve UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	% Verim	Molekül Kütlesi	Spektral Kütle Değerleri	Erime noktası (°C)	$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ )			
1	92	168.06						
3	24	294.08	294.153 [M]	103				
4	32	1210.41	1212.525 [M+2]	240	702 (3.25)	667 (3.23)	318 (3.58)	247 (3.82)
5	39	1272.32	1274.520 [M+2]	>340 bozunma	677 (3.53)	609 (2.99)	348 (3.42)	279 (3.41)
6	24	1266.33	1268.826 [M+2]	>370 bozunma	671 (3.74)	620 (3.61)	328 (3.53)	278 (3.83)
7	19	1271.32	1274.326 [M+1]	>352 decom.	677 (3.64)	609 (3.53)	341 (3.53)	247 (3.73)
8	18	1267.33	1269.860 [M+1]	235	680 (3.06)	605 (2.95)	322 (3.37)	244 (3.62)

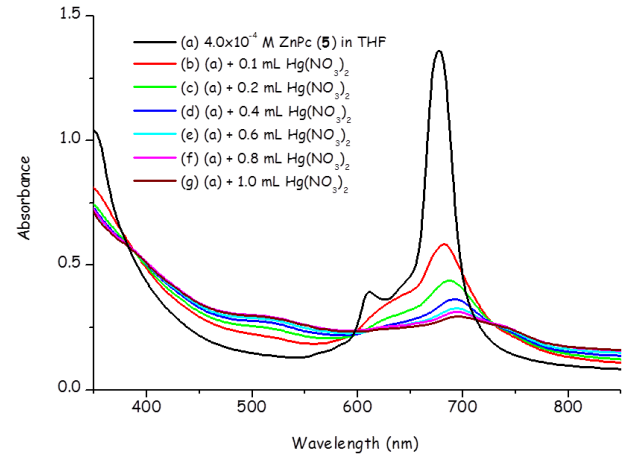
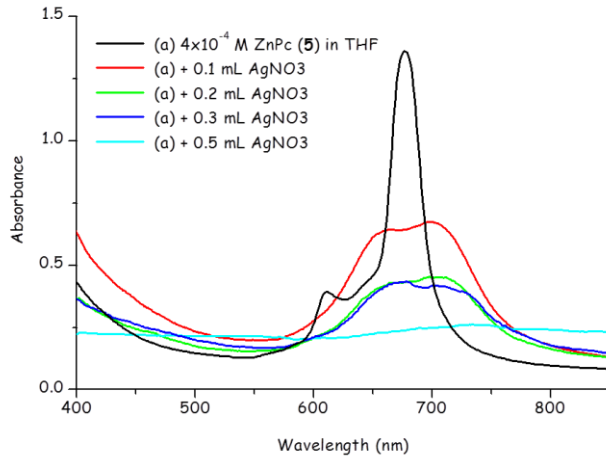
Şekil 5'te metallsiz ftalosiyanın (**4**) ve Çinko(II) ftalosiyanın (**5**) bileşiklerinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumları verilmektedir. Sentezlenen (**4**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu  $D_{2h}$  simetrisi, (**5**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ise  $D_{4h}$  simetrisine sahip bileşiklerin spektrumu ile uyum halinde olduğu için, **4** ve **5** bileşiklerinin çalışılan derişimde monomer halinde olduğu söylenebilir.





**Şekil 5.** H<sub>2</sub>Pc (4) ve ZnPc (5) bileşiğine ait UV-Vis spektrumları

ZnPc'nin (5) metanol içerisindeki AgNO<sub>3</sub> ve Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltileri ilavesiyle ile agregasyon özellikleri araştırılmıştır.



**Şekil 6.** 0.1 M AgNO<sub>3</sub> ve 0.1 M Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ilavesi ile birlikte ZnPc (5) bileşiğinin ait UV-Vis spektrumlarında gözlenen değişiklikler

Şekil 6.'da görüldüğü üzere bileşiğe metanoldeki Ag<sup>+</sup> ve çözeltileri ilave edildiğinde Q-bandında sırasıyla Ag<sup>+</sup> çözeltisi durumunda kırmızıya kayma ve Hg<sup>2+</sup> durumunda ise maviye kayma ile birlikte yeni yayvan bir band oluştuğu gözlenmektedir. Bu davranış; periferik kükürt atomlarının Ag<sup>+</sup> ve Hg<sup>2+</sup> iyonları ile kompleksleşmesiyle kükürt atomlarından makrosiklik çekirdeğe elektron sunumunun engellenmesine bağlanabilir.

## KAYNAKLAR

1. The Porphyrin Handbook, Vol. 15–20, Kadish KM, Smith KM and Guillard R. (Eds.) Academic Press: San Diego, 2000.
2. Eichhorn H. J. Porphyrins Phthalocyanines 2000; 4: 88.
3. Weber A, Ertel TS, Reinohl U, Bertagnolli H, Leuze M, Hees M and Hanack M. Eur. J. Inorg. Chem. 2000; 32: 2289.
4. Parra V, Bouvet M, Brunet J, Rodriguez-Mendez ML and Saja JA. Thin Sol. Films. 2008; 516: 9012.
5. Lever ABP, Hempstead MR, Leznoff CC, Liu W, Melnik M, Nevin WA and Seymour P. Pure Appl Chem. 1986; 58: 14671.
6. Duro JA, Torre G, Barber J, Serrano JL and Torres T. Chem. Mater. 1996; 8: 1061.
7. Chen Y, He N, Doyle JJ, Liu Y, Zhuang X and Blau WJ. J. Photochem Photobiol. A: Chem. 2007; 189: 414.
8. Nombona N, Antunes E, Litwinski C and Nyokong T. Dalton Trans. 2011; 40: 11876.
9. Lu H, Kobayashi N, Chem. Rev., 2016, 116, 6184.
10. Ertem B, Bilgin A, Kantekin H, Gök Y, Polyhedron, 2008, 27, 2186.
11. Wöhrle D and Schmidt V. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988; 549.
12. Basova T, Gürek AG, Atilla D, Hassan AK and Ahsen V. Polyhedron 2007; 26: 5045.
13. Peng X, Draney DR and Chen J. Phthalocyanine Dyes 2004; WO 2004/038378 A2: 1.
14. Yağcı Ç, Bilgin J. Porphyrins Phthalocyanines 2013; 17: 573.

## **ii. Projeden Yayımlanan Makaleler**

**1. Bilgin, A.,** Çetintaş, S., Cerrahoğlu, E., Yıldız, U., Bingöl, D., “A New SchiffBase: Synthesis, Characterization and Optimization of Metal Ions-Binding Properties”, Separation Science and Technology, 51 (13), 1138-1144 (2016).

**2. Acar, Ö., Tola, Z., Karaçam, S., Bilgin, A.,** “Argümantasyon Destekli Fen Öğretiminin 6. Sınıf Öğrencilerinin Kavramsal Anlamalarına, Bilimsel Düşünme Becerilerine ve Bilimin Doğası Anlayışlarına Olan Etkisi”, Abant İzzet Baysal Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, 16(3), 730-749 (2016).

## **iii. Projeden Sunulan Bildiriler**

**1. Mısır, M., Acıerik, N., Yağcı, Ç., Bilgin, A.,** "Novel Phthalocyanines Bearing 2-(Benzylthio)Etoxy Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) Units: Synthesis And Characterization", ISTECC 2016 International Science and Technology Conference, 13-15 Temmuz 2016, Vienna, Austria, 769333, 2016.

**2. Acıerik, N., Kadı, Ç., Bilgin, A., Yağcı, Ç.,**"Synthesis and characterizations of novel phthalocyanines fused benzyl poly( $\epsilon$ -caprolactone)s"28. Ulusal Kimya Kongresi 2016 (Uluslararası Katılımlı), 15-21 Ağustos 2016, P242 , Mersin, Türkiye.

**3. Mısır, M., Bilgin, A., Yağcı, Ç.,** "Two-Armed Poly( $\epsilon$ -caprolactone)s with a 2-[2-(Hydroxyethoxy)phenoxy]-1-ethanol core via Ring Opening Polymerization: Synthesis and Characterization", 28. Ulusal Kimya Kongresi 2016 (Uluslararası Katılımlı), 15-21 Ağustos 2016 , Mersin, Türkiye, 2016.

**4. Yağcı, Ç., Mısır, M., Bilgin, A., Acıerik, N.,** " Novel Poly(methylmethacrylate)-Based Two Armed Macroinitiators via ATRP: Synthesis and Characterization, MACRO 2016 - 46th IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS / July 17-21, RDPS-A-P-028, p324, İstanbul, Turkey, 2016.