

T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2-BROMO-4,5-DİMETOKSİBENZİLOKSİ SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Birol KOYUNCU

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Meryem ÇAMUR

ARALIK 2018

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

**2-BROMO-4,5-DİMETOKSİBENZİLOKSİ SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Birol KOYUNCU
1168205105**

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Meryem ÇAMUR

ARALIK 2018

Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 1168205105 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Biröl KOYUNCU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**2-BROMO-4,5-DİMETOKSİBENZİLOKSİ SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Meryem ÇAMUR**
Kırklareli Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN**
Namık Kemal Üniversitesi

Doç. Dr. Cemile ÖZCAN
Kırklareli Üniversitesi

Teslim Tarihi : **06 Aralık 2018**
Savunma Tarihi : **17 Aralık 2018**



ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Kırklareli Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı ve Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi. Yüksek Lisans Tez Konusu olan bu çalışma 2-bromo-4,5-dimetoksibenzil alkol bileşiği kullanılarak yeni tür metalli ftalosiyanın türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılmasını içerir.

Yüksek Lisans eğitimi sırasında benden bilgi ve birikimini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Cemile ÖZCAN, Sayın Doç. Dr. Emel PELİT'e, tezinin hazırlanması ve tamamlanması sürecinde büyük sabır gösteren saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Meryem ÇAMUR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bana her zaman güvenen ve maddi, manevi desteklerini esirgemeyen, beni bugünlere binbir türlü emek ve zahmetle getiren AİLEM'e sonsuz teşekkürler ederim.

Aralık 2018

Birol KOYUNCU
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. FTALOSİYANİNLER.....	3
2.1 Ftalosiyanın Genel Özellikleri	3
2.2 Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri	6
2.2.1 Metalsiz ftalosiyanın sentezi	6
2.2.2 Metalli ftalosiyanın sentezi	7
2.3 Ftalosiyanın Saflaştırma Yöntemleri	8
2.4 Ftalosiyanın Çeşitleri.....	9
2.4.1 Tetra sübtitüe ftalosiyanınler	9
2.4.2 Okta sübtitüe ftalosiyanınler.....	9
2.4.3 Naftalosiyanınler	10
2.4.4 Subftalosiyanınler.....	11
2.4.5 Süperftalosiyanınler	11
2.4.7 Asimetrik ftalosiyanınler.....	13
2.5 Ftalosiyanın Spektroskopik Özellikleri.....	13
2.5.1 İnfrared (FT-IR) spektroskopisi	13
2.5.2 Proton nükleer manyetik rezonans (¹ H-NMR) spektroskopisi.....	14
2.5.3 UV-Vis spektroskopisi	14
2.6 Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri	15
2.7 Ftalosiyanın Başlıca Kullanım Alanları	16
2.7.1 Boya sanayisinde kullanımı	16
2.7.2 Katalizör olarak kullanımı.....	16
2.7.3 Gaz sensörlerinde kullanımı.....	17
2.7.4 Sıvı kristal alanında kullanımı.....	17
2.7.5 Fotovoltaik hücrelerde kullanımı	17
2.7.6 Fotodinamik terapi (PDT) alanında kullanımı	18
2.7.7 Fotodinamik terapide gerçekleşen fotokimyasal olaylar.....	18
2.7.7.1 Fotodinamik terapide ışık.....	19
2.7.7.2 Fotodinamik terapide kullanılan ışık kaynakları.....	19
2.7.7.3 Fotodinamik terapide kullanılan fotoduyarlaştırıcılar.....	19
2.7.7.4 Fotodinamik terapide ftalosiyanınler	20
3. MATERYAL VE METOD	23
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24

4.1 Ftalonitril Sentezleri	24
4.1.1 3-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (1) sentezi.....	24
4.1.2 4-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (2) sentezi.....	26
4.2 Non-periferal süstitüe metalli ftalosiyeninlerin (np-MPc) sentezi	29
4.2.1 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyeninato çinko (II) (np-ZnPc) sentezi	29
4.2.2 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyeninato magnezyum (II) (np-MgPc) sentezi.....	30
4.2.3 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyeninato indiyum (III) klorür (np-InClPc) sentezi	32
4.3 Periferal süstitüe metalli ftalosiyeninlerin (p-MPc) sentezi	33
4.3.1 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyeninato çinko (II) (p-ZnPc) sentezi	33
4.3.2 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyeninato magnezyum (II) (p-MgPc) sentezi.....	35
4.3.3 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyeninato indiyum (III) klorür (p-InClPc) sentezi	35
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	38
5.1 Sonuçlar.....	38
5.2. Değerlendirme	53
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	60

KISALTMALAR

DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
d-DMSO	: Döteryumlanmış Dimetilsülfoksit
DMF	: Dimetilformamid
DPBF	: Difenilisobenzofuran
E.N.	: Erime Noktası
FT-IR	: Kızılötesi Spektroskopisi
¹H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
MALDI-TOF MS	: Matriks Destekli Lazer Desorpsiyonu Uçuş Kütle Spektrometresi
MHz	: Megahertz
MPc	: Metallo Ftalosiyenin
np-InClPc	: Non-periferel Süstitüe İndiyum Klorür Ftalosiyenin
np-MgPc	: Non-periferel Süstitüe Magnezyum Ftalosiyenin
np-MPc	: Non-periferel Süstitüe Metallo Ftalosiyenin
np-ZnPc	: Non-periferel Süstitüe Çinko Ftalosiyenin
p-InClPc	: Periferel Süstitüe İndiyum Klorür Ftalosiyenin
p-MgPc	: Periferel Süstitüe Magnezyum Ftalosiyenin
p-MPc	: Periferel Süstitüe Metallo Ftalosiyenin
p-ZnPc	: Periferel Süstitüe Çinko Ftalosiyenin
Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik Terapi
PS	: Fotoduyarlaştırıcı
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-vis	: Morötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : Ftalosiyanın fotokimyasal ve fotofiziksel parametreleri..... 52

Çizelge 5.2 : Ftalosiyanın absorpsiyon, emisyon ve uyarma parametreleri....52



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Klorofil (a), hemin (b), porfirin(c) ve ftalosiyanın (d) moleküllerin kimyasal yapıları.	3
Şekil 2.2 : Metalsiz (a) ve metalli (b) ftalosiyanınların kimyasal yapıları.	4
Şekil 2.3 : Ftalosiyanın bileşiklerinde periferel ve non-periferel konumlar.	5
Şekil 2.4 : Metalsiz ftalosiyanınların sentez yöntemleri.	7
Şekil 2.5 : Periferel (a) ve non-periferel (b) tetra süstitüe ftalosiyanınların yapıları.	9
Şekil 2.6 : Periferel (a) non-periferel (b) okta süstitüe ftalosiyanınların yapıları.	10
Şekil 2.7 : Naftalosiyanın yapısı.	10
Şekil 2.8 : Subftalosiyanın molekölünün yapısı.	11
Şekil 2.9 : Süperftalosiyanın molekölünün yapısı.	12
Şekil 2.10 : Aksiyal ftalosiyanın yapısı.	12
Şekil 2.11 : Asimetrik ftalosiyanınların yapısı.	13
Şekil 2.12 : Metalsiz (mavi) ve metalli (yeşil) ftalosiyanınlere ait genel UV-Vis spektrumları.	15
Şekil 2.13 : Bakır metalli disülfonat süstitüe ftalosiyanın molekölünün kimyasal yapısı.	16
Şekil 2.14 : NO ₂ gazını algılayan bir ftalosiyanın örneği.	17
Şekil 2.15 : PDT’de meydana gelen olayların şematik gösterimi.	19
Şekil 2.16 : Fareler üzerinde gerçekleştirilen deneylerde kullanılan çinko ve klorogalyum ftalosiyanınler.	21
Şekil 2.17 : Sülfonlanmış alüminyum ftalosiyanınların kimyasal yapıları.	21
Şekil 2.18 : Bis-amino silikon (IV) ftalosiyanın molekölünün kimyasal yapısı.	22
Şekil 2.19 : Germanyum (IV) oktabutoksi ftalosiyanın molekölünün kimyasal yapısı.	22
Şekil 4.1 : 3-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (1) sentezi.	25
Şekil 4.2 : 3-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (1) FT-IR spektrumu.	25
Şekil 4.3 : 3-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (1) ¹ H-NMR spektrumu.	26
Şekil 4.4 : 4-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (2) sentezi.	27
Şekil 4.5 : 4-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (2) FT-IR spektrumu.	27
Şekil 4.6 : 4-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (2) ¹ H-NMR spektrumu.	28
Şekil 4.7 : Non-periferel süstitüe ftalosiyanınların sentezi.	29
Şekil 4.8 : np-ZnPc FT-IR spektrumu.	30
Şekil 4.9 : np-MgPc FT-IR spektrumu.	31
Şekil 4.10 : np-MgPc MALDI-TOF spektrumu.	31
Şekil 4.11 : np-InClPc FT-IR spektrumu.	32
Şekil 4.12 : Periferel süstitüe ftalosiyanınların sentezi.	33
Şekil 4.13 : p-ZnPc FT-IR spektrumu.	34
Şekil 4.14 : p-ZnPc MALDI-TOF spektrumu.	34

Şekil 4.15 : p-MgPc FT-IR spektrumu.	35
Şekil 4.16 : p-InClPc FT-IR spektrumu.	36
Şekil 4.17 : p-InClPc MALDI-TOF MS spektrumu.	37
Şekil 5.1 : np-ZnPc bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumu.	39
Şekil 5.2 : np-ZnPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).	40
Şekil 5.3 : np-ZnPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).	40
Şekil 5.4 : np-ZnPc bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} :664 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6} \text{M}$).	41
Şekil 5.5 : np-MgPc bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumu.	41
Şekil 5.6 : np-MgPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).	42
Şekil 5.7 : np-MgPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).	42
Şekil 5.8 : np-MgPc bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} :662 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6} \text{M}$).	43
Şekil 5.9 : np-InClPc bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumu.	43
Şekil 5.10 : np-InClPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$)	44
Şekil 5.11 : np-InClPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).	44
Şekil 5.12 : np-InClPc bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} :680 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6} \text{M}$).	45
Şekil 5.13 : p-ZnPc bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumu.	45
Şekil 5.14 : p-ZnPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).	46
Şekil 5.15 : p-ZnPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).	46
Şekil 5.16 : p-ZnPc bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} :642 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6} \text{M}$).	47
Şekil 5.17 : p-MgPc bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumu.	47
Şekil 5.18 : p-MgPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).	48
Şekil 5.19 : p-MgPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).	48
Şekil 5.20 : p-MgPc bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} :642 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6} \text{M}$).	49
Şekil 5.21 : p-InClPc bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumu.	49
Şekil 5.22 : p-InClPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).	50
Şekil 5.23 : p-InClPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında	

UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).....	50
şekil 5.24 : p-InClPc bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} :656 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6} \text{M}$).....	51





2-BROMO-4,5-DİMETOKSİBENZİLOKSİ SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Linstead tarafından ismi antik Yunan edebiyatında geçen kaya yağı “naphtha” ve koyu mavi anlamındaki “cyanine” kelimelerden türetilen ftalosiyaninler, yirminci yüzyılın başlarında şans eseri keşfedilmiş bileşiklerdir. Metalli ve metalsiz olarak sentezlenebilen ftalosiyaninler 18- π elektrona, mavi ve yeşil arasında renklere sahiptirler. Ftalosiyaninler insan yapımı makrohalkalı bileşiklerdir. İlk sentezlendikleri andan itibaren kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı boya ve pigmentlerin önemli bir sınıfı olmuşlardır. Günümüzde ftalosiyaninler kataliz, fotodinamik terapi (PDT), kimyasal sensörler ve optik materyaller gibi birçok uygulamalı bilimlerde kullanılmaktadır ve ftalosiyaninler üzerine birçok araştırma yürütülmektedir.

Ftalosiyaninlerin çözünürlükleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri, sentezlendikleri ligandın yanı sıra ftalosiyanin merkezinde yer alan metal iyonuna bağlı olarak da değişmektedir.

Ftalosiyaninler görünür ışığın kırmızı bölgesinde yoğun absorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Ayrıca uzun triplet hal durumuna ve etkili singlet oksijen üretebilme kapasitelerine sahiptirler. Bu yüzden bu bileşiklerin son yıllarda ikinci nesil fotoduyarlaştırıcı maddeler olarak bir tür kanser tedavisi olan PDT’de kullanılması önem kazanmıştır.

Bu çalışmada 2-bromo-4,5-dimetoksibenzil alkol kullanılarak daha önce sentezlenmemiş olan yeni metallo ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir. Ftalosiyaninlerin sentezinde çinko (Zn), magnezyum (Mg) ve indiyum (In) metallerin tuzları kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında 2-bromo-4,5-dimetoksibenzil alkol, sırasıyla 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril ile dimetilformamid (DMF) içinde potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda 3-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi)ftalonitril (1) ve 4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi)ftalonitril (2) ligandları elde edildi. Çalışmanın ikinci kısmında bu iki ligand uygun metal tuzları ile, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) varlığında n-hekzanol içinde reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonunda gibi non-periferik ve periferik süstitüe metalli ftalosiyanin bileşikleri (np-ZnPc, np-MgPc, np-InClPc, p-ZnPc, p-MgPc, p-InClPc) sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için FT-IR, 1H -NMR ve MALDI-TOF spektrumları kullanılmıştır. Ftalosiyanin bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin araştırılması için UV-Vis ile floresans spektrofotometre cihazları kullanılmıştır.

Bu tez ile sentezlenen 2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi süstitüenti içeren yeni tür ftalosiyaninler hakkında elde edilen sonuçlar, literatürde ftalosiyaninler hakkında bulunan bilgiler ile derlenip sunuldu.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THE INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF 2-BROMO-4,5-DIMETHOXYBENZYLOXY SUBSTITUE PHTHALOCYANINE COMPOUNDS

SUMMARY

Phthalocyanines are compounds discovered by chance in the early twentieth century which derived by Linstead from naphtha and cyanine, the words mean rock oil and dark blue in ancient Greek literature. Phthalocyanines can be synthesized as metal and metal-free which have 18- π electrons, blue and green colors. Phthalocyanines are man-made macrocyclic compounds. Since the first synthesized, they were an important class of dyes and pigments due to their chemical and physical properties. Today, phthalocyanines are used in many applied sciences such as catalysis, photodynamic therapy (PDT), chemical sensors and optical materials and many researches are carried out on phthalocyanines.

The solubility, physical and chemical properties of the phthalocyanines vary depending on the ligand, as well as the metal ion at the center of the phthalocyanine.

Phthalocyanines have an intense absorption capacity in the red region of visible light. In addition, they have long triplet state and effective singlet oxygen production capacity. Therefore, the use of these compounds as a second-generation photosensitizing agent in PDT, a type of cancer treatment, has gained importance in recent years.

In this study, new metallo phthalocyanine compounds were synthesized which were not previously synthesized using 2-bromo-4,5-dimethoxybenzyl alcohol. Zinc (Zn), magnesium (Mg) and indium (In) metal salts were used in the synthesis of phthalocyanines.

In the first part of the study, 2-bromo-4,5-dimethoxybenzyl alcohol was reacted with 3-nitrophthalonitrile and 4-nitrophthalonitrile in the presence of potassium carbonate (K_2CO_3) in dimethylformamide (DMF), respectively. At the end of the reaction, 3-(2-bromo-4,5-dimethoxybenzyloxy)phthalonitrile (1) and 4-(2-bromo-4,5-dimethoxybenzyloxy)phthalonitrile (2) ligands were obtained. In the second part of the study, these two ligands were reacted with the appropriate metal salts in n-hexanol in the presence of 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene (DBU). At the end of the reaction, non-peripheral and peripheral metallo phthalocyanine compounds (np-ZnPc, np-MgPc, np-InClPc, p-ZnPc, p-MgPc, p-InClPc) were synthesized. For the elucidation of the structure of the synthesized compounds; FT-IR, 1H -NMR and MALDI-TOF were used. Photophysical and photochemical properties of the phthalocyanine compounds were investigated using UV-Vis and fluorescence spectrophotometer devices.

The results of the novel phthalocyanines containing the 2-bromo-4,5-dimethoxybenzyloxy substituent synthesized by this thesis are compiled and presented in the literature with the information on phthalocyanines.

1. GİRİŞ

Ftalosiyanın kelimesinin kökeni antik Yunan edebiyatında Dioscorides'in belirttiği gibi kaya yağı anlamındaki "naphtha" ve Homer gibi birçok Yunan yazarların koyu mavi anlamında kullandığı "cyanine" kelimelerine dayanmaktadır. Antik Yunancada geçen bu iki kelimenin birleştirilmesiyle ftalosiyanın kelimesi türetilmiştir [1].

Ftalosiyanınlar (Pcs), yirminci yüzyılın başlarında şans eseri keşfedilmiştir. South Metropolitan Gaz Şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac (1907) 2-siyanobenzamid sentezi sırasında çözilemeyen koyu bir bileşik oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Diesbach ve Von der Weid (1927) piridinli ortamda benzen dinitrillerin sentezi sırasında %23 verimle mavi renkli ürün elde etmişlerdir. Her iki çalışmada ftalosiyanın elde edilmiş olsa da yapısı tam olarak aydınlatılmamıştır [2,3].

Scottish Dyes Ltd.' de çalışan bir grup kimyager tarafından 1928 yılında ftalimid üretimi sırasında meydana gelen kirlilikten ötürü oluşan, çözülmeyen mavi renkli safsızlığın fiziksel ve kimyasal dayanıklılığı grubun ilgisini çektiğinden yapısının aydınlatılması için çalışmalara başlatılmıştır. Imperial College'deki Linstead tarafından analiz edilerek bir yapı önerilmiştir. Bugün ftalosiyanın (Pc) olarak bildiğimiz bileşikler hakkında ilk patenti 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketi almıştır [1,4]. Linstead 1933 yılında adını verdiği ftalosiyanınlar hakkında çalışmalarına devam etmiştir. Linstead ve arkadaşlarının sentezlediği birçok ftalosiyanının yapısı Robertson tarafından X-Ray dağılım tekniği teyit edilmiştir [5-10].

Ftalosiyanınlar metalsiz veya metalli olarak sentezlenebilen makrohalkalı bileşiklerdir. İlk sentezlendikleri zamanlarda organik pigmentler ve boya maddeleri olarak üzerlerinde çalışılmıştır. Son yıllarda elektrokatalizler, fotodinamik terapi, fotovoltajik hücreler, gaz sensörleri, yarı iletken malzemeler gibi birçok alanda ftalosiyanınlarla yapılan çalışmalarda elde edilen şaşırtıcı sonuçlar ftalosiyanınlara olan ilgiyi artırmıştır [11-20].

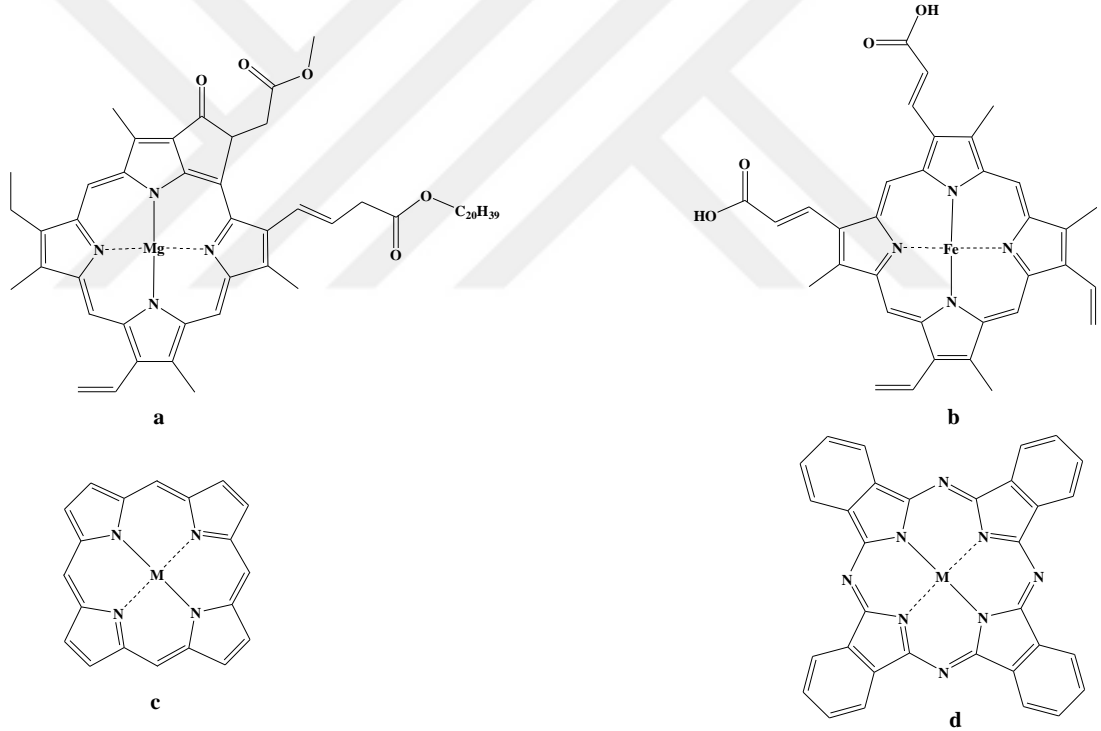
1.1 Tezin Amacı

Bu çalışma kapsamında daha önce sentezlenmemiş 2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi süstitüe ftalosiyenin bileşiklerin sentezi, karakterizasyonu ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi planlanmıştır. Plan doğrultusunda 2-bromo-4,5-dimetoksibenzil alkol ile 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril ile nükleofilik aromatik süstitüsyon tepkimesinden sırasıyla 3-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril ve 4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril ligandları sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen ligandlar ve çeşitli metal tuzlarıyla çinko (Zn), magnezyum (Mg) ve indiyum (In) metalli periferel ve non-periferel süstitüe ftalosiyenler sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve MALDI-TOF spektrumlarıyla doğrulanmıştır. UV-vis ve floresans spektrometre cihazları ile spektroskopik özellikleri (agregasyon, singlet oksijen kuantum verimi, fotobozunma kuantum verimi, floresans kuantum verimi) incelenmiştir.

2. FTALOSİYANİNLER

2.1 Ftalosiyanın Genel Özellikleri

Ftalosiyanın doğanın renklerinden olan klorofil ve heminin aksine sentetik porfirin türevleridir. Ftalosiyanın bileşiklerinde pirol grupları benzen halkasıyla kaynaşmış ve pirol grupları birbirilerine porfirin moleküllerinde metilen grubuyla bağlı iken ftalosiyanın aza köprüleriyle bağlıdır [4,12,13]. Klorofil, hemin, porfirin ve ftalosiyanın yapıları Şekil 2.1’de verilmiştir.

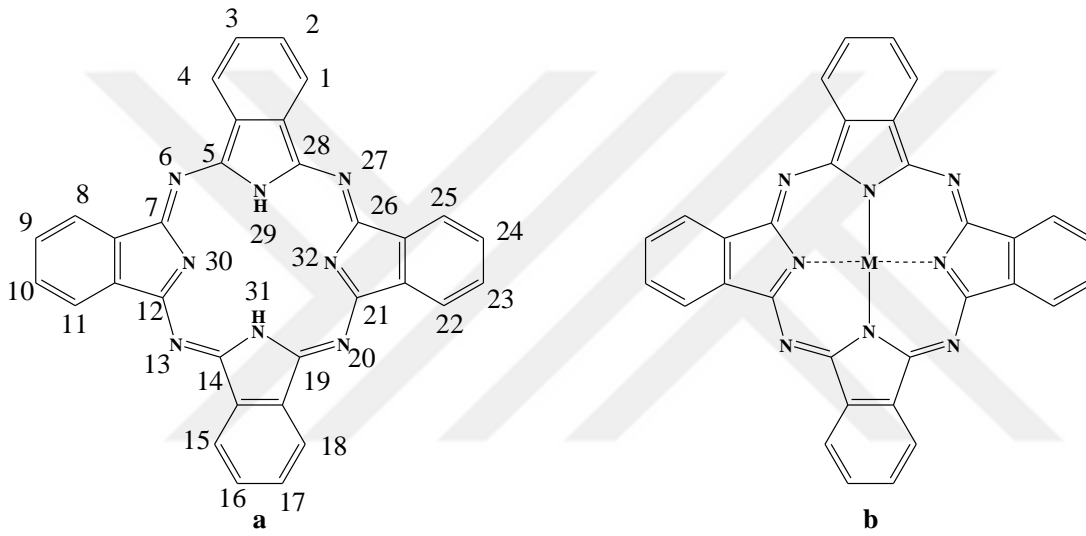


Şekil 2.1 : Klorofil (a), hemin (b), porfirin(c) ve ftalosiyanın (d) moleküllerin kimyasal yapıları.

Ftalosiyanın merkezlerinde bir boşluğa sahiptir. Bu boşluk, yapıda bir bükülme olmaksızın metallsiz ftalosiyanın olduğu gibi iki hidrojen atomu veya metalli ftalosiyanın olduğu gibi Ni, Pt, Cu vb. gibi metallerle doldurulabilir [21].

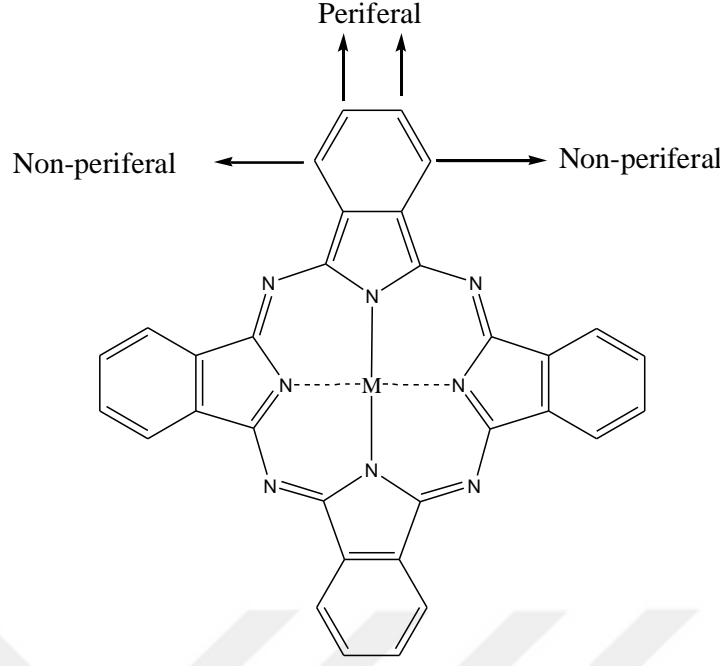
Oldukça düzlemsel ve gergin bir yapıya sahip olan ftalosiyanimler dört iminoizindol molekülünden oluşur. Metalli ftalosiyanimlerin sentezi sırasında metal iyonlarının kalıp etkisi ürünün verimli sentezlenmesine neden olur. Bu yüzden metallo ftalosiyanimlerin sentezi sırasında ürünün verimi metallsiz ftalosiyanimlere kıyasla daha yüksektir [21].

Periferel veya non-periferel sübstitüe olarak sentezlenebilen ftalosiyanimler 18- π elektronlarına sahip olduklarından dolayı mavi ve yeşil arasındaki renklere sahip olan makrohalkalı bileşiklerdir [11,12,20,21]. Şekil 2.2’de metallsiz ve metalli ftalosiyanimlerin yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Metallsiz (a) ve metalli (b) ftalosiyanimlerin kimyasal yapıları.

Ftalosiyanimlerin merkez boşluğuna yetmişten fazla çeşitli metal iyonu bağlanması, çok çeşitli grupların benzen halkasına periferel veya non-periferel konumlarına bağlanmasıyla çeşitli kombinasyonda ve özellikle binlerce çeşit ftalosiyanim bileşiklerinin sentezlenmesi mümkündür [20,21]. Şekil 2.3’de periferel ve non-periferel konumlar gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Ftalosiyanın bileşiklerinde periferal ve non-periferal konumlar.

Ftalosiyanimler kimyasal dirence ve termal kararlılığa sahiptirler. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dirençlidirler. Ancak dikromat gibi kuvvetli bir oksidant karşısında makrohalka bozulup parçalanır. Çoğunun erime sıcaklığı bile yoktur. Açık havada 400-500 °C'de yapısal bir bozukluğa uğramazlar. Vakum altında metalli ftalosiyanimlerin büyük bir bölümü 900 °C'nin altında parçalanmaz [21].

Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri merkezinde yer alan boşluk ile metal iyonunun çapının uygunluğuna bağlıdır. Metalli ftalosiyanimler elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılır. Elektrovalent ftalosiyanimler alkali veya toprak alkali metallerini içeren ftalosiyanimlerdir. Bunlar organik çözücülerde çözülmezler. Seyreltik alkol, seyreltik asitler hatta su ile etkileşerek metal boşluktan ayrılıp metallsiz ftalosiyanimlere dönüşürler. Kovalent ftalosiyanimler ise elektrovalentlere göre daha karardır. Sıcak kloronaftalen ve kinolin gibi çözücülerde kısmen çözülür. Metal ile ftalosiyanim arasındaki bağların sağlam oluşu nedeniyle nitrik asit dışında diğer tüm inorganik asitlere karşı dayanıklıdır [21].

Ftalosiyanimler kolayca sülfonlanabilir fakat nitrik asitte parçalandıklarından nitrolanamazlar [21].

Ftalosiyanimlerin çeşitli alanlarda kullanılması için çözünürlüğü çok önemlidir. Ftalosiyanimler büyük yapıda ve düzlemsel oluşu, suda veya organik çözücülerde

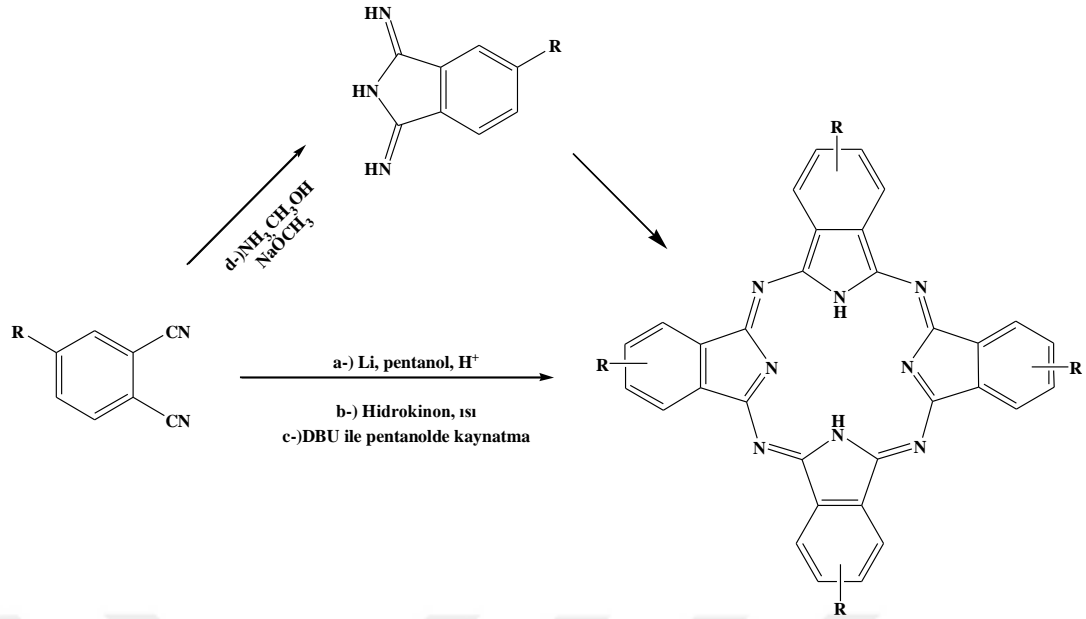
agregasyon meydana getirdiğinden ftalosiyanimlerin çözünlüğünlüğünün düşük olmasına neden olur [22]. Ancak ftalosiyanimlerin periferal süstitüe konumlarına hacimli veya uzun zincirli grupların eklenmesiyle çözünlüğü artırılabilir [23].

2.2 Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri

2.2.1 Metalsiz ftalosiyanim sentezi

Metalsiz ftalosiyanim (H_2Pc) ifadesi makrohalkanın merkezinde metalin bulunmadığı ftalosiyanimler için kullanılır. Metalsiz ftalosiyanimlerin sentezi birkaç yöntemle gerçekleştirilebilir. Metalsiz ftalosiyanimler için en uygun sentez yöntemi elektrovalent metalli ftalosiyanim bileşiklerinden metalin çıkarılmasıdır. Elektrovalent metalli ftalosiyanimlerin merkez boşluğundaki metaller, iyon çaplarının boşluk çapına oranla küçük oluşu nedeniyle seyreltik asit, baz veya su ile uzaklaştırılarak metalsiz ftalosiyanimler elde edilir [21]. Şekil 2.4'te metalsiz ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri verilmiştir. Bunlar şöyledir:

- a. Ftalonitrillerin pentanol içinde çözülmüş Li metal tuzuyla elektrovalent metalli ftalosiyanimi sentezleyip asit, su veya metanol ilave edilerek Li iyonunun çıkarılması ile metalsiz ftalosiyanimlerin eldesi,
- b. Erime noktasındaki hidrokinon içinde ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu ile eldesi,
- c. Ftalonitrillerin pentanol çözeltisinde 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) gibi katalizörle kaynatılmasından eldesi,
- d. Ftalonitrillerin amonyak ile reaksiyonu ile oluşturulan diiminoizindolin üzerinden sentezi [24].

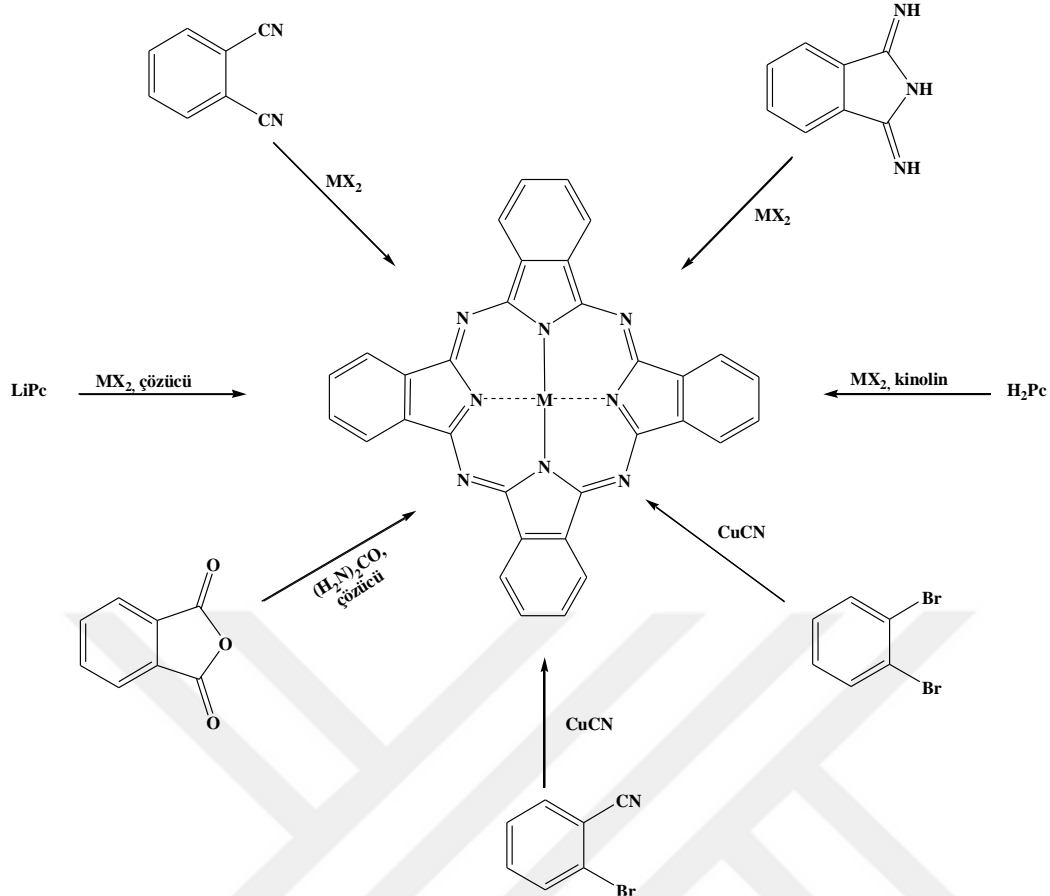


Şekil 2.4 : Metalsiz ftalosiyanın sentez yöntemleri.

2.2.2 Metalli ftalosiyanın sentezi

Metalli ftalosiyanın (MPc) metalsiz ftalosiyanine göre daha kolay ve yüksek verimde sentezlenebilmektedir. Bunun nedeni metallerin sentez sırasında oluşturduğu kalıp etkisinden kaynaklanmaktadır. Metalli ftalosiyanın sentez yöntemleri şematik olarak Şekil 2.5'te verilmiştir. Metalli ftalosiyanınlar:

- Ftalonitrillerin veya diiminoizoindolin süstitüe türevlerinin metal tuzları eşliğinde siklotetramerizasyon tepkimesiyle,
- Elektrovalent metalli ftalosiyanınların veya metalsiz ftalosiyanınların metal tuzu ile reaksiyona sokularak metal değişimi veya metal iyonu ilavesiyle,
- o-Dibromobenzen gibi aromatik bileşiklerin veya türevlerinin metal siyanürler ile tepkimesiyle,
- Ftalik anhidrit veya ftalimid süstitüe türevlerinin metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı ile beraber tepkimesiyle sentezlenebilirler [24].



Şekil 2.4 : Metalli ftalosiyanınların sentez yöntemleri.

2.3 Ftalosiyanınları Safılaştırma Yöntemleri

Ftalosiyanın bileşiklerinin saflaştırılma işlemleri, saflaştırılmak istenen ftalosiyanın bileşiğinin kuvvetli asitlere ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı olup olmamasına göre farklılıklar gösterebilmektedir. Sübstitüe konumlarında hiçbir grup bağı olmayan ftalosiyanınlar, süblimasyon veya derişik sülfürik asitte çözüp daha sonra suda çöktürme işlemleri ile saflaştırılabilmektedir. Fakat sübstitüe ftalosiyanınların yapıları yüksek sıcaklıkta ve sülfürik asit içinde bozulmaktadır. Bu tür ftalosiyanınların saflaştırılmasında kullanılabilecek teknikler:

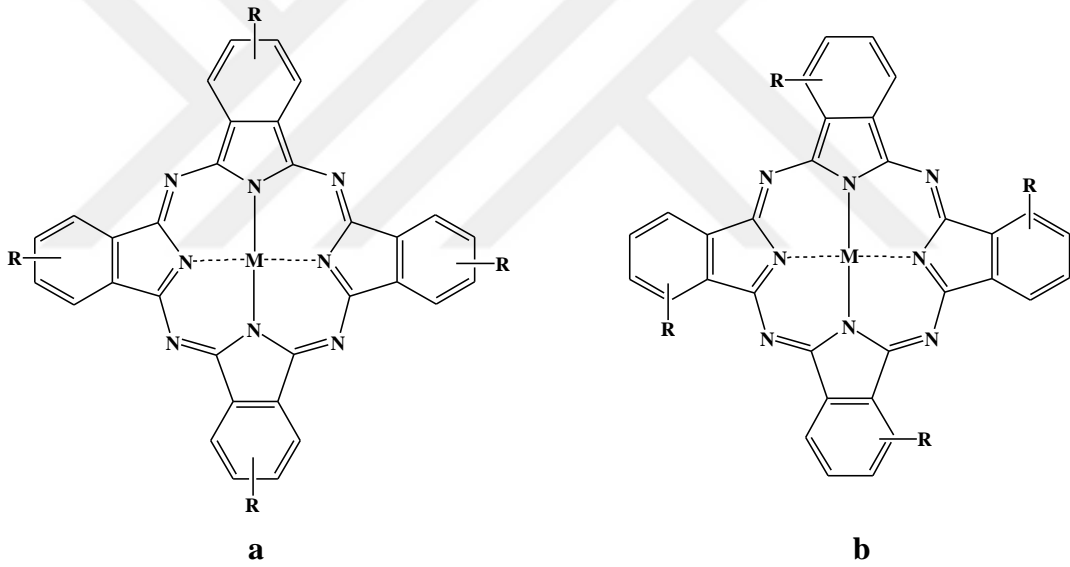
- Sübstitüe ftalosiyanınları çözmeyen çeşitli çözücüler ile yıkanması,
- Sıcak ekstraksiyon uygulanması,
- Safsızlığa sebep olan uçucu katı maddeler için süblimasyon tekniği kullanılması,
- Jel geçirgen kromatografisi uygulanması,

- Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için ftalosiyaninleri çeşitli çözücüler ile ekstraksiyonu ve tekrar geri kristallendirilmesi,
- Uygun kolon kromatografisi uygulandıktan sonra geri kristallendirilmesi [25].

2.4 Ftalosiyanin Çeşitleri

2.4.1 Tetra sübstitüe ftalosiyaninler

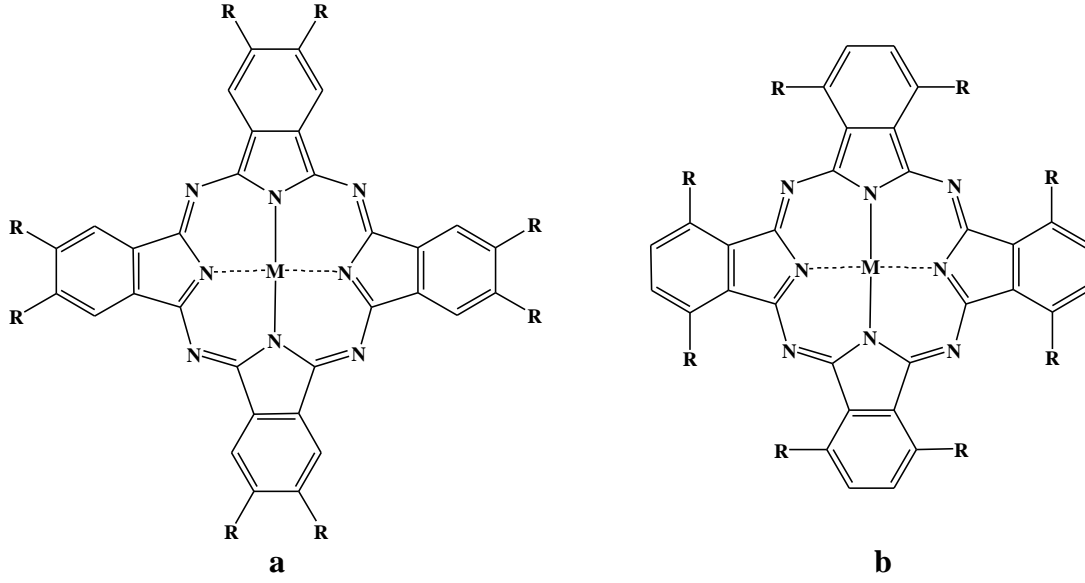
Günümüzde en çok çalışılan ftalosiyanin çeşitlerinden olan tetra sübstitüe ftalosiyaninler, dört iminoizoindol gruplarında birer tane sübstitüent bulunduran izomer karışımly yapılarıdır. Tetra sübstitüe ftalosiyaninler sübstitüentlerin bağlandığı konuma göre periferal ve non-periferal olmak üzere ikiye ayrılırlar [26,27]. Şekil 2.5'te tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.5 : Periferal (a) ve non-periferal (b) tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin yapıları.

2.4.2 Okta sübstitüe ftalosiyaninler

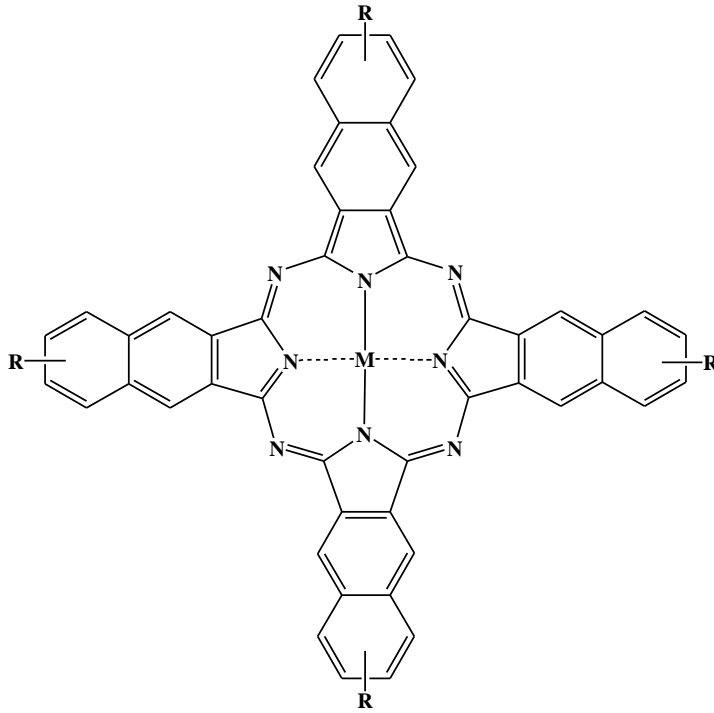
Ftalosiyaninlerin yapısını oluşturan iminoizoindol gruplarında ikişer tane, toplamda sekiz tane sübstitüent bağlı ftalosiyanin türevidir. Bu ftalosiyanin türevi de sübstitüentlerin konumuna göre periferal veya non-periferal olmak üzere ikiye ayrılır [28,29]. Şekil 2.6'da okta sübstitüe ftalosiyaninlerin yapıları verilmiştir.



Şekil 2.6 : Periferal (a) non-periferal (b) okta süstitüe ftalosiyenin yapıları.

2.4.3 Naftalosiyaninler

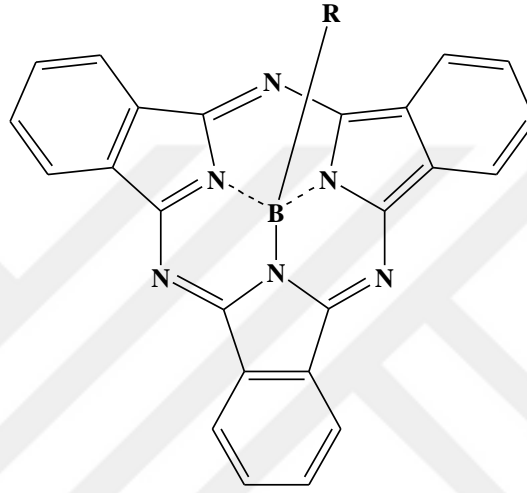
Naftalosiyaninler, dört izoindol molekülünün her birine birer tane benzen molekülünün kaynaşmış olduğu ftalosiyenin türevidir. Ftalosiyaninlere göre daha geniş bir konjuge sisteme ve daha fazla π elektronlarına sahiptir. [30]. Şekil 2.7’de naftalosiyanin bileşiğinin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : Naftalosiyanin yapısı.

2.4.4 Subftalosiyaninler

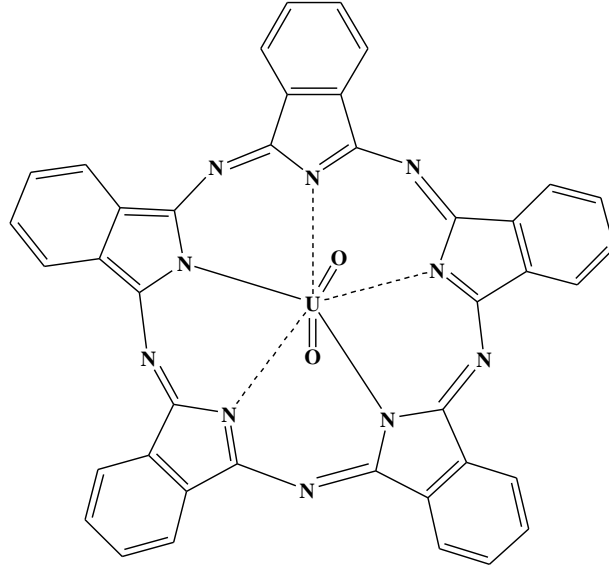
Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında keşfedilen subftalosiyaninler, üç diiminoizoidol gruplarının azot atomlarının bor atomuna bağlanmasıyla, konjuge 14- π elektrona sahip, mor renkli, düzlemsel olmayan aromatik makrosiklik bileşiklerdir. UV-Vis spektrumunda 305 nm ve 565 nm dalga boylarında şiddetli pikler verirler [31]. Şekil 2.8’te subftalosiyaninin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.8 : Subftalosiyanin molekülünün yapısı

2.4.5 Süperftalosiyaninler

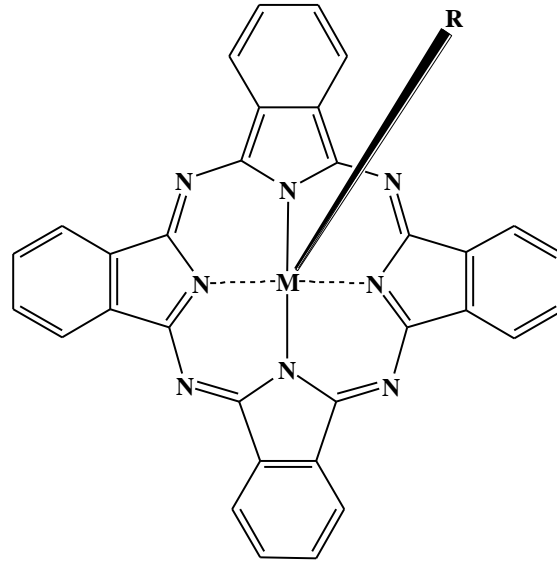
Süperftalosiyaninler beş diiminoizoidol gruplarının azot atomlarının uranyum atomuna bağlanmasıyla, konjuge 22- π elektrona sahip, düzlemsel olmayan, aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Süperftalosiyaninler UV-Vis spektrumunda yakın kızılötesi dalga boyunda, 900 nm civarlarında Q bandı gösterdikleri için güneş pilleri ve fotodinamik terapisindeki araştırmalar için caziptirler. Süperftalosiyaninler ayrıca 420 nm civarında B bandını verirler [32]. Şekil 2.9’da süperftalosiyaninin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.9 : Süperftalosiyenin molekülünün yapısı.

2.4.6 Aksiyal süstitüe ftalosiyaninler

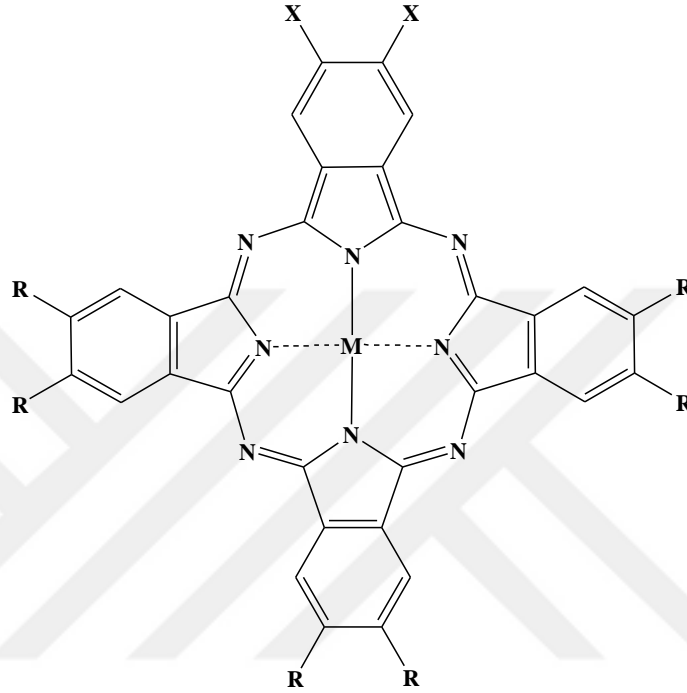
Süstitüentlerin ftalosiyaninlerin merkezinde bulunan, 3^+ ya da 4^+ değeriğe sahip olan metal iyonuna bağlanmasıyla oluşan ftalosiyaninlerdir. Aksiyal süstitüe ftalosiyaninlerinin çözünürlüklerinin ve kuantum verimlerinin yüksek oluşu, fotodinamik terapi alanında çalışmalar için uygun hale getirir [33,34]. Şekil 2.10'da aksiyal ftalosiyanin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.10 : Aksiyal ftalosiyanin yapısı.

2.4.7 Asimetrik ftalosiyanimler

Asimetrik ftalosiyanimler, kendisini oluşturan dört iminoizindol gruplarının en az birisinin periferal veya non-periferal süstitüe konumlarında bağı olan grup veya grupların farklı olmasında dolayı bu şekilde isimlendirilmişlerdir [25]. Şekil 2.11’de asimetrik ftalosiyanimlerin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.11 : Asimetrik ftalosiyanimlerin yapısı

2.5 Ftalosiyanimlerin Spektroskopik Özellikleri

2.5.1 İnfrared (FT-IR) spektroskopisi

Metalsiz ve metalli ftalosiyanimlerin FT-IR spektrumlarında görülen ayırt edici fark, metalsiz ftalosiyanimlerin merkez boşluğunda bulunan –NH gruplarının gerilme titreşimleriyle 3280 cm^{-1} ’de görülen banttır. Metalsiz ve metalli ftalosiyanimlerin her ikisinde de görülen, ftalosiyanimleri oluşturan aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlar; =C-H gerilme bandı $3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$, -C=C- titreşim bandı $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ve düzlem dışı eğilme bantları $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında görülmektedir [35].

2.5.2 Proton nükleer manyetik rezonans (¹H-NMR) spektroskopisi

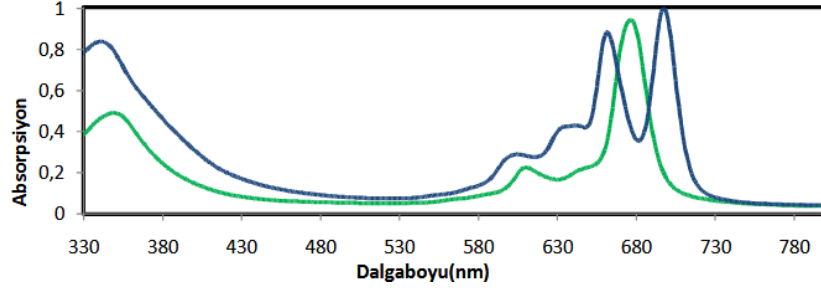
Ftalosiyanimler yapılarında konjuge $18-\pi$ ($4n + 2$) elektronuna sahip olduğundan geniş diyamanyetik halka kayması gözlenir. Periferel ve non-periferel konumlarından süstitüe olmamış ftalosiyanimlerin o konumdaki H atomlarının sinyalleri eşit şiddettedir. Okta süstitüe ftalosiyanimler tek bir yapısal izomeri olduğundan dolayı tetra süstitüe olmuş ftalosiyanimlere göre daha düzgün bant verirler. Ayrıca NMR ölçümleri sırasında agregasyon oluşması sinyallerin genişlemesine neden olabilir. Ftalosiyanimlere bağlı süstitüentlerin yapısına göre sinyaller düşük alana veya yüksek alana kayabilir. Süstitüent bir elektron verici grup ise sinyaller düşük alana doğru, elektron çekici bir grup ise sinyaller yüksek alana doğru kayarlar. Metallsiz ftalosiyanimlere ait ¹H-NMR’ında metalli ftalosiyanimlerde rastlanmayan, ftalosiyanimin merkezinde yer alan –NH protonların sinyalleri kuvvetli alan bölgesinde geniş ve yayvan bir pik vermektedir [36-40].

2.5.3 UV-Vis spektroskopisi

Ftalosiyanimler UV-Vis spektrumunda karakteristik, şiddetli bir Q bandı ve daha düşük şiddetli bir B (soret) bandı olmak üzere iki banda sahiptir. Q bandı 650-720 nm arasında görülen, temel hal (HOMO) ile uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır. B bandı ise 300-400 nm arasında görülen, daha alt π seviyelerinden π^* seviyelerine geçişten kaynaklanır [41].

Metallsiz ftalosiyanimlerin merkezindeki –NH grupları ftalosiyanimlerin simetrisini D_{2h} ’a düşmesine neden olduğundan Q bandında bir yarılma meydana getirir ve çift Q bandının vermesiyle sonuçlanır. Metalli ftalosiyanimlerde simetri D_{4h} ’a düşer ve tek bir Q bandı verirler [42].

Ftalosiyanimlerin bazı uygulamalarda özel olarak seçilmesi Q bandının yeri ve şiddeti ile ilgilidir. Merkez metal atomu, molekülün simetrisi, çözücü, agregasyon, süstitüentler ve π konjugasyonu Q bandının yerini ve şiddetini etkileyen faktörlerdir [43]. Şekil 2.12’de metallsiz ve metallo ftalosiyanimlere ait genel UV-Vis spektrumu verilmiştir.



Şekil 2.12 : Metalsiz (mavi) ve metalli (yeşil) ftalosiyanimlere ait genel UV-Vis spektrumları.

2.6 Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri

İki ya da daha fazla ftalosiyanim molekülünün, moleküler arası çekim kuvvetinden dolayı üst üste kümelenmesine agregasyon adı verilir. Ftalosiyanimlerde agregasyona neden olan bazı faktörler vardır. Bunlar;

- Çözücü etkisi,
- Konsantrasyonun etkisi,
- Sıcaklığın etkisi,
- Faz hali,
- Ftalosiyanimin metalli veya metalsiz oluşu,
- Çözücü ortamına ilave edilen toprak alkali veya alkali tuzların etkisi olarak sıralanabilir [44].

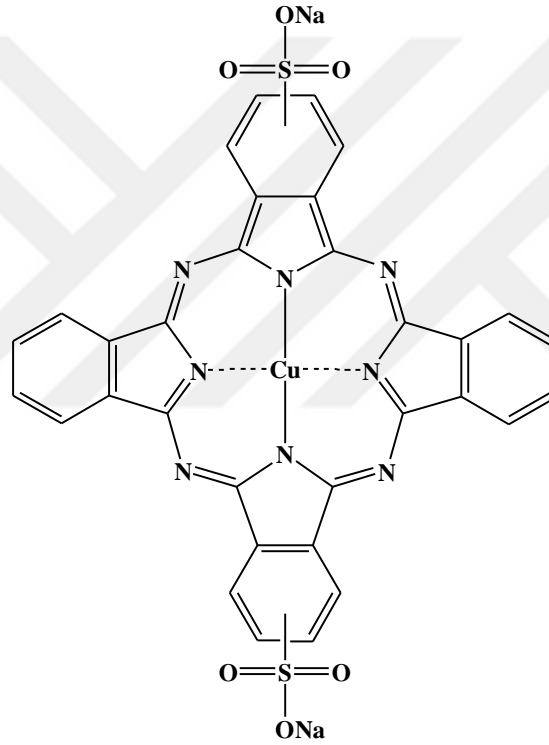
Agregasyonun önlenmesi için alınacak bazı önlemler vardır. Bunlar;

- Ftalosiyanim molekülün merkezinde bulunan metal iyonunun 6 koordinasyon yapmasını sağlamak,
- Ftalosiyanimlere süstitüent olacak sterik engelleme oluşturabilecek hacimli grupları, uzun zincirli grupları, örtücü grupları veya dendrimerleri tercih etmek agregasyonu azaltır [45].

2.7 Ftalosiyanın Başlıca Kullanım Alanları

2.7.1 Boya sanayisinde kullanımı

İlk sentezlendiğinden bu yana birkaç bin ftalosiyanın boyasının hazırlanması ve renk özellikleri hakkında birkaç yüz patent ortaya çıkmıştır. Suda ve organik çözücülerde çözülebilen ftalosiyanın bileşikler, hayvansal, bitkisel ve sentetik kökenli malzemeleri boyamak için sentezlenmiştir. Amerika Bileşik Devletleri 1959 yılında bir buçuk milyon pound kazandığı Direct Blue 86 olarak bilinen bakır metalli, disülfonat süstitüe ftalosiyanın bileşimini üretti [1]. Şekil 2.13'te Direct Blue 86 adı verilen bakır metalli ftalosiyanın molekülünün yapısı verilmiştir.



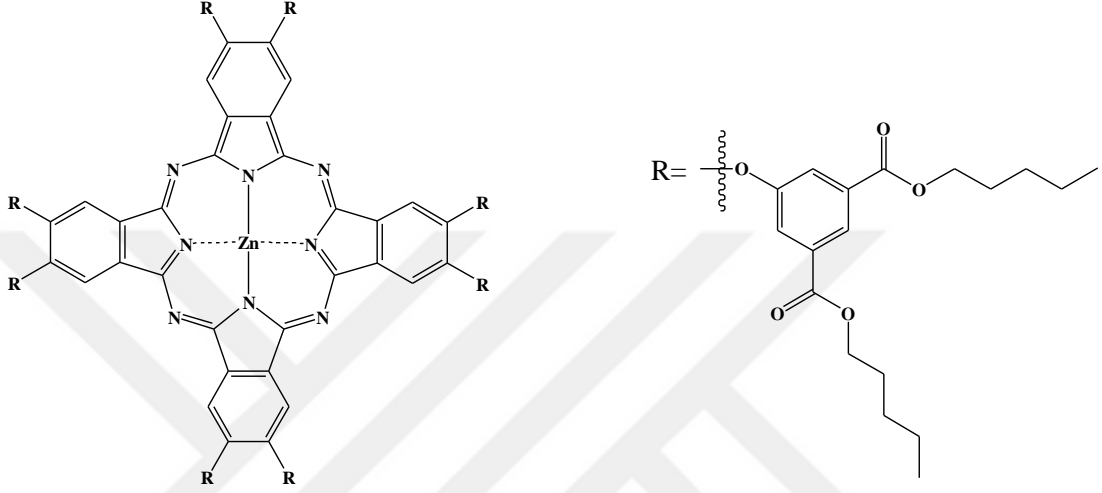
Şekil 2.13 : Bakır metalli disülfonat süstitüe ftalosiyanın molekülünün kimyasal yapısı.

2.7.2 Katalizör olarak kullanımı

Redoks aktif Fe, Co, Mn, V, vb. gibi metalleri merkezinde bulduran ftalosiyaninler katalizör olarak birçok önemli reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Arabaların egzozlarından çıkan karbondioksit gazını metanole indirgenmesinde, fabrika bacalarından çıkan kükürt dioksit gazını havaya salınmadan tutulmasına, benzinin oktan sayısının artırılmasında kullanılmaktadır [46].

2.7.3 Gaz sensörlerinde kullanımı

Ftalosiyanimlerin ortamda bulunan ve algılanması istenilen gazlar ile etkileşerek sinyal oluşmasını sağlayan kimyasal ara yüzey oluşturdıkları son yıllarda yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Şekil 2.14’de yapısı gösterilen oktasübstitüemizofthalik asit pentil esterli çinko (II) ftalosiyaniminin NO₂ gazını algılaması ftalosiyanimlerin gaz sensörlerindeki kullanımına bir örnek oluşturmaktadır [47].



Şekil 2.14 : NO₂ gazını algılayan bir ftalosiyanimin örneği.

2.7.4 Sıvı kristal alanında kullanımı

Sıvı kristal özellik gösteren malzemeler havacılık, dijital ürünlerinde kullanılmaktadır. Ftalosiyanimlerin yapısında hacimli ya da uzun karbonlu zincirli gruplar ftalosiyanimlerin erime noktasını düşürerek sıvı kristal özellik gösterdiği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [48].

2.7.5 Fotovoltaik hücrelerde kullanımı

Fotovoltaik hücreler güneşten gelen ışığı elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. İnorganik malzemelerle hazırlanan fotovoltaikler son yıllarda organik malzemeler kullanılarak hazırlanmaya başlanılmıştır. Organik malzemeler olarak pigmentler, sıvı kristaller ve iletken polimerler kullanılmaktadır. Ftalosiyanimler fotovoltaik hücrelerde kullanılan çeşitli pigment türevlerinden biridir [49].

2.7.6 Fotodinamik terapi (PDT) alanında kullanımı

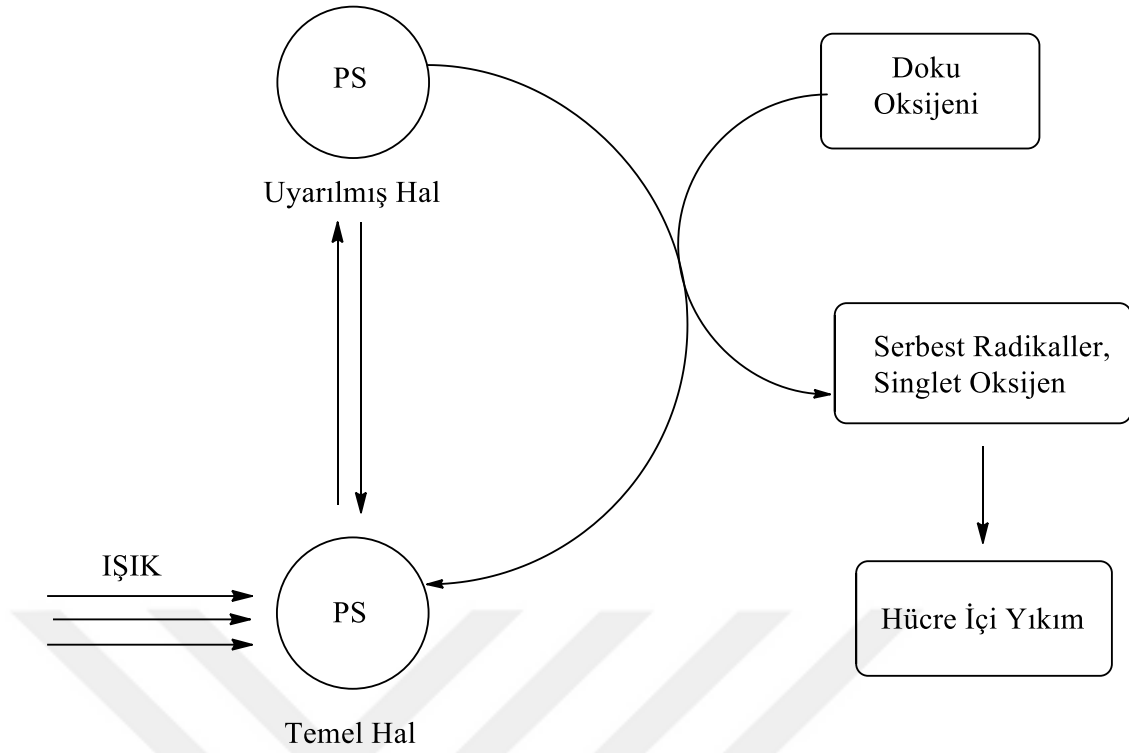
Işığın iyileştirici etkisi olduğunu Herodotus (M.Ö. 6.yy.) ve Hippocrates (M.Ö. 460-370) savunmuş olsa da 19. yüzyılın sonlarında bilimsel bir yöntem olarak deri tüberkülozunu UV ışığı ile tedavi etmeyi başaran Niels Finsen'e bu başarısı karşılığında Nobel Ödülü verilmiştir [50].

Işık, fotoduyarlayıcı (PS) ve oksijen varlığında yürüyen reaksiyonları tanımlamak için fotodinamik etki ifadesini ilk kez Prof. Herman von Tappeiner kullanmıştır [51]. Fotodinamik terapi (PDT), ışığa duyarlı bir fotokemoterapotik ajanın kullanıldığı fotokemoterapinin bir alt dalıdır. Fotokemoterapi ise ışığın tedavi amaçlı kullanıldığı fototerapinin bir alt dalıdır [50]. PDT ışığın ışığa duyarlı bir ilaçla oksijen varlığında etkileşimine dayanan bir tür kanser tedavisidir [52].

2.7.7 Fotodinamik terapide gerçekleşen fotokimyasal olaylar

Temel enerji seviyesindeki bir molekül uygun dalga boyundaki ışık ile uyarılmış hale (yüksek enerji seviyesine) geçer. Yüksek enerji seviyesindeki molekül farklı yollar ile tekrar temel enerji seviyesine geri döner. Isı veya floresans (foton saçma) gibi olaylar ile temel hale geri dönüşler nanosaniyeler içinde gerçekleşir. PDT'de uyarılmış haldeki PS'ların temel enerji haline geri dönüşlerin mikro veya milisaniyede olması istenir. Bu zaman aralığında uyarılmış haldeki PS'lara triplet durumundadır denir. Böylece uyarılmış PS, genellikle doğrudan ışıkla uyarılmayan oksijen molekülü ile etkileşime girer. Enerjisini oksijene aktararak hücre içi yapılara hasar veren reaktif oksijen türleri (ROS) oluşturur. Temel hale dönen PS tekrar ışık ile uyarılmaya hazır olsa da genellikle ortamda oluşan ROS tarafından parçalanmaya uğrar. Bu parçalanma PS'nin ışığa karşı duyarlılığını azalmasına ya da floresansında azalmasına neden olur [50].

ROS oluşum reaksiyonları iki farklı yoldan yürüyebilir. Tip I reaksiyonları olarak adlandırılan yolda, uyarılmış haldeki PS'nin sahip olduğu enerjisini, hücrel bir moleküle aktararak yüksek reaktif özellik gösteren serbest radikaller oluşumuyla hücre içi yapılara hasar vermesi sağlanır. Tip II reaksiyonlarında ise uyarılmış haldeki PS'lar doğrudan enerjilerini moleküler oksijene aktararak singlet oksijen (1O_2) oluşumu sağlayarak hücre içi yapılara hasar vermesi sağlanır [50]. Şekil 2.15'te PDT'de meydana gelen olayların şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.15 : PDT’de meydana gelen olayların şematik gösterimi.

2.7.7.1 Fotodinamik terapide ışık

Hemoglobinin 600 nm altındaki ışığı güçlü bir şekilde absorbe etmesi ve 900 nm dalga boylarındaki ışıkların enerjilerinin singlet oksijen üretimi için yetersiz oluşu nedeniyle PDT’de 600-900 nm dalga boyu aralığındaki kırmızı veya kızılötesi ışıklar kullanılmaktadır. Fakat fotobiyolojik reaksiyonların başlaması için ışığın PS tarafından absorbe edilmesi gerekmektedir. Bu kullanılan ışığın dalga boyu ile PS’nin absorpsiyon spektrumu eşleştiğinde mümkündür [53].

2.7.7.2 Fotodinamik terapide kullanılan ışık kaynakları

PDT’de kullanılan ışık kaynakları genellikle halojen, floresan, tungsten veya ksenon gibi nispeten ucuz, tutarsız lambalardır. Bununla birlikte lazer ışığı da kullanılmaktadır. Lazer ışık diğer ışık kaynaklarından farklı olarak ışıkları az sapma ile odaklayabilir, tek renkte ve senkronize ışık dalgaları oluşturabilir [53].

2.7.7.3 Fotodinamik terapide kullanılan fotoduyarlatıcılar

PDT’nin etkinliği kullanılan PS’nin fotokimyasal özelliklerine bağlıdır. PS’nin özellikleri; kimyasal anlamda saf olması, seçici olarak istenilen bölgede kısa sürede

yüksek yoğunlukta birikebilmesi, normal dokudan kısa sürede temizlenmesi, dokudan geçebilen dalga boylarında aktif olması, singlet oksijen üretimi için yüksek kuantum verimliliğe sahip olması ve karanlıkta toksik etki göstermemesi istenir [54].

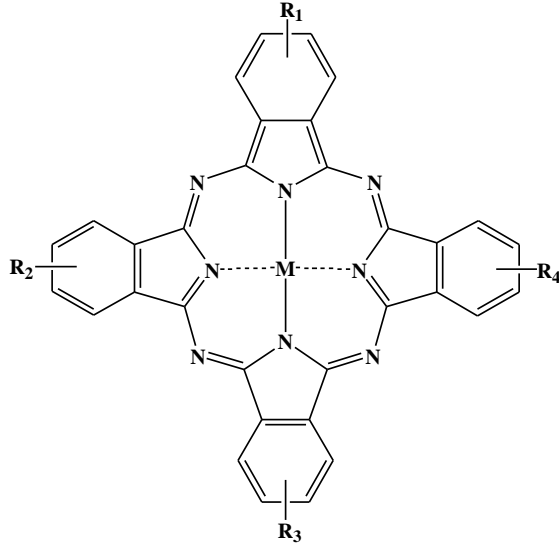
PDT’de akciğer, mesane ve mide kanserlerinde kullanımı için onay almış ilk ilaç birinci nesil PS olarak sınıflandırılan ve porfirinlerin karışım halinde bulunduğu Photofrin’dir. Photofrin hastaya yüksek konsantrasyonda uygulanır. Bunun sebebi molar absorpsiyon katsayılarının düşük olmasıdır. Photofrin’i oluşturan bileşiklerin kompleks ve ayrıştırılması zor karışım halinde olması sadece aktif bileşenlerin kullanılmasını engeller. Ayrıca kanserli dokularda birikme eğiliminin az olması, bir veya iki ay vücuttan atılmaması ve fototoksik etki göstermesi yüzünden PDT uygulamaları için yetersiz kalmıştır [55-57].

Birinci nesil PS’ların dezavantajları, ftalosiyeninler, naftalosiyeninler ve benzoporfirinler gibi ikinci nesil PS’lar sentezlenmesine neden olmuştur. İkinci nesil PS’lar 675 ile 800 nm ışık absorpsiyonuna sahiptirler. Bu dalga boyundaki ışık dokuların 2-4 cm derinliğe kadar ulaşabilmektedir [57].

2.7.7.4 Fotodinamik terapide ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler uzun dalga boylarında yüksek molar katsayıya sahiptirler, kararlıdır, karanlıkta toksik etki göstermezler, tümör dokusuna seçici olarak birikebilirler [50].

PDT’de kullanılmak amacıyla birçok ftalosiyenin çeşitleri sentezlenmiş ve araştırmalar yapılmıştır. Reddi ve diğ. (1987) çinko (II) ftalosiyenin (1), Rousseaus ve diğ. (1991) klorogalyum tetraoktadesiloksi ftalosiyenin (2) ile tümörlü fareler üzerinde çalışmalar yapmıştır. Fareler üzerinde gerçekleştirilen deneylerde kullanılan ftalosiyeninler Şekil 2.16’da verilmiştir [58,59].



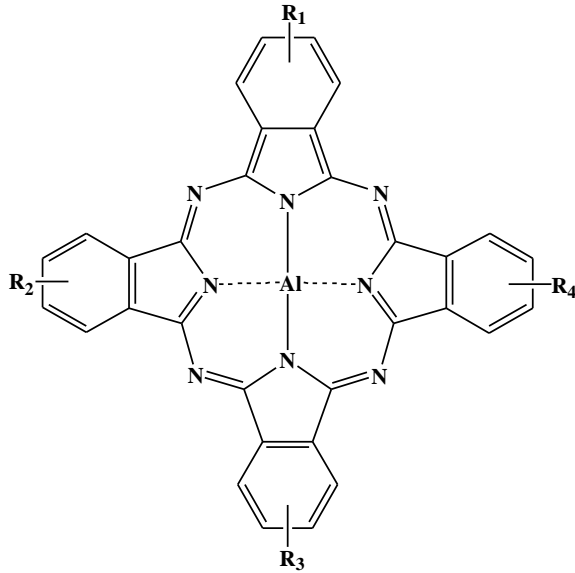
(1) $M=Zn$, $R_1=R_2=R_3=R_4=H$

(2) $M= GaCl$,

$R_1=R_2=R_3=R_4= O(n-C_{18}H_{37})$

Şekil 2.16 : Fareler üzerinde gerçekleştirilen deneylerde kullanılan çinko ve klorogalyum ftalosiyeninler.

Peng ve diğ. (1991) insan melanom hücrelerinde Şekil 2.17’de yapıları gösterilen sülfonlanmış alüminyum ftalosiyeninler ile çalışmıştır [60]. Sülfonlanmış alüminyum karışımları PDT için en başarılı ftalosiyenidir. Bu ilaç Rusya’da cilt, meme, karaciğer, akciğer kanser türlerini tedavi etmek için kullanılmaktadır ve Photosens adıyla bilinmektedir [61].



(i) $R_1= R_2= R_3= R_4= SO_3H$

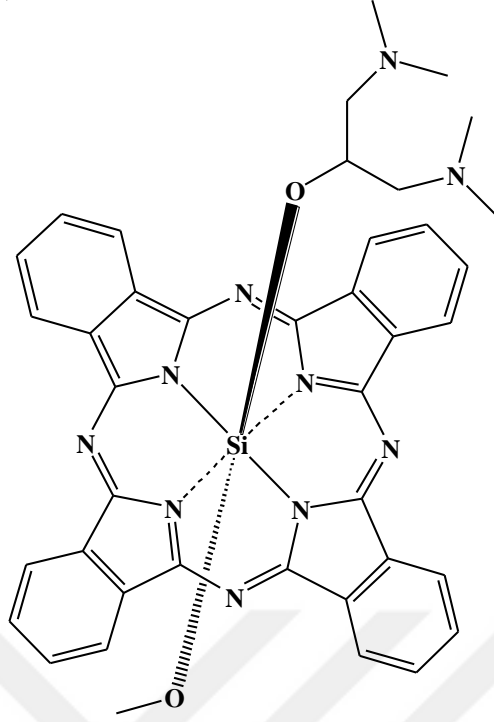
(ii) $R_1= H$, $R_2= R_3= R_4= SO_3H$

(iii) $R_1= R_2= H$, $R_3= R_4= SO_3H$

(iv) $R_1= R_2= R_3= H$, $R_4= SO_3H$

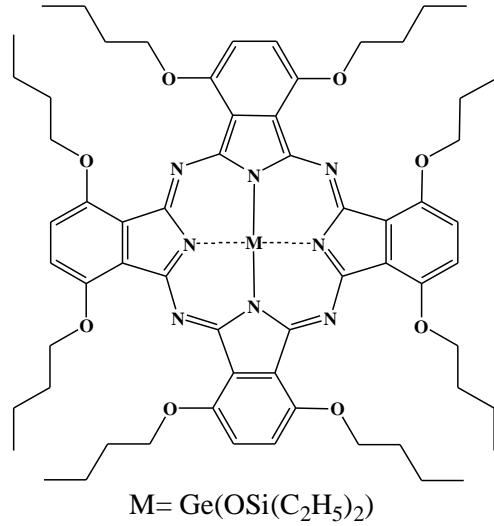
Şekil 2.17 : Sülfonlanmış alüminyum ftalosiyeninlerin kimyasal yapıları.

Leung ve diğ. (2008) fareler üzerinde Şekil 2.18’de yapısı gösterilen simetrik olmayan bis-amino silikon (IV) ftalosiyenin ile çalışmışlardır [62].



Şekil 2.18 : Bis-amino silikon (IV) ftalosiyenin molekülünün kimyasal yapısı.

Cuomo ve diğ. (1991) lipozom ile gönderilen, Şekil 2.19’da yapısı gösterilen bis-(diethylsiloksi)-germanyum-1,4,8,11,15,18,22,25-oktabutoksi ftalosiyenin tümörlere yerleşimini ve fotoduyarlılığını araştırmışlardır [63].



Şekil 2.19 : Germanyum (IV) oktabutoksi ftalosiyenin molekülünün kimyasal yapısı.

3. MATERYAL VE METOD

Çalışmamızda sentezlenen bileşiklerin erime noktaları; Kırklareli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Stuart smp10 erime noktası tayin cihazı ile tespit edilmiştir.

İnfrared spektrumları, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin-Elmer Spectrum 100 cihazında alınmıştır. UV-vis Spektrumları Kırklareli Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi Spektrofotometre Laboratuvarı'nda bulunan SHIMADZU UV-2600 UV-VIS Spektrofotometre cihazında DMF çözücüsü kullanılarak alınmıştır. ¹H-NMR spektrumları, Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Varian UNITY INOVA 500 MHz NMR Spektrometre cihazında d-DMSO çözücüsü ile alınmıştır. MALDI-TOF analizleri Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS cihazı kullanılarak alınmıştır. Floresans spektrumları ise Kırklareli Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi Spektrofotometre Laboratuvarı'nda bulunan Photon Technology International (PTI), QM30 spektrofotometre cihazıyla alınmıştır.

Ftalosiyanimlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan 2-bromo-4,5-dimetoksibenzil alkol Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. 3-Nitroftalonitril [64], 4-Nitroftalonitril [65] ve 4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril [66] bileşikleri prosedüre göre sentezlenmiştir.

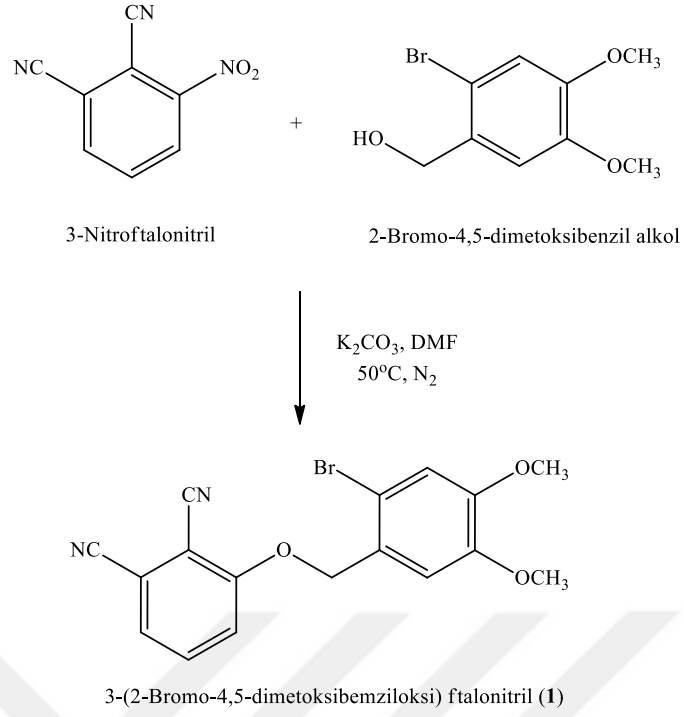
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Ftalonitril Sentezleri

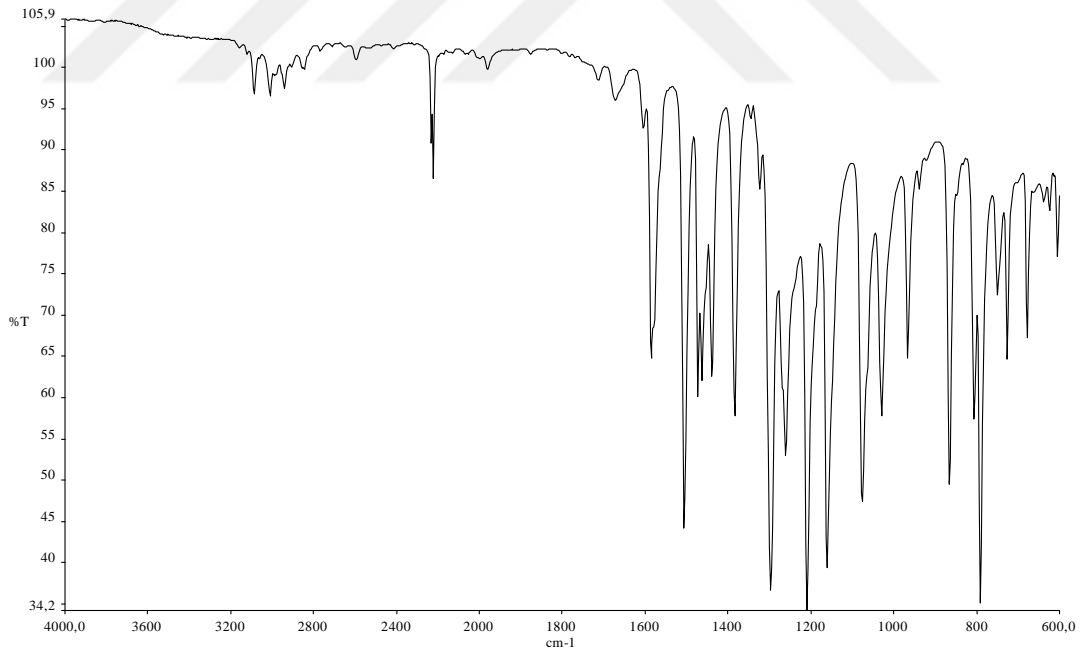
4.1.1 3-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (1) sentezi

3-Nitroftalonitril 0,7004 g (4,048 mmol), 2-bromo-4,5-dimetoksibenzil alkol 1 g (4,048 mmol), potasyum karbonat 0,839 g (6,07 mmol) ve 20 ml kuru dimetilformamid (DMF) kalın cidarlı tüp içine alınır ve vakumlanır. Tüp daha sonra manyetik karıştırıcı üstünde 50°C'ye ısıtılarak 5 gün karıştırılır. İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile izlenen tepkime sonlandırılır. Oluşan ürün buz içerisinde %10 HCl çözeltisi ile çöktürülür. Çöken ürün süzülür, nötralleşene kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur. Etil alkolden kristallendirilen saf ürün desikatörde kurutulur.

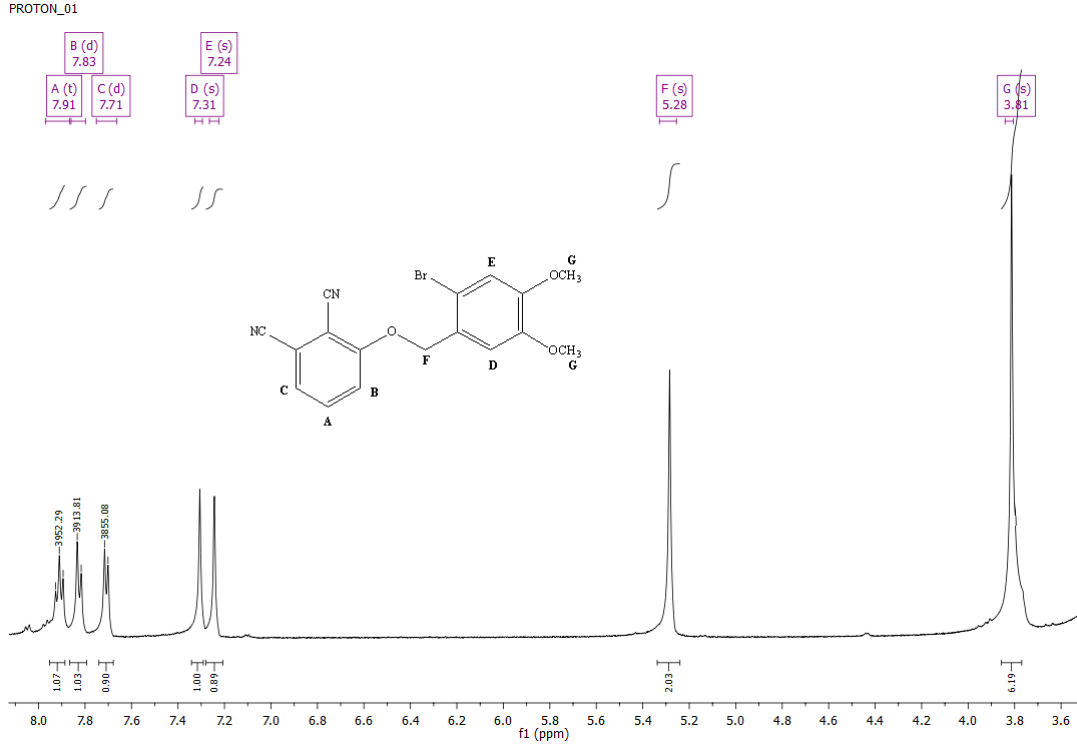
Verim: 1,1593g (% 76,78), **E.N:** 225-228°C. **FT-IR (ATR), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3100-3080 (Ar, CH), 2962-2930 (-CH), 2224 (-C \equiv N), 1598-1414 (Ar C=C), 1200-1174 (Ar-O-C), 800 (C-Br). **¹H NMR (d-DMSO, 500MHz) δ_{H} :** 7,91 (t, 1H, J=8Hz, Ar-H_A), 7,83 (d, 1H, J=8Hz, Ar-H_B), 7,71 (d, 1H, J=8Hz, Ar-H_C), 7,31 (s, 1H, Ar-H_D), 7,24 (s, 1H, Ar-H_E), 5,28 (s, 2H, -OCH_F), 3,81 (s, 6H, -OCH_G).



Şekil 4.1 : 3-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (1) sentezi.



Şekil 4.2 : 3-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (1) FT-IR spektrumu.

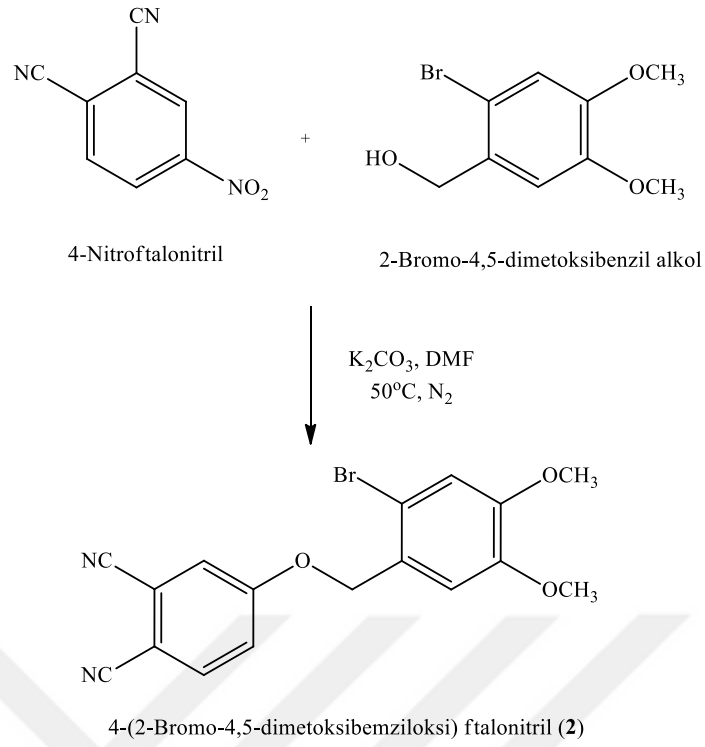


Şekil 4.3 : 3-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (1) ¹H-NMR spektrumu.

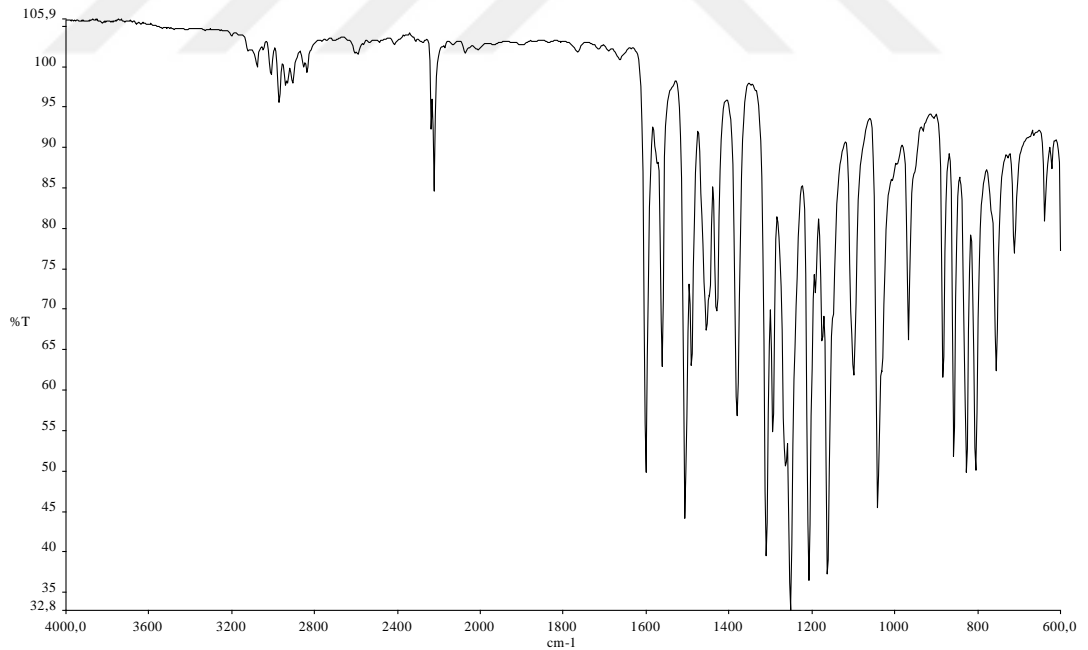
4.1.2 4-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (2) sentezi

4-Nitroftalonitril 0,7004 g (4,048 mmol), 2-bromo-4,5-dimetoksibenzil alkol 1 g (4,048 mmol), potasyum karbonat 0,839 g (6,07 mmol) ve 20 ml kuru DMF kalın cidarlı tüp içine alınır ve vakumlanır. Tüp daha sonra manyetik karıştırıcı üstünde 50°C'ye ısıtılarak 5 gün karıştırılır. TLC ile izlenen tepkime sonlandırılır. Oluşan ürün buz içerisinde %10 HCl çözeltisi ile çöktürülür. Çöken ürün süzülür, nötraleşene kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur. Etil alkolden kristallendirilen saf ürün desikatörde kurutulur.

Verim: 1,2435g (% 82,36), **E.N:** 178-181°C. **FT-IR (ATR), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3127-3007 (Ar, CH), 2983-2834 (-CH), 2226 (-C≡N), 1610-1415 (Ar, C=C), 1215-1103 (Ar-O-C), 805 (C-Br). **¹H NMR (d-DMSO, 500MHz) δ_{H} :** 8,08 (d, 1H, J=8Hz, Ar-H_A), 7,91 (s, 1H, Ar-H_B), 7,56 (d, 1H, J=8Hz, Ar-H_C), 7,27 (s, 1H, Ar-H_D), 7,22 (s, 1H, Ar-H_E), 5,19 (s, 2H, -OCH_F), 3,80 (s, 6H, -OCH_G).

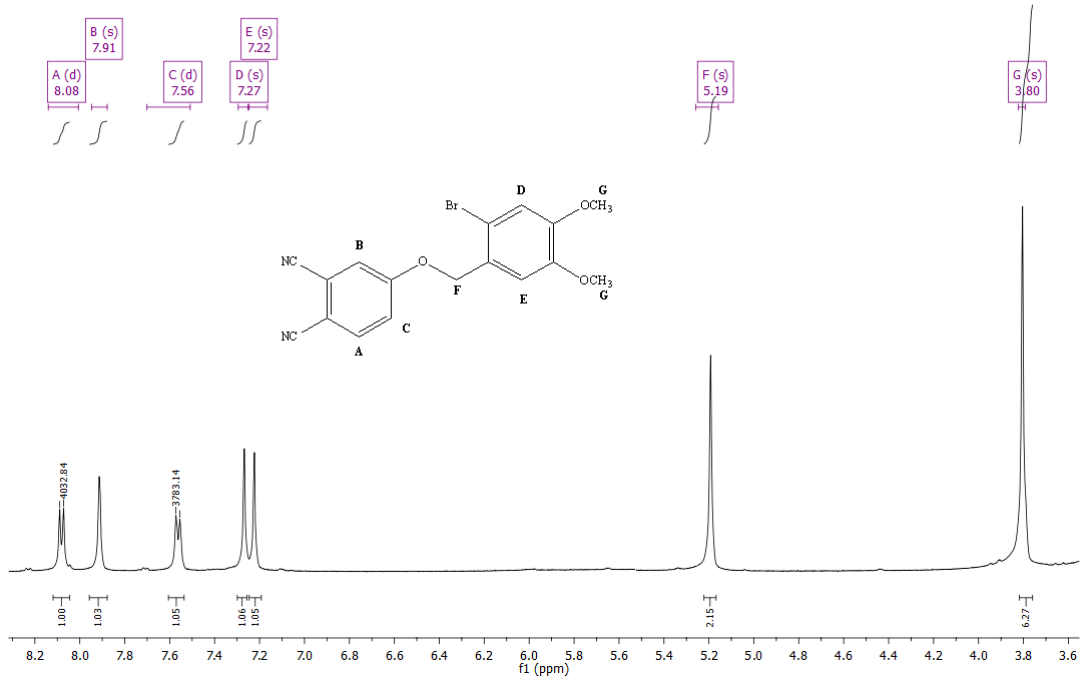


Şekil 4.4 : 4-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (2) sentezi.



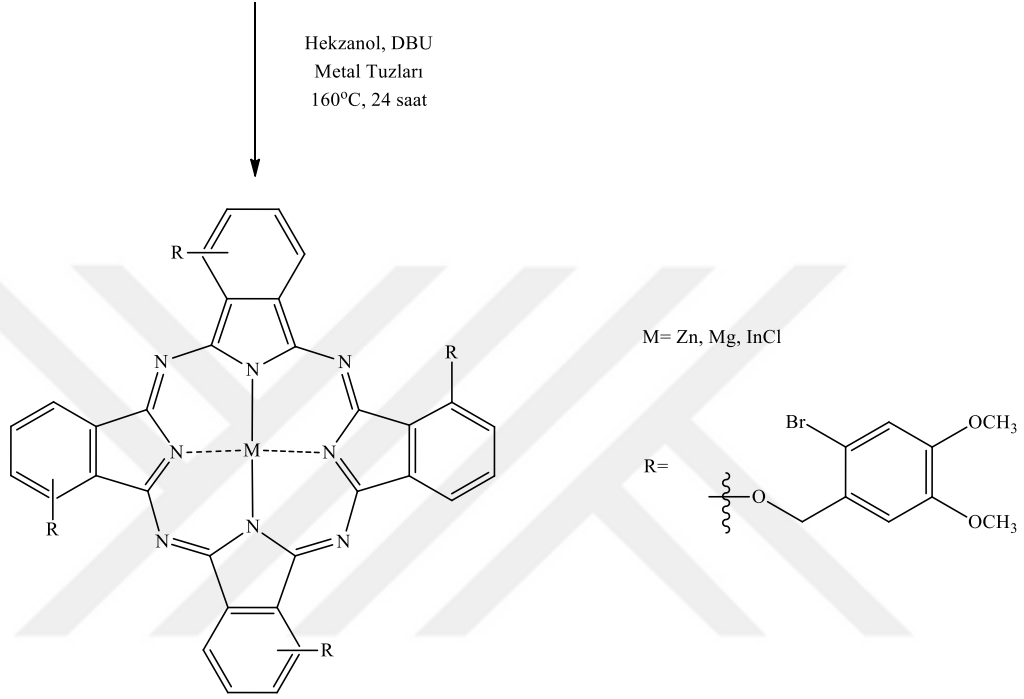
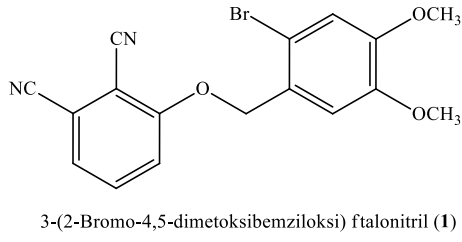
Şekil 4.5 : 4-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (2) FT-IR spektrumu.

PROTON_01



Şekil 4.6 : 4-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (2) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4.2 Non-periferal süstitüe metalli ftalosiyeninlerin (np-MPc) sentezi

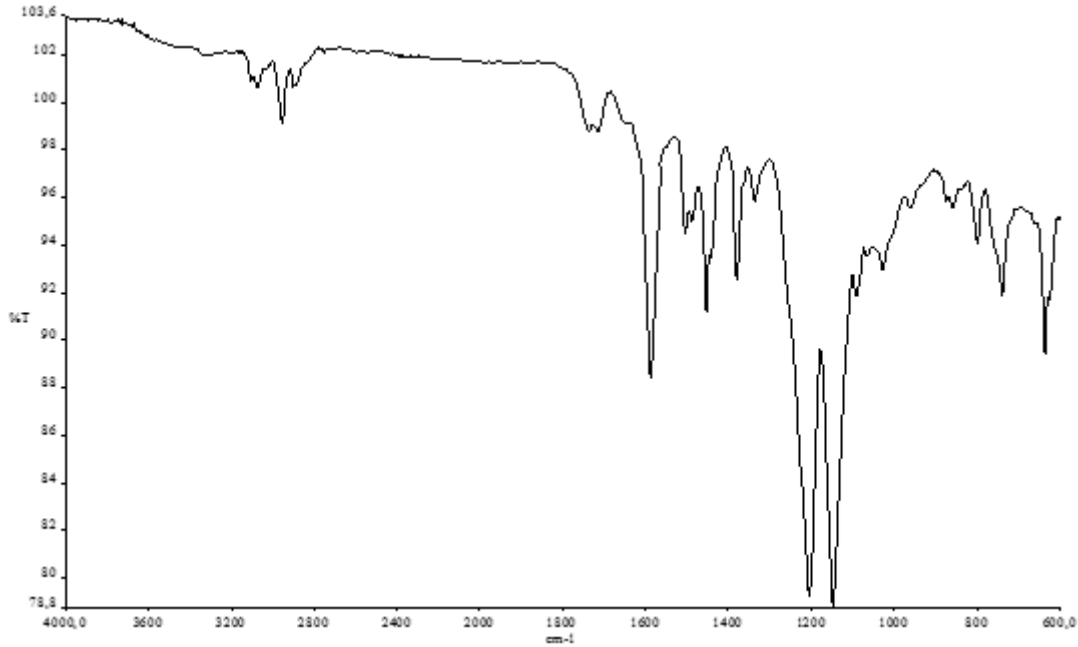


Şekil 4.7 : Non-periferal süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

4.2.1 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyenato çinko (II) (np-ZnPc) sentezi

3-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (1) 0,100 g (0,268 mmol) ile $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 0,0146 g (0,067 mmol) 2 ml hekzanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı tüpe alınır ve vakumlanır. Tüp daha sonra manyetik karıştırıcı üstünde 160°C'ye ısıtılıp 24 saat boyunca karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı metanol ile çöktürülür. Metanol, etanol, tetrahidrofur, etil asetat ve aseton ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurutulur.

Verim: 0,069 g (% 66,10), **E.N:** >300°C. **FT-IR (ATR), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3095-3001 (Ar, CH), 2912-2818 (-CH), 1623-1598 (-C=N), 11608-1409 (Ar, C=C), 1217-1103 (Ar-O-C), 790 (C-Br).

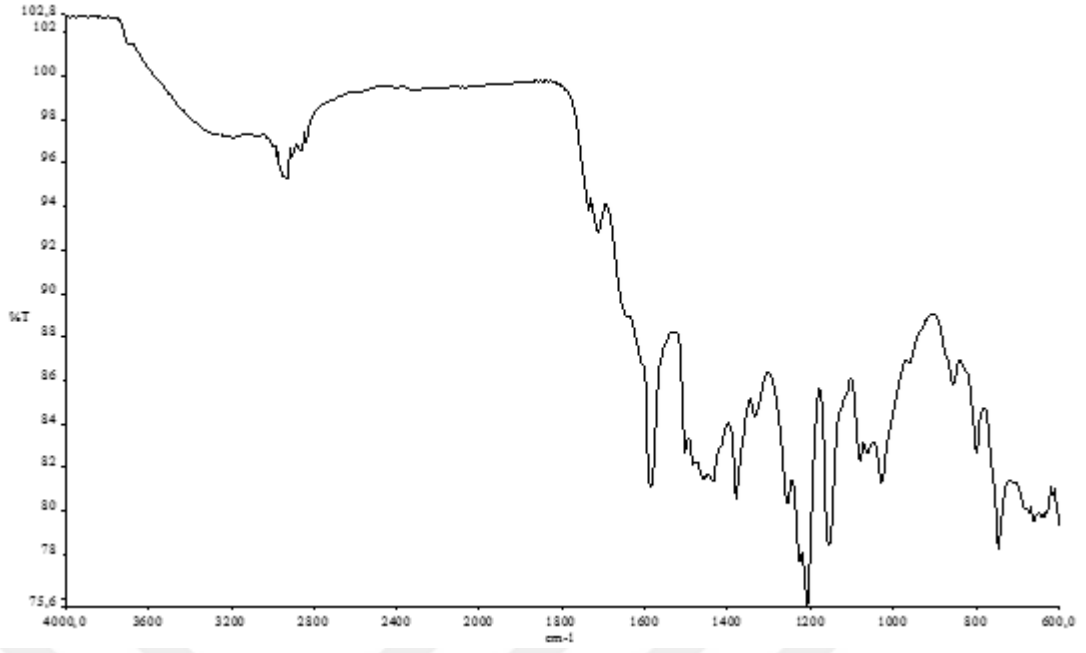


Şekil 4.8 : np-ZnPc FT-IR spektrumu.

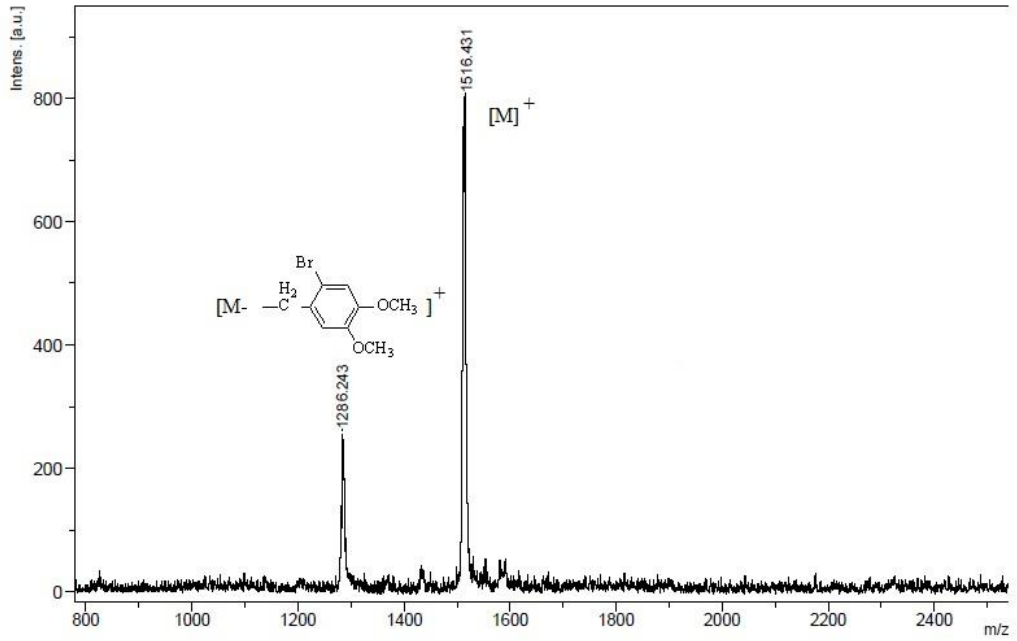
4.2.2 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyanimato magnezyum (II) (np-MgPc) sentezi

3-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (**1**) 0,100 g (0,268 mmol) ile MgCl_2 0,0064 g (0,067 mmol) 2 ml hekzanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı tüpe alınır ve vakumlanır. Tüp daha sonra manyetik karıştırıcı üstünde 160°C'ye ısıtılıp 24 saat boyunca karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı metanol ile çöktürülür. Metanol, etanol, tetrahidrofuran, etil asetat ve aseton ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurutulur.

Verim: 0,084 g (% 82,70), **E.N:** >300°C. **FT-IR (ATR), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3032-2917 (Ar, CH), 2911-2808 (-CH), 1638 (-C=N), 1603-1423 (Ar, C=C), 1210-1121 (Ar-O-C), 765 (C-Br). **MALDI-TOF m/z:** 1516,431 $[\text{M}]^+$.



Şekil 4.9 : np-MgPc FT-IR spektrumu.

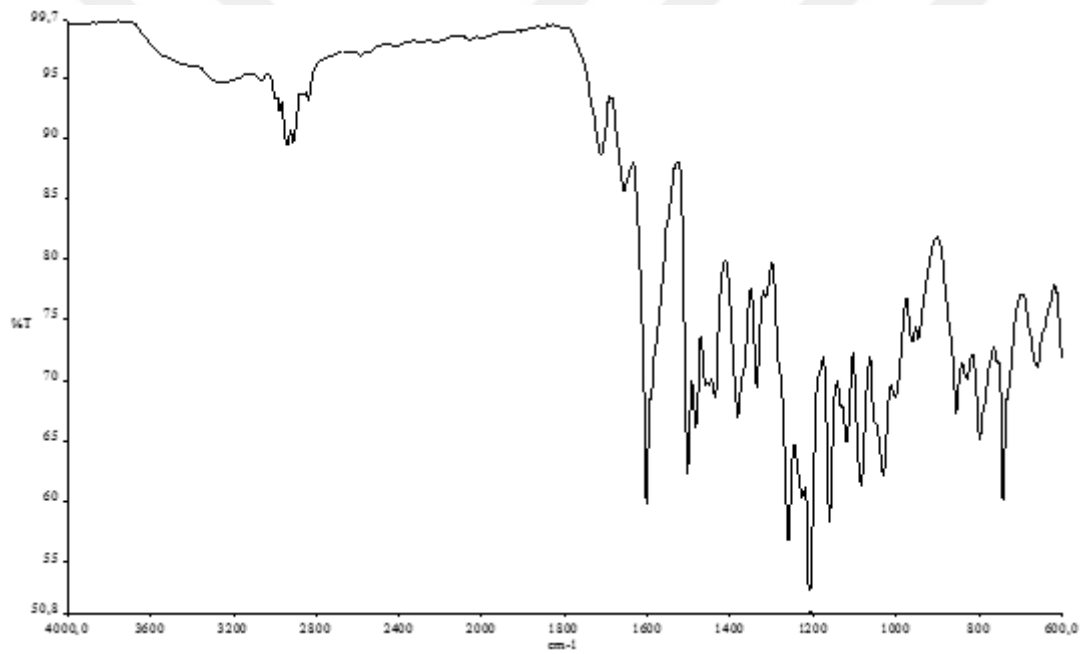


Şekil 4.10 : np-MgPc MALDI-TOF spektrumu.

4.2.3 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyanimato indiyum (III) klorür (np-InClPc) sentezi

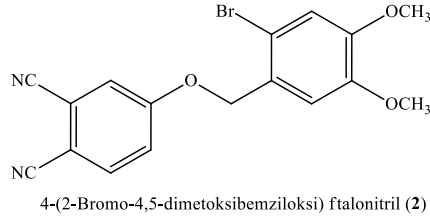
3-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (**1**) 0,100 g (0,268 mmol) ile InCl_3 0,0148 g (0,067 mmol) 5 ml hekzanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı tüpe alınır ve vakumlanır. Tüp daha sonra manyetik karıştırıcı üstünde 170°C 'ye ısıtılıp 24 saat boyunca karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı metanol ile çöktürülür. Metanol, etanol ve etil asetat ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurutulur.

Verim: 0,051 g (% 46,32), **E.N:** $>300^\circ\text{C}$. **FT-IR (ATR), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$:** 3032-2917 (Ar, CH), 2911-2808 (-CH), 1648 (-C=N), 1605-1411 (Ar, C=C), 1220-1140 (Ar-O-C), 762 (C-Br).

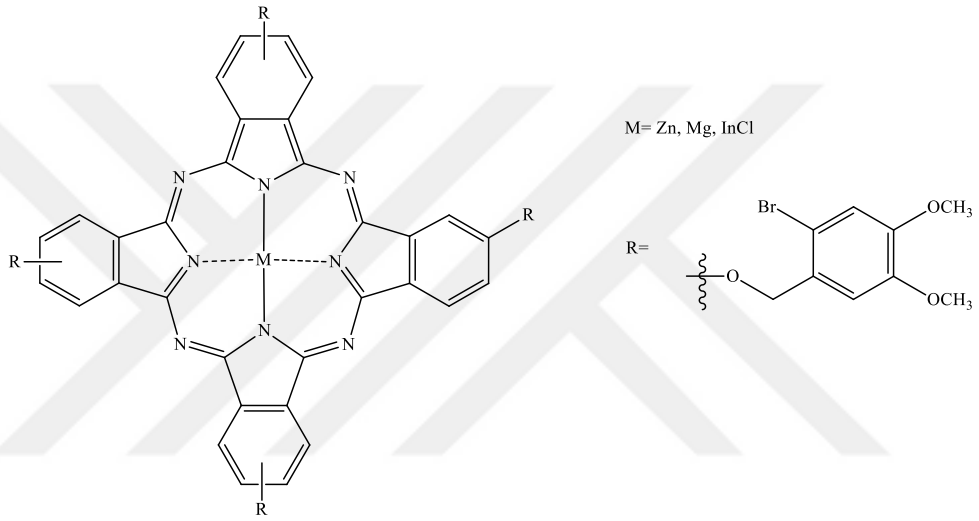


Şekil 4.11 : np-InClPc FT-IR spektrumu.

4.3 Periferel süstitüe metalli ftalosiyeninlerin (p-MPc) sentezi



Hekzanol, DBU
Metal Tuzları
160°C, 24 saat

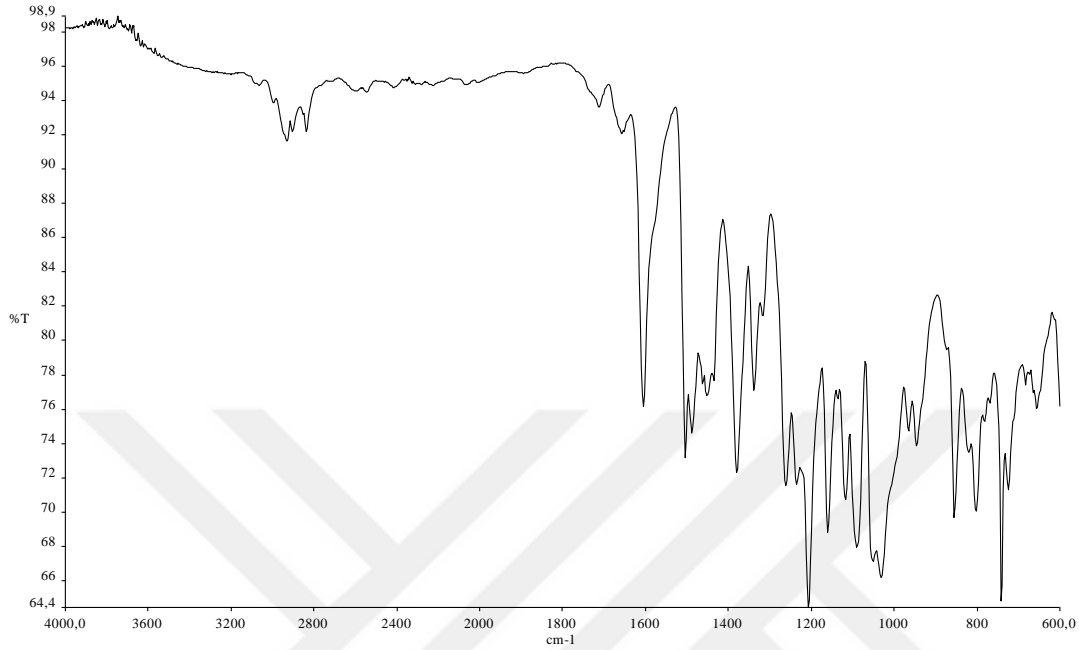


Şekil 4.12 : Periferel süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

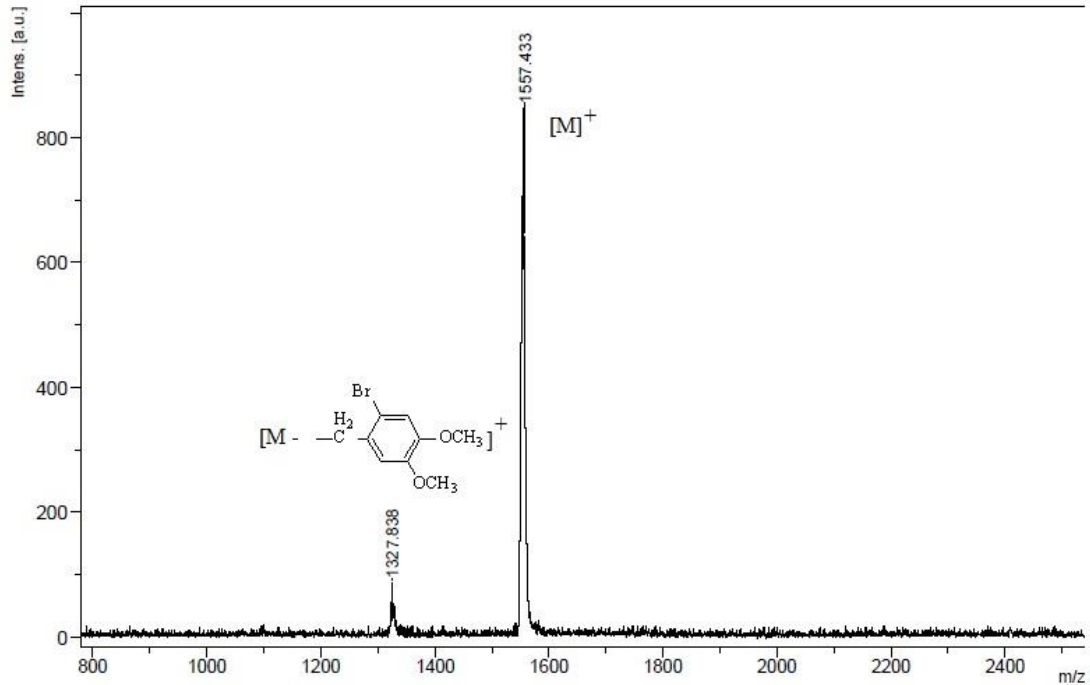
4.3.1 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyenato çinko (II) (p-ZnPc) sentezi

4-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (2) 0,100 g (0,268 mmol) ile $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 0,0146 g (0,067 mmol) 2 ml hekzanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı tüpe alınır ve vakumlanır. Tüp daha sonra manyetik karıştırıcı üstünde 160°C'ye ısıtılıp 24 saat boyunca karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı metanol ile çöktürülür. Metanol, etanol, tetrahidrofur, etil asetat ve aseton ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurutulur.

Verim: 0,018 g (% 17,44), **E.N:** >300°C. **FT-IR (ATR), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3100-2873 (Ar, CH), 2868-2806 (-CH), 1637 (-C=N), 1608-1414 (Ar, C=C), 1209-1115 (Ar-O-C), 768 (C-Br). **MALDI-TOF MS m/z :** 1557.433 $[\text{M}]^+$.



Şekil 4.13 : p-ZnPc FT-IR spektrumu.

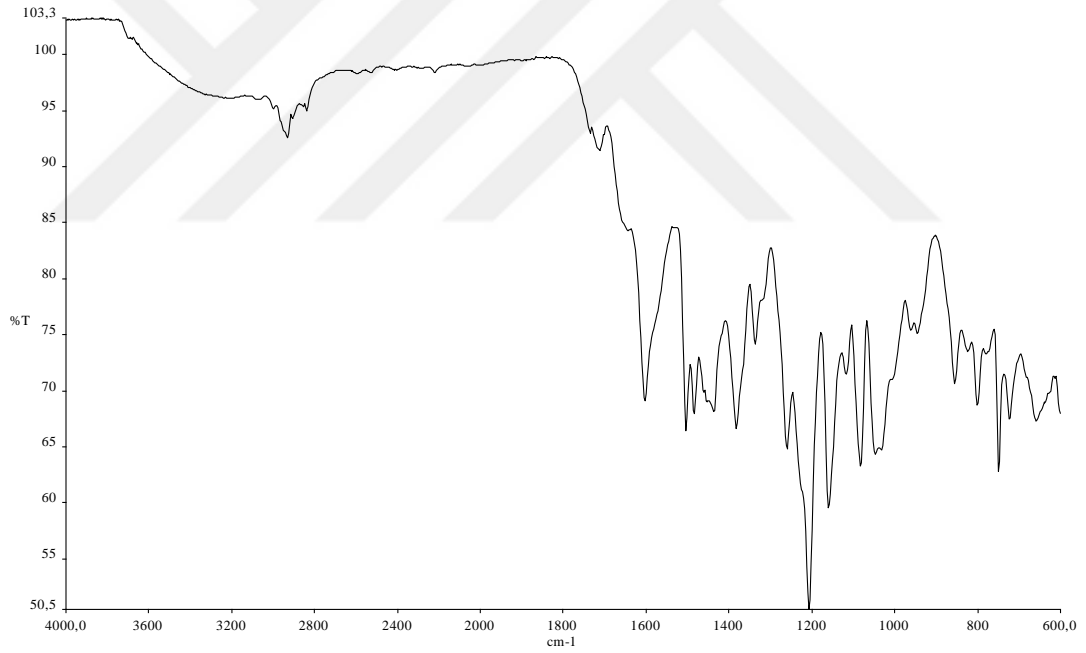


Şekil 4.14 : p-ZnPc MALDI-TOF spektrumu.

4.3.2 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyanimato magnezyum (II) (p-MgPc) sentezi

4-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (**2**) 0,100 g (0,268 mmol) ile MgCl₂ 0,0064 g (0,067 mmol) 2 ml hekzanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı tüpe alınır ve vakumlanır. Tüp daha sonra manyetik karıştırıcı üstünde 160°C'ye ısıtılıp 24 saat boyunca karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı metanol ile çöktürülür. Metanol, etanol, tetrahidrofuran, etil asetat ve aseton ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurutulur.

Verim: 0,055 g (% 54,10), **E.N:** >300°C. **FT-IR (ATR), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3022-2916 (Ar, CH), 2875-2800 (-CH), 1634 (-C=N), 1617-1409 (Ar, C=C), 1219-1129 (Ar-O-C), 775 (C-Br).



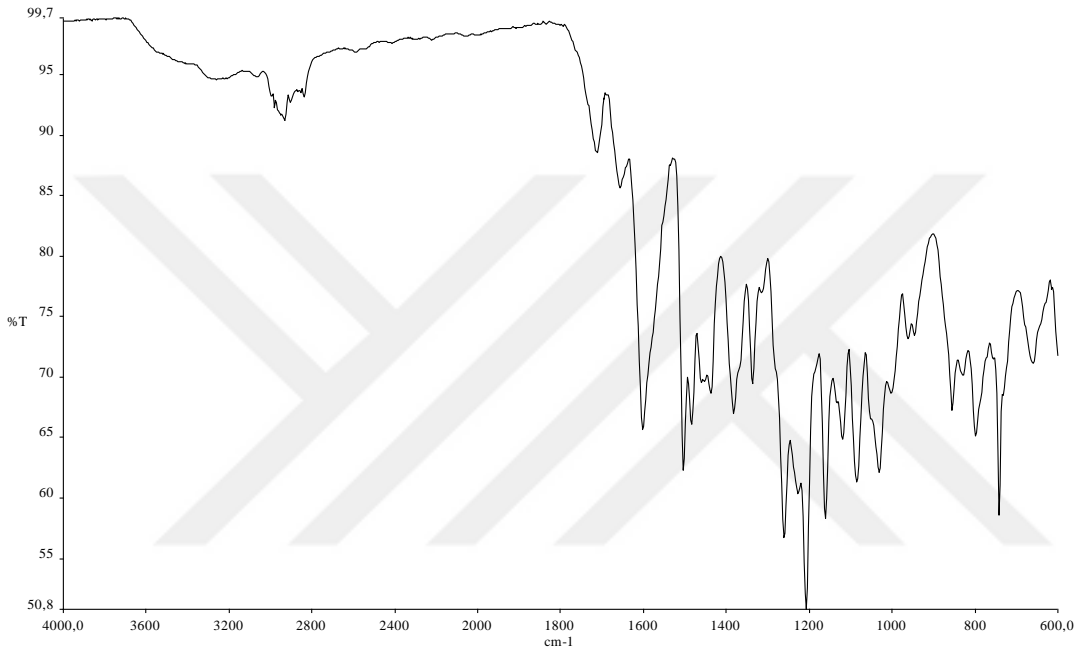
Şekil 4.15 : p-MgPc FT-IR spektrumu.

4.3.3 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyanimato indiyum (III) klorür (p-InClPc) sentezi

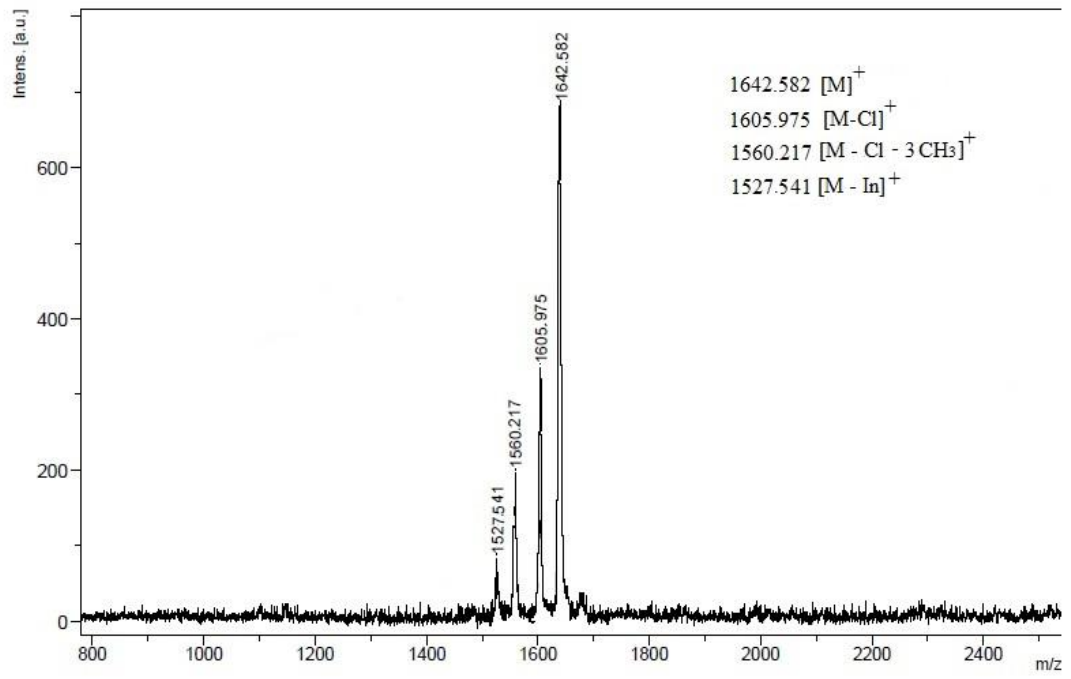
4-(2-Bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (**2**) 0,100 g (0,268 mmol) ile InCl₃ 0,0148 g (0,067 mmol) 2 ml hekzanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı tüpe

alınır ve vakumlanır. Tüp daha sonra manyetik karıştırıcı üstünde 160°C'ye ısıtılıp 24 saat boyunca karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı metanol ile çöktürülür. Metanol, etanol, tetrahidrofur, etil asetat ve aseton ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurutulur.

Verim: 0,0683 g (% 62,09), **E.N:** >300°C. **FT-IR (ATR), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3041-2917 (Ar, CH), 2916-2806 (-CH), 1636 (-C=N), 1615-1415 (Ar, C=C), 1300-1157 (Ar-O-C), 776 (C-Br). **MALDI-TOF MS m/z :** 1642.582 $[\text{M}]^+$, 1605.975 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.



Şekil 4.16 : p-InClPc FT-IR spektrumu.



Şekil 4.17 : p-InClPc MALDI-TOF MS spektrumu.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

5.1 Sonuçlar

Bu yüksek lisans tezinde, 2-bromo-4,5-dimetoksibenzil alkol başlangıç maddesinin 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril ile tepkimesinden sırasıyla 3-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (**1**) ve 4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (**2**) sentezlendi ve saflaştırıldı. Daha sonra (**1**) bileşiği kullanılarak;

- 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyanimato çinko (II) (**np-ZnPc**),
- 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyanimato magnezyum (II) (**np-MgPc**),
- 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyanimato indiyum (III) klorür (**np-InClPc**),

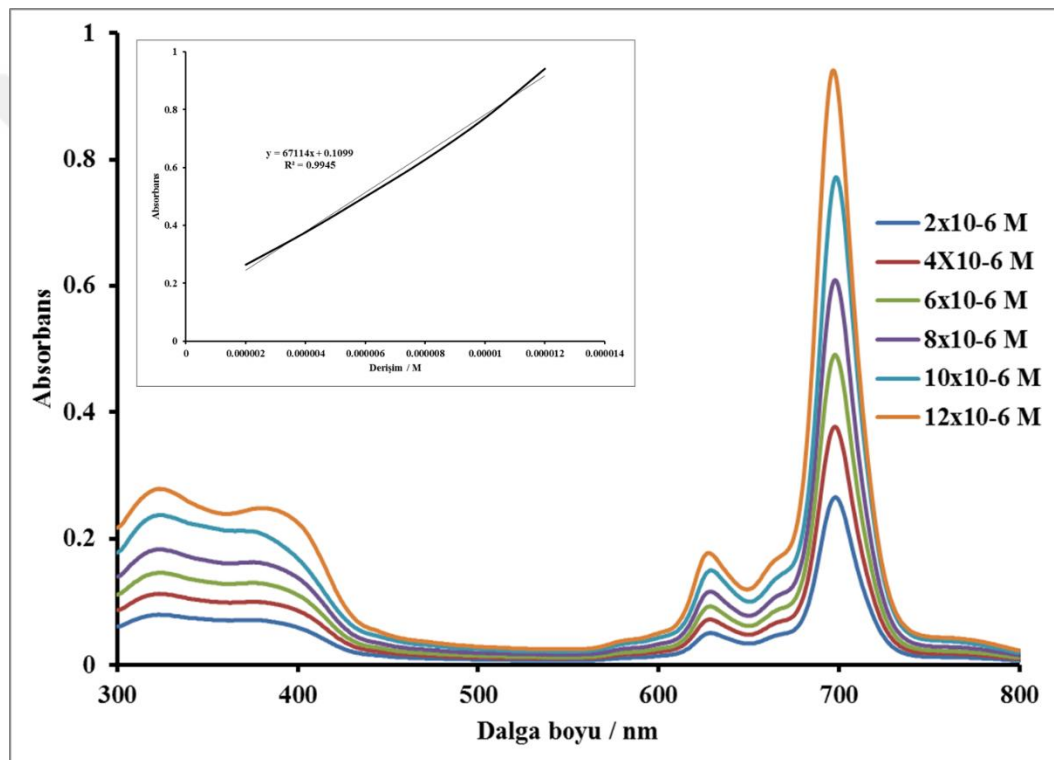
(**2**) bileşiği kullanılarak;

- 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyanimato çinko (II) (**p-ZnPc**),
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyanimato magnezyum (II) (**p-MgPc**),
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalosiyanimato indiyum (III) klorür (**p-InClPc**) sentezlendi ve saflaştırıldı.

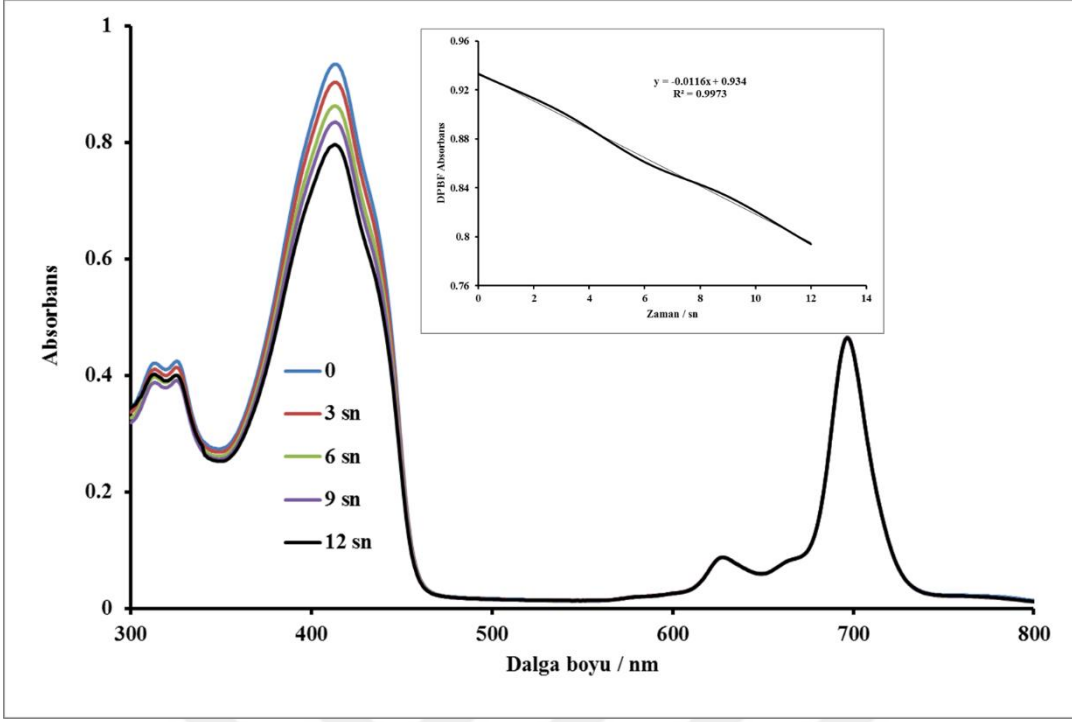
Elde edilen ftalonitril ve ftalosiyanim türevlerinin karakterizasyonları ve özelliklerinin araştırılmasında UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR, MALDI-TOF ve floresan spektrofotometre kullanılmıştır. Zn, Mg ve In metalli ftalosiyanimlerin, singlet oksijen kuantum verimi, fotobozunma kuantum verimi ve floresans kuantum verimi ölçümleri DMF çözücüsü içerisinde yapılmıştır. 1×10^{-5} M derişimde hazırlanan

ftalosiyanin türevlerinin (**np-ZnPc**, **np-MgPc**, **np-InClPc**, **p-ZnPc**, **p-MgPc**, **p-InClPc**) singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri için $3 \times 10^{-5} \text{M}$ derişimde hazırlanan singlet oksijene duyarlı bir floresans söndürücü olan difenilisobenzofuran (DPBF) kullanılmıştır. Singlet oksijen kuantum verimi ve fotobozunma kuantum verimi ölçümleri için ışık kaynağı olarak 300 Watt'lık General Electric Quartz lamba (singlet oksijen kuantum verimi ölçümünde 30 V, fotobozunma kuantum verimi ölçümünde 100 V ışık), su filtresi ve 670 nm ile 600 nm'lik iki filtre kullanılmıştır.

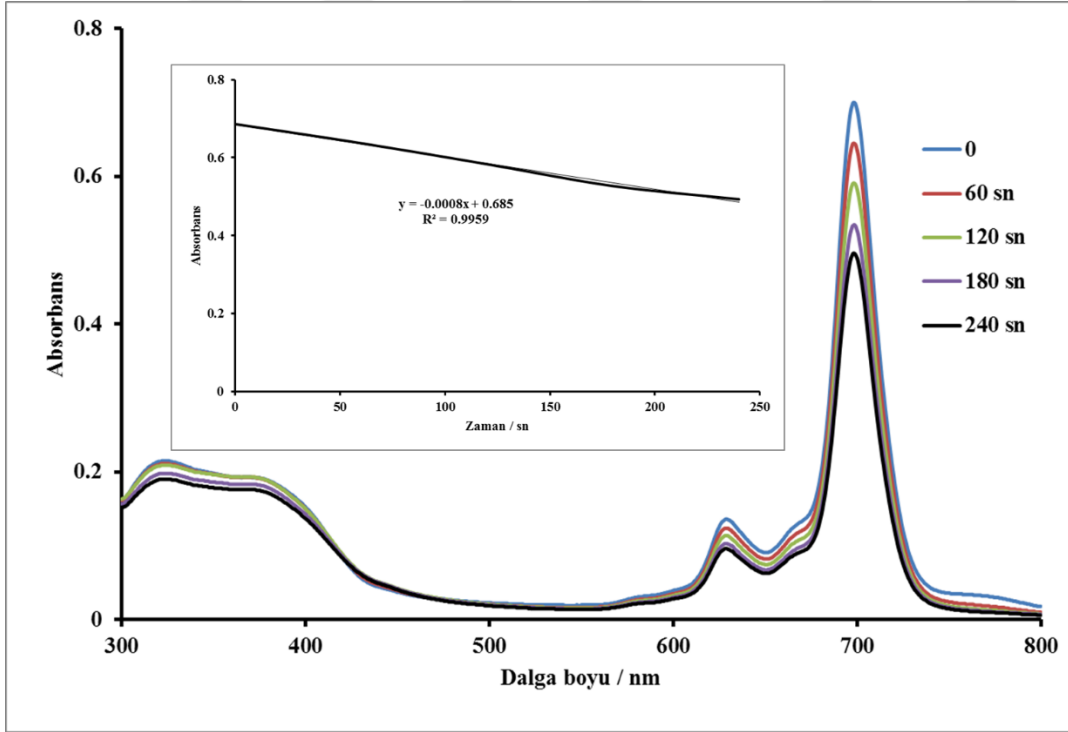
np-ZnPc bileşğinin spektroskopik, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesinde elde edilen spektrumlar Şekil 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4'de verilmiştir.



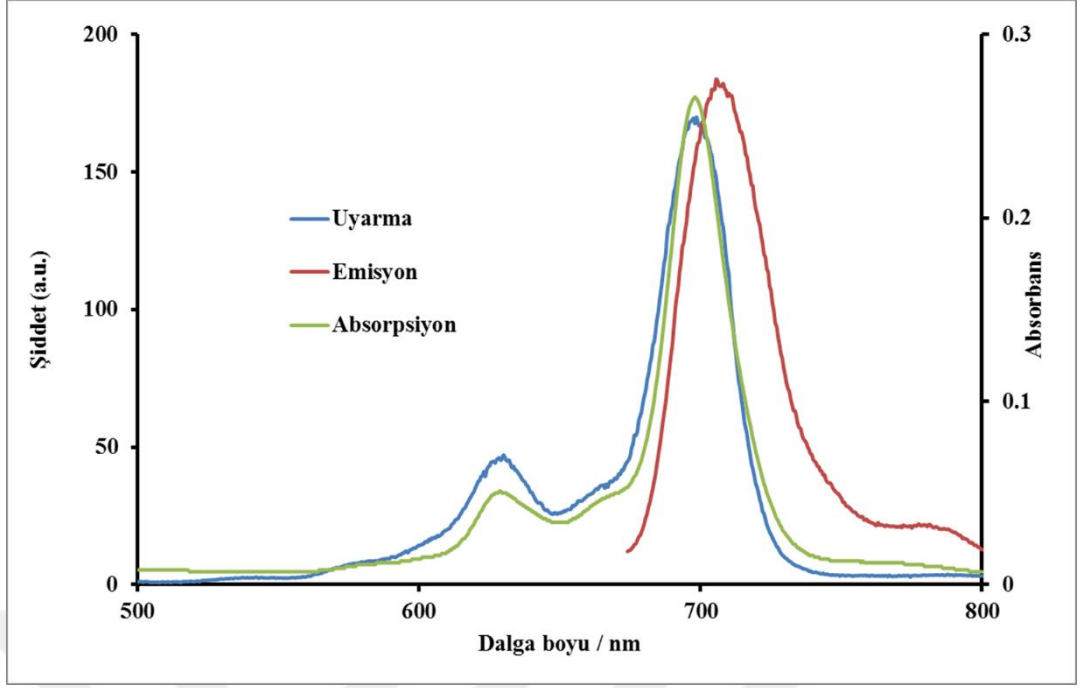
Şekil 5.1 : **np-ZnPc** bileşğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumu.



Şekil 5.2 : np-ZnPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).

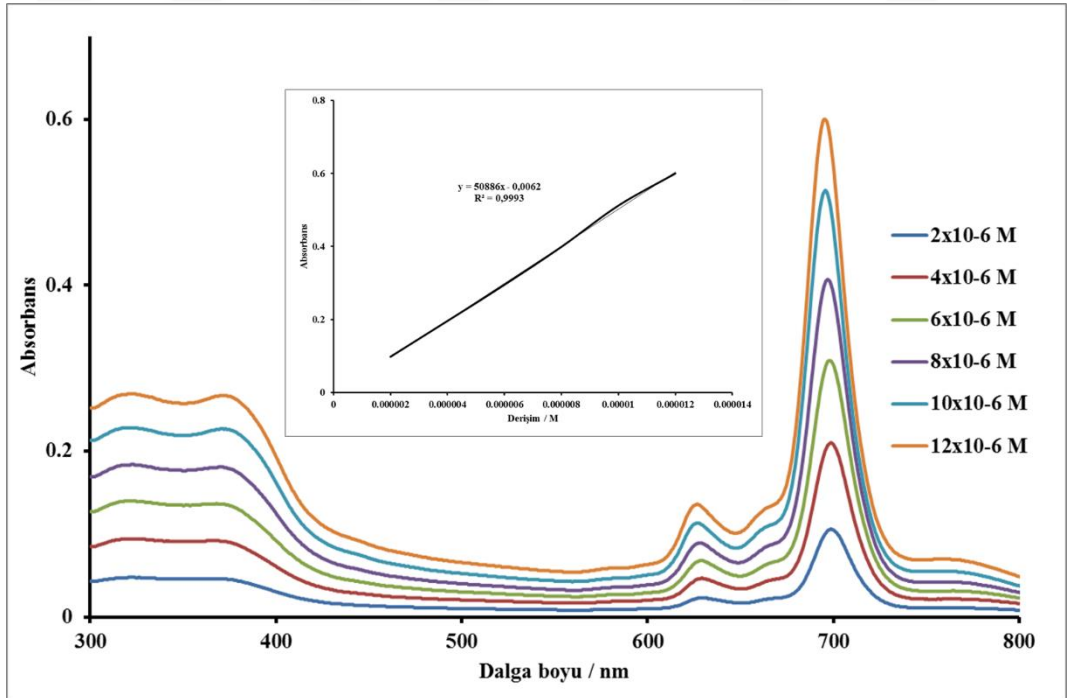


Şekil 5.3 : np-ZnPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).

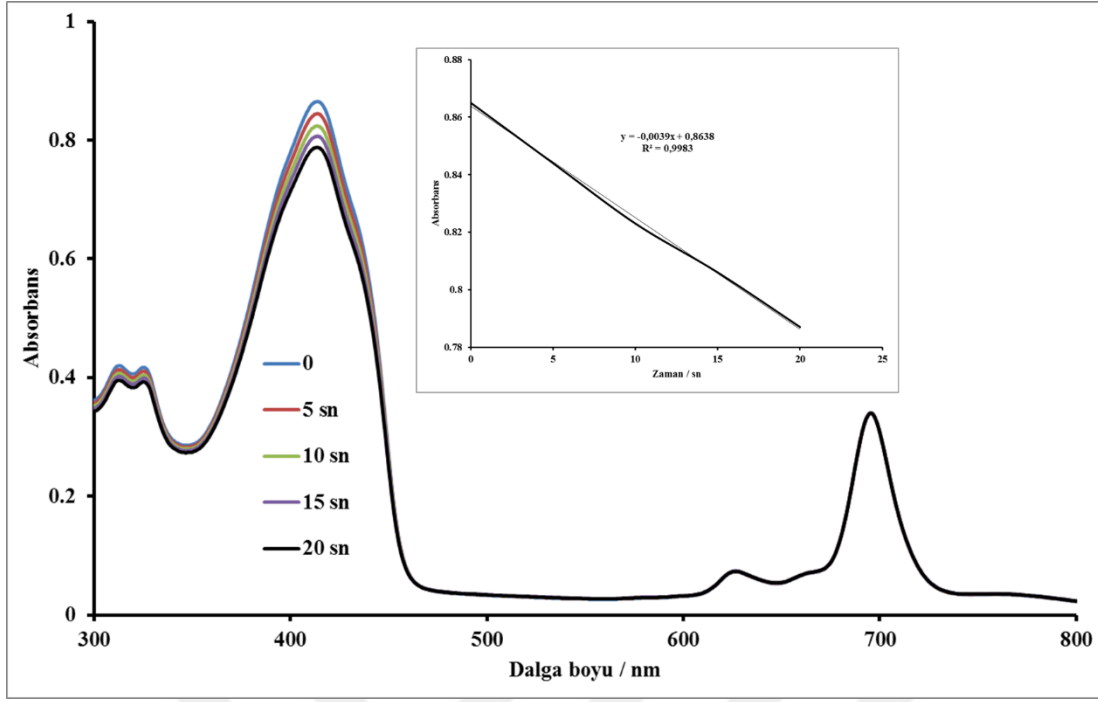


Şekil 5.4 : np-ZnPc bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} :664 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: 2×10^{-6} M).

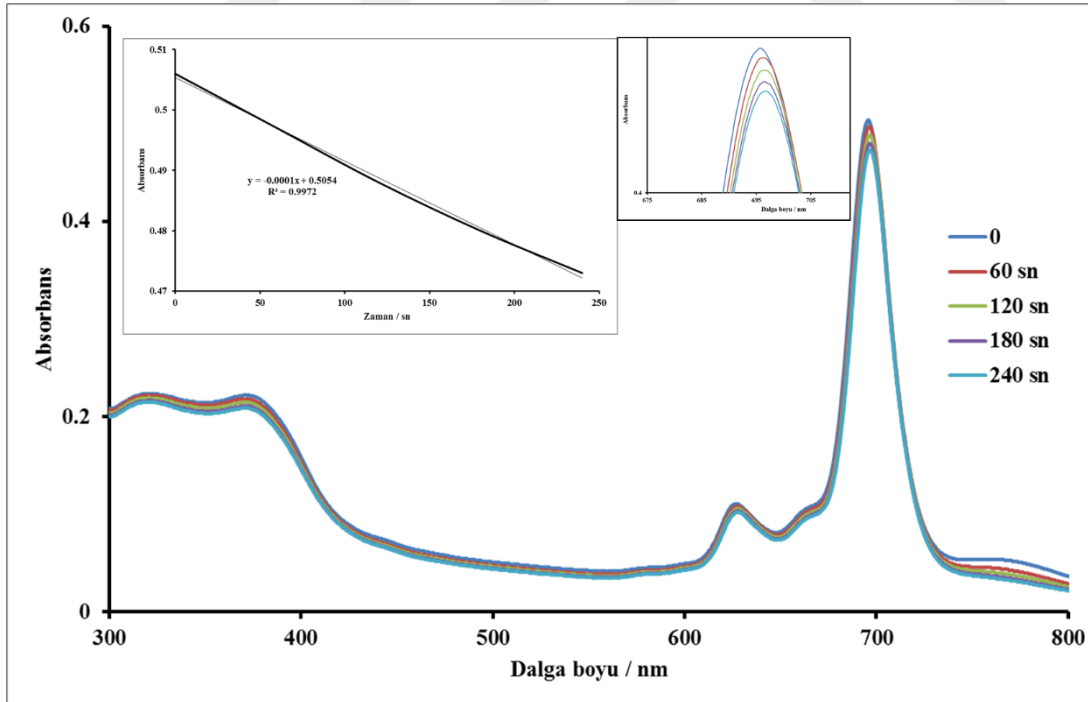
np-MgPc bileşiğinin spektroskopik, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesinde elde edilen spektrumlar Şekil 5.5, 5.6, 5.7 ve 5.8’de verilmiştir.



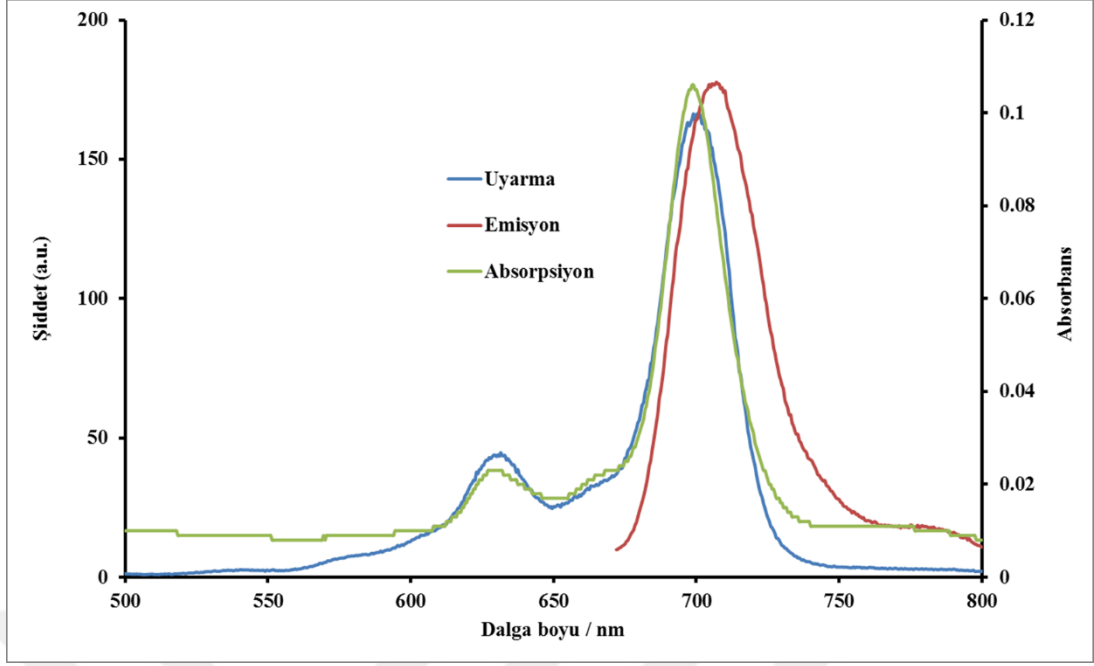
Şekil 5.5 : np-MgPc bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumu.



Şekil 5.6 : np-MgPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{ M}$).

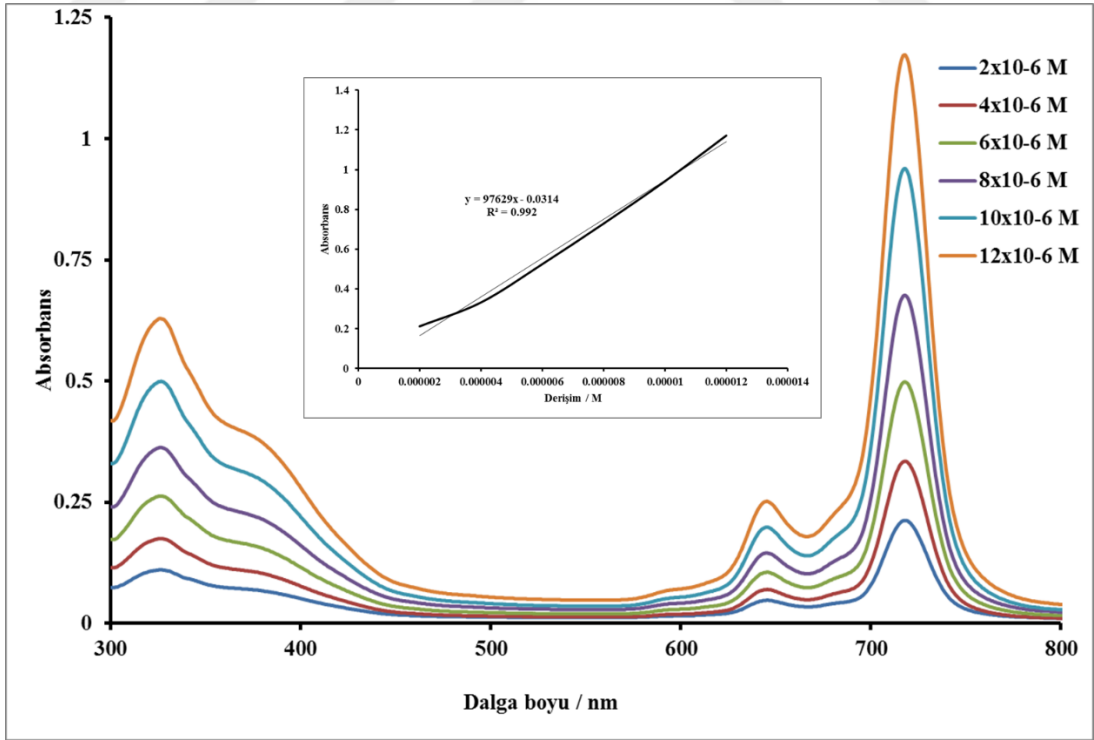


Şekil 5.7 : np-MgPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{ M}$).

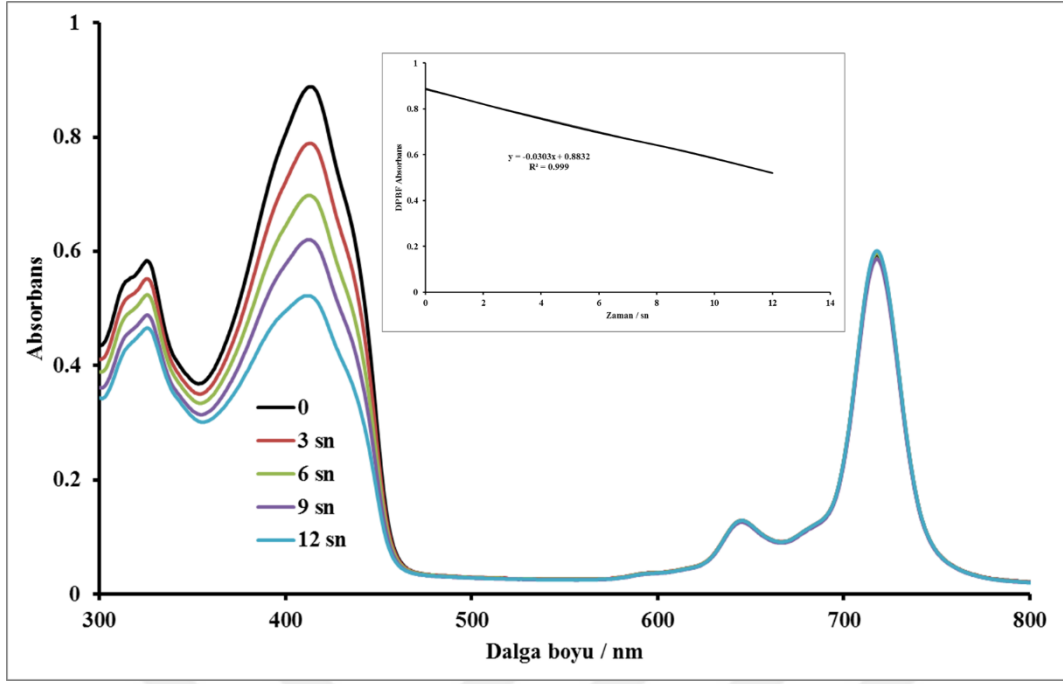


Şekil 5.8 : np-MgPc bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} :662 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: 2×10^{-6} M).

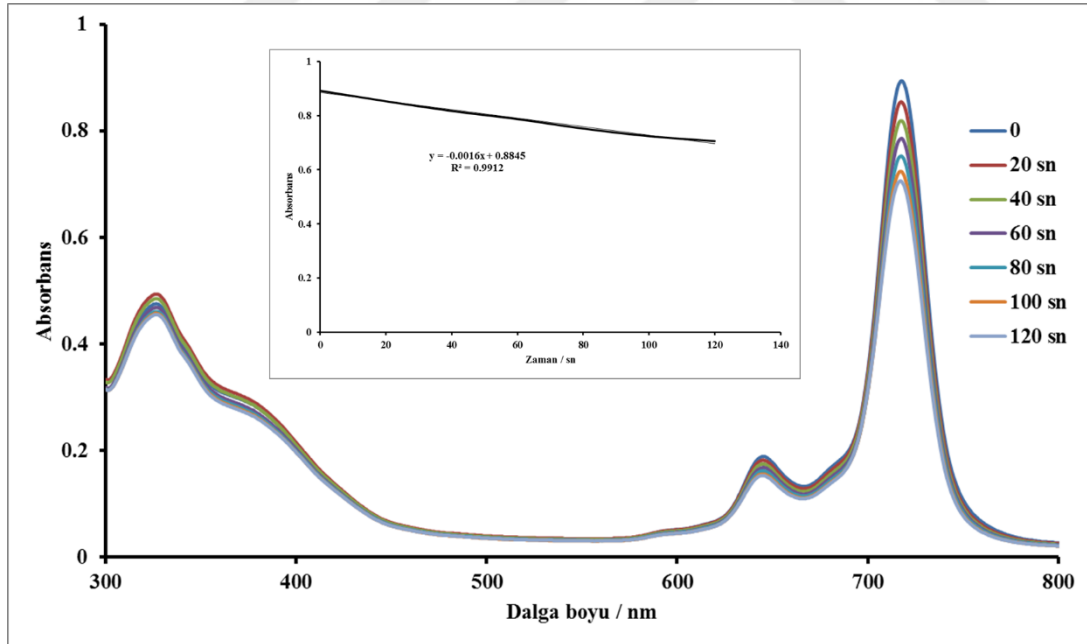
np-InClPc bileşiğinin spektroskopik, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesinde elde edilen spektrumlar Şekil 5.9, 5.10, 5.11 ve 5.12’de verilmiştir.



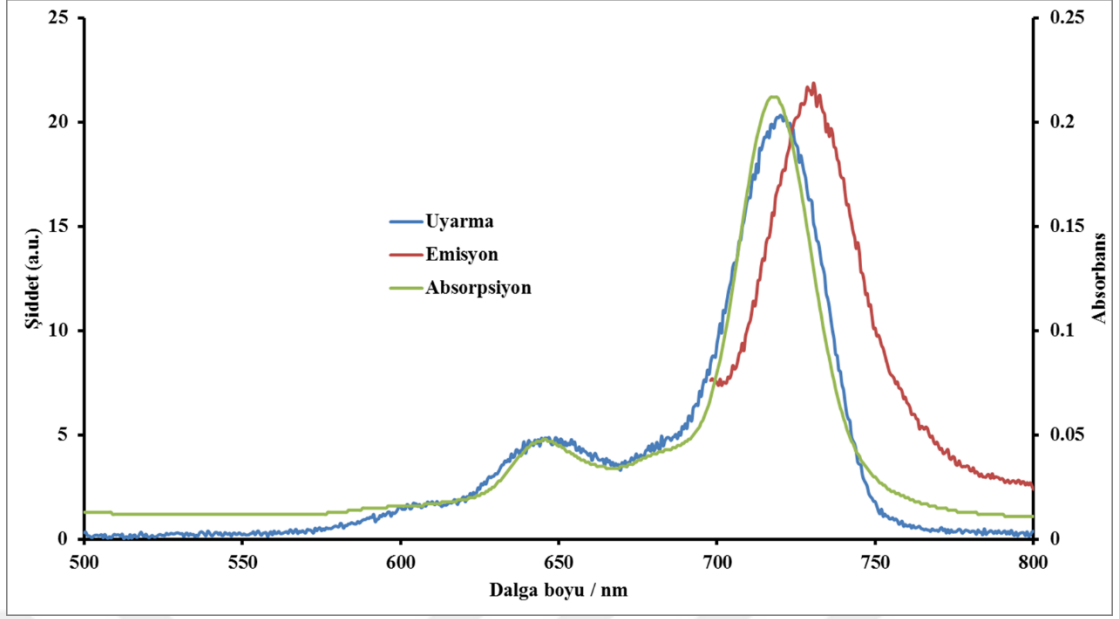
Şekil 5.9 : np-InClPc bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumu.



Şekil 5.10 : np-InClPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).

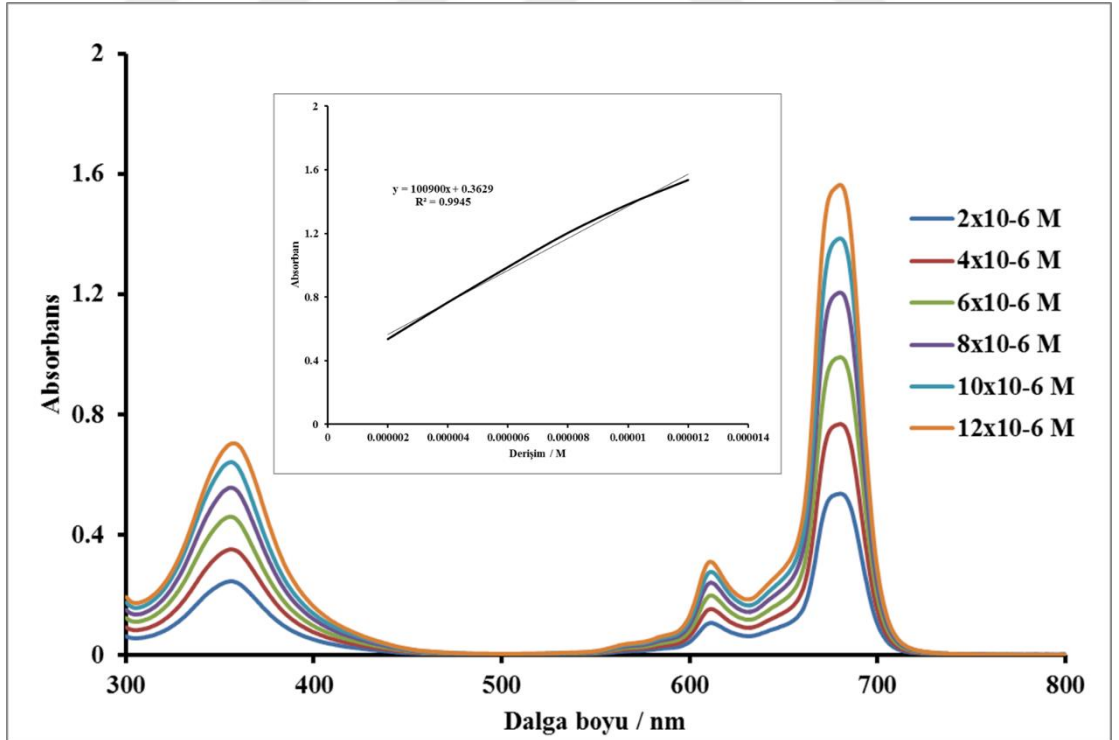


Şekil 5.11 : np-InClPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).

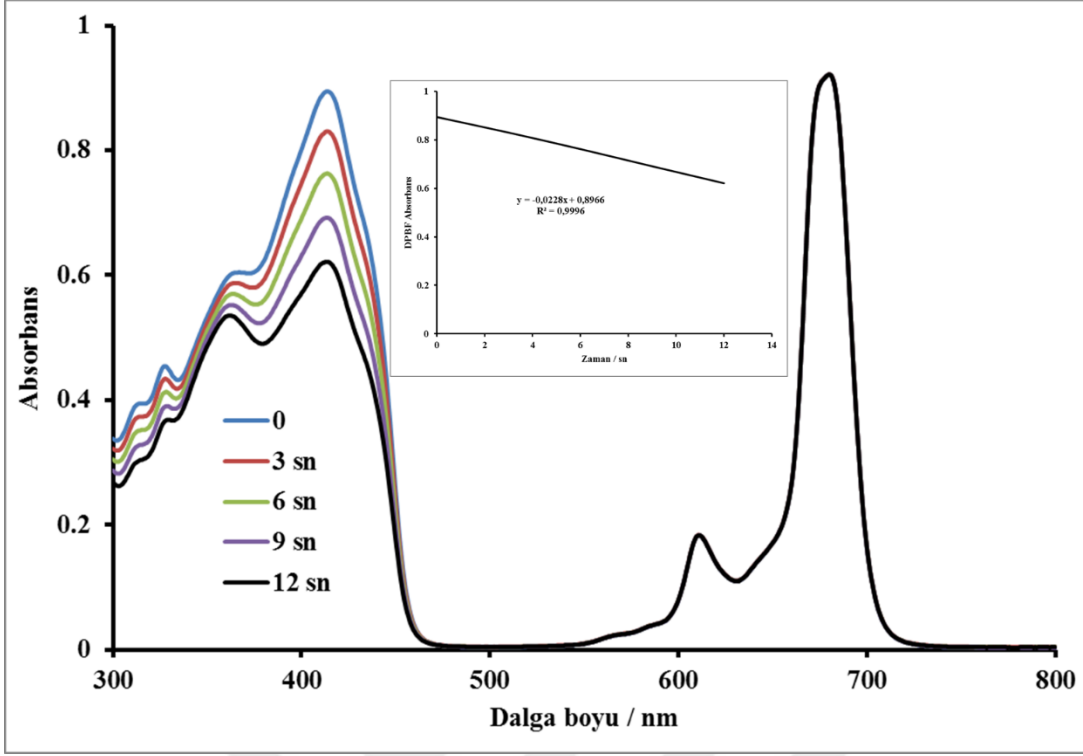


Şekil 5.12 : np-InClPc bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} :680 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: 2×10^{-6} M).

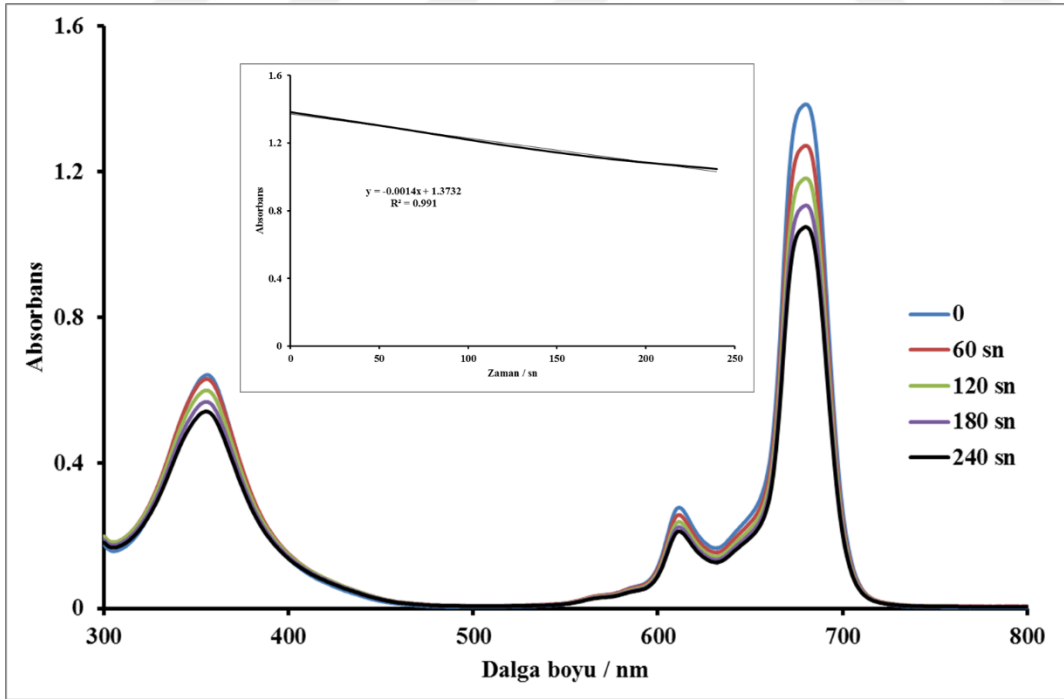
p-ZnPc bileşiğinin spektroskopik, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesinde elde edilen spektrumlar Şekil 5.13, 5.14, 5.15 ve 5.16'da verilmiştir.



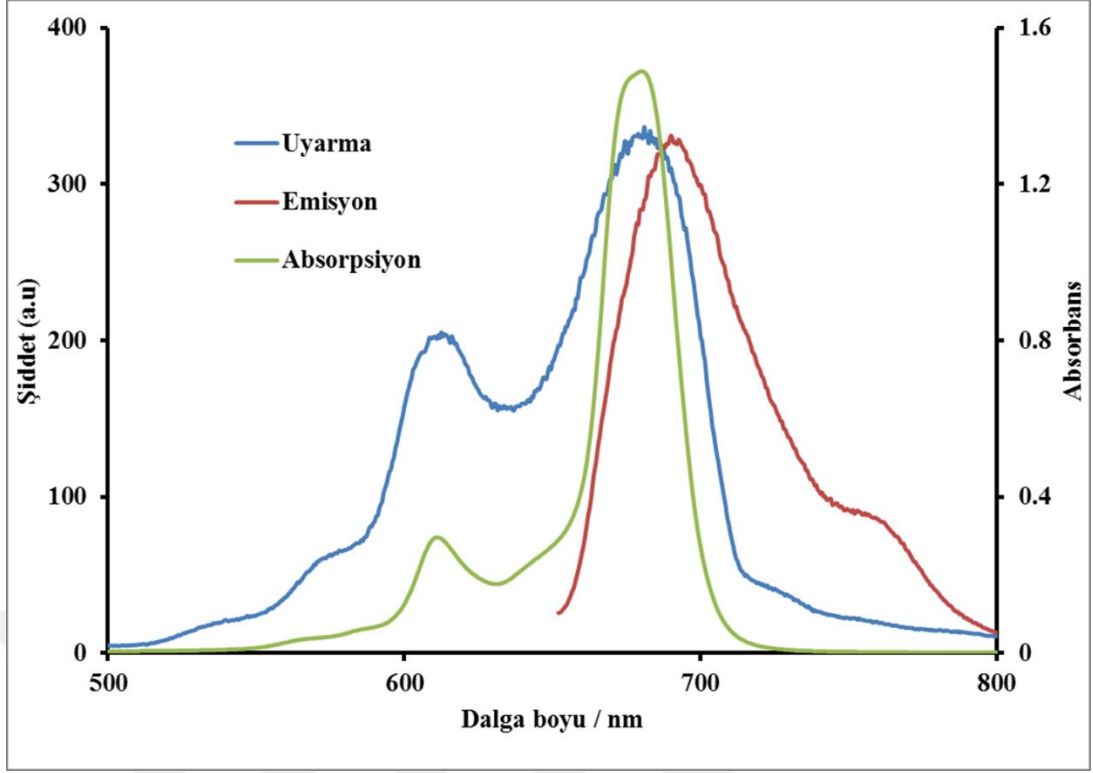
Şekil 5.13 : p-ZnPc bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumu.



Şekil 5.14 : p-ZnPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).

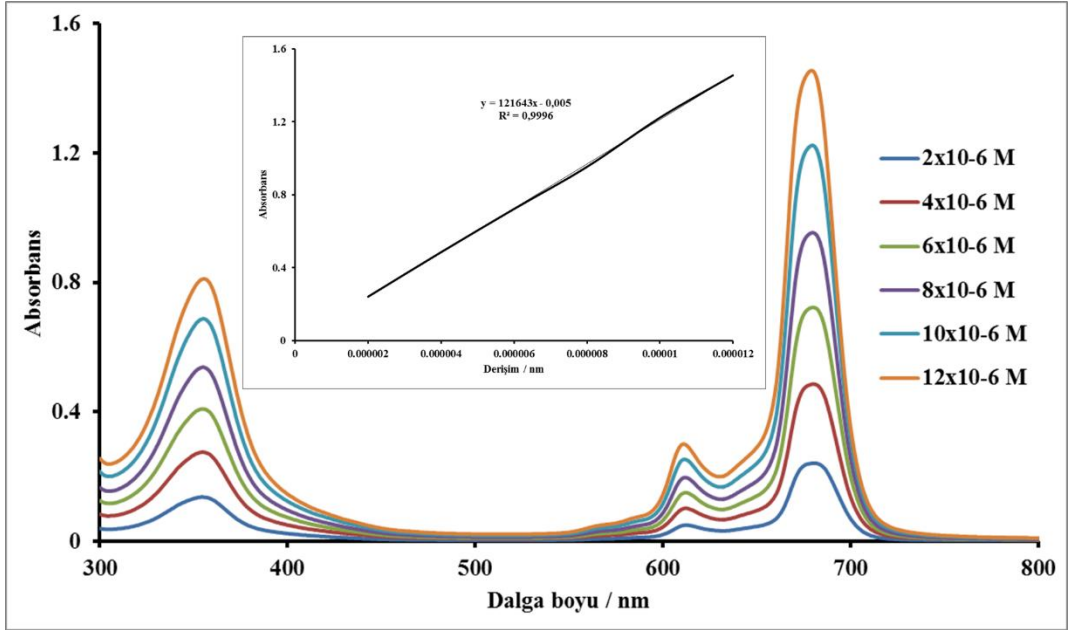


Şekil 5.15 : p-ZnPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$).

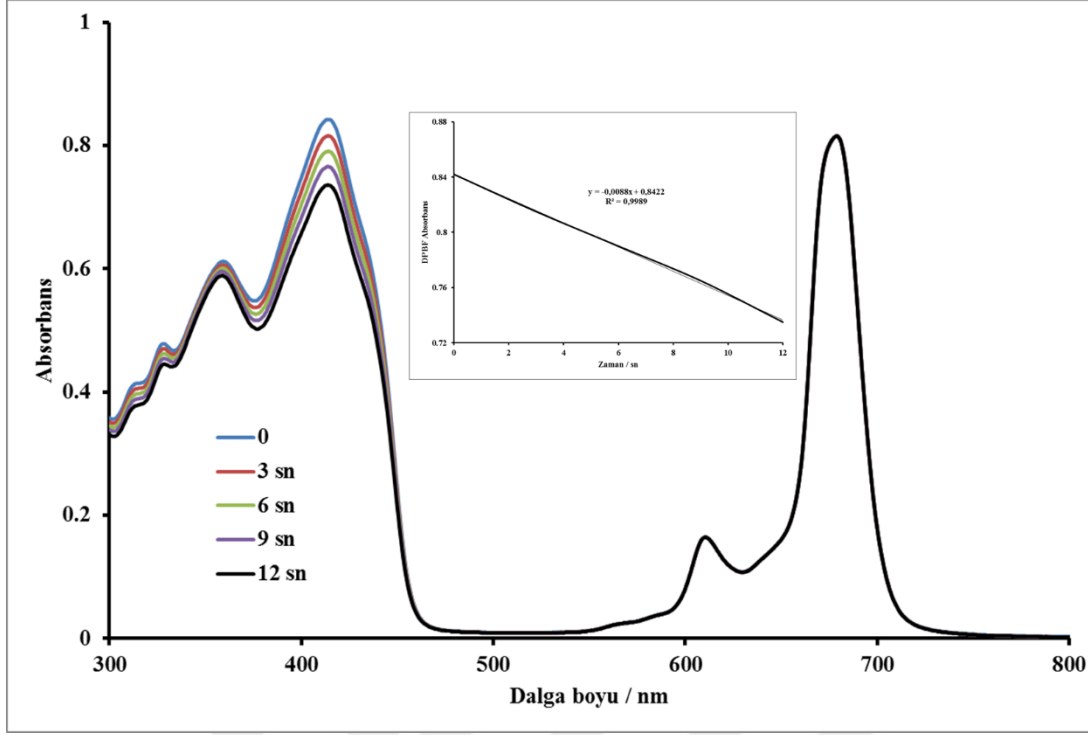


Şekil 5.16 : p-ZnPc bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} :642 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: 2×10^{-6} M).

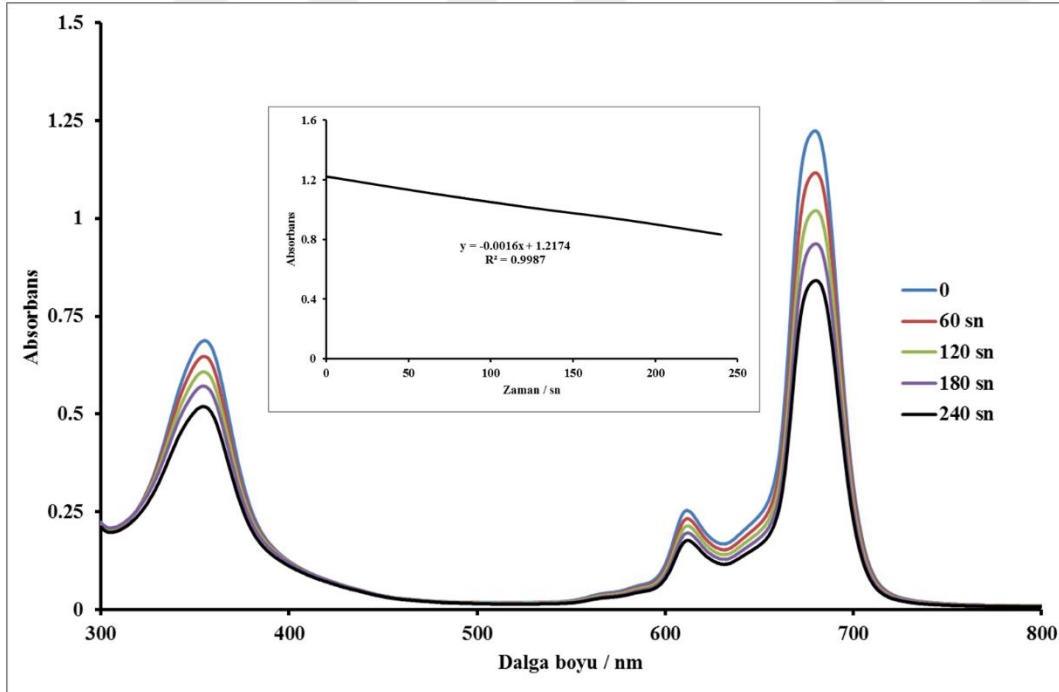
p-MgPc bileşiğinin spektroskopik, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesinde elde edilen spektrumlar Şekil 5.17, 5.18, 5.19 ve 5.20’de verilmiştir.



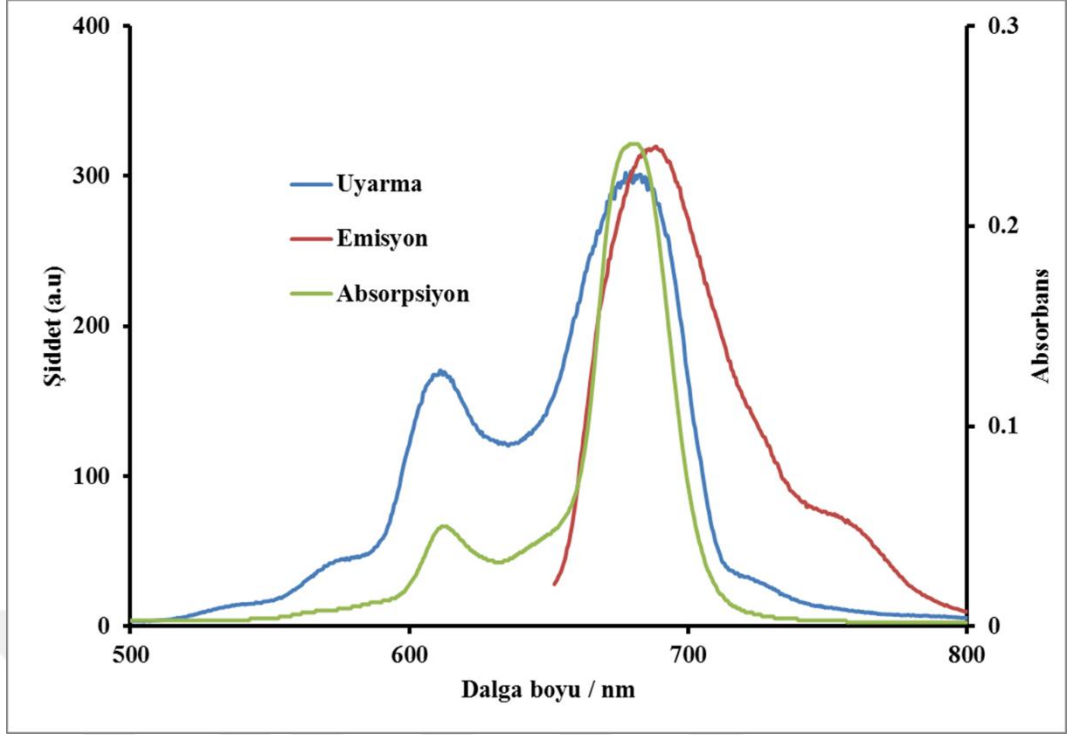
Şekil 5.17 : p-MgPc bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumu.



Şekil 5.18 : p-MgPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{ M}$).

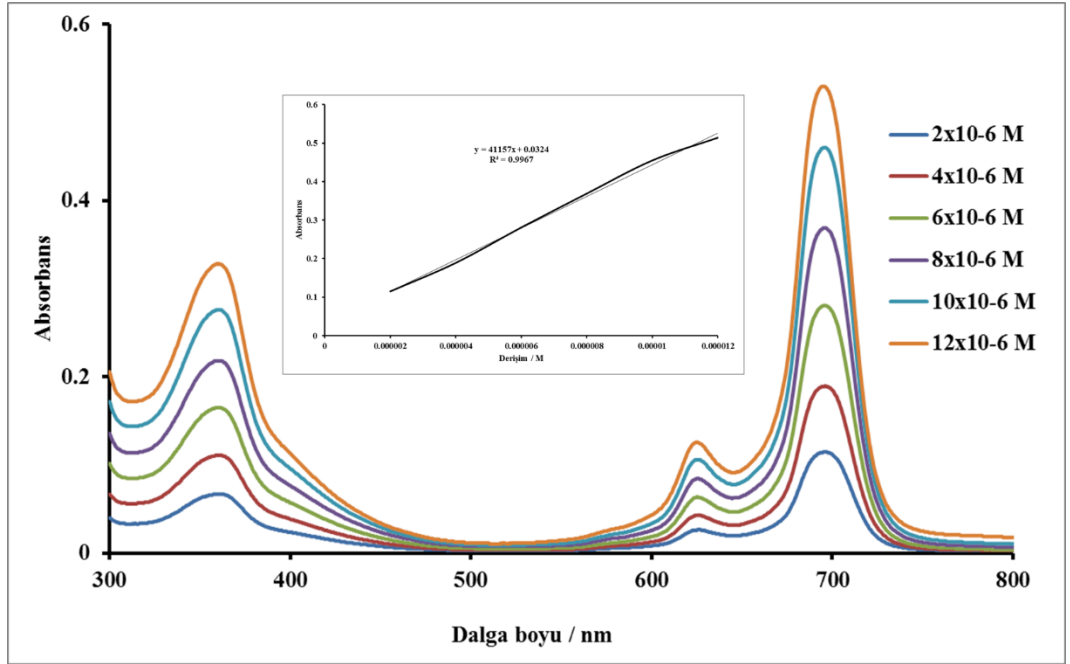


Şekil 5.19 : p-MgPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{ M}$).

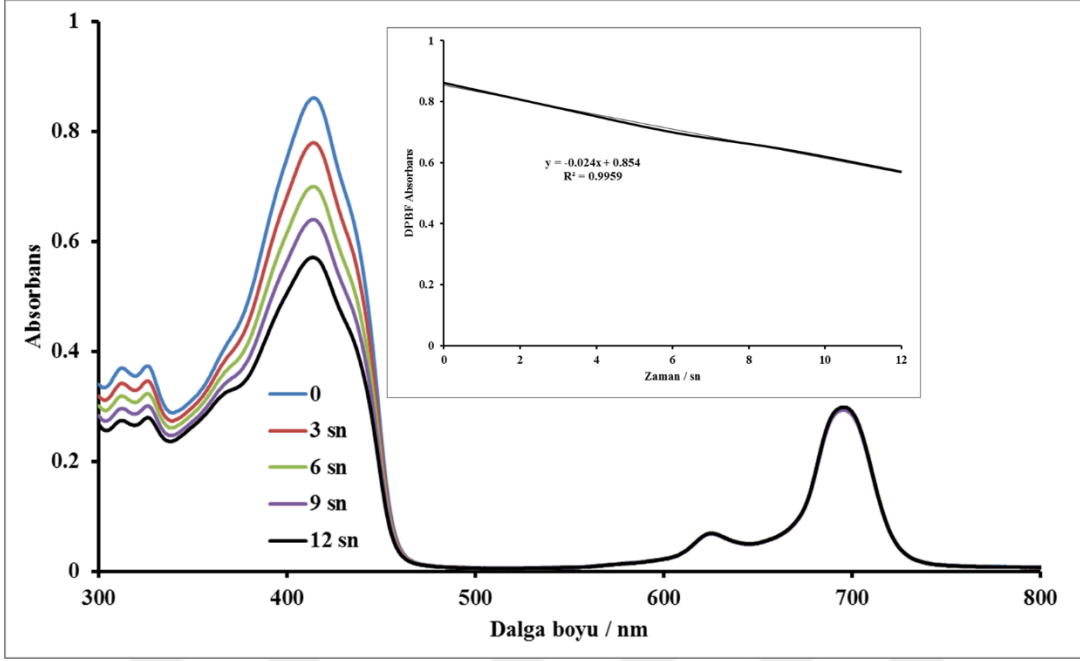


Şekil 5.20 : p-MgPc bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} :642 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: 2×10^{-6} M).

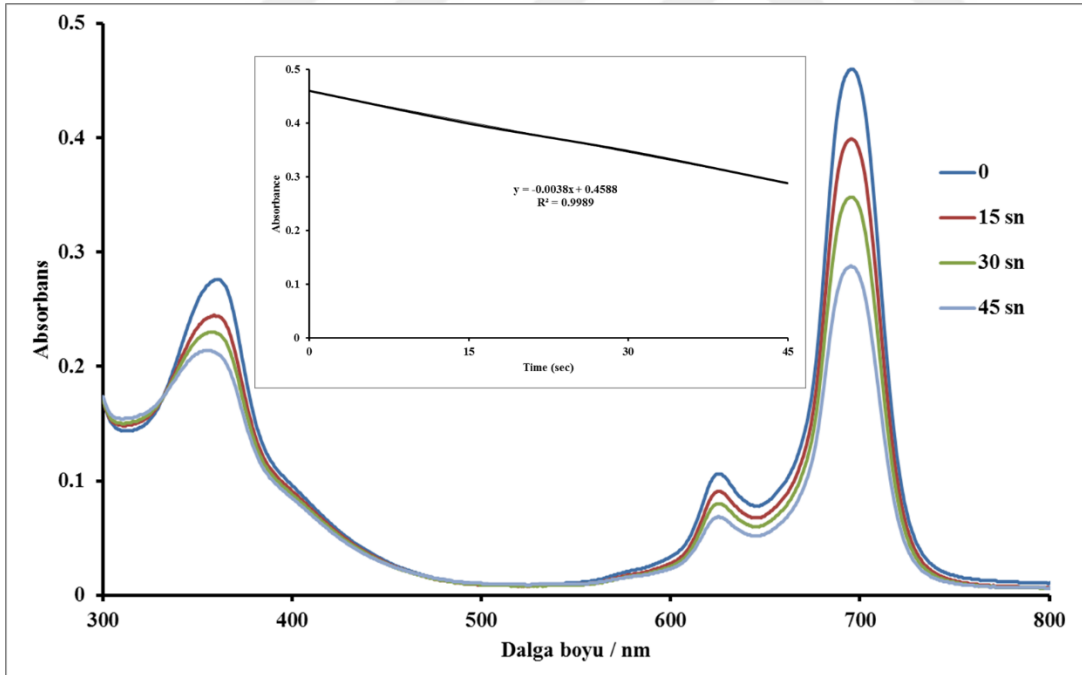
p-InClPc bileşiğinin spektroskopik, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesinde elde edilen spektrumlar Şekil 5.21, 5.22, 5.23 ve 5.24’de verilmiştir.



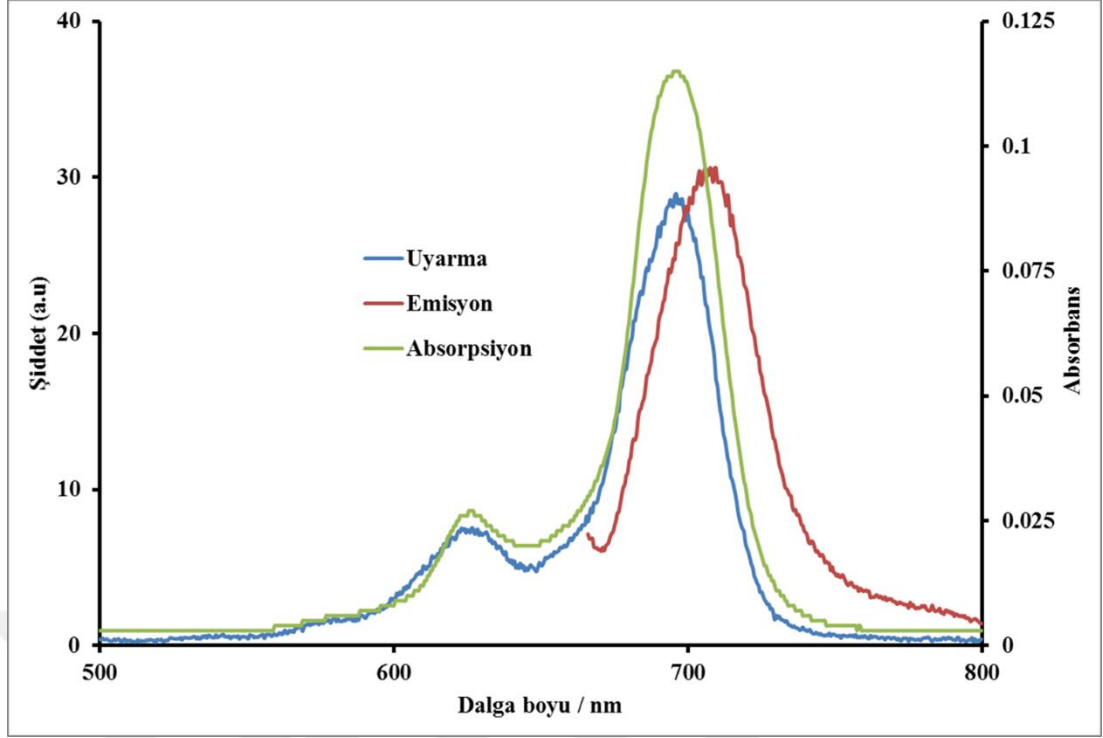
Şekil 5.21 : p-InClPc bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumu.



Şekil 5.22 : p-InCIPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{ M}$).



Şekil 5.23 : p-InCIPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{ M}$).



Şekil 5.24 : p-InClPc bileşiminin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları
(λ_{ex} :656 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}M$).

Çizelge 5.1: Ftalosiyeninlerin fotokimyasal ve fotofiziksel parametreleri.

Bileşik	Çözücü	Φ_F	Φ_d ($\times 10^{-4}$)	Φ_Δ
np-ZnPc	DMF	0,07	1,06	0,38
np-MgPc	DMF	0,10	1,77	0,13
np-InClPc	DMF	0,01	1,19	0,83
p-ZnPc	DMF	0,09	5,04	0,30
p-MgPc	DMF	0,29	4,90	0,12
p-InClPc	DMF	0,02	6,88	0,66
Std ZnPc ^[67]	DMF	0,17	0,23	0,56
Std InClPc ^[68]	DMF	0,02	0,10	0,70
Std MgPc ^[69]	DMF	0,23	3,27	0,28

Çizelge 5.2 : Ftalosiyeninlerin absorpsiyon, emisyon ve uyarma parametreleri.

Bileşik	Çözücü	Q band λ_{max} , (nm)	$\log \epsilon$	Uyarma λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes Kayması Δ_{Stokes} , (nm)
np-ZnPc	DMF	697	4,83	697	708	11
np-MgPc	DMF	695	4,71	695	707	12
np-InClPc	DMF	717	4,99	717	730	13
p-ZnPc	DMF	679	5,00	680	691	11
p-MgPc	DMF	679	5,09	680	688	8
p-InClPc	DMF	695	4,82	695	707	12
Std ZnPc ^[67]	DMF	670	5,37	670	676	6
Std InClPc ^[68]	DMF	681	5,04	681	696	15
Std MgPc ^[69]	DMF	669	5,03	675	681	12

5.2. Değerlendirme

Bu yüksek lisans çalışmasında, 2-bromo-4,5-dimetoksibenzil alkol bileşiğinin kuru DMF içinde, K_2CO_3 bazı varlığında 3-nitroftalonitril / 4-nitroftalonitril ile 50°C'deki aromatik süstitüsyon tepkimelerinden sırasıyla 3-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (**1**) ve 4-(2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi) ftalonitril (**2**) ligandları elde edilmiştir. Saflaştırılan ligandların hekzanol / DBU içinde çeşitli metal tuzları ile ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2$ ve $InCl_3$) 160°C'deki tepkimelerinden non-periferal / periferal olarak süstitüe metalli ftalosiyeninler (**np-ZnPc**, **np-MgPc**, **np-InClPc**, **p-ZnPc**, **p-MgPc**, **p-InClPc**) sentezlenmiştir. Metanol, etanol, tetrahidrofuran, etil asetat ve aseton ile yıkanarak temizlenen ftalosiyeninler DMF ve DMSO'da çözünmektedir.

Ligandların FT-IR spektrumunda 2224 cm^{-1} (**1** için) ve 2226 cm^{-1} (**2** için)'de görülen frekanslar nitril ($-C \equiv N$) grupları için karakteristiktir. Ayrıca 3500-3300 cm^{-1} civarında geniş $-OH$ bandı görülmemesi de 2-bromo-4,5-dimetoksibenzil alkol bileşiğinin nitro grupları ile yerdeğiştirerek ligandları oluşturduğunun bir diğer kanıtıdır. Ligandların d-DMSO içinde alınan 1H NMR spektrumlarında 7,91-7,24 ppm (**1** için) ve 8,08-7,22 ppm (**2** için) aralığında singlet, dublet veya triplet olarak görülen aromatik protonlara ait pikler ve integrasyonları yapılarla uyumludur. **1** için metoksi protonları 3,81 ppm'de sinlet, benziloksi protonları 5,28 ppm'de singlet olarak görülmüştür. **2** için metoksi protonları 3,80 ppm'de sinlet, benziloksi protonları 5,19 ppm'de singlet olarak görülmüştür.

Sentezlenen ftalosiyeninlerin (**np-ZnPc**, **np-MgPc**, **np-InClPc**, **p-ZnPc**, **p-MgPc**, **p-InClPc**) FT-IR spektrumlarının tamamında 2220 cm^{-1} civarında nitril ($-C \equiv N$) pikinin kaybolması ftalonitril bileşiklerinden (**1** ve **2**) ftalosiyeninlerin sentezlendiğini göstermektedir. MALDI-TOF spektrumlarında **np-MgPc** için 1516,431'de, **p-ZnPc** için 1557,433'de ve **p-InClPc** için 1642,582'de moleküler iyon piklerinin görülmesi yapılarını doğrulamaktadır.

Ftalosiyeninlerin spektroskopik (agregasyon), fotofiziksel (floresans kuantum verimleri ve floresans yarı ömürleri) ve fotokimyasal (singlet oksijen ve fotobozunma kuantum verimleri) özelliklerinin incelenmesi DMF çözücüsü içinde UV-vis ve floresans spektrofotometre cihazları kullanılarak yapılmıştır.

Sentezlenen ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumları 2×10^{-6} - 12×10^{-6} M aralığındaki çeşitli derişimlerde DMF içinde alınmıştır. Metallo ftalosiyenin yapısına uygun olarak 679 nm ve 717 nm aralığında tekli ve şiddetli Q bandları, 325 nm ve 387 nm aralığında B bantları gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyeninler DMF’de agregasyona uğramamışlardır. Non-periferel süstitüe olan ftalosiyeninler (**np-ZnPc**, **np-MgPc**, **np-InClPc**), periferel süstitüe ftalosiyeninlere (**p-ZnPc**, **p-MgPc**, **p-InClPc**) göre DMF’de daha düşük alanda Q bandı vererek kırmızıya kayma (Batokromik kayma) göstermişlerdir. **np-ZnPc** ile **p-ZnPc** arasında 18 nm, **np-MgPc** ile **p-MgPc** arasında 16 nm ve **np-InClPc** ile **p-InClPc** arasında 22 nm batokromik kayma görülmüştür.

Floresans spektrumları incelendiğinde absorpsiyon ve uyarma bantları aynı dalga boyunda, absorpsiyon ve emisyon bandları ise birbirinin ayna görüntüsü olacak şekilde spektrumlar elde edilmiştir. Floresans kuantum verimlerine bakıldığında en yüksek verim **p-MgPc** ($\Phi_F = 0,29$) bileşğine aittir. Çalışılan ftalosiyeninlerin fotobozunma kuantum verimleri (Φ_d), süstitüent bulundurmayan standart ftalosiyeninlere göre daha yüksektir. Ayrıca non-periferel süstitüe ftalosiyeninlerin Φ_d değerleri, periferel süstitüe ftalosiyeninlerden daha yüksektir. Elde edilen fotobozunma kuantum verimleri (Φ_d) 10^{-4} civarındadır. Bu değer çalışılan ftalosiyeninlerin çözücü içinde çalışılan 100 V’luk ışığa karşı kararlı olduğunu göstermektedir. Singlet oksijen kuantum verimlerine (Φ_Δ) bakıldığında ise en yüksek değerler **np-InClPc** ($\Phi_\Delta = 0,83$) ile **p-InClPc** ($\Phi_\Delta = 0,66$) bileşiklerine aittir ve bu değerler standart ftalosiyeninlerin verimlerinden de yüksektir. Sonuç olarak sentezlenen **np-InClPc** ile **p-InClPc** bileşikleri kanserin fotodinamik tedavisinde (PDT) potansiyel fotoduyarlaştırıcı (PS) olarak kullanım alanı bulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Moser, F. H. ve Thomas, A. L.** (1964). Phthalociyanine compounds, *Journal of Chemical Education*, 41, 245.
- [2] **von Braun, A. ve Tcherniac, J.** (1907). Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid, *European Journal of Inorganic Chemistry* 40, 2709-2714.
- [3] **de Diesbach, H. ve von der Weid, E.** (1927). Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886-888.
- [4] **Gregory, P.** (2000). Industrial applications of phthalociyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4, 432-437.
- [5] **Linstead, R. P.** (1934). Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1016-1017.
- [6] **Robertson, J. M.** (1935). An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 615-621.
- [7] **Robertson, J. M.** (1936). An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1195-1209.
- [8] **Robertson, J. M. ve Woodward, I.** (1937). An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 219-230.
- [9] **Robertson, J. M. ve Woodward, I.** (1940). An X-ray study of the phthalocyanines. Part IV. Direct quantitative analysis of the platinum compound, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 36-48.
- [10] **Linstead, R. P. ve Robertson, J. M.** (1936). The stereochemistry of metallic phthalocyanines, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1736-1738.
- [11] **Odabaş, Z. ve öte.** (2007). Synthesis, characterization and electrical properties of novel mono- and cofacial bisphthalocyanines bridged with four [1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl] units, *Tetrahedron Letters*, 48, 6326-6329.
- [12] **Claessens, C. G. ve öte.** (2008). Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications, *The Chemical Record*, 8, 75-97.
- [13] **Rosenthal, I.** (1991). Phthalocyanines as photodynamic sensitizers, *Photochemistry and Photobiology*, 53, 859-870.

- [14] **Evren, D. ve öte.** (2013). Synthesis of novel tetracationic phthalocyanines and investigation of their DNA-binding properties, *Dyes and Pigments*, 96, 475-482.
- [15] **Dumoulin, F. ve öte.** (2010). Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs, *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2792-2847.
- [16] **Demirbaş, Ü. ve öte.** (2017). Peripherally and non-peripherally tetra-benzothiazole substituted metal-free zinc(II) and lead (II) phthalocyanines: Synthesis, characterization and investigation of photophysical and photochemical properties, *Journal of Molecular Structure*, 1130, 677-687.
- [17] **Somashekarappa, M. ve Keshavayya, J.** (2001). Synthesis and spectroscopic investigation of tetranitro-, tetraamino-, tetrahydroxy- and tetracyanophthalocyanine iron (III) chloride, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 31, 811-827.
- [18] **Çakır, D. ve öte.** (2013). New water-soluble cationic zinc phthalocyanines as potential for photodynamic therapy of cancer, *Journal of Organometallic Chemistry*, 745-746, 432-431.
- [19] **Sekkat, N. ve öte.** (2012). Like a bolt from the blue: phthalocyanines in biomedical optics, *Molecules*, 17, 98-144.
- [20] **Garcia, J. ve öte.** (1998). Phthalocyanines and Related Compounds: Subunits for the Preparation of Molecular Materials, *Turkish Journal of Chemistry*, 22, 23-31.
- [21] **Gürek, A. G.** (1996). Tetratiya makrohalkaları içeren yeni tip ftalosiyanimler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [22] **Wei, S. ve öte.** (2003). Synthesis and properties of some novel soluble metallophthalocyanines containing the 3-trifluoromethylphenoxy moiety, *Dyes and Pigments*, 56, 1-6.
- [23] **Hamuryudan, E. ve öte.** (2003). Synthesis of phthalocyanines with tridentate branched bulky and alkylthio groups, *Dyes and Pigments*, 59, 263-268.
- [24] **Durmuş, C.** (2017). 4-(4-(2-Fenilpropan-2-il)fenoksi) süstitüentli ftalosiyanimlerin sentezi ve bazı özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [25] **Bilen, C. ve öte.** (2016). 3,4,5-Trimetoksifenoksi grupları içeren alfa ve beta süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanim bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [26] **Çakır, V. ve öte.** (2015). New peripherally and non-peripherally tetra-substituted water soluble zinc phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry, *Journal of Organometallic Chemistry*, 783, 120-129.
- [27] **Osifeko, O. L. ve öte.** (2015). Physicochemical and photodynamic antimicrobial chemotherapy studies of mono- and tetra-pyridyloxy substituted indium (III) phthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 301, 47-54.
- [28] **Adam, N. ve öte.** (2014). Synthesis, characterization and dielectric properties of novel phthalocyanines bearing an octa-peripherally substituted mercaptoquinoline moiety, *Polyhedron*, 68, 32-39.

- [29] **Yan, X. ve öte.** (2014). Synthesis of an octathienyl-fused phthalocyanine as a donor material for organic solar cells, *Dyes and Pigments*, 114, 124-128.
- [30] **Zhang, W. ve öte.** (2018). The high-order optical nonlinearity of 2,11,20,29-tetrabromo-2,3-naphthalocyanine iron, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 22, 1-5.
- [31] **Claessens, C. G. ve öte.** (2002). Subphthalocyanines: singular nonplanar aromatic compounds-synthesis, reactivity, and physical properties, *Chemical Reviews*, 102, 835-853.
- [32] **Furuyama, T. ve öte.** (2012). Superazaporphyrins: Meso-Pentaazapentaphyrins and One of Their Low-Symmetry Derivatives, *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 11110-11114.
- [33] **Atmaca, G. Y. ve öte.** (2015). Novel axially carborane-cage substituted silicon phthalocyanine photosensitizer; synthesis, characterization and photophysical properties, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 244-249.
- [34] **Bankole, O. M. ve öte.** (2015). Photophysical and non-linear optical behavior of novel tetra alkynyl terminated indium phthalocyanines: Effects of the carbon chain length, *Polyhedron*, 88, 73-80.
- [35] **Zorlu, M. B.** (2013). Farkli süstitüe ftalonitril ve ftalosiyenin türevlerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [36] **Gündüz, E. E.** (2015). İzopropil fenoksi türevi alfa-süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [37] **Çetinkaya, M.** (2015). Periferel ve non periferel pozisyonda oksijen köprüsü ile halkaya bağlı trimetil benzen süstitüentleri içeren ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [38] **Köksoy, B.** (2015). Polar gruplar içeren ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [39] **Tau, P. ve Nyokong T.** (2006). Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium (IV) complexes tetra-substituted at the alfa and beta positions with arylthio groups, *Dalton Transactions*, 0, 4482-4490.
- [40] **Sarkı, G.** (2014). Metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin sentezi, karakterizasyonu ve kobalt (II) ftalosiyenin benzil alkol oksidasyonu üzerine katalitik etkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [41] **Huang, T. H. ve öte.** (1982). Shpol'skii effect and vibronic spectra of the phthalocyanines, *The Journal of Chemical Physics*, 77, 3424-3441.
- [42] **Orti, E. ve Bredas, J. L.** (1990). Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 92, 1228-1235.

- [43] **Özceşmeci, İ. ve öte.** (2007). New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthio) functionalities, *Dyes and Pigments*, 75, 761-765.
- [44] **Ot, E. S. ve öte.** (1987). Synthesis and Aggregation Behavior of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, *Journal of the American Chemical Society*, 109, 4261-4265.
- [45] **Matsuzawa, Y ve öte.** (1997). Spontaneous aggregation of octaalkoxyphthalocyanine metal complexes at an air-water interface, *Thin Solid Films*, 301, 162-168.
- [46] **Steinbach, F. ve Müller, H.** (1988). Abgaskatalysatoren auf Metallphthalocyanin-Basis Teil III: Denox-Katalysator aus modifiziertem VOPc, Kennfelder im Betrieb mit Gasbrenner-Abgas unter NO und SO₂ Zusatz, *Chemie Ingenieur Technik*, 60, 901-903.
- [47] **Shi, J ve öte.** (2014). High-sensitive low-temperature NO₂ sensor based on Zn (II) phthalocyanine with liquid crystalline properties, *Sensors and Actuators B*, 204, 218-223.
- [48] **Yılmaz, F. ve öte.** (2004). Synthesis and liquid-crystalline behaviour of Ni(II) and Zn(II) phthalocyanines with peripheral monoazacrown ethers, *Polyhedron*, 23, 1931-1937.
- [49] **Walter, M. G. ve öte.** (2010). Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14, 759-792.
- [50] **Tunçer, S.** (2007). Yeni sentezlenmiş ışığa duyarlı maddeler (fotosensitayzırlar) kullanarak uygulanan fotodinamik terapinin serviks epitelyal karsinoma ve mezotelyoma hücrelerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [51] **Moan, J. ve Peng, Q.** (2003). An outline of the history of PDT, *Photodynamic Therapy*, 1-18.
- [52] **Çamur, M. ve öte.** (2011). The first comparison of photophysical and photochemical properties of non-ionic, ionic and zwitterionic gallium (III) and indium (III) phthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 219, 217-227.
- [53] **Nowis, D. ve öte.** (2005). Direct tumor damage mechanisms of photodynamic therapy, *Acta biochemica Polonica*, 52, 339-352.
- [54] **Luksiene, Z.** (2003). Photodynamic therapy: mechanism of action and ways to improve the efficiency of treatment, *Medicina*, 39, 1137-1150.
- [55] **Losefsen, L. B. ve Boyle, R. W.** (2008). Photodynamic therapy: novel third-generation photosensitizers one step closer, *British Journal of Pharmacology*, 154, 1-3.
- [56] **Boyle, R. W. ve Dolphin, D.** (1996). Structure and Biodistribution Relationships of Photodynamic Sensitizers, *Photochemistry and Photobiology*, 64, 469-485.
- [57] **Wöhrle, D. ve öte.** (1998). Photodynamic therapy of cancer: second and third generations of photosensitizers, *Russian Chemical Bulletin*, 47, 807-816.
- [58] **Reddi, E. ve öte.** (1987). Pharmacokinetic studies with zinc(II)-phthalocyanine in tumour-bearing mice, *British Journal of Cancer*, 56, 597-600.

- [59] **Rousseau, J. ve öte.** (1991). Biodistribution and Tumor Uptake of [⁶⁷Ga] Chlorogallium-tetraoctadecyloxy Phthalocyanine and its Sulfonation Products in Tumor Bearing C3H Mice, *International Journal of Radiation Applications and Enstrumentation. Part B, Nuclear Medicine and Biology*, 18, 777-782.
- [60] **Peng, Q. ve öte.** (1991). Subcellular localization, redistribution and photobleaching of sulfonated aluminum phthalocyanines in a human melanoma cell line, *International Journal of Cancer*, 49, 290-295.
- [61] **Nyokong, T. ve Gledhill, I.** (2013). The Use of Phthalocyanines in Cancer Therapy, *AIP Conference Proceedings* 1517, 49-52.
- [62] **Leung, S. C. ve öte.** (2008). Photodynamic activity of BAM-SiPc, an unsymmetrical bisamino silicon(IV) phthalocyanine, in tumour-bearing nude mice, *British Journal of Pharmacology*, 154, 4-12.
- [63] **Cuomo, V. ve öte.** (1991). Tumor-localizing and photosensitizing properties of liposome-delivered Ge(IV)-octabutoxyphthalocyanine, *British Journal of Cancer*, 64, 93-95.
- [64] **George, R. D. ve Snow, A. W.** (1995). Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra-alpha-substituted phthalocyanines, *J. Heterocyclic Chem.* 32, 495-498.
- [65] **Young, J. G. Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and characterization of di-substituted phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, 55, 2155-2159.
- [66] **Ocak İskeleli N. ve öte.** (2005). 4-(2-Bromo-4,5-dimethoxybenzyloxy)phthalonitrile, *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 61, 2294-2295.
- [67] **Zorlu, Y. ve öte.** (2010). Comparative studies of photophysical and photochemical properties of solketal substituted platinum(II) and zinc(II) phthalocyanine sets, *Tetrahedron*, 66, 3248-3258.
- [68] **Durmuş, M. ve öte.** (2007). Synthesis, photophysical and photochemical properties of tetraand octa-substituted gallium and indium phthalocyanines, *Polyhedron*, 26, 3323-3335.
- [69] **Taştemel, A. ve öte.** (2015). Photophysical and photochemical properties of novel metallophthalocyanines bearing 7-oxy-3-(m-methoxyphenyl) coumarin groups, *Journal of Luminescence*, 168, 163-171.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : **Birol KOYUNCU**
Doğum Yeri ve Tarihi : **KIRKLARELİ 10.02.1986**
E-Posta : **birol.guven.koyuncu@gmail.com**

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Lise** : 2004, Kırklareli Anadolu Lisesi

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

1. B. Koyuncu, M. Çamur, “Synthesis and Spectroscopic Properties of Tetra 2-Bromo-4,5-Dimethoxybenzyloxy Substituted Phthalocyanine Pigments”, Poster bildiri, Paintistanbul & Turkcoat 2018, 20-21 Mart 2018, İstanbul.
2. M. Çamur, B. Koyuncu, “Mg Metalli Yeni Tür Ftalosiyanimler: Sentez, Karakterizasyon ve Spektroskopik Özellikler”, Sözlü bildiri, Trakya Üniversiteler Birliği Üçüncü Lisansüstü Öğrenci Kongresi, 3 Mayıs 2018, Tekirdağ.
3. M. Çamur, B. Koyuncu, “Peripherally and Non-peripherally Tetra 2-Bromo-4,5-Dimethoxybenzyloxy Substituted Indium Metallo Phthalocyanines”, Poster bildiri, 1st International Balkan Chemistry Congress, 17-20 Eylül 2018, Edirne.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER: