

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İZOTİYOSİYANAT GRUBU İÇEREN ASİMETRİK FTALOSİYANİN
SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ece ÖZTÜRK

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İZOTİYOSİYANAT GRUBU İÇEREN ASİMETRİK FTALOSİYANİN
SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ece ÖZTÜRK
(509161267)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN

HAZİRAN 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509161267 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ece ÖZTÜRK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “İZOTİYOSİYANAT GRUBU İÇEREN ASİMETRİK FTALOSİYANİN SENTEZİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Adı SOYADI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
..... Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
..... Üniversitesi



ÖNSÖZ

Öğrencisi olmaktan gurur duyduğum ve beraber çalışma imkanı bulduğum için kendimi çok şanslı hissettiğim yalnızca akademik olarak değil hayata ilişkin her konuda beni geliştiren bana yeni ufuklar açan, karakteri ve başarılarıyla kendime örnek aldığım çok kıymetli hocam, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a;

Yüksek lisans öğrencilik hayatım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen ve her türlü imkanı sağlayan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Laboratuara girdiğim ilk günden beri bana hep destek veren, motive eden, neşeli çalışma ortamı sağlayıp laboratuvar tecrübemin temelini oluşturan, düzenini, çalışkanlığını kendime her daim örnek aldığım, tezimde büyük emeği olan sevgili hocam Doç. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ'ye,

Tüm içtenliği ve samimiyetiyle bana tez çalışmam dışında da her zaman ve her konuda yardımcı olan, engin laboratuvar tecrübesi sayesinde çok değerli bilgiler edindiğim kıymetli hocam Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT'a,

Tez çalışmam boyunca kapısını çalmaktan hiç çekinmediğim benden desteğini ve zamanını esirgemeyen sevgili hocam Doç. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ'ye,

Beni Anorganik Kimya ile tanıştıran ve verdiği destek ile bu ortamda çalışma imkanı sağlayan, yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgiler edindiğim Prof. Dr. Ozan Sanlı ŞENTÜRK'e,

Laboratuarda birlikte çalışma imkanı bulduğum için kendimi çok şanslı hissettiğim kıymetli hocam Dr. Ilgın NAR'a, çalışmamın en başından beri bana yol gösteren, birlikte çalışmaktan keyif aldığım laboratuvar arkadaşım Ekrem KAPLAN'a, çalışmam boyunca yardımını esirgemeyen sevgili arkadaşım Selin GÜMRÜKÇÜ'ye, hem lisans hem yüksek lisans tez yazım aşamalarımnda büyük emeği olan kıymetli hocam Dr. Ömer Tahir GÜNKARA'ya, tez yazım aşamamdaki yardımlarından dolayı değerli hocam Öğr. Gör. Dr. Barbaros AKKURT'a,

Fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri inceleyen, tezime büyük katkı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Ali ERDOĞMUŞ'a,

Bu günlere gelmemde en büyük katkıya sahip hayatımdaki en güzel şansım sevgili annem Mine AKGÜL'e,

İstanbul Teknik Üniversitesi'ne ve Proje no:216S448 kapsamında hazırlanan bu yüksek lisans tezi için desteğinden ötürü TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2019

Ece ÖZTÜRK
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Makrosiklik Bileşiklere Giriş.....	3
2.2. Ftalosiyanın ve Tarihiçesi	4
2.3. Ftalosiyanın Yapısı ve Adlandırılması	5
2.4. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri	9
2.5. Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri.....	9
2.6. Ftalosiyanda Çözünürlük.....	11
2.7. Ftalosiyanda Agregasyon	12
2.8. Ftalosiyanın Karakterizasyonu	12
2.8.1. UV-Visible spektroskopisi.....	13
2.8.2. FT- IR spektroskopisi ile karakterizasyon	14
2.8.3. ¹ H-NMR spektroskopisi ile karakterizasyon	15
2.8.4. Kütle Spektrometrisi	15
2.9. Ftalosiyanda Genel Sentez Metodları.....	16
2.9.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninler	16
2.9.1.1. Metal içermeyen ftalosiyaninler.....	16
2.9.1.2. Metalli Ftalosiyanın	17
2.9.1.3. Pc-Sandviç kompleks (MPc2) sentezi	18
2.9.2. Sübstitüe Olmuş Ftalosiyaninler	19
2.9.2.1. Tetrasübstitüe ftalosiyaninler	19
2.9.2.2. Oktasübstitüe ftalosiyaninler.....	22
2.9.3. Asimetrik Ftalosiyaninler	26
2.9.3.1. İstatiksel kondenzasyon yöntemi	26
2.9.3.2. Subftalosiyanın.....	28
2.9.3.3. Polimerik Destek Yöntemi	30
2.10. Ftalosiyanın Saflaştırılması	31
2.11. Ftalosiyanın Kullanım Alanları	31
2.11.1. Boya ve Pigment	31
2.11.2. Sensör	32
2.11.3. Sıvı Kristal	33
2.11.4. Katalizör	33
2.11.5. Elektrofotografi	34
2.11.6. Elektrokromik Görüntüleme	34
2.11.7. İnce Filmler	35

2.11.8.	Non-lineer Optik Uygulamalar.....	36
2.11.9.	Optik Veri Depolama	37
2.11.10.	Moleküler Yarı İletken	37
2.11.11.	Fotodinamik Terapi (PDT).....	39
2.12.	Asimetrik İzotiyosiyanat ve Tersiyerbütıl Grupları İçeren Ftalosiyaninler.....	42
3.	ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI.....	47
4.	KULLANILAN KİMYASALLAR VE CİHAZLAR.....	49
4.1.	Kullanılan Kimyasallar	49
4.2.	Kullanılan Cihazlar	49
5.	DENEYSEL KISIM.....	51
5.1.	Sentez	51
5.1.1.	4-(4-Nitrofenoksi)ftalonitril (1) [115].....	51
5.1.2.	4-(4-Aminofenoksi)ftalonitril (2) [116].....	51
5.1.3.	Simetrik Olmayan Çinko Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi	52
5.1.4.	2(3),9(10),16(17)-Tris(ter-butıl)-23-(4- nitrofenoksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (3).....	52
5.1.5.	2(3),9(10),16(17)-Tris(ter-butıl)-23-(4-aminofenoksi)ftalosiyaninato çinko(II) (4).....	53
5.1.6.	2(3),9(10),16(17)-Tris(ter-butıl)-23-(4- izotiyosiyanatofenoksi)ftalosiyaninato çinko(II) (5).....	54
5.2.	Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerin İncelenmesi.....	54
5.2.1.	Fotofiziksel özelliklerin incelenmesi	54
5.2.2.	Fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi	55
5.2.3.	Fotodinamik terapide kullanılabilme potansiyellerinin belirlenmesi....	56
6.	SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	57
6.1.	Sentez ve Karakterizasyon	57
6.2.	Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikler	59
6.2.1.	Floresans kuantum verimleri (Φ_F)	59
6.2.2.	Singlet Oksijen Kuantum Verimleri (Φ_Δ)	60
6.2.3.	Fotobozunma Kuantum Verimleri (Φ_d)	61
	KAYNAKLAR.....	63
	EKLER	71
	ÖZGEÇMİŞ.....	81

KISALTMALAR

¹³C NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
CD	: Kompakt (Compact) Disk
DMAE	: 2-(N,N-dimetilamino)etanol
DMF	: Dimetilformamid
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
¹H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LiPc	: Lityum Ftalosiyenin
LnPc₂	: Sandviç Ftalosiyenin
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
MeOH	: Metanol
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
NPc	: Naftalosiyeninler
Pc	: Ftalosiyenin
P	: Porfirin
PDT	: Fotodinamik Terapi
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Süper Ftalosiyenin
THF	: Tetrahidrofur
UV-Vis	: Morötesi-Görünür Bölge



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1: 5 bileşiminin fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri 62





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Tetrapirolik makrosiklik bileşikler.	3
Şekil 2.2: Taç eter ve kriptand.	3
Şekil 2.3: Orto-siyanobenzamid sentezi sırasında metallsiz ftalosiyanın eldesi.	4
Şekil 2.4: (1) Metallsiz ftalosiyanınler (H_2Pc). (2) Metalli ftalosiyanınler (MPc).	5
Şekil 2.5: Ftalosiyanınlerin merkez boşluğuna bağlanabilen elementlerin gsterimi.	6
Şekil 2.6: (1) 1,2-Naftalosiyanın (1,2-Nc). (2) 2,3-Naftalosiyanın (2,3-Nc). (3) 9,10-Fenantroftalosiyanın (9,10-Phc). (4) 2,3-Antrasenftalosiyanın (2,3-Ac).	6
Şekil 2.7: (1) Subftalosiyanın (SubPc). (2) Süperftalosiyanın (SuperPc).	7
Şekil 2.8: Sandviç türü çift katlı (Pc_2M) veya üç katlı (Pc_3M_2) kompleksinin yapısı.	7
Şekil 2.9: Ftalosiyanınlerin şematik olarak isimlendirme sistemi.	8
Şekil 2.10: Ftalosiyanınlerin α ve β kristal yapıları.	10
Şekil 2.11: Metalli ftalosiyanınlerin kristal yapılarının şematik olarak gsterimi.	10
Şekil 2.12: Ftalosiyanıninde hidrofilik ve lipofilik gruplar.	11
Şekil 2.13: 4 ve 6 koordinasyonlu metalli ftalosiyanınlerde agregasyon eğilimi.	12
Şekil 2.14: MPc 'lerin enerji diyagramı.	13
Şekil 2.15: Ftalosiyanınlerin absorpsiyon pikleri.	14
Şekil 2.16: Ftalosiyanınlerin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri.	16
Şekil 2.17: Metallsiz ftalosiyanın sentezi.	17
Şekil 2.18: Metalli ftalosiyanınlerin sentezi.	17
Şekil 2.19: Lutesyum bisftalosiyanın.	18
Şekil 2.20: Tetrasüstitüe ftalosiyanınlerin sentezi.	19
Şekil 2.21: $MPc-t-tb$ 'nin sentezi.	20
Şekil 2.22: 2(3)-tetrasüstitüe ftalosiyanınlerde C_{2v} , C_{4h} , D_{2h} ve C_s simetrisi gösteren yapısal izomerler.	20
Şekil 2.23: Periferel tetrasüstitüe ftalosiyanın sentezi.	21
Şekil 2.24: Periferel tetrasüstitüe MPc sentezi için ftalikanhidrit yolu.	22
Şekil 2.25: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe Ftalosiyanınlerin Sentezi.	23
Şekil 2.26: 4,5-Disüstitüe ftalonitrilden oktasüstitüe ftalosiyanınlerin sentezi.	23
Şekil 2.28: Non-periferel okta-süstitüe ftalosiyanınlerin sentezi.	25
Şekil 2.29: Oktagalaktoz Süstitüe Zn(II) Ftalosiyanınler.	25
Şekil 2.30: İki farklı başlangıç maddesinden asimetric ftalosiyanın sentezi.	26
Şekil 2.31: Elektron çekici ve elektron verici gruplara sahip asimetric Pc.	27
Şekil 2.32: Cook ve grubunun sentezlediği asimetric ftalosiyanın.	28
Şekil 2.33: Subftalosiyanın ile halka kapanmasında oluşabilecek ürün karışımı.	29
Şekil 2.34: Subftalosiyanın yöntemi ile asimetric ftalosiyanın sentezi.	29
Şekil 2.35: Subftalosiyanınlerin yapısal izomerleri.	30
Şekil 2.36: Polimer destek yöntemiyle asimetric süstitüe ftalosiyanın sentezi.	30
Şekil 2.37: Polimer destek yöntemiyle asimetric ftalosiyanın.	31
Şekil 2.38: Bakır ftalosiyanın pigmentleri.	32
Şekil 2.39: Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme.	34
Şekil 2.40: Langmuir-Blodgett film eldesi.	35
Şekil 2.41: Langmuir-Blodgett film türleri.	36

Şekil 2.42: NLO Özellik Gösteren İndiyum Ftalosiyanın.	37
Şekil 2.43: Moleküler yarı iletken özelliğe sahip metallsiz ftalosiyanın.	38
Şekil 2.44: Moleküler yarı iletken özellik gösteren metalli ftalosiyanın.	38
Şekil 2.45: Fotodinamik terapide ilaç uygulaması.....	40
Şekil 2.46: Tip 1 ve Tip 2 Mekanizmaları İçin Modifiye Jablonski Diyagramı (P= porfirin)	40
Şekil 2.47: Bazı ikinci jenerasyon fotohissediciler.....	41
Şekil 2.48: Aksiyal pozisyonlarında süstitüent taşıyan fotohissedici ftalosiyanınlar.	42
Şekil 2.49: Fotohissedici çinkoftalosiyanınlar.....	42
Şekil 2.50: İzotiyosiyanat Süstitüe Asimetrik Ftalosiyanınlar.....	43
Şekil 2.51: Oligonükleotit grupları ile konjugasyon yapabilen izotiyosiyanat süstitüe asimetrik ftalosiyanınlar.....	43
Şekil 2.52: Tersiyerbütül grubu bulunduran çinkoftalosiyanın.	44
Şekil 2.53: Tersiyerbütül gruplarıyla süstitüe asimetrik çinkoftalosiyanın molekülü.	44
Şekil 2.54: Fulleren bağlı tersiyerbütül süstitüe çinkoftalosiyanın.	44
Şekil 2.55: Tersiyerbütül gruba sahip asimetrik ZnPc.....	45
Şekil 2.56: Rutenyum kompleksli tersiyerbütül Pc.	45
Şekil 2.57: Tersiyerbütül gruplara sahip metalli ftalosiyanın.....	46
Şekil 2.58: Tersiyerbütül gruplar içeren çinkoftalosiyanın.	46
Şekil 5.1: 4-(4-Nitrofenoksi)ftalonitril (1).....	51
Şekil 5.2: 4-(4-Aminofenoksi)ftalonitril (2).	52
Şekil 5.3: 2(3),9(10),16(17)-Tris(ter-butil)-23-(4-nitrofenoksi)ftalosiyanınato çinko(II) (3)	53
Şekil 5.4: 2(3),9(10),16(17)-Tris(ter-butil)-23-(4-aminofenoksi)ftalosiyanınato çinko(II) (4)	53
Şekil 5.5: 2(3),9(10),16(17)-Tris(ter-butil)-23-(4-izotiyosiyanatofenoksi) ftalosiyanınatoçinko(II) (5)	54
Şekil 6.1: 5 kompleksinin DMSO içerisindeki absorpsiyon (678 nm), eksitasyon (680 nm) ve emisyon (689 nm) spektrumları ($\lambda_{uyarma}=611$ nm).....	60
Şekil 6.2: 5 bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim.....	61
Şekil 6.3: 5 bileşiğinin DMSO içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim.....	61
Şekil A.1: 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	72
Şekil A.2: 1 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	72
Şekil A.3: 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu	73
Şekil A.4: 2 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu (DMSO-d ₆)	73
Şekil A.5: 2 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu (d-DMSO)	74
Şekil A.6: 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu	74
Şekil A.7: 3 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	75
Şekil A.8: 3 bileşiğinin DCM içerisindeki UV-Vis spektrumu	75
Şekil A.9: 3 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu	76
Şekil A.10: 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu	76
Şekil A.11: 4 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	77
Şekil A.12: 4 bileşiğinin DCM içerisindeki UV-Vis spektrumu	77
Şekil A.13: 4 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu	78
Şekil A.14: 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu	78
Şekil A.15: 5 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu	79
Şekil A.16: 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	79

İZOTİYOSİYANAT GRUBU İÇEREN ASİMETRİK FTALOSİYANİN SENTEZİ

ÖZET

Tetrapireol türevlerinden biri olan ftalosiyaninler, 1,3 konumunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört adet izoindol ünitesinden meydana gelen makrosiklik yapılardır. 1907 senesinde, *o*-syanobenzamid sentezi esnasında kazara yan ürün olarak keşfedilmiştir. Reginald P. Linstead 1933 yılında, organik bileşikler için farklı bir kategori tanımlamak adına ilk defa ftalosiyanin sözcüğünü kullanarak literatüre kazandırmıştır.

Ftalosiyaninler doğada yer almayan ve yalnızca sentetik olarak eldesi mümkün olan bileşikler olup başlangıç maddesi olarak ftalimit, ftalonitril, ftalik anhidrit, diiminoisindolin ve ftalik asit türevleri kullanılmaktadır. Ftalosiyaninler metallerin çoğu ile kompleks oluşturabilirler ve yüksek koordinasyon sayısına sahip metaller ile reaksiyonu sonucunda farklı geometrik yapılar gözlemlenmektedir.

Periferal ve nonperiferal konumlarında süstitüent taşımayan ftalosiyaninlerin su içeren ortamlar ve organik çözücülerde çözünmüyor oluşu, uygulama alanlarını oldukça daraltmakta olduğundan süstitüentlerin ilavesi ile moleküllerin arasındaki mesafe artışı çözünürlüğü de yüksek oranda arttırmaktadır.

Ftalosiyaninlerin çoğunlukla mavi yeşil renklere sahip olmasının sebebi ise şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ bantları ile birlikte düzlemsel heteroaromatik π -konjuge sistemidir. Çoğu ftalosiyanin uygulaması, onların sahip oldukları karakteristik π -konjugasyonlarından kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanin halkasında çeşitli modifikasyonlar uygulanarak uygulama alanları için spesifik özellikler sağlanmaktadır. Örnek olarak merkezde yer alan metal ya da ligand çeşitlendirilerek ftalosiyaninlere hedeflenen özellikler kazandırılabilir.

Ftalosiyaninler sahip oldukları özelliklerden dolayı yalnızca teorik alanda değil, uygulama alanında da büyük önem taşırlar. Ftalosiyaninler kimyasal sensör, boya ve pigment olarak, sıvı kristal malzemeler, katalizörler, non-lineer optik malzemeler, lazer yazıcıları ve günümüzde yaygın olarak fotodinamik kanser tedavisinde potansiyel bileşiklerdir.

Simetrik süstitüe ftalosiyanin hazırlamak adına türlü metodlar olduğu halde, asimetrik süstitüe ftalosiyanin hazırlamak adına kısıtlı sayıda yöntem vardır. Eşsiz fizikokimyasal özelliklere ve yapısal yeteneklere sahip olmalarından dolayı günümüzde asimetrik ftalosiyaninlerin eldesi konusunda çalışmaların sayısı artmıştır.

Bu çalışmada, süstitüent olarak tersiyerbütül ve izotiyosiyanat grubu içeren A_3B tipi asimetrik ftalosiyanin sentezi amaçlanmış, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. İzotiyosiyanat ve tersiyerbütül grupları üzerine kapsamlı çalışmalar bulunmasına rağmen bu iki fonksiyonel grubun kombine edildiği çalışma sayısı oldukça azdır. Bu tez kapsamında fotodinamik terapide kullanılmak üzere tersiyerbütül gruplarıyla fonksiyonlandırılmış metalli ftalosiyanin fotohissedici olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında öncelikle, hedeflenen ftalosiyanın komplekslerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan ve literatürde yer alan 4-(4-nitrofenoksi)ftalonitril (**1**) bileşiği sentezlenmiştir. 4-(4-Nitrofenoksi) ftalonitril (**1**) bileşiği, 4-nitoflalonitril ve 4-nitrofenol başlangıç maddeleri kullanılarak kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında hazırlanmış ve yapısı FT-IR, 1H -NMR ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. 4-(4-Aminofenoksi) ftalonitril (**2**) bileşiği, **1** bileşiğinin metanol/HCl içerisinde Fe tozu varlığında indirgenmesi ile elde edilmiştir.

Çalışmanın devamında ticari olarak temin edilen 4-tertiyerbütül ftalonitril bileşiğinin, **1** nolu dinitril türevi ile susuz $Zn(CH_3COO)_2$ varlığında, 2-dimetilaminoetanol (DMAE) içerisinde istatistiksel kondenzasyon yöntemi kullanılarak A_3B yapısındaki simetrik olmayan **3** nolu ftalosiyanın türevi sentezlenmiş, kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır. Siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin en büyük kanıtı elde edilen ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda, başlangıç maddelerinin $C\equiv N$ gruplarına ait (yaklaşık 2234 cm^{-1}) gerilme titreşiminin olmayışdır.

Elde edilen **3** numaralı asimetrik çinko ftalosiyanın, hidrazin hidrat ile dioksan içerisinde Pd/C katalizörlüğündeki reaksiyonu ile nitro grubunun ($-NO_2$) amin grubuna ($-NH_2$) indirgenmesi sağlanmış (**4**) ve sentezlenen ftalosiyanın türevlerinin (**3** ve **4**) yapısı FT-IR, 1H -NMR, UV-Vis ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılarak daha sonra **4** bileşiğinden sodyum karbonat çözeltisi içerisinde tiyofosgen varlığında izotiyosiyanat ($-NCS$) türevine (**5**) başarıyla geçilmiştir.

Sentezlenen **5** bileşiğinin fotodinamik terapide kullanılabilme potansiyelinin belirlenmesi açısından fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiş, **5** nolu bileşiğin, standart çinko ftalosiyaninden daha yüksek singlet oksijen verimine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu yönüyle fotodinamik tedavi uygulamaları için etkin bir bileşik olduğu gözlemlenmiştir.

SYNTHESIS OF ASYMMETRIC PHTHALOCYANINE CONTAINING ISOTHIOCYANATE GROUP

SUMMARY

Phthalocyanines, one of the most significant insiders of the tetrapyrrole derivatives, are aromatic macrocyclic structures with 18 π -electron system consisting of four isoindole units connected together by aza bridges at positions 1,3. The phthalocyanines were first found in 1907 during the synthesis of *o*-cyanobenzamide as a by-product. In 1933, Reginald P. Linstead, who worked at the Imperial Science and Technology College, first used the term phthalocyanine to define a different class of organic compounds.

Coordination chemistry is the main branch of inorganic chemistry growing amazingly in the recent decades. It works on coordination compounds or complexes, which contain a central metal atom or ion, usually a metal ion surrounded by a cluster of ions or molecules, which are called ligands.

Coordination compounds containing macrocyclic ligands have been known and studied since the beginning of this century; however, until quite recently, the number and variety of these compounds were limited. The development of the field bioinorganic chemistry has been an important factor in enhancing the growth of interest in complexes of macrocyclic compounds since it has been recognized that many complexes containing synthetic macrocyclic ligands may serve as models for biologically important species, which contain metal ions in macrocyclic ligand environment. The study of properties and synthesis of macrocyclic complexes may have important consequences for biochemistry since many important compounds in living system such as chlorophyll, hemoglobin etc., contain macrocyclic porphyrin rings attached to metal atoms.

Phthalocyanines are compounds which are not found in nature and can be synthesized completely in synthetic form. They can be obtained using phthalimide, phthalonitrile, phthalic anhydride, diiminoisoindoline and phthalic acid derivatives. Phthalocyanines can form complexes with most metals. When the phthalocyanines are combined with metals that prefer a higher coordination number, octahedral, square planar structures are obtained. Porphyrins, which are one of the main examples of coordination structures in nature, are the structures composed of four pyrrole units connected by methylened bridges from alpha carbons. The simplest of these rings are called as porphyrin. If it reacts with any metal ion such as Mg, Fe, Zn, Ni, Cu, Co, etc., it is called as metalloporphyrin. The most widely known examples include iron and magnesium ions. Examples of iron-containing porphyrins are hemoglobin, which gives the blood its red color, myoglobin giving red color to the muscles, cytochromes in the inner membranes of mitochondria, cytochrome oxidase, catalase, and peroxidases.

The fact that the metal-free and metallic phthalocyanines, which do not contain any substituents in their peripheral and nonperipheral locations, are not soluble in organic solvents and aqueous media, restrict their application areas considerably. As the distance between the molecules increases with the addition of substituents to these positions, the solubility also increases.

The phthalocyanines are mostly blue-green due to the planar heteroaromatic heteroaryl conjugate system with several bands. Therefore, it is widely used as dye and pigment. The application of most phthalocyanines is due to their characteristic conjugations. Specificity in the application areas can be easily increased by alteration of the Pc ring. For example, by replacing the metal or ligands in the center, the desired properties can be added to the phthalocyanines.

Because of their characteristic features, for example thermal stability, chemical resistance, electrical, optical or liquid-crystal properties, phthalocyanines are of great importance not only in the theoretical field, but also in the field of application. Phthalocyanines as chemical sensors, dyes and pigments, liquid crystalline materials, catalysts, non-linear optical materials, uses in laser printers, and today are the most common potential compounds in the treatment of photodynamic cancer treatment.

Although there are many different methods for preparing symmetric substituted phthalocyanines, there are very limited number of methods for preparing asymmetrically substituted phthalocyanines. More recently, particular attention has been paid to the development of unsymmetrical phthalocyanines. This is because such chromophores possess a number of unique physicochemical properties and improved organization capabilities, which render these compounds valuable applications in materials science, in particular in photodynamic anticancer therapy and non-linear optics for optical limiting applications and optical signal detection techniques. In PDT applications, one of the ideal molecules for cancer treatment are zinc phthalocyanine compounds due to long wavelength absorption, having high triplet quantum yields, long triplet life time and capability of efficient singlet oxygen generation. These compounds can be improved with different substituents in order to make them more proper for PDT applications.

In this study, an A₃B-type asymmetric phthalocyanine containing tertiary butyl and isothiocyanate groups as a substituent was aimed to be synthesized, and photophysical and photochemical properties were investigated. Although extensive studies have been carried out on isothiocyanate and tertiary butyl groups, there are few studies in which these two functional groups are combined. In this thesis, metal Pc functionalized with tert-Bu groups for use in photodynamic therapy was synthesized.

Most asymmetric phthalocyanines have a crystalline character. However, in the presence of different kinds of phthalocyanine mixture, it becomes difficult to distill and isolate the desired product. Generally, the yield in asymmetric phthalocyanine synthesis is lower than the others. Three methods exist for the obtain of asymmetric phthalocyanines. These are the statistical condensation method, the polymer support synthesis method, and the subphthalocyanine method.

In the first section of this study, 4- (4-nitrophenoxy) phthalonitrile (**1**) compound, which is used as starting substance in the synthesis of targeted phthalocyanine complexes, has been synthesized. 4- (4-Nitrophenoxy) phthalonitrile (**1**) was prepared in the presence of K₂CO₃ in dry DMF using 4-nitrophthalonitrile and 4-nitrophenol starting materials and the structure was elucidated by FT-IR, ¹H-NMR and elemental analysis methods. The compound 4-(4-aminophenoxy) phthalonitrile (**2**) was obtained by reduction of compound **1** in methanol / HCl in the presence of Fe powder.

In the continuation of the study, the commercially available 4-tertiary butyl phthalonitrile was used to synthesize the A₃B type Pc ring the Zn (CH₃COO)₂ in 2-dimethylaminoethanol (DMAE). The simple evidence of cyclotetramerization is that in the FT-IR spectrum of the obtained phthalocyanine compound there is no stretching vibration of the CN groups of the starting materials (about 2234 cm⁻¹).

The obtained compound **3** asymmetric zinc phthalocyanine is reduced by the reaction of the hydrazine hydrate in dioxane with Pd/C catalyzed reaction of the nitro group (-NO₂) to the amine group (-NH₂) (**4**) and the structure of the synthesized phthalocyanine derivatives were elucidated (**3** and **4**). ¹H-NMR, UV-Vis and mass spectroscopic methods. Then, in the presence of thiophosgene from the **4** compound in sodium carbonate solution, the isothiocyanate (-NCS) derivative (**5**) was successfully prepared.

The photophysical and photochemical properties of the **5** were determined in terms of their potential use in photodynamic therapy and the compound **5** was found to have higher singlet oxygen efficiency than the standard zinc phthalocyanine. In this respect, it can be proposed that it is an effective compound for photodynamic treatment applications.





1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler, vücutta oksijenin taşınımını sağlamakla yükümlü hemoglobinin ve fotosentezde temel görevi üstlenen klorofil gibi doğada yer alan porfirinlere yapısal olarak oldukça benzeyen sentetik tetrapirrol türevleridir. Ftalosiyanimlerin, eşsiz özelliklerinin keşfiyle beraber çoğu uygulamada porfirinlere göre daha üstün olduğu belirlenmiş ve günümüzde üzerinde en fazla çalışma yapılan koordinasyon ve makrosiklik bileşikler olarak yerini almışlardır [1].

Ftalosiyanimler, 1928 yılında İskoçya’da Imperial Chemical Industry şirketi tarafından tesadüfen elde edilmesinden beri endüstride yaygın bir kullanım alanına sahiptirler [2]. Ayrıca ultraviyole görünür bölgede yüksek moleküler absorpsiyon katsayısı içeren süstitüe olmamış ftalosiyanimler, kimyasallara, ısıya ve oksidasyona karşı direnç göstermek gibi onları değerli kılan özelliklere sahiptirler. Kullanım alanını kısıtlayan bir özelliği ise makrohalkalar arasında var olan molekül içi etkileşimler sebebiyle çoğu organik çözücüde çözünürlüklerinin olmamasıdır [3-7].

Ftalosiyanimlerin en önemli özellikleri ise makrohalka üzerine çeşitli kimyasal değişiklikler yapılarak yapının istenilen özelliklere göre şekillendirilebilmesidir. Ftalosiyanim halkasına 70’ ten fazla metal ve ametal katyon bağlanması mümkün olduğu için bu düzenlemelerden en kolay olanı merkezdeki metal iyonunu değiştirmektir. Bir diğer düzenleme ise halka sistemine farklı süstitüent grupların eklenmesi örnek olarak verilebilir. Periferik konumlara çeşitli süstitüentler eklenmesi ile konjuge 18- π elektron sistemleri arasındaki mesafeyi artmış olduğundan dolayı ftalosiyanimlerin çözünürlükleri artmaktadır. Ftalosiyanimlerin izoindol üniteleri farklılaştırarak, halka π -sistemini genişleterek ya da çeşitli heterosiklik gruplarla bazı izoindol ünitelerinin yer değişimi gibi uygulamalarla etkin değişiklikler de yapılabilmektedir [8].

Isı, ışık ve kimyasallara karşı dayanıklı yapıda olmalarının yanı sıra son yıllarda benzersiz fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin tespit edilmesi ftalosiyanimlere yeni uygulama alanları doğurmuştur. Geniş π -konjuge elektron sistemi sayesinde düşük enerjili görünür bölgede absorpsiyon yapma özelliğine sahip olmaları optik-elektronik cihazlarda, elektriksel iletkenlik, fotoiletkenlik ve non-lineer optik

özellikleri, optik-manyetik kayıt cihazları ve fotokopi makinalarında kullanılmalarına olanak sağlar. Çeşitli kimyasal reaksiyonlarda homojen ve heterojen katalizör olarak kullanımları artarak devam etmektedir. Ayrıca, iletken polimerlerde, pillerde ve likit kristallerde sensör olarak kullanıma sahiptirler. Son yıllarda önemli medikal çalışmalar arasında yer alan fotodinamik kanser tedavisinde (PDT), fotohissedici görevinde kullanılmaktadırlar [9].

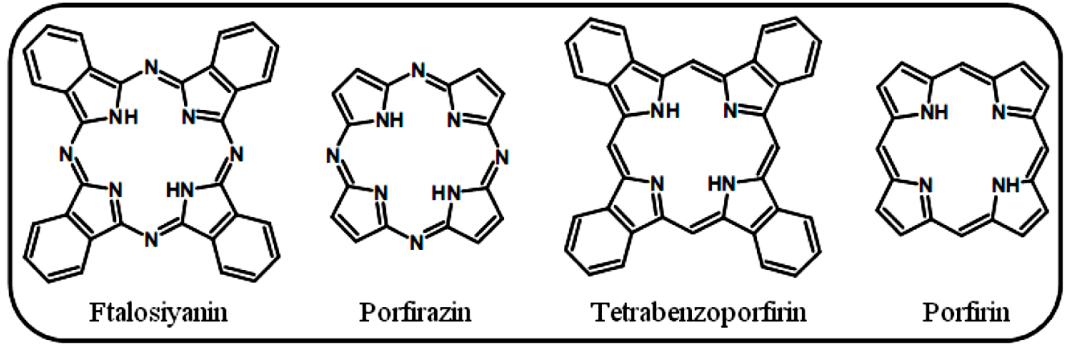


2. GENEL BİLGİLER

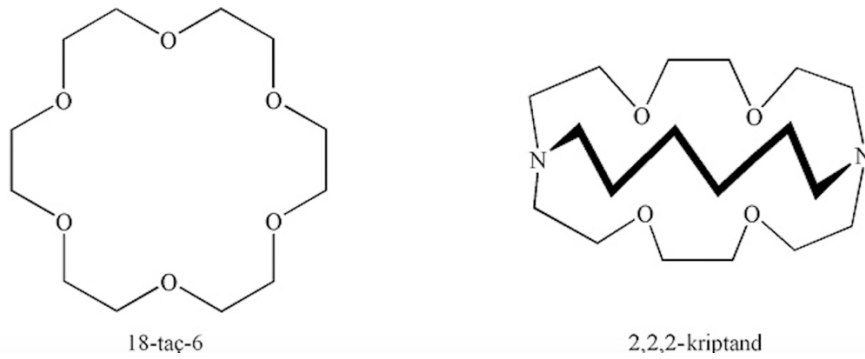
2.1. Makrosiklik Bileşiklere Giriş

Makrosiklik bileşikler en az dokuz üyeden oluşan ve en az üç heteroatoma sahip halkalı yapılardır. Makrosiklik bileşiklerle ilgili ilk adım, C. J. Pedersen'in 1967 yılında yaptığı taç eterler hakkında çalışma olup Pedersen bu çalışmasıyla 1987 yılında Nobel Kimya ödülünü almıştır.

Makrosiklik bileşiklere örnek olarak taç eterler, kriptandlar, katenanlar, kaliksarenler ve tetrapirrol türevleri verilebilir. Tetrapirrol türevlerinden porfirinler doğal olarak bulunmaktadır. Porfirazin ve ftalosiyaninler ise bu bileşiklere yapı olarak oldukça benzeyen sentetik makrohalkalı bileşiklerdir [1].



Şekil 2.1: Tetrapirrolük makrosiklik bileşikler.



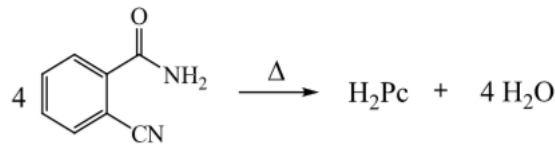
Şekil 2.2: Taç eter ve kriptand.

Düzlemsel ve aromatik yapıya sahip olmaları tetrapirrol türevlerinin en dikkat çeken özellikleridir. Yapının düzlemsel olmasının sebebi, bu bileşiklerin konjuge çift bağ içermesi ve konjugasyon boyunca tüm atomların sp^2 hibritleşmesi yapmaktır. Hückel kuralına göre, konjugasyona sebebiyet veren π bağı elektronlarının toplam

sayısı, n bir tam sayı olmak üzere $4n+2$ kuralına uymasından dolayı yapıları aromatik olmakta ve bu yapı sayesinde sahip oldukları kararlılık çoğu alanda kullanılabilir olmalarını mümkün kılmıştır.

2.2. Ftalosiyanın ve Tarihçesi

Ftalosiyanın ilk kez 1907 senesinde Braun ve Tcherniac tarafından, asetik asit ve ftalimit'den *o*-siyanobenzamid sentezi esnasında kazara koyu renge sahip, çözünür olmayan bir yan ürün formunda South Metropolitan Gas Company' da (Londra) keşfedilmiştir [10]. Bir diğeri ise Diesbach ve Von der Weid 1927 yılında Fribourg Üniversitesinde *o*-dibromobenzeni bakır siyanürle piridin ile 200°C ' de ısıtırken mavi bir ürün olan ftalosiyanın bileşimini elde etmelerine rağmen yapısını aydınlatamamışlardır. [11]. Ftalosiyanın hakkında başka çalışma ise 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi esnasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak gözlemlenen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmış olup aynı firma 1929' da ftalik anhidrit, amonyak ve metal tuzundan ftalosiyanın sentezinin patentini almışlardır [2].



Şekil 2.3: Orto-siyanobenzamid sentezi sırasında metallsiz ftalosiyanın eldesi.

Londra Üniversitesinde 1929'dan 1933'e kadar çalışmalarını sürdüren Linstead ve grubu metallsiz ftalosiyanın yapısını aydınlatmış ve ftalosiyanın moleküler yapısını tanımlamışlardır [12-17].

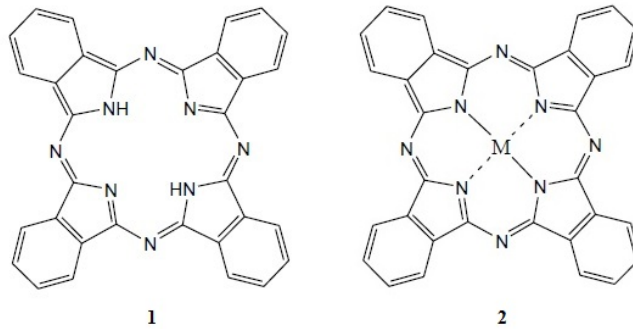
Ftalosiyanın molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğu Robertson'ın metallsiz ftalosiyanın ile ilgili yaptığı çalışmalarla ispatlanmıştır. Simetride meydana gelen bu değişimin nedeni ise mezo pozisyonunda konumlanan azot atomlarının bağ açılarını değiştirmesidir. Burdaki bağlar porfirindeki bağlardan daha kısadır yani mezo-azot atomları üstünden gerçekleştirilen köprü, bağları yüksek oranda küçülttüğü

için bağ uzunlukları ve açılardaki bu azalmalar sebebiyle merkezdeki koordinasyon boşluğu porfirine kıyasla oldukça küçüktür [18].

Ftalosiyanimler, başlangıç maddelerinin bir ya da iki süstitüent içermesine göre tetra ya da okta süstitüe şeklinde ayrılmış olup sahip oldukları grupların aynı ya da çeşitli olmasına göre de simetrik ya da asimetric süstitüe olarak sınıflandırılmaktadırlar. Tetra süstitüe ftalosiyanimler birbirinden ayrılması zor olan dört yapısal izomerin bir karışımı formunda elde edilirler ve genellikle organik çözücülerde okta süstitüe ftalosiyanimlerden daha fazla çözünlüğe sahiptirler. Bunun iki sebebi vardır; ilki izomer karışımı nedeniyle katı halde var olan düşük düzenli yapı, diğeri süstitüentlerin asimetric modifikasyonlarından kaynaklı olan yüksek dipol momentdir. Bu bileşiklerin apolar çözücülerdeki çözünlüğünün artması periferel konumlarda uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo süstitüentlerinin ftalosiyanimlere bağlanmış olmasından dolayıdır. Ftalosiyanimlerin sulu çözeltilerdeki geniş pH aralığındaki çözünlüğünü sülfö ve kuarterner amonyum grupları sağlamaktadır ve periferel pozisyonlarında pentaoksa, tetraaza, tetraoksamonoaza, tetratiya ve diazaditiya gibi makro halkalara sahip olduklarında çeşitli metal iyonları ile birlikte multi nükleer yapılar oluşturmaları mümkündür [19-24].

2.3. Ftalosiyanimlerin Yapısı ve Adlandırılması

Ftalosiyanimlerin renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değışiklik gösterip, merkezi boşluğuna birçok metal iyonunu alabilen ve koordinasyon bileşikleri oluşturabilen makrosiklik bileşiklerdir (Şekil 2.4). Dört iminoizöindolin biriminden oluşur ve 18π elektron sistemli, simetrik, düzlemsel yapıly bir makro halkadır. 18π elektronu içeren ftalosiyanim halkası elektronların bütün halka üzerine delokalize olması nedeniyle kararlı bir yapıya sahiptir [25].



Şekil 2.4: (1) Metalsiz ftalosiyanimler (H₂Pc). (2) Metalli ftalosiyanimler (MPc).

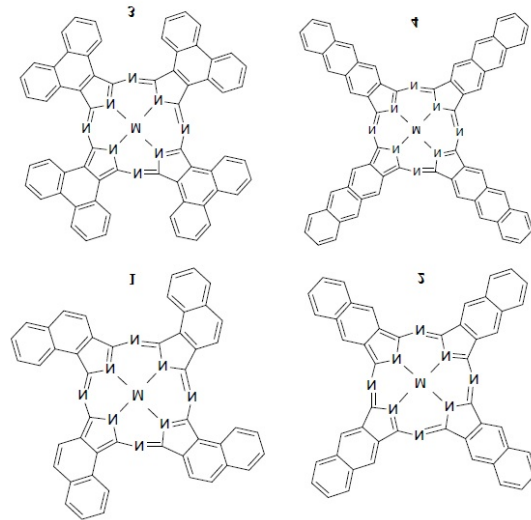
Ftalosiyanimler, hemen hemen tüm metaller, arsenik [26] ve germanyum [27] gibi yarı metaller ve hatta bir ametal olan fosfor [28] da dahil olmak üzere periyodik tablo elementlerinin %65'inden çoğu ile bağlanabilirler (Şekil 2.5) [29].

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg																																			
<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

Şekil 2.5: Ftalosiyanimlerin merkez boşluğuna bağlanabilen elementlerin gösterimi.

Ftalosiyanimlerin kimyasal yapısının değiştirilmesi ancak makro halkaya süstitüentlerin eklenmesi ve merkez metal iyonunun koordinasyonu ile olur. Merkez metal iyonuna beşinci ve altıncı koordinasyonu yapacak aksiyel ligandlar bağlanabilir. Ftalosiyanim ligandı ile çoğunlukla dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluşturulurken bazı metallerle daha yüksek koordinasyonlu oktahedral ve kare piramit kompleksler de meydana getirilebilir. [30,31].

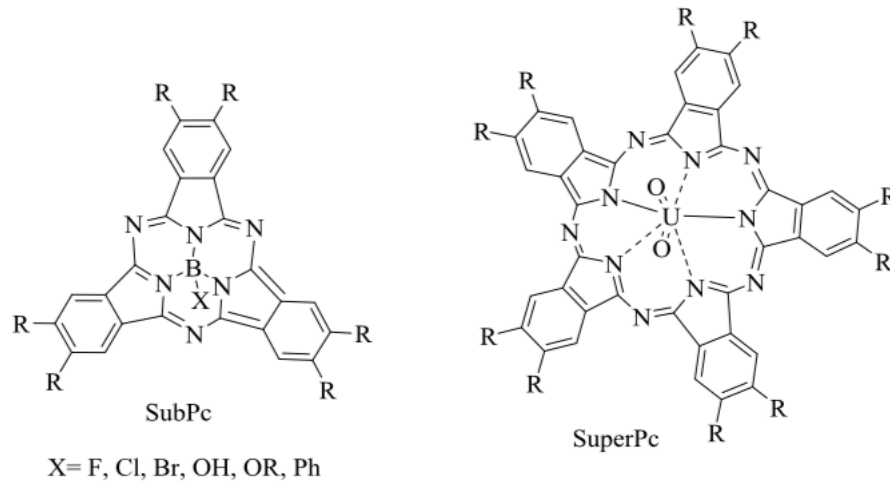
Ftalosiyanim ailesinin önemli üyelerinden diğerleri de benzen ünitelerinin yerine genişletilmiş π sistemleri olan naftalen, antrasen ve fenantren gibi yapılara sahip Pc türevleridir (Şekil 2.6) [32,33].



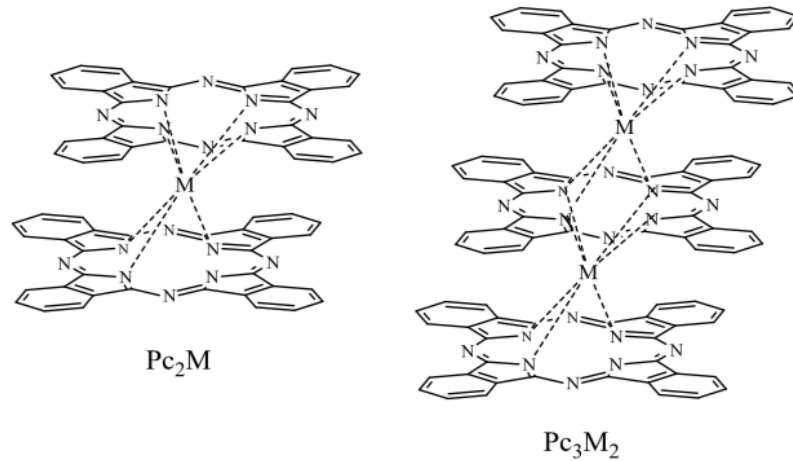
Şekil 2.6: (1) 1,2-Naftalosiyanim (1,2-Nc). (2) 2,3-Naftalosiyanim (2,3-Nc). (3) 9,10-Fenantroftalosiyanim (9,10-Phc). (4) 2,3-Antrasenftalosiyanim (2,3-Ac).

Ftalosiyenin türevleri arasında merkezinde bor atomuna sahip ve buna bağlı olan üç izoindol biriminden meydana gelen subftalosiyeninler (SubPc) ve merkezinde uranyum atomu ile bununla beraber beş izoindol biriminden meydana gelen süperftalosiyeninler de (SuperPc) yer almaktadır. (Şekil 2.7). Süperftalosiyeninler 22 π elektronuna sahip konjuge makrohalkalardır. Genellikle ftalosiyeninlerin metal-azot bağının uzunluğu 1.85-2.05 Å civarında yer alırken süperftalosiyeninlerde uranil-azot bağı uzunluğu ise yaklaşık 2.5-2.6 Å dur. [34,35].

Ftalosiyeninler nadir toprak elementleri ile çift katlı yüksek koordinasyonlu (Pc_2M) ya da üç katlı (Pc_3M_2) (double-decker veya triple-decker) bileşikler de oluşturabilmektedirler (Şekil 2.8) [36-38]. Radyo aktif olmaları ve zor elde edilmeleri nedeniyle az sayıda aktinit ftalosiyenin sentezlenebilmiş ise de, sentezlenen kompleksler organik yarı-iletkenler kullanımında ilgi çekmektedirler [39].

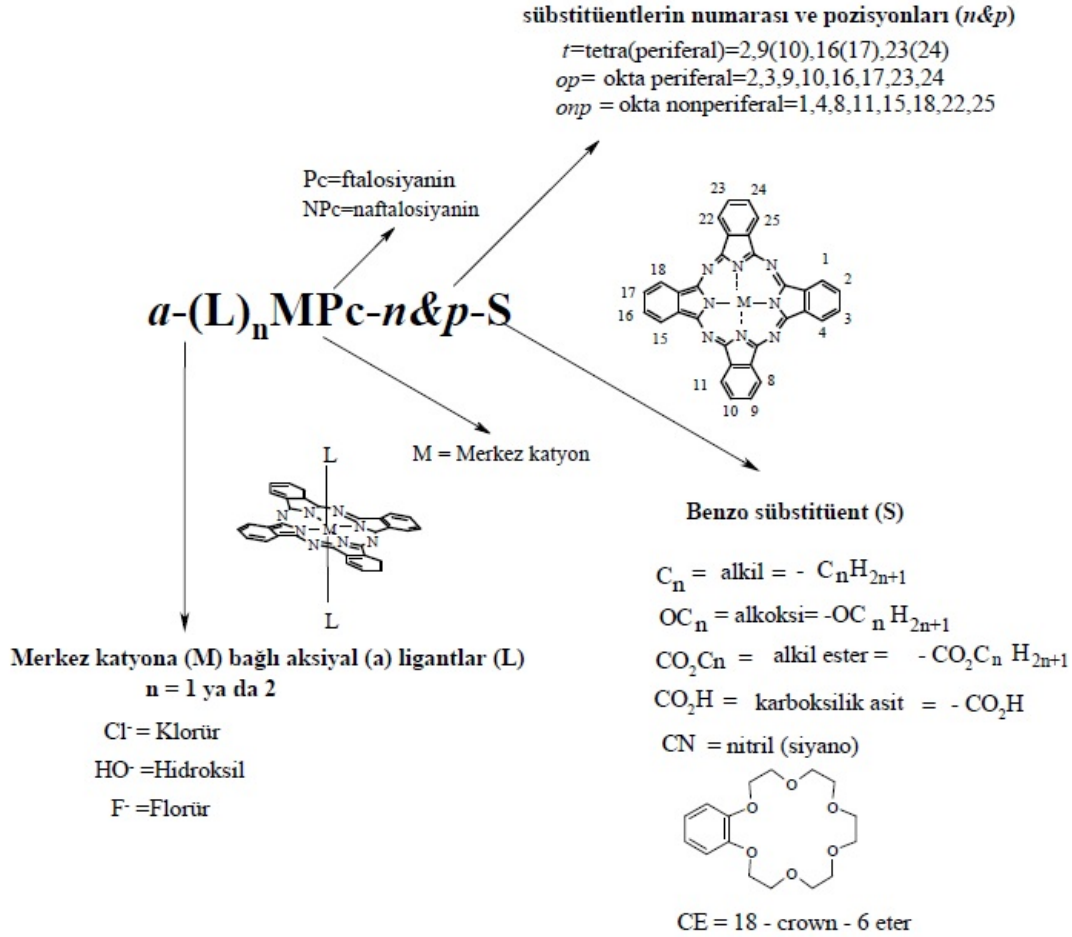


Şekil 2.7: (1) Subftalosiyenin (SubPc). (2) Süperftalosiyenin (SuperPc).



Şekil 2.8: Sandviç türü çift katlı (Pc_2M) veya üç katlı (Pc_3M_2) kompleksinin yapısı.

Metalsiz ftalosiyaninler "serbest baz ftalosiyanin", "dihidrojen ftalosiyanin" (H₂Pc) ya da yalnızca "ftalosiyanin" (Pc) şeklinde isimlendirilir. Kısaltma yapılırken metali ftalosiyaninlerde (MPc) metal katyonu ftalosiyaninden önce kullanılır (ZnPc gibi). Ftalosiyaninlerin isimlendirme sistemi Şekil 2.9'da şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.9: Ftalosiyaninlerin şematik olarak isimlendirme sistemi.

Dört benzen ünitesi üzerinde on altı pozisyon makrosiklik sübstitüsyon için yer almaktadır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı β-karbon atomları p (periferal/çevresel) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı α-karbon atomları np (non-periferal) pozisyonlar olarak isimlendirilir. Mezo konum ise izoindol ünitelerini birbirine bağlayan 6,13,20,27 numaralı dört köprü azota verilen addır. Makro halkaya bağlanan sübstitüentler ise kısaltılmış isimde Pc' den sonra yer alır. Örnek olarak 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyaninatonikel(II) NiPc-onp-C₆ şeklinde kısaltılır ve onp-C₆ non-periferal konumlarda bulunan sekiz alkil (hekzil, -C₆H₁₃) sübstitüenti belirtir. Kısaltılmış isimde merkezdeki metal katyona bağlanmış herhangi bir aksiyal ligandan önce a kısaltması belirtilir. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24-

oktadodesiloksiftalosiyanimatosilikon(IV)dihidroksit α -(HO)₂SiPc-op-OC₁₂ biçiminde kısaltılır [32,40].

2.4. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri

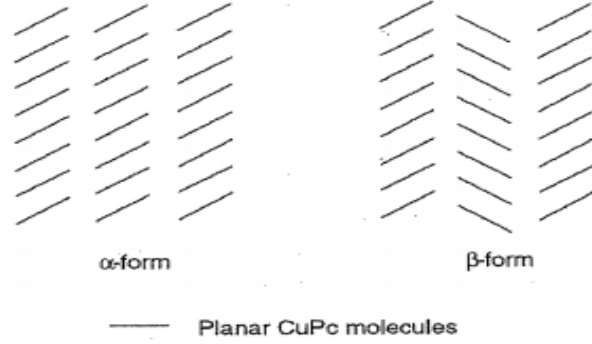
Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri genellikle merkez atom veya hidrojen atomlarına bağlı olup çoğu ftalosiyanim, 100 °C veya daha üstü sıcaklıklarda atmosferik oksidasyona karşı stabil halde kalabilme yeteneğine sahiptir. Metal içeren ftalosiyanimlerin kararlılığını belirleyen etken, metal iyonu çapının ftalosiyanimin ortasındaki oyuk çapına uygunluğu ile saptanır. Metalli ftalosiyanim sentezinde metal iyonunun kalıp etkisi elde edilen ürünün veriminin artışına sebep olduğundan, metalli ftalosiyanimlerin eldesindeki ürün verimi metalsiz ftalosiyanimlerin verimine göre oldukça yüksektir.

Metalli ftalosiyanimler ikiye ayrılmakta olup bunlar: kovalent ya da elektrovalent ftalosiyanimlerdir. Elektrovalent olanlara kıyasla oldukça kararlı olan kovalent ftalosiyanimler vakumda yaklaşık 400-500 °C sıcaklıkta bozunma olmadan süblimleşebilme özelliğine sahiptirler. Metal ve ftalosiyanim arasındaki bu bağın oldukça kuvvetli olması ve tüm molekülün aromatik karakter taşımasından dolayı HNO₃ harici diğer asitlerle reaksiyona sokuldukları zaman yapılarında değişim meydana gelmez. Elektrovalent ftalosiyanimler ise organik çözücülerde çözünmekte ve çoğunlukla alkali ile toprak alkali metallerini içermektedirler. Metalsiz ftalosiyanim ise seyreltik anorganik asitler ve su ile tepkime sonucunda metal iyonunun molekülden ayrılması ile elde edilir. Diğerlerinden farklı olarak alkol içinde çözünen lityum ftalosiyanim, diğer metal tuzları ile reaksiyona girmesi halinde katyon ve lityum yer değiştirerek yeni bir ftalosiyanim sentezlenmiş olur. Ftalosiyanimler rahatlıkla yükseltgenip indirgenebilir formda olup hepsi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle birlikte yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler [41].

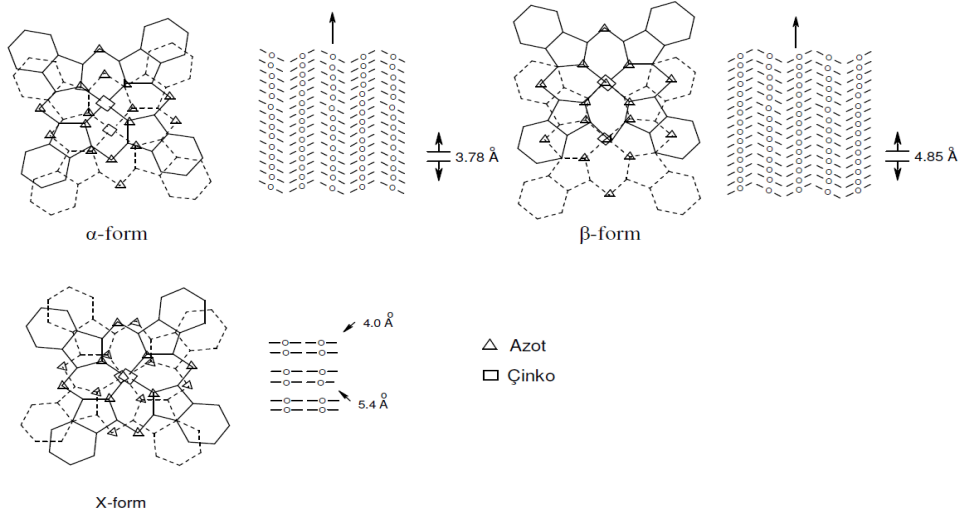
2.5. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyanimlerin süstitüentleri farklılaştırılarak fiziksel özelliklerini değiştirmek mümkündür [30]. Ftalosiyanimler genelde izomorfik kristal yapıya sahiptir ve süstitüentsiz ftalosiyanimlerde α -yapısı ve β -yapısı olarak bulunan kristal yapıları (Şekil 2.10) arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklılıklar bulunur. En sık rastlanan yapı β -formu olup α -formuna kıyasla daha kararlı

durumdadırlar. X-ışını difraksiyonu yöntemiyle bu yapılar ayrılabilirler. Üçüncü bir yapı ise X-formudur (Şekil 2.11).



Şekil 2.10: Ftalosiyaninlerin α ve β kristal yapıları.



Şekil 2.11: Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.

Sentez esnasında polar çözücülerin kullanımında α -formunun elde edilmesi mümkündür. Örnek olarak derişik sülfat asidi içinde çözünmesi gerçekleşen ftalosiyaninin hızlı bir şekilde seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi verilebilir. X-kristal yapısı α -formunun öğütülmesi ile meydana gelir. Sentez anında organik çözücü kullanıldığı durumda ise β -formu oluşmaktadır. α -formu ısıtıldığında ya da aromatik organik çözücülerle reaksiyona girdiği durumda β -formunun eldesi mümkündür.

Çoğunlukla ftalosiyanin bileşiklerinde makro halka 0,3 Å sapma ile düzlemsel olup molekülün kalınlığı 3,4 Å civarında ve D_{4h} simetrisindedir.

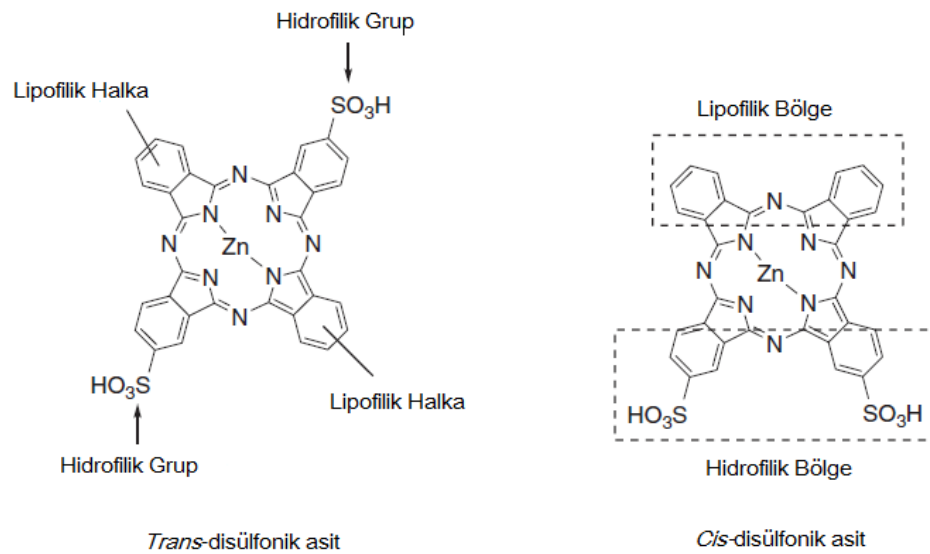
Çoğunlukla erime noktası bulunmayan ftalosiyanin bileşikleri yüksek vakum ve 500 °C' nin üzerinde süblimleşmekte ve yarı iletken ve metalik iletken özelliğe sahip ftalosiyaninlerin iletkenlik değerleri 10^{-15} ile 10^{-4} S.cm⁻¹ aralığında değişim

göstermektedir. Ftalosiyanın kristal yapıya sahip oluşu, merkezi simetriye sahip bitişik kare düzlem molekülleri göstermektedir ve merkezde bükülmeye sebebiyet vermeyen iki hidrojen atomu ya da farklı metaller bulunmaktadır. Farklı moleküllerin eksenel şekilde metale bağlanması halinde kare düzlem yapı beş koordinasyonlu piramidal yapıya ya da altı koordinasyonlu sistemlere dönüşür [42,43].

2.6. Ftalosiyaninlerde Çözünürlük

Çoğu ftalosiyanınin suda ve organik çözücülerdeki çözünürlüğünün oldukça düşük olmasının sebebi ftalosiyanınin hacimli ve düzlemsel yapıları nedeniyle kolaylıkla istiflenebiliyor olmasıdır. Bu istiflenmeyi azaltacak yönde halkanın periferik ve aksiyel konumlarına değişik süstitüentlerin eklenmesiyle ftalosiyanınin çözünürlüğünün artırılması mümkündür [44,45].

Suda çözünür ftalosiyanıninler ftalosiyanıninlere katyonik, anyonik, zwitter iyonik ya da iyonik olmayan yan grupların eklenmesiyle elde edilir. Periferik pozisyonlara kuaterner amonyum, piridinyum ve kinolinyum gruplarının eklenmesiyle katyonik, yüksek pH değerlerinde alkali metal bağlayan karboksilat ve sülfonat gibi yan grupların eklenmesiyle anyonik, hem katyonik hem de anyonik gruplar içerenler zwitter iyonik, glukoz, galaktoz, solketal gibi şeker türevleri ve PEG gibi uzun polimer zincirler ilavesiyle noniyonik suda çözünür ftalosiyanıninler elde edilebilir [50]. Yapıdaki hidrofilik-lipofilik denge çözünebilir grupların izomerik dağılımlarıyla ilişkilendirilebilir (Şekil 2.12).

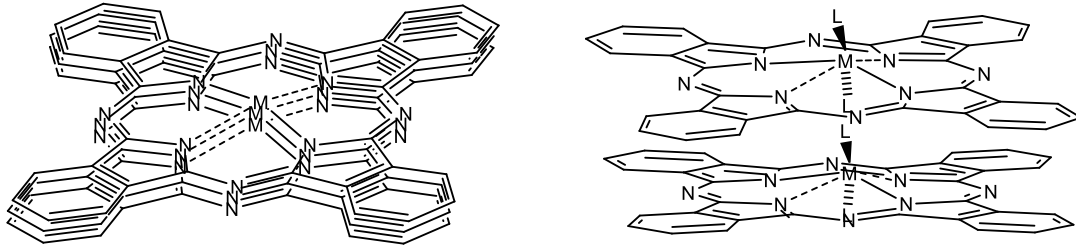


Şekil 2.12: Ftalosiyaninde hidrofilik ve lipofilik gruplar.

2.7. Ftalosiyanimlerde Agregasyon

Agregasyon, ftalosiyanim halkalarının kendi yapısal özellikleri, çözücünün karakteri ve başka sebeplerden dolayı üst üste istiflenerek monomer formdan dimer ve oligomer formlara dönüşümü olarak tanımlanmakta olup metalli ftalosiyanimlerin agregasyona eğilimi metallsiz ftalosiyanimlere göre daha fazladır. Sık kullanılan metallerin agregasyon eğilimi şu şekilde sıralanabilir: $Cu > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$.

Koordinasyon sayısı altı olan MPC kompleksleri, yapılarındaki aksiyel ligandlar sebebiyle agregasyon yapmazken koordinasyon sayısı dört olan komplekslerde ise agregasyon eğilimi oldukça yüksektir (Şekil 2.13). Agregasyonda etkisi oldukça yüksek olan çözücünün polaritesi arttıkça agregasyon artar. Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandında bir takım değişikliklere yol açarak Q bandının maviye kaymasına, genişlemesine ve yarılmasına sebep olur. Fotodinamik terapi uygulamalarında ftohissedici olarak kullanılan ftalosiyanimler agregasyon yaptıklarında inaktif formda olduklarından özellikle bu uygulamalar için agregasyon büyük bir problem teşkil etmektedir. Ftalosiyanimlerin merkez metal iyonuna oktahedral koordinasyon yaptırılarak ya da periferal ve non-periferal konumlarına halkanın düzlemselliğini bozan, sterik etkiye sahip hacimli süstitüent ilavesiyle agregasyonun önlenmesi mümkündür.[41,46].



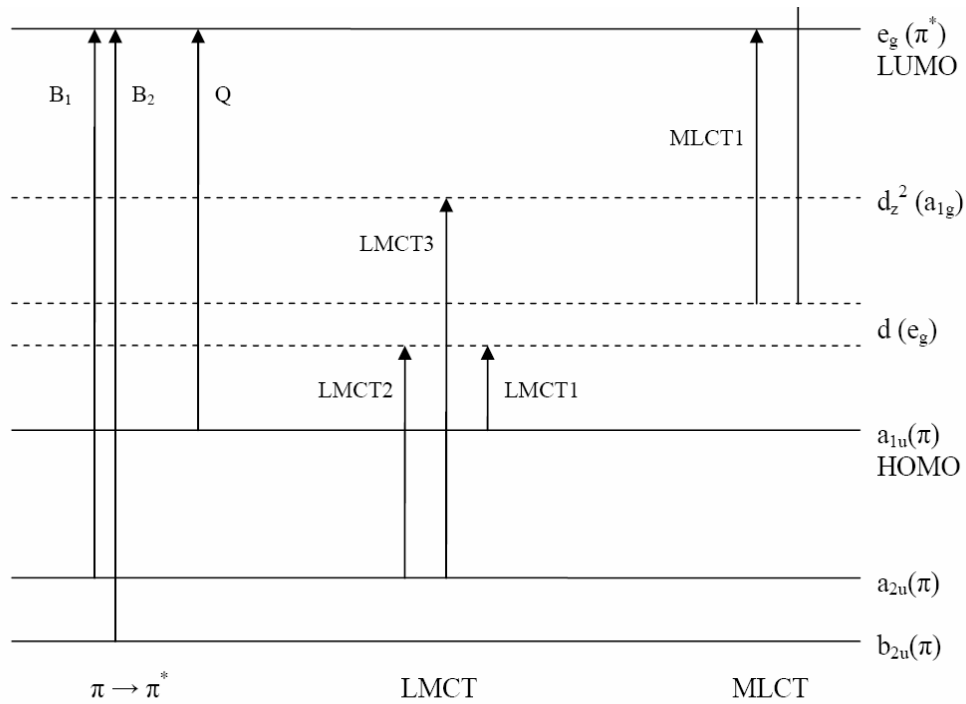
Şekil 2.13: 4 ve 6 koordinasyonlu metalli ftalosiyanimlerde agregasyon eğilimi.

2.8. Ftalosiyanimlerin Karakterizasyonu

UV-görünür bölge, IR, NMR, kütle ve X-ışını spektroskopisi ve elementel analiz ftalosiyanimlerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler olarak yer almaktadır [47].

2.8.1. UV-Visible spektroskopisi

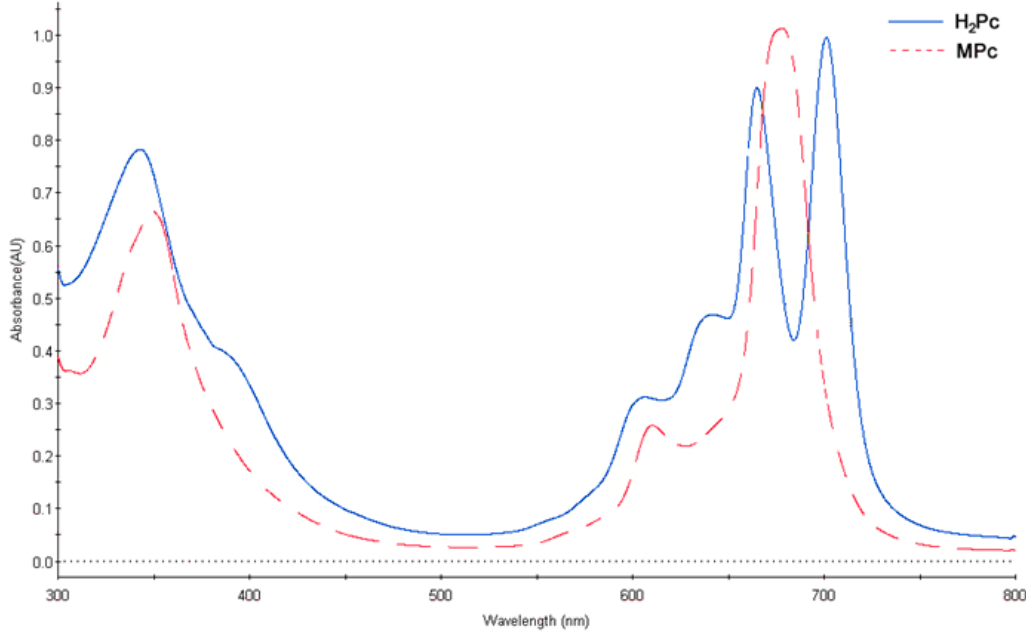
Ftalosiyenin elektronik özellikleri sahip oldukları 18 π elektron sisteminden meydana gelmektedir. Ftalosiyenin karakteristik UV-görünür bölge spektrumlarında iki ana absorpsiyon piki yer alır. Bunlar: 600-700 nm aralığında Q bandı ve 300-400 nm arasında ise B (Soret) bandıdır. Temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki π - π^* geçişten dolayı şiddetli Q bandı, a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten dolayı B bandı oluşmaktadır (Şekil 2.14) [38,46].



Şekil 2.14: MPC'lerin enerji diyagramı.

Molekülün simetrisinden etkilenen Q bandının şekli D_{4h} simetrisine sahip metal içeren ftalosiyenlerde tek bir pik olarak gözlemlenirken D_{2h} simetrisine sahip metal içermeyen ftalosiyenlerde ise bant x ve y yönünde polarize olduğundan dolayı ikiye ayrılma meydana gelir (Şekil 2.15) [46].

Ftalosiyenin spektral karakterine etki eden temel unsurlar: π konjugasyonu, merkez metal atomu, agregasyon, molekülün simetrisi, çözücü, ftalosiyene bağlı ekstenel, periferel ve non-periferel gruplardır. Derişimin yüksek oluşu ya da daha polar çözücülerden dolayı agregasyonun artması halinde Q bandının sol tarafında omuz şeklinde bir pik oluşur. Bu sebeplerden dolayı, Q bandının şiddetinde azalma meydana gelir.



Şekil 2.15: Ftalosiyanın absorpsiyon pikleri.

Q bandının bulunduğu yer ve şiddeti ftalosiyanın spesifik uygulamalarında oldukça önem teşkil eder.

Dört koordinasyonlu ftalosiyaninlerde agregasyon sıklıkla görülürken altı koordinasyonlularda sterik engelden dolayı agregasyon görülmediğinden aynı şekilde ftalosiyanın geometrisi de Q bandının şiddetini etkilemektedir. Ftalosiyanın farklı konumlarına eklenen gruplar ftalosiyanın molekülleri arasındaki mesafeyi artırıp çözünmeyi kolaylaştırarak agregasyonu azaltırken Q bandının konumunu değiştirebilir. Non-periferel pozisyonlarda yer alan elektron verici gruplar yüzünden Q bandı üzerinde batokromik kayma (kırmızıya kayma) gerçekleşir. Periferel konumlardaki gruplar π konjugasyonuna katılmadığı durumda Q bandında değişikliğe yol açmaz. Naftalosiyaninlerde olduğu üzere ftalosiyaninlerde de π konjugasyonunun genişlemesi Q bandını batokromik bölgeye kaydırır [38].

2.8.2. FT- IR spektroskopisi ile karakterizasyon

Metalsiz ftalosiyaninlerin FT- IR spektroskopisi incelendiğinde yaklaşık 3298 cm^{-1} 'de makrohalkanın içerisinde yer alan N-H grubuna ait gerilme titreşim piki gözlenir. Aromatik halkadan kaynaklanan $3000\text{-}3050 \text{ cm}^{-1}$ aralığında C-H gerilmesi, $1450\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ aralığında C-C gerilmesi ve $750\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ arasında düzlem dışı C-H eğilme karakteristik pikleri tüm ftalosiyaninlerde ortaya çıkar.

Ftalosiyanın sentezlerinde ortamdaki mevcut dinitril bileşiklerinin tükenip tükenmediği karakteristik olarak 2230 cm^{-1} dalga sayısı civarında gözlemlenen orta şiddetli keskin pikin yok olması ile belirlenmektedir [48].

2.8.3. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile karakterizasyon

Sübstitüent bulunmayan ftalosiyanınlerde non-periferel ve periferel pozisyonlardaki protonların sinyalleri eşit şiddette olmaktadır.

Tetra sübstitüe ftalosiyanınlere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde sinyallerin yayvan oluşu dikkat çeker. Bunun nedeni; tetra sübstitüe ftalosiyanınlerin izomer karışımı halinde bulunmasıdır. Okta sübstitüe ftalosiyanınlerde ise tek izomer yapısından dolayı sinyaller daha keskin bir şekilde gözlemlenir.

Metalli ftalosiyanınlere eklenmiş sübstitüentler ve aksenel ligandlarla $^1\text{H-NMR}$ spektrumu oldukça karmaşık yapıdadır. Sübstitüentlerin konumlarına ve yapılarına göre pikler düşük veya yüksek alana doğru kayma eğiliminde olup çoğunlukla elektron çekici gruplar sinyalleri yüksek alana kaydırırken elektron verici gruplara sahip olanlar ise düşük alana kaydırmaktadır. Elektron verici sübstitüentlere sahip ftalosiyanınlerde non-periferel sübstitüe türevlerin sinyalleri periferel sübstitüe türevlerin sinyallerine göre daha düşük alanda bulunur.

Metalsiz ftalosiyanınlerde aromatik yapıya kanıt olarak makrohalkanın içinde bulunan N-H protonlarına ait sinyaller diyamanyetik anizotropi nedeniyle kuvvetli alanda oldukça geniş bir pik olarak gözlemlenir [38].

2.8.4. Kütle Spektrometrisi

Sübstitüe grupların eklenmesiyle kütleleri yüksek oranlarda artabilen ftalosiyanınlerin yapı ve karakterlerinin belirlenmesinde en önemli göstergelerden biri olan kütle tayin yöntemleri içerisinde sıklıkla kullanılanlardan bazıları MALDI-TOF, SIMS, FAB ve ESI'dir [49].

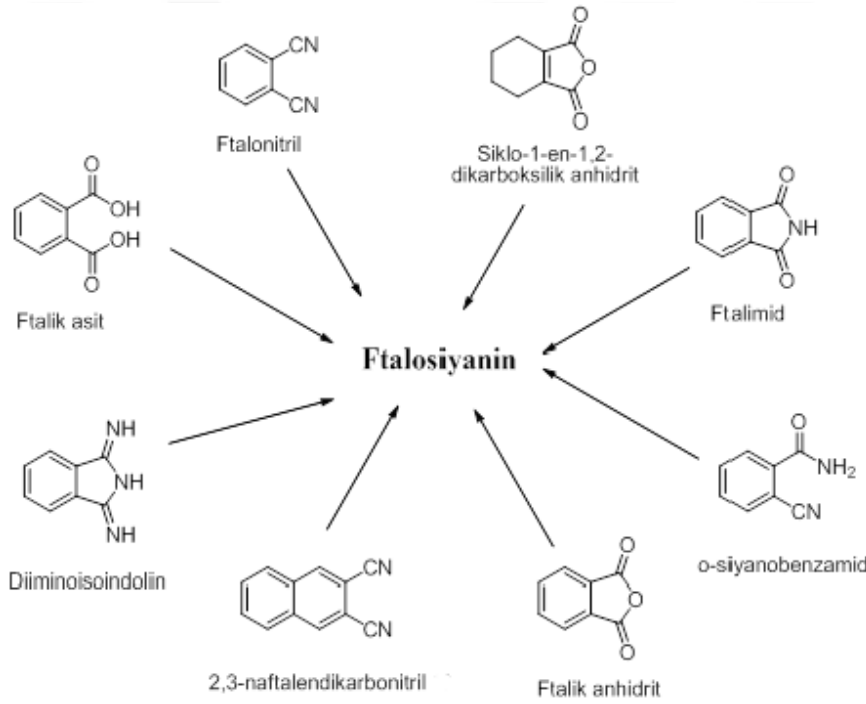
Paramanyetik atomları göz ardı eden NMR spektroskopisi sadece metalsiz ve diyamanyetik metalli ftalosiyanınler için kullanılabilirken, minimum miktarda numune gerektiren kütle spektroskopi paramanyetik olanlar da dahil olmak üzere metalli ve metalsiz tüm Pc'ler için kullanım alanına sahiptir [50].

Moleküler ağırlığın genellikle yüksek olmasından dolayı güçlükle yorumlanabilen sonuçların daha da karmaşık bir hal almaması adına dikkat edilmesi gereken unsurlar

bulunmaktadır. Bunlar; ölçüm şartlarında stabilitesi yüksek, parçalanma ürünü ya da yan ürünler meydana getirmeyecek, %99'dan daha yüksek saflık derecesine sahip (MALDI-TOF metodu hariç) numuneler ve THF, diklorometan, kloroform gibi kalıntı bırakmadan kolaylıkla buharlaştırılabilen güçlü çözücüler tercih edilmelidir [51].

2.9. Ftalosiyaninlerde Genel Sentez Metodları

Ftalosiyaninler genel olarak; ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisoindolin ve *o*-siyanobenzamid vb. orto-dikarboksilik asit türevlerinden elde edilirler (Şekil 2.16). Sentezleri için başlangıç maddesinde yer alan atomlar arasında çift bağ ya da kondenzasyon reaksiyonu esnasında çift bağ oluşması mutlaka gereklidir.



Şekil 2.16: Ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri.

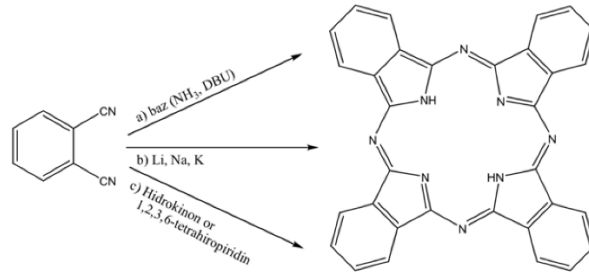
2.9.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninler

2.9.1.1. Metal içermeyen ftalosiyaninler

Metalsiz ftalosiyaninler ftalonitrilin

- Amonyak veya DBU gibi bazlarla
- Alkol içerisinde Li^+ , Na^+ , K^+ gibi metallerle
- Siklotetramerizasyon için gerekli olan iki elektronu ve protonu sağlayan hidrokinon ya da 1,2,3,6-tetrahiropiridin gibi indirgenlerle beraber

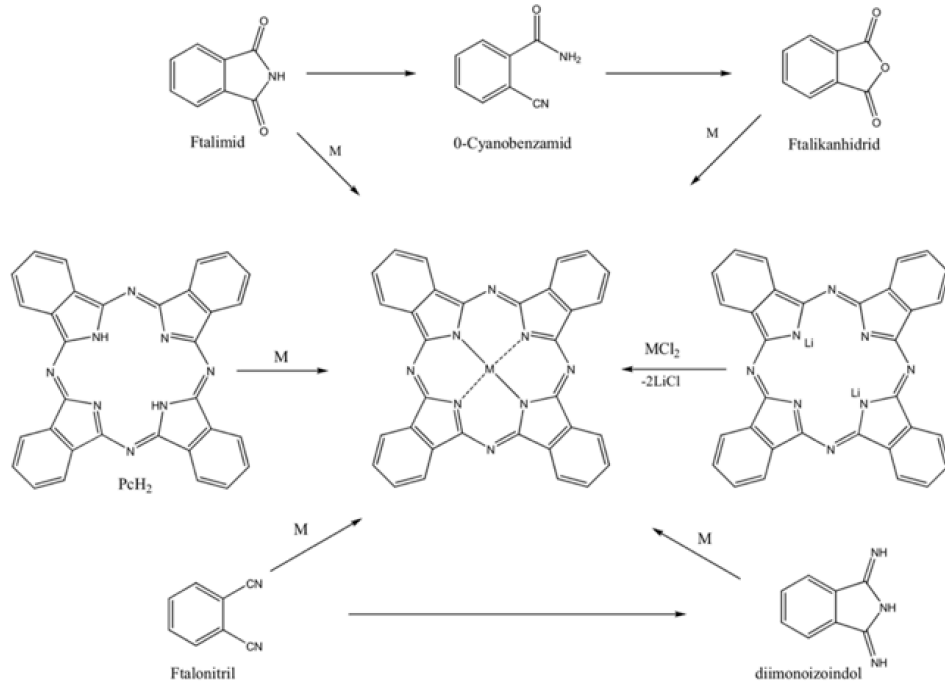
ısıtılmasıyla sentezlenebilir [53,54]. Şekil 2.17 sübstitüe olmamış metallsiz ftalosiyanın sentetik yolunu göstermektedir.



Şekil 2.17: Metallsiz ftalosiyanın sentezi.

2.9.1.2. Metalli Ftalosiyanın

Metalli ftalosiyanınlar, yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde metal tuzu varlığında ftalimid, ftalik anhidrit, ftalonitril ve türevlerinin kaynatılmasıyla elde edilir. Diğer bir metod olarak ise metallsiz ftalosiyanınlar metal ya da metal tuzu varlığında aromatik çözücülerle ısıtılıp metallendirme işlemi yapılabilir ya da lityum gibi (Li_2Pc) metalli ftalosiyanınların uygun koşullarda metallerin yer değiştirmesi sonucunda metalli ftalosiyanınlar sentezlenebilir (Şekil 2.18) [53].



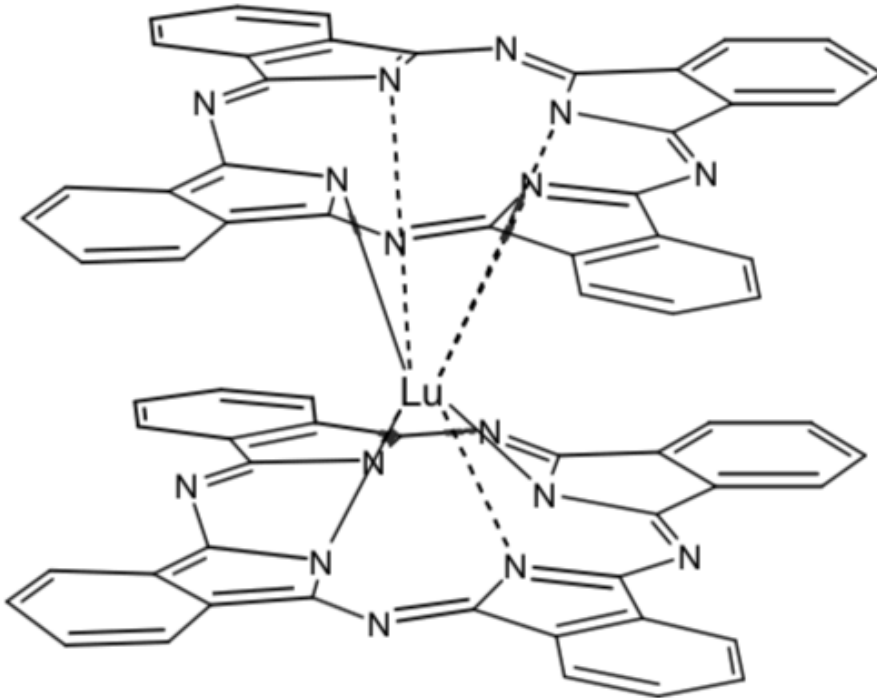
Şekil 2.18: Metalli ftalosiyanınların sentezi.

2.9.1.3. Pc-Sandviç kompleks (MPc2) sentezi

Nadir toprak elementlerini içeren diftalosiyanimler araştırmalarda sıklıkla yer almaktadır. Nadir toprak diftalosiyanim bileşiklerine ait ligand π orbitallerinin spesifik örtüşmelerinden dolayı ftalosiyanim halkaları arasında yer alan elektronik etkileşim sonucu var olan ilgi çekici elektronik özellikleri onları türlü uygulamalar için verimli kılar. Lutesyum iyonu (Lu^{3+}) gibi lantanit metal iyonları, iki ftalosiyanim halkasının aynı atoma bağlanmasıyla kompleks yapı oluşturup, sandviç kompleks adını alırlar (Şekil 2.19) [55].

Pushkarev ve arkadaşları [60] heteroleptik bis- ve trisftalosiyanimleri yüksek verimle sentezlemiş ve yapılarını X-ışını difraksiyon analizi, UV-vis, $^1\text{H-NMR}$ ve kütle spektrumu ile aydınlatmışlardır. Bu yapının sahip olduğu elektrokromik özellikler ve iletkenliği sebebiyle eşsiz davranışlar gösterdiği tespit edilmiştir.

X-ışını difraksiyon çalışmaları sonucunda lantanid metal iyonuna (M^{3+}) sahip sandviç türü ftalosiyanimlerin halkalarındaki izoindol azotlara koordine olmuş bağ sayısının sekiz olduğu bulunmuştur.



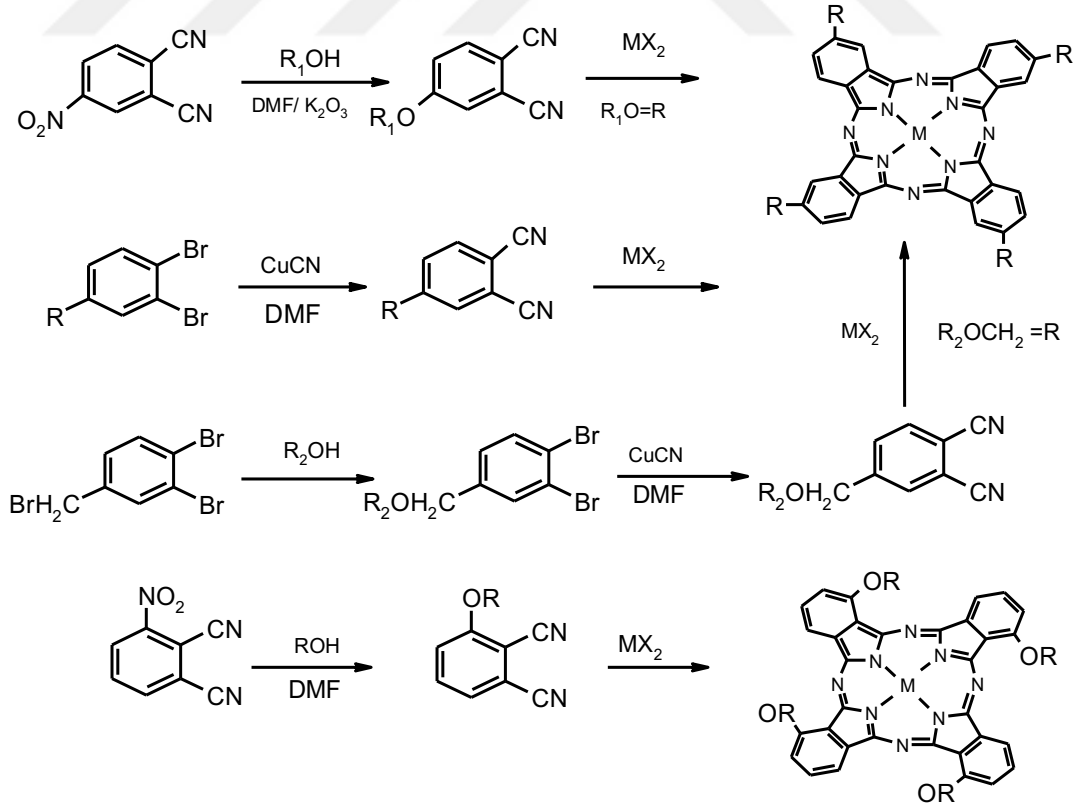
Şekil 2.19: Lutesyum bisftalosiyanim.

2.9.2. Sübstitüe Olmuş Ftalosiyanimler

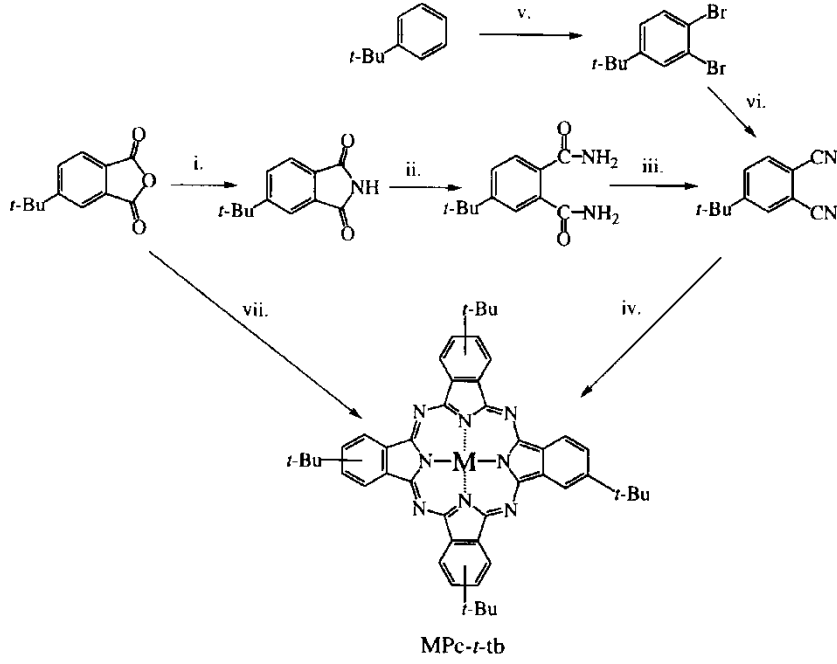
2.9.2.1. Tetrasübstitüe ftalosiyanimler

Tetrasübstitüe ftalosiyanimler, makrosiklik yapıya bağlanma pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal sübstitüe ftalosiyanimler olarak iki gruba ayrılırlar. Başlangıç bileşiği olarak 4-sübstitüe ftalonitril türevi kullanıldığında periferal sübstitüe ftalosiyanimler, 3-sübstitüe ftalonitril türevi kullanıldığında ise non-periferal sübstitüe ftalosiyanimler elde edilir (Şekil 2.20).

Makrosiklik yapı üzerinde dört adet hacimli sübstitüente sahip olmasından dolayı tetra-terciyer-butil ftalosiyanim (MPC-t-tb) pek çok organik çözücünde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu yapı ilk defa Luk'yanets'in grubu tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.21) [56]. Daha sonra Hanack ve grubu tarafından bu sentezlerin devamı niteliğindeki çalışmalar yapılmıştır [57]. Bir diğer yol ise daha kısa sentez yolu (Şekil 2.21, v ve vi) terciyer-butil-benzenden ftalonitril ve ftalonitrilden de ftalosiyanim sentezi olarak verilmiştir [58]. Ayrıca 4-terciyer-butilftalik anhidritten de MPC-t-tb sentezlenebilir (Şekil 2.21, vii) [59].

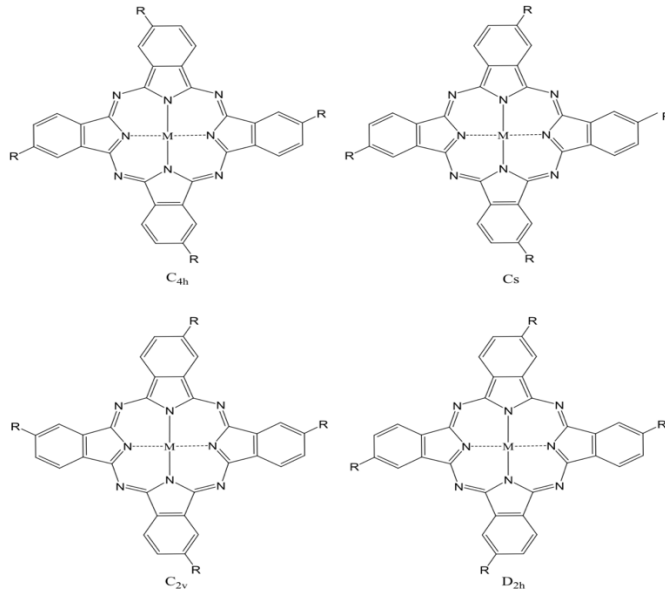


Şekil 2.20: Tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi.



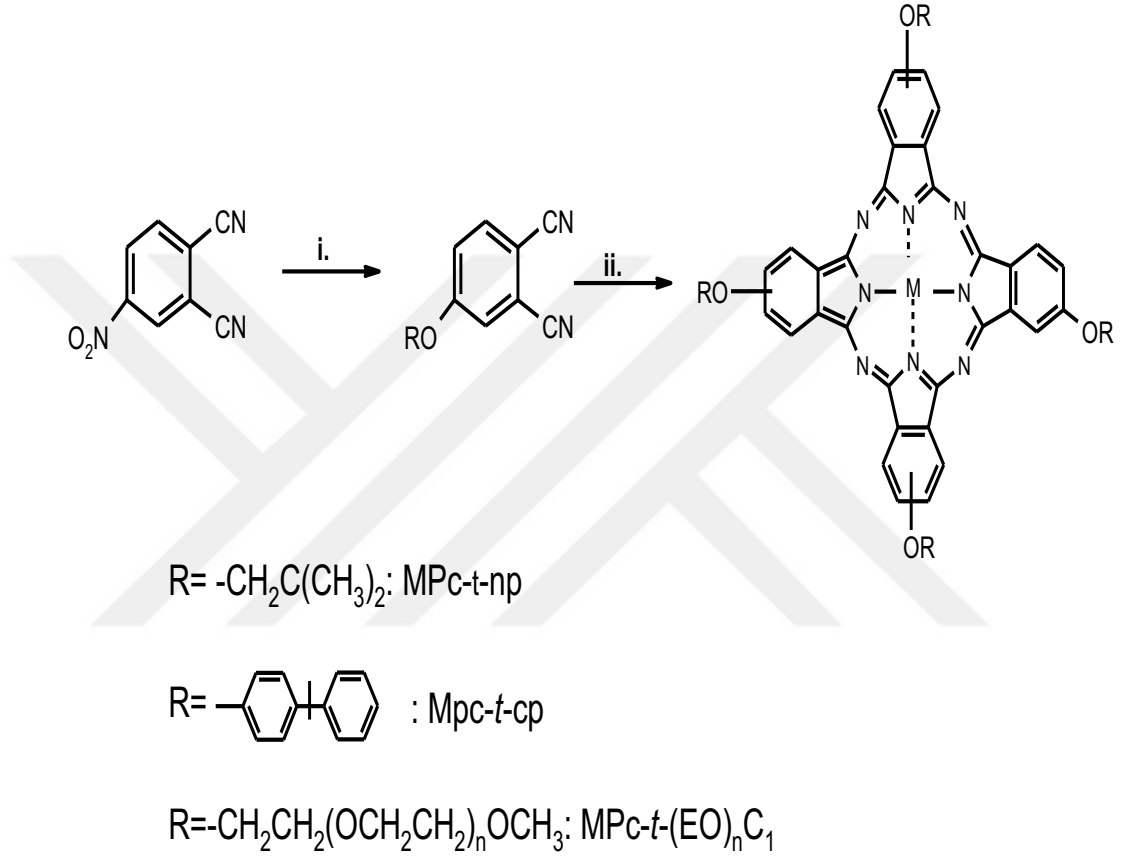
Şekil 2.21: MPC-*t*-tb'nin sentezi.

Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Üre, ısı. **ii.** Amonyak. **iii.** Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon. **iv.** Ftalonitril tetramerizasyonu. **v.** Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. **vi.** CuCN, DMF, kaynatma. **vii.** Metal tuzu ve üreyle eritme.



Şekil 2.22: 2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyanimlerde C_{2v} , C_{4h} , D_{2h} ve C_s simetrisi gösteren yapısal izomerler.

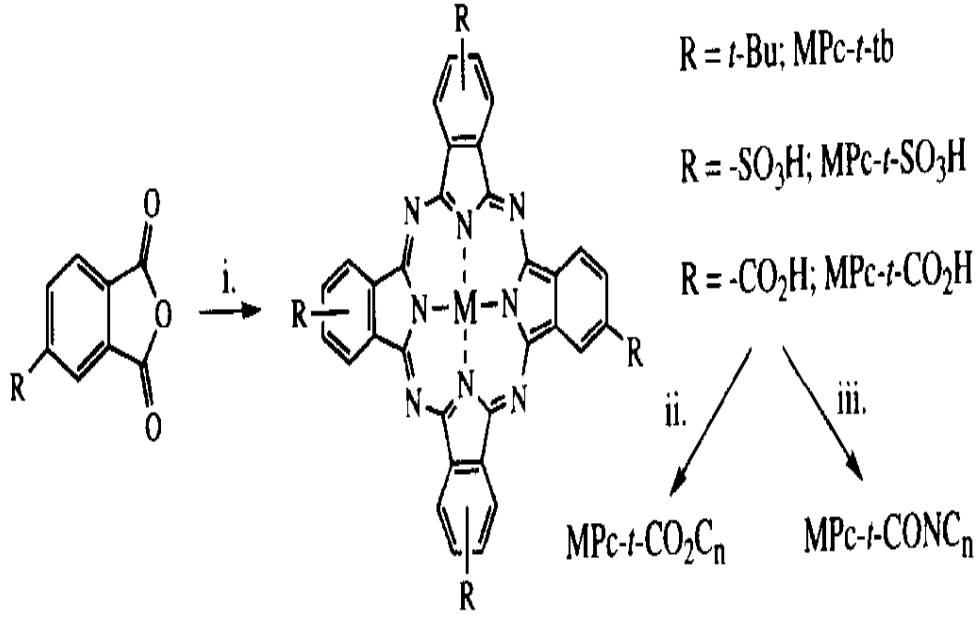
4-Nitroftalonitril bileşiğinin bir alkol türevi ile aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu bir eter zinciri ile süstitüe edilmiş ftalonitril türevinin elde edilmesi tetrasüstitüe ftalosiyenin sentezinde en çok tercih edilen yöntemlerden birisidir (Şekil 2.23). Tetra-kümilfenoksi ftalosiyeninler (MPc-*t*-cp) ve tetra-neopentoksi (MPc-*t*-np) ftalosiyeninler bu yöntem kullanılarak elde edilen ftalosiyeninlere örnek verilebilir [59].



Şekil 2.23: Periferal tetrasüstitüe ftalosiyenin sentezi.

Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamit, 50°C. **ii.** Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

Suda çözünür gruplarla süstitüe edilmiş ftalik anhidritin üre ve metal tuzu varlığında siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu suda çözünebilen ftalosiyeninlerin (MPc-*t*-SO₃H ve MPc-*t*-CO₂H) oluşumu tetrasüstitüe metal ftalosiyenin sentezinde kullanılan yöntemlerden biridir (Şekil 2.24) [60]. Yapısında karboksilik asit grubu bulunduran türev (MPc-*t*-CO₂H) uygun alkollerle esterleştirilerek farklı türevlerin eldesi sağlanabilir.



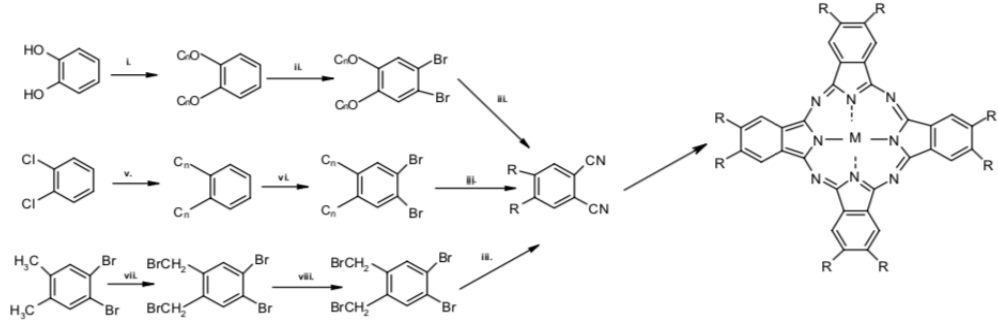
Şekil 2.24: Periferal tetrasüstitüe MPc sentezi için ftalikanhidrit yolu.

Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Üre ve metal tuzu ile eritme. **ii.** Asit klorür oluşturmak için tiyonil klorür bunu takiben uygun alkol ile reaksiyon. **iii.** Asit klorür yapmak için tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkil amin ile reaksiyon.

2.9.2.2. Oktasüstitüe ftalosiyanimler

Başlangıç maddeleri olarak 3,6- ve 4,5-disüstitüe başlangıç maddelerinin kullanıldığı ftalosiyanim sentezlerinde non-periferal (1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına bağlı) veya periferal (2,3,9,10,16,17,24 pozisyonlarına bağlı) oktasüstitüe ftalosiyanim bileşikleri elde edilmektedir [61].

Oktasüstitüe ftalosiyanimler, saflaştırma bakımından tetrasüstitüe ftalosiyanimlere göre daha avantajlıdır. Çünkü siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu tetrasüstitüe ftalosiyanimlerdeki gibi izomer karışımı oluşmamaktadır. Bu yapılar likit kristal [62] ve non-lineer optik [63] uygulamalarda yaygın biçimde kullanılmaktadırlar (Şekil 2.26).

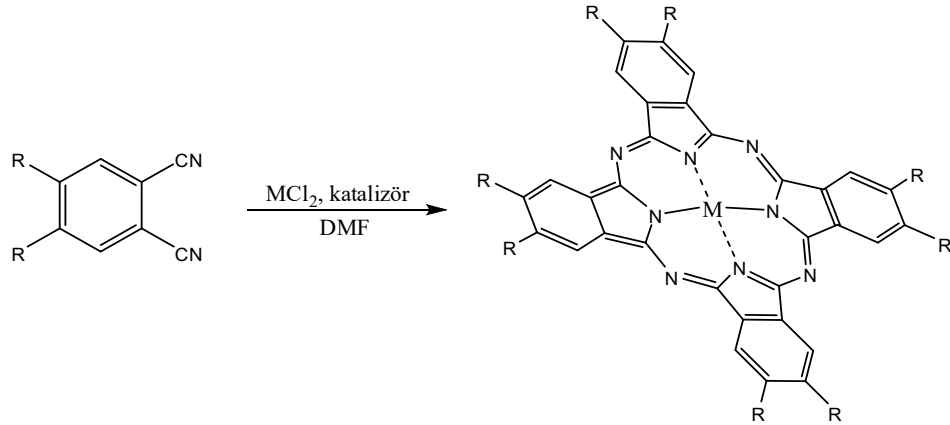


$R = -OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- OC_n , $R = -C_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- C_n , $R = -CH_2OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- C_1OC_n ,

$R = -O(CH_2CH_2O)_nCH_3$; MPc-*op*-(OE) $_nC_1$

Şekil 2.25: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi.

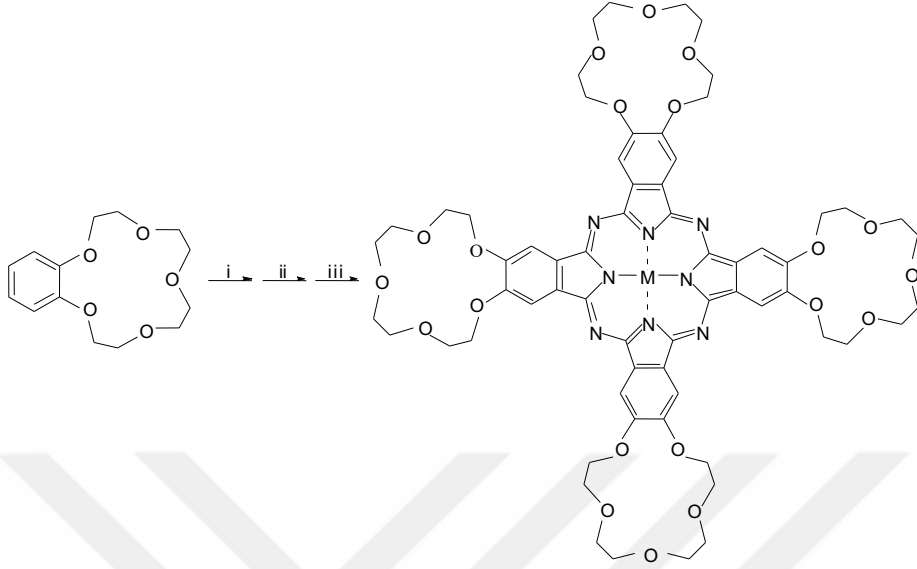
Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100°C. **ii.** Brom, diklormetan, 0°C. **iii.** Bakır(I)siyanür (CuCN), DMF, geri soğutucu altında kaynatma (150°C). **iv.** Ftalonitril siklotetramerizasyonu. **v.** Uygun alkil Grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat. **vi.** Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat. **vii.** N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. **viii.** Uygun alkol, baz katalizör.



Şekil 2.26: 4,5-Disüstitüe ftalonitrilden oktasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

Bekaroğlu ve grubu tarafından sentezlenen taç eter süstitüe ftalosiyeninler bu yapıdaki ftalosiyeninlere örnek olarak verilebilir (Şekil 2.27). Sentezlenen bu

ftalosiyenin türevin pek çok organik çözücüdeki çözünürlüğünün yüksek oluşu, bu yapıya ait spektrofotometrik ölçümlerin kolaylıkla yapılabilmesini sağlamıştır.



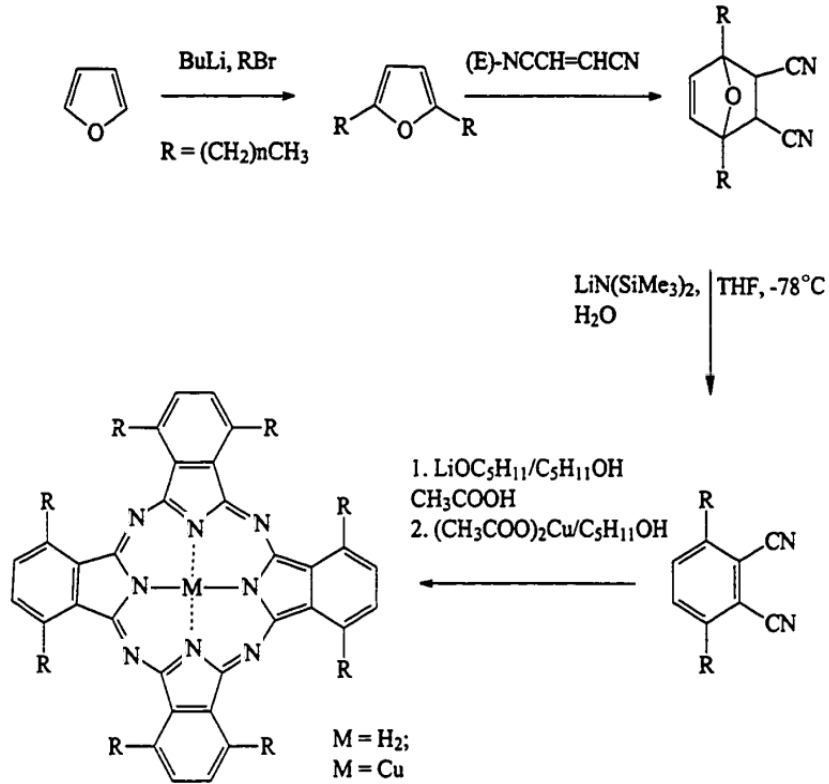
Şekil 2.27: 15-crown-5 sübstütie ftalosiyenin sentezi.

Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Brom, CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$. **ii.** CuCN , DMF, $150\text{ }^\circ\text{C}$. **iii.** Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

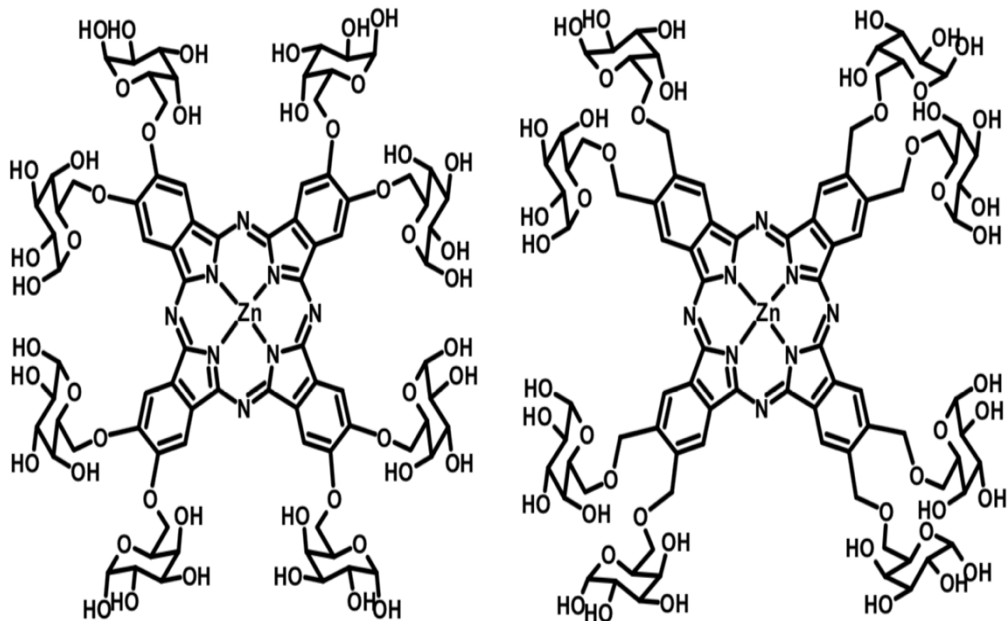
Başlangıç maddesi olarak benzo-15-crown-5' in dibromo türevi kullanılarak taç eter sübstütie metalli ve metalsiz ftalosiyenin bileşikleri elde edilmiştir. Bu çalışmada taç eter gruplarının oyuk çapına uygun alkali metal iyonlarını tutma özelliğinden yararlanılarak sulu fazdan organik faza K^+ iyonunu seçimli olarak geçirdiği gerekli ölçümler alınarak tespit edilmiştir [64-69].

Cook ve grubu tarafından non-periferale okta-alkil-sübstütie ftalosiyenlerin (MPc-onp-Cn) sentezi gerçekleştirilmiş ve bu yapıların sıvı kristal özelliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.28).

2009 yılında Hanack ve Torres tarafından ayrı ayrı yayınlanan çalışmalarda, PDT amaçlı d-galaktoz birimleri içeren okta sübstütie ftalosiyenin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.29) [70, 71].



Şekil 2.28: Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.



Şekil 2.29: Oktagalaktoz Sübstitüe Zn(II) Ftalosiyaninler.

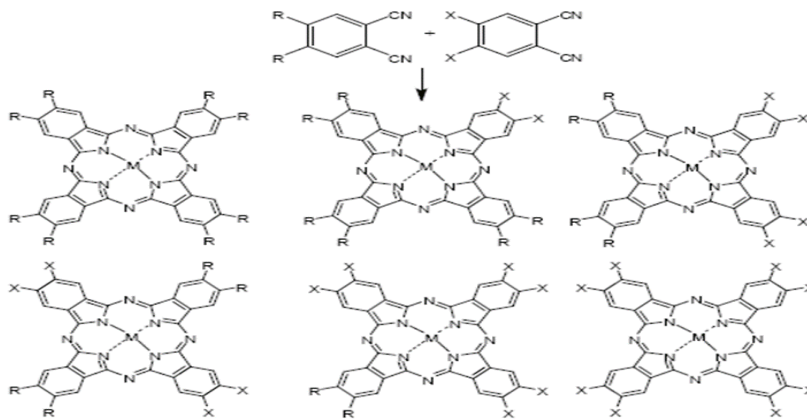
2.9.3. Asimetrik Ftalosiyanimler

Periferal konumlarındaki süstitüentlerin çeşitliliği nedeniyle yapı asimetrik olarak adlandırılmıştır ve kendi kendilerine düzenlenme özelliklerinden dolayı asimetrik ftalosiyanimler oldukça ilgi çekmektedirler [72]. Bu yapılar çoğunlukla iki değişik izoindol ünitesine (A ve B) sahiptirler ve elde edilmek istenilen maddenin cinsine (A_3B , A_2B_2) göre modifiye yaklaşımlar uyarlanabilmektedir. A_3B yapısında asimetrik ftalosiyanim elde etmek için üç metod mevcuttur. Bunlar; istatistiksel kondenzasyon, subftalosiyanim ve son olarak polimer destekli sentez metodları şeklindedir.

2.9.3.1. İstatistiksel kondenzasyon yöntemi

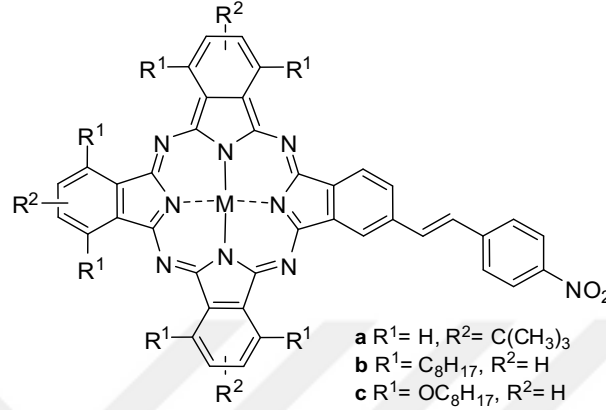
Asimetrik ftalosiyanim hazırlanmasında en eski sentez yöntemi istatistiksel kondenzasyon olup 3:1 oranında A_3B tipi bileşiklerin eldesinde halen sıklıkla kullanılmaktadır [73]. Bu yöntem sonucunda süstitüe ftalonitril veya diiminoizoidolin karışımının siklo tetraizomerizasyonu ile asimetrik ftalosiyanim sentezlenmiş olur.

İki farklı ftalonitril bileşiği kullanıldığı durumda teorik olarak 6 farklı ürün sentezlenir (Şekil 2.30). Başlangıç maddelerinin birbirleriyle olan oranları değiştirilerek, arzu edilen asimetrik ftalosiyanimin istenilen oranda elde edilmesi mümkündür. Stokiyometri bu tip reaksiyonlarda büyük önem arzeder (özellikle 3:1 oranındaki reaksiyonlarda bir reaktant fazla kullanıldığı durumlarda). Fazla oranda reaktant kullanıldığında çok büyük miktarda ftalosiyanimler elde edilir, bunların sadece küçük bir miktarı A_3B tipidir. İstenilen asimetrik ftalosiyanimin, tepkime karışımından standart kromatografik teknikler ile ayrılır.



Şekil 2.30: İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyanim sentezi.

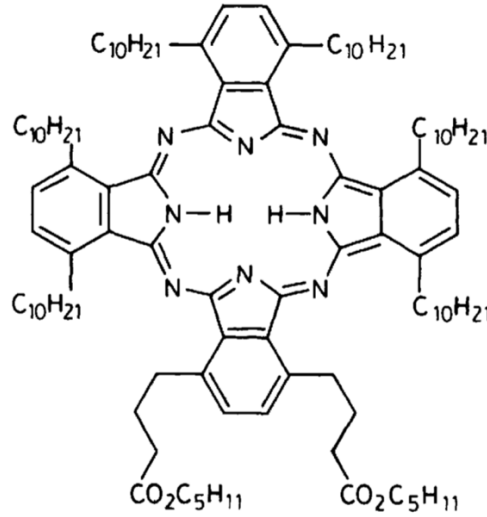
Torres ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada üzerinde elektron verici (A) ve elektron çekici (B) gruplara sahip asimetrik ftalosiyanimler sentezlenmiştir [74] (Şekil 2.31). İstatistiksel kondenzasyon yöntemi ile elde edilip kromatografik metodlarla saflaştırılan A₂B₂ türündeki (komşu AABB veya çapraz ABAB) yapılara ait az sayıda örnek mevcuttur [75].



Şekil 2.31: Elektron çekici ve elektron verici gruplara sahip asimetrik Pc.

Başlangıç maddelerinin (A ve B) oranları farklılaştırıldığı durumda A₃B türevinin verimi yükseltilebilir yaklaşık 10-20 % verimle sentezi mümkün olmaktadır. Bu metod ile yapının reaksiyon karışımından kromatografik yöntemlerle ayrımını hızlandırmak adına, çözünürlüğü ve reaktiviteleri birbirinden tamamen farklı olan başlangıç bileşikleri seçilmektedir. Hidrokarbon zincirleri içeren gruplara sahip ve 3,6 pozisyonunda tersiyerbütıl grupları bulunan başlangıç maddeleri, hem A₃B ürününün saflaştırılmasını kolaylaştırır hem de ftalosiyanimin çözünürlüğünü artırarak agregasyonu azaltmaya yardımcı olur [76].

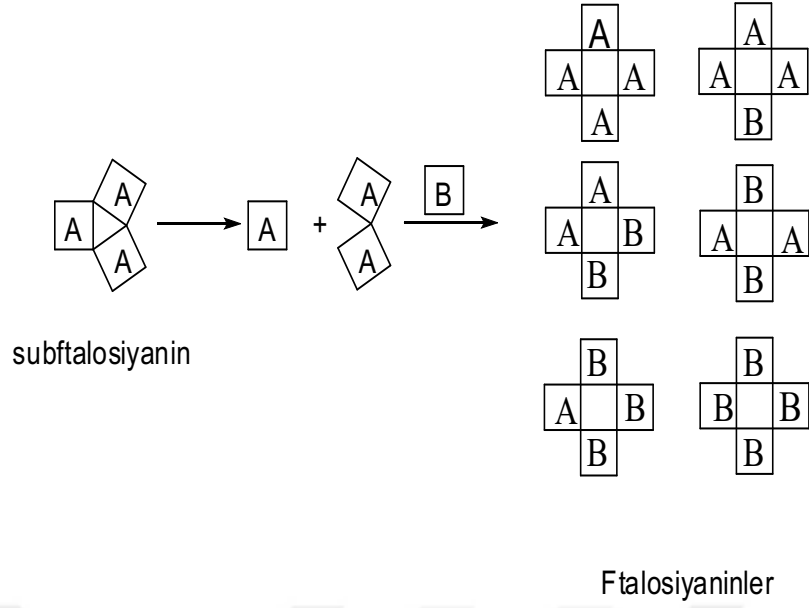
Cook ve grubu, 9:1 oranını kullanarak 3,6-disübstitüe ftalonitril (A) ve farklı bir ftalonitril türevinin (B) reaksiyonu sonucunda asimetrik ftalosiyanim sentezlemiştir (Şekil 2.32) [77]. Bu oranın dezavantajı simetrik (A₄) ürün miktarını artırıp, asimetrik (A₃B) ürünün miktarını azaltması iken avantajı ise diğer kondenzasyon ürünlerinin meydana gelmemesi ve hedeflenen asimetrik yapının saflaştırılmasını kolaylaştırmasıdır. B' nin reaktivitesinin A' dan fazla olduğu koşullarda bu oran daha elverişli hal alır. Bunun sebebi birden fazla B süstitüentine sahip ürünün meydana gelme olasılığını da yüksek oranda azaltmaktır. Diğer bir seçenek ise 3,6- pozisyonunda makrohalkanın agregasyonunu azaltmaya yönelik hacimli süstitüentlere sahip A maddesi ile hacimli grup içermeyen B maddesi kullanılarak oluşacak ftalosiyanimlerin sayısını azaltmaktır [78].



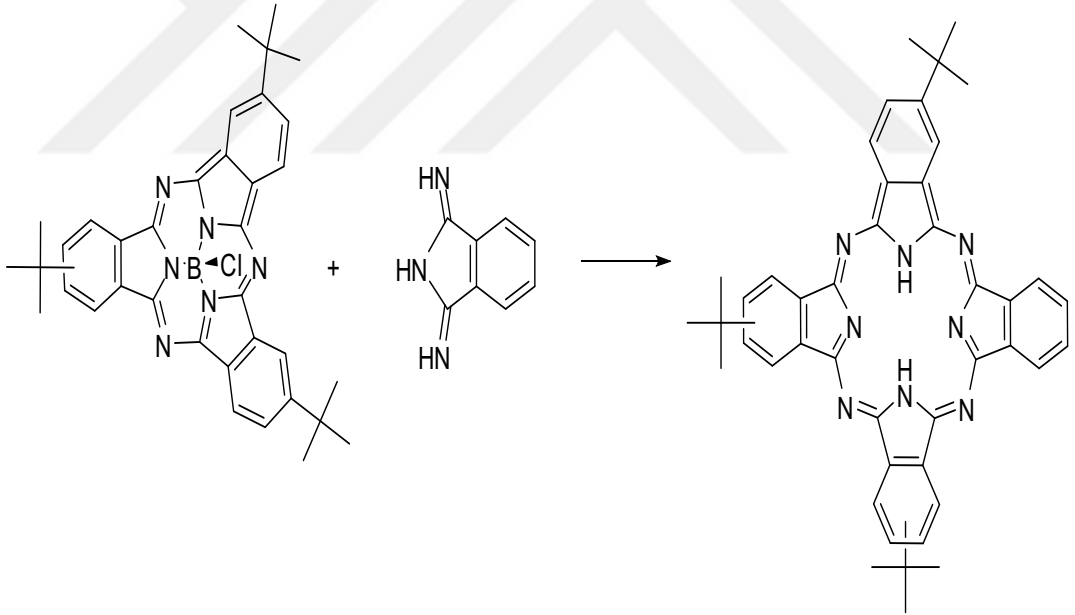
Şekil 2.32: Cook ve grubunun sentezlediği asimetrik ftalosiyanın.

2.9.3.2. Subftalosiyanın

Subftalosiyanın (SubPc) Meller ve Ossko [79] tarafından 1972 senesinde kazayla sentezlenmesi sonucu keşfedilmiştir. Bu grubun amacı merkezinde bor olan ftalosiyanınlarla bor halojenürleri tepkimeye sokarak ftalosiyanın türevleri hazırlamaktı. Subftalosiyanın çekirdeği geometrik duyarlılığa sahip olduğundan dolayı diiminoizindolin veya süksinimid türevleri var olduğunda hızlı bir şekilde açılma gösterip A₃B tipi asimetrik ftalosiyanın verebilmek adına halka genişlemesi reaksiyonu verebilir. 1995 yılında Torres ve grubu yaptıkları çalışmalar doğrultusunda, başlangıç maddesi diiminoizindolinin de içinde bulunacak şekilde altı farklı ürün karışımının oluşacağı subftalosiyanınin halka açılması reaksiyonu meydana getirebileceğini ileri sürmüştür [80]. (Şekil 2.33). Wöhrle ve ekibi ise metalin kalıp etkisi üzerine çalışarak metalin A₃B maddesi ve reaksiyon karışımında var olan diğer ürünlerin verimlerini yükselttiğini gözlemlemiş ve yine aynı çalışmada, kendisinden daha az reaktiviteye sahip bir ftalonitril türevi ile kuvvetli bir baz olduğu reaksiyon ortamında subftalosiyanınin yüksek verimle A₃B maddesini oluşturduğunu tespit etmişlerdir [81] (Şekil 2.34). Asimetrik ftalosiyanın sentezi amacı ile subftalosiyanın yöntemi kullanıldığı durumda elde edilecek en yüksek verim ve en hassas seçicilik, subftalosiyanınin ya elektron çekici grup taşıdığı ya da süstitüent içermediği durumlar ya da diiminoizindolin türevinin elektron veren süstitüentler içerdiği durumlarda sağlanabilir.

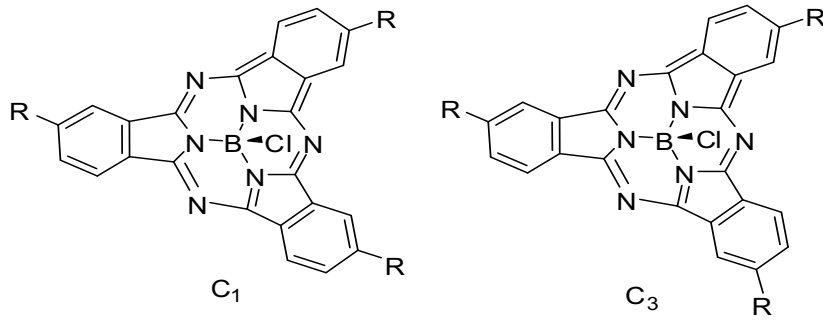


Şekil 2.33: Subftalosiyenin ile halka kapanmasında oluşabilecek ürün karışımı.



Şekil 2.34: Subftalosiyenin yöntemi ile asimetrik ftalosiyenin sentezi.

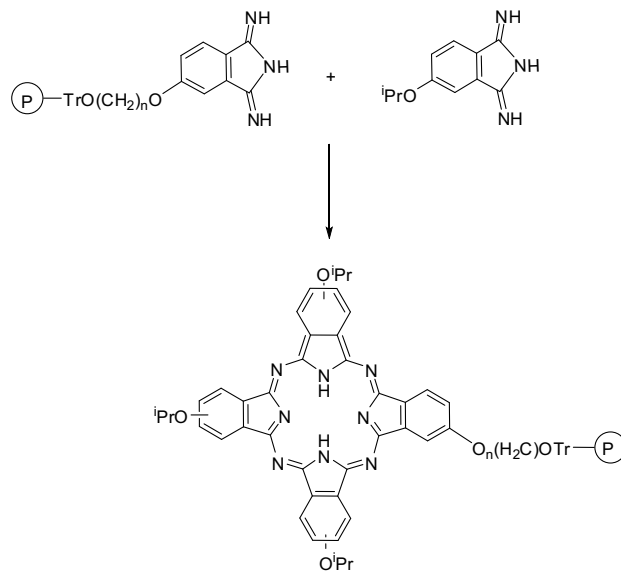
Koni şeklinde ve 14- π elektronu ihtiva eden subftalosiyeninler, başlangıç maddesi olan ftalonitrillerden hazırlanıp iki yapısal izomerin (C_1 ve C_3) karışımı halinde bulunmaktadır (Şekil 2.35). Hanack ve ekibi yaptığı çalışmada, tri-tertsiyerbütülsüstitüe subftalosiyenin yapışal izomerlerinin ayırımını sağlayarak 3:1 oranda (C_1/C_3) bulduklarını gözlemlemişlerdir [82].



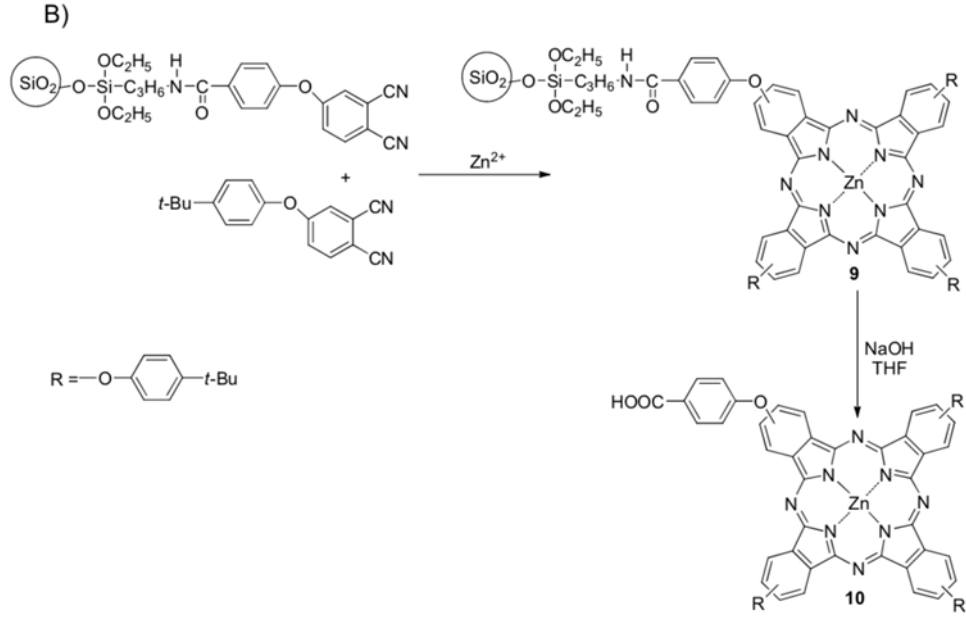
Şekil 2.35: Subftalosiyeninlerin yapısal izomerleri.

2.9.3.3. Polimerik Destek Yöntemi

Leznoff ve Hall tarafından geliştirilen bu metod ile A_3B yapısındaki asimetrik ftalosiyaninlerin seçimli sentezi mümkün olmaktadır [83] (Şekil 2.36). Bu yöntemde, bir diiminoizoindolin ya da ftalonitril (B) çözünürlüğü olmayan bir polimere bağlanıp farklı bir diiminoizoindolin (A) ile reaksiyona sokulur. Öncelikle simetrik ftalosiyanin (A_4) sonrasında ise istenilen asimetrik bileşik polimer desteğinden kopartılır ve sonucunda verimler 20-25 % civarında gözlemlenir (Şekil 2.37). Bu yöntemdeki dezavantaj ise ftalonitrillerde yer alan fonksiyonel grupların polimere bağlandıktan sonrasında yine polimerden kolayca ayrımı gerçekleştirilebilecek gruplar olması gerekliliğidir. Son yıllardaki katı-faz alanındaki yenilikler ve çoğu katı fazın ticari olarak yaygın bulunabiliyor oluşu bu metod ile asimetrik ftalosiyaninlerin eldesi adına heyecan verici bir gelişme olmuştur.



Şekil 2.36: Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanin sentezi.



Şekil 2.37: Polimer destek yöntemiyle asimetrik ftalosiyanın.

2.10. Ftalosiyanınların Saflaştırılması

Süstitüentsiz ftalosiyanınler süblimleşme ya da derişik sülfürik asitte çözüp ardından buzlu suda çöktürme işlemleri uygulanarak saflaştırılabilirken organik çözücüler ve su ile yıkama ve ekstraksiyon ile saflaştırma yapmak mümkündür. Çözünürlüğe sahip olmayan süstitüentsiz ftalosiyanınler genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaz.

Çözünür süstitüe ftalosiyanınler organik bileşiklere uygulanan silikajel ya da alümina dolgulu kolon kromatografisi, kristallendirme ve ekstraksiyon gibi yaygın saflaştırma metodlarıyla saflaştırılırlar.

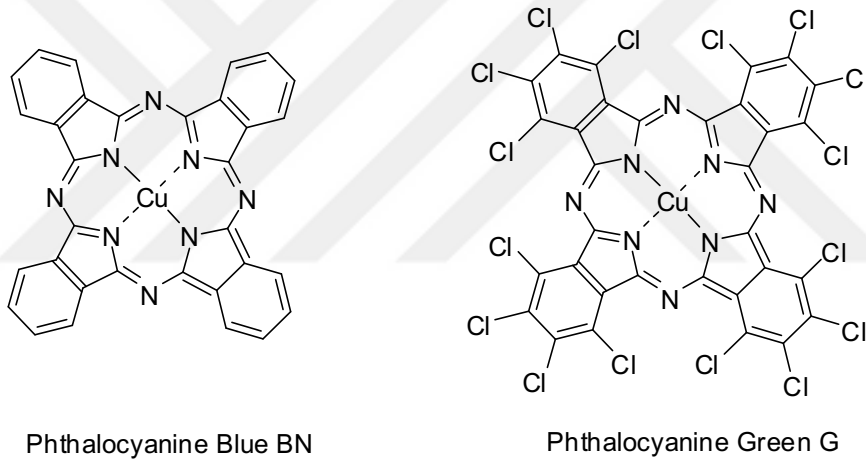
2.11. Ftalosiyanınlerin Kullanım Alanları

2.11.1. Boya ve Pigment

A. Braun ve J.Tcherniac isimli iki Alman kimyager tarafından, ilk defa 1907 yılında mavi renkli bilinmeyen bir madde olarak bulunan ftalosiyanıninden sonra, 1927 yılında İsviçre’ de iki araştırmacının çalışmaları sırasında yanlışlıkla bakır ftalosiyanın, bakır naftaftalosiyanın ve oktametil bakır ftalosiyanın bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen renkli maddenin asıl bulunuşu ise, Scottish Dyes şirketi tarafından yapılan bir deney esnasında sadece beyaz renkli ürün oluşması beklenirken reaksiyon balonunda mavi

renkli bir maddenin meydana gelmesi ile olmuştur. 1935 yılında ilk defa ticari olarak Monastral Blue diliminde Manastır Mavisi adlandırılması ile bakır ftalosiyanınin üretime başlanılmıştır. Sülfirik asitten tekrar çöktürme yapılarak α -tipi tanecikler üretilmiş ve böylece bakır ftalosiyanine ait pigmentin parlaklığı artmıştır (Şekil 2.38). Elde edilen taneciklerin daha mat ve büyük β -tipi taneciklere dönüşümünü engellemek ve kararlılığını sağlamak maksadı ile halojenlenmiş ftalosiyanınler tercih edilmiştir. Bakır ftalosiyanınin çözünürlüğünü arttırmak için; bir ya da birden çok sülfü grubuna sahip türevleri sentezlenmiştir.

Tekstil ürünleri haricinde, ftalosiyanınlerden yeşil ve mavi renklere sahip olanları mürekkep püskürtmeli baskılarda, dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Çağımızda sanayinin gün geçtikçe artan isteklerini karşılamak için, bir yıl içerisinde on binlerce ton mavi ve yeşil boyar madde olarak ftalosiyanın üretilmektedir [84].



Şekil 2.38: Bakır ftalosiyanın pigmentleri.

2.11.2. Sensör

Elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında kolay modifiye edilebilir oluşundan ötürü ftalosiyanınler sensör uygulamalarında dikkat çeken malzemelerin başında gelmektedirler [85]. Gaz sensörü olarak, indirgen ya da yükseltgen gaz varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanınler kullanılır. Ftalosiyanınlerin en büyük avantajı ise, değişimlerin oda sıcaklığında yapılabiliyor olmasıdır. Elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanınlerin ısıya ve kimyasallara karşı dayanıklı olma özellikleri de pek çok sensör uygulamasında yer almasını sağlayan diğer

avantajları arasındadır [86-88]. Ftalosiyanın molekülünün kimyasal özelliklerini merkezde bulunan metal atomu ya da aksiyel pozisyonlarındaki ligandlar etkileyebilmektedir.

2.11.3. Sıvı Kristal

Araştırmacılar 1960'lı yıllarda, sıvı kristalin elektriksel bir yük uygulaması altında iken içerisinden geçmekte olan ışığın özelliklerini farklı hale getirdiğini gözlemlemişlerdir. Sıvı kristal moleküllerin yapıları daha ince ve uzun olduğu için bu maddeler bilinen sıvılardan oldukça farklılık göstermekte ve aynı anda hem katının hem de sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterme yeteneğine sahiptirler. Bu özelliğe sahip maddeler dijital cihazlarda, bilgisayar ve kalite kontrol gibi elektronik cihazların ekranlarında, otomotiv ve havacılık sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Kolon şeklinde olan bu malzemeler, çoğunlukla periferel konumlarında alkil zincirleri taşıyan rijit aromatik moleküller olup ısıtıldıklarında kendiliğinden şekillenerek moleküler kolonlar oluşturmakta ve bu durum bilhassa elektronik yükün ya da ışık enerjisinin anizotropik transferi adına önemli hale gelmektedir. [94-96]. Yarı iletken cihazlarda, güneş pillerinde, transistörlerde ve ışık yayan diyotlarda geniş kullanım alanına sahip olup, ftalosiyanın türevlerinden meydana gelen kolon biçimindeki sıvı kristaller, şiddetli absorpsiyon yaptıkları için ve HOMO-LUMO barajlarının düşüklüğü nedeniyle araştırma konusu olmaktadır. [88,92].

2.11.4. Katalizör

Ftalosiyanın redoks aktif merkez metal iyonu içerenlerinin bazı önemli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanımına çok sayıda örnek bulunmaktadır. Üzerinde oldukça araştırma yapılan katalitik sistemlerde, düşük maliyetli yakıt pillerinin geliştirilmesi adına oksijenin indirgenme reaksiyonları yer almaktadır. Lever ve grubunun metalli ftalosiyanın ile kaplanmış pirolitik grafitin, pahalı platin metal elektrotların yerine kullanılabilirliği üzerine araştırmaları bulunmaktadır.

Pek çok oksidasyon reaksiyonunda ftalosiyanınler katalizör olarak görev almıştır. Uygun metal içeren ftalosiyanın bileşiklerinin varlığında oksijenin reaktifliği önemli derecede artar. Ham petrolün içinde var olan kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kobalt ftalosiyanınler heterojen yükseltgeyici katalizör görevinde kullanılmaktadır.

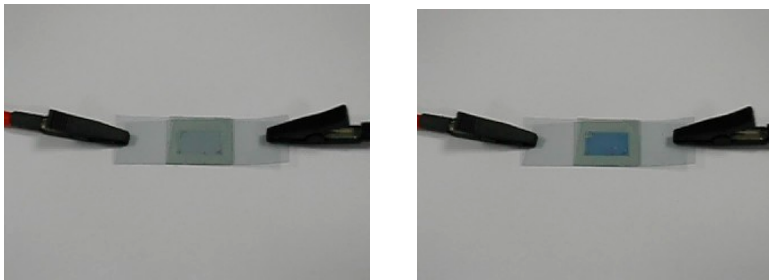
2.11.5. Elektrofotografi

1938 yılında fotokopi devrimi; “Chester Carslon” tarafından ilk Xerografik görüntüyü yaratması ile başlamıştır. Carslon “elektrofotografi” adını verdiği projesini 1944 yılında daha da geliştirmiş ve bu gelişmeden yaklaşık 3 yıl sonra Amerikalı Haloid şirketi ile birlikte kendi oluşturduğu teknolojiyi kullanarak, kopyalama cihazlarının geliştirilmesi ve pazar sektörü için aralarında lisans anlaşması yapılmıştır. “Elektrofotografi” teriminin, işlemin tamamlanmasında “Xerografi” ve ürünün tanımlanmasında da “Xerox” olarak yer alması ise 1948 yılında gerçekleşmiştir.

Fotokondüktörde kopya oluşum mekanizması olarak ve substrat kopya üretiminde oldukça önemli kimyasal madde olarak, ftalosiyanimler kullanılmaktadırlar. Üretiminin zorlu olması ve toksik özelliklerinden dolayı elektrofotografik baskı işlemlerinde foto iletken olarak kullanılan amorf selenyum metali yerine, titanyum ftalosiyanimler kullanılmaya başlanılmıştır. Son dönemlerde ise; Ga ve Al- μ -okso dimer ve benzeri yeni tip ftalosiyanimler kullanılmaya başlamıştır [93].

2.11.6. Elektrokromik Görüntüleme

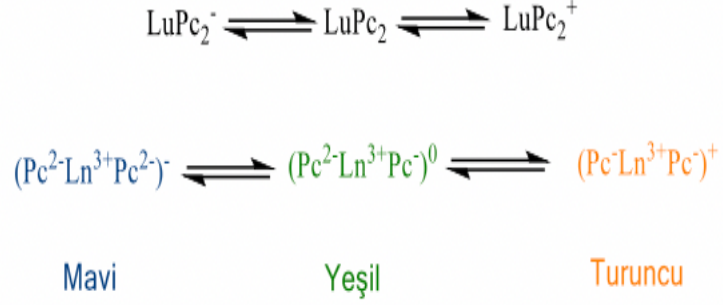
Bir elektrik alan uygulandığı zaman malzemenin renginin farklılaştığı çift yönlü işlemlere elektrokromizm adı verilmektedir (Şekil 2.39). Bu tür malzemeler pencereleden geçen ışık ile ısının oranını belirlemek için kullanılmakta olup ayrıca farklı hava koşullarında otomobillerde aynaların renginin otomatik şekilde değişimini sağlamaktadır.



Şekil 2.39: Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme.

Bu özelliğe sahip ftalosiyanimlerin en sık kullanım alanları arasında görüntü panoları ve akıllı malzemelerin yapımı yer almaktadır. Nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanim bileşikleri, genellikle tercih edilen elektrokromik ftalosiyanimlerdir. LnPc₂ genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, LnHPc₂ formülü ile belirtilen mavi renkli diğer bir ürüne geçilebilir. Bisftalosiyanimin indirgenme ürünü

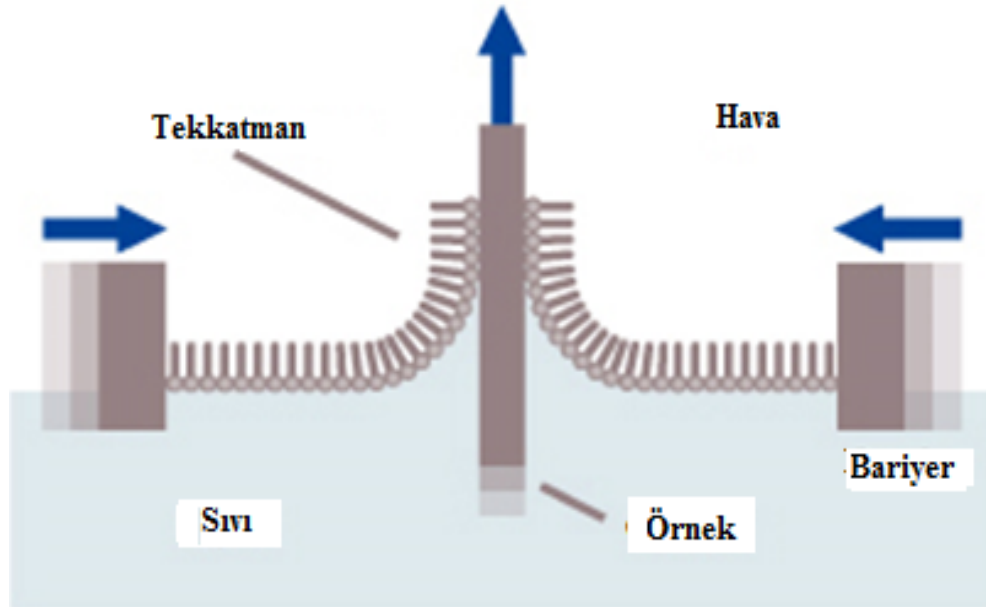
olan $[\text{Pc}^{2-}\text{LnPc}^{1-}]$ eşsiz elektrokromik, elektrokimyasal, spektral ve manyetik özelliklere sahiptir. Bu kendine has karakteri, molekülün sahip olduğu sandviç yapısı ve her iki ftalosiyanın halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekildedir [87]:



2.11.7. İnce Filmler

İnce filmler çoğunlukla elektronik yarı iletken cihazlarda ve optik kaplamalarda kullanılmakta olup 1 μm civarında kalınlığı sahiptirler. İnce film yapımında çeşitli metodlar kullanılabilmekte olup ftalosiyanın ince filmlerinin eldesinde en sık Langmuir-Blodgett (LB) yöntemi tercih edilmektedir (Şekil 2.40).

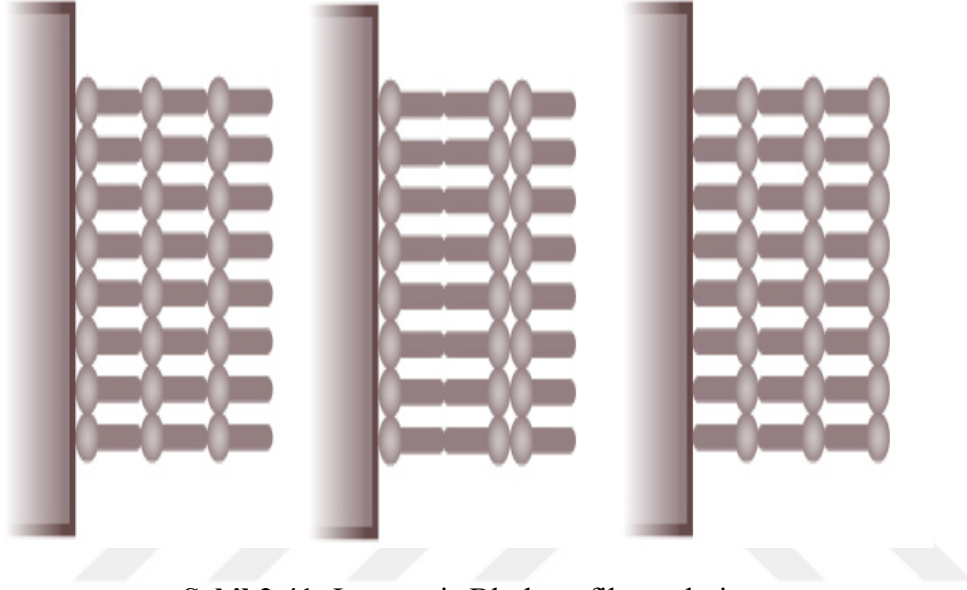
HİDROFİLİK YÜZEY ÜZERİNE LB DEPOZİSYONU



Şekil 2.40: Langmuir-Blodgett film eldesi.

Ara fazın bileşimi ve sıcaklık, yayılan filmin yapısı, kullanılan katının yapısı ve katının üzerinde filmin oluşturulma süresi hazırlanacak olan LB filmin çeşidine etki eden unsurlar olup tek madde üzerinde çeşitli türde LB filmler oluşturmak mümkündür (Şekil 2.41).

Z-Tipi Hidrofobik Yüzey Y-Tipi Hidrofobik Yüzey X-Tipi Hidrofobik Yüzey

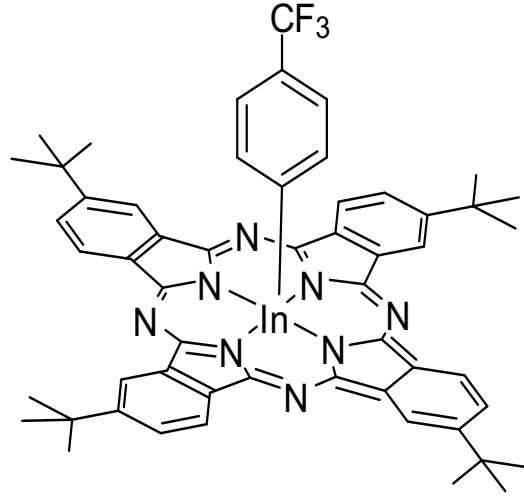


Şekil 2.41: Langmuir-Blodgett film türleri.

2.11.8. Non-linear Optik Uygulamalar

Optiğin bir alt dalı olan non-linear optik, lineer olmayan ortamda bulunan ışığın hareketlerini incelemektedir [94,95]. Bu özelliğe sahip bileşikler arasında ftalosiyaninler, porfirinler, organometalik bileşikler ve fullerenler yer almaktadır. Çeşitli değişikliklerle NLO karakteri değiştirilebildiği, absorpsiyon kayıplarının az olması, hızlı cevaplama süreleri, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre şartlarına dayanıklı olmalarından dolayı ftalosiyanin ve porfirinler daha çok tercih edilmektedirler.

NLO özelliğe sahip bileşikler, içerdikleri geniş nonlineerlikleri, kendilerine has cevaplama sürelerinin hızlı oluşu, geniş bir bant spektrumunda yanıt vermeleri ve oluşumlarının kolay olmasından dolayı lazer ışık şiddetinin azaltılmasında etkin role sahiptirler.



Şekil 2.42: NLO Özellik Gösteren İndiyum Ftalosiyanın.

2.11.9. Optik Veri Depolama

Optik uygulamalarda bilginin depolanması ve geri çağırılması optik veri depolama olarak adlandırılmaktadır. Bilgiler manyetik biçimde disketlerde ve bantlarda depolanmaktadır. Günümüzde kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanabiliyor olması, bilgisayar ve müzik endüstrisi alanında oldukça mühim bir gelişme olmuştur. Ftalosiyaninler yüksek kimyasal kararlılık ve yarı iletken diyot lazerleri için uygunluk gösterirken, bir kez yazılıp çok kez okunabilen diskler (WORM) üzerine optik veri depolanmasında da geniş yer alan bileşiklerdir. Okuma veya yazma işlemi gerçekleştirilirken, ince film şeklindeki ftalosiyanınin üzerine gönderilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal formda süblimleştirir ve meydana gelen delikler de optik olarak fark edilmektedir [29].

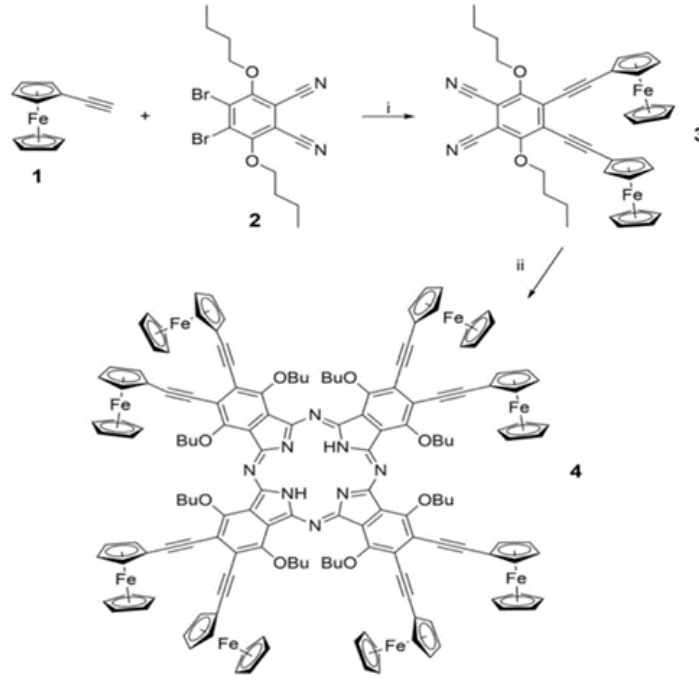
2.11.10. Moleküler Yarı İletken

Elektronik iletkenliğin ilk tasarımı Eley ve Vartanian tarafından 1948 yılında ftalosiyanın ile gerçekleşmiştir. Bir ftalosiyanın halkasının, birbirleriyle etkileşim halinde daha küçük ebatlı olabildiği kümeler yapma yönelimleri mevcuttur ve normal halde saf ftalosiyanınler yalıtıcıdır. İstenen π - π etkileşimi (iyi iletkenlik) adına gerekli kümeleşmeyi içermeleri, elektrokimyasal ya da kimyasal yollarla iletkenlik ya da valens bandına ilave elektron ya da boşluk ilavesiyle yapılır.

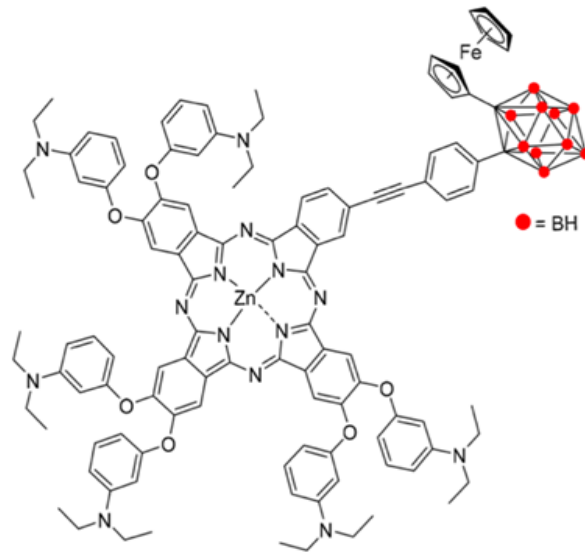
Metalli ftalosiyanınler olağanüstü organik yarı iletkenlerdir ve günümüzde yeni elektronik cihazların yapımında sıklıkla kullanılmaya başlanmış olup ftalosiyanınlerin elektriksel karakterlerinin, süstitüent grup olarak elektron alıcı veya elektron verici grupların eklenmesi ile değiştirilmesi mümkündür [96].

2018 yılında grubumuz tarafından yapılan çalışmada ferrosen üniteleri taşıyan hekza deka süstitüe metallsiz ftalosiyanın sentezlenmiş ve moleküler yarı iletken özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.43) [97].

Yine ekibimiz tarafından yapılan bir diğerk çalışmadada molekölün yarı iletken özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.44) [98].



Şekil 2.43: Moleküler yarı iletken özelliğesahip metallsiz ftalosiyanın.



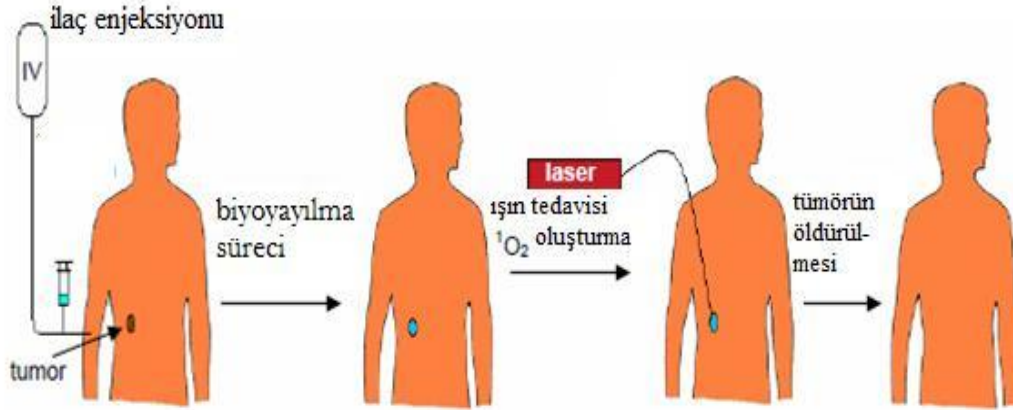
Şekil 2.44: Moleküler yarı iletken özellik gösteren metalli ftalosiyanın.

2.11.11. Fotodinamik Terapi (PDT)

Işık, geçmişten günümüze kadar gerek tek başına gerekse kimyasal madde eşliğinde medikal amaçlı olarak kullanılmıştır [99]. Fototerapi alanında yaptığı çalışmalarla Finsen, ışığın modern tıpta da kullanım alanı bulabileceğinden bahsetmiştir [76]. Raap 1900 yılında ilk kez fotodinamik etki ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Meyer Betz ise 1913 yılında fotodinamik etkiyi kendi üzerinde test etmiştir. 200 mg hematoporfirini vücuduna enjekte edip güneş ışığının etkisini incelemiş ve bir süre sonra ellerinde ve yüzünde hasarların oluştuğunu gözlemlemiştir. Porfirin enjekte edilmiş denek hayvanına UV ışığının etkisini 1942 yılında Auler ve Banzer incelemişlerdir. Diamond ve grubu görünür ışığın hassaslaştırılmış tümörlere zarar verdiğini tespit etmişlerdir. Bunun ardından 1976' da ilk klinik çalışmalar başlamıştır. 1990' ların başından beri bir hematoporfirin (HpD) türevi olan fotofirin A.B.D, Japonya, Kanada ve bazı Avrupa ülkelerinde birçok kanserin tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde daha etkin fotohissedicilerin keşfi amacıyla çalışmalar sürmektedir.

Fotodinamik terapi (PDT), mevcut kanser tedavi yöntemleri olan ameliyat, radyoterapi ve kemoterapi gibi yöntemlerin dezavantajlarının en aza indirildiği özelliklere sahiptir. PDT' de kullanılan ilaç niteliğindeki madde (fotohissedici) ışığa duyarlıdır. Belirli bir dalga boyunda bu fotohissedici madde aktive edilerek tümörü yok etmesi sağlanır. Bu amaçla kullanılacak maddenin kısa süre içerisinde sağlıklı hücrelere göre tümörlü hücrelere seçicilik göstermesi, yalnızca ışık varlığında toksik etkiye sahip olması ve sağlıklı hücrelerden kısa süre içerisinde temizlenebilmesi gerekmektedir. Ayrıca fotohissedicinin fotodinamik etkisinin yüksek ve fotokararlılığının yüksek olması gerekmektedir.

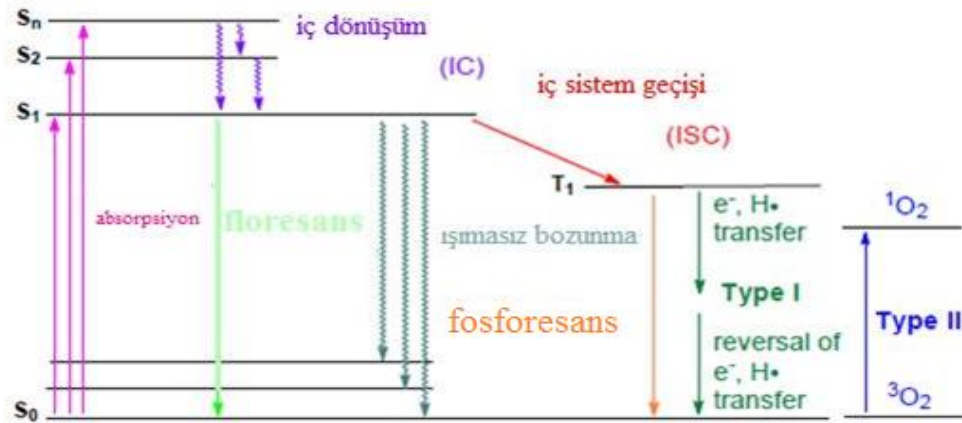
PDT' de kullanılan ideal bir fotohissedicinin maksimum absorpsiyon aralığının 600-800 nm (kırmızı ışık), minimum absorpsiyon aralığının ise 400-600 nm aralığında olması gerekir. Çünkü PDT uygulamalarında kırmızı ışığın, diğer dalga boylarındaki ışıklarla göre dokudaki etki derinliği daha yüksektir. Triplet oksijen ömrü uzun ve singlet oksijen kuantum verimi yüksektir. Işıkla uyarılan fotohissedicinin oluşturduğu singlet oksijen, sağlıklı dokulara minimum zararı vererek ve kanserli hücrelerin ölmesini sağlamaktadır (Şekil 2.45).



Şekil 2.45: Fotodinamik terapide ilaç uygulaması.

PDT, diğer kanser tedavi yöntemlerine göre yan etkisi en düşük yöntemlerden biridir. Fotohissedicinin ışığın 400-600 nm aralığına denk gelen bölgesini soğurması, hastanın cildinin ışığa hassasiyetinin artmasına neden olur. Bu nedenle tedavinin ardından hasta bir süre karanlıkta bekletilir. PDT' nin bilinen en belirgin yan etkisi budur.

PDT' de kanserli dokunun tahribatı için iki adet oksidatif mekanizma (Tip 1 ve Tip 2) vardır [100]. Tip 1 mekanizması sırasında fotohissedici, biyolojik molekül ile ya da O_2 ile etkileşir ve hidrojen atomu (ya da elektron) radikal oluşturmak amacıyla transfer olur. Tip 2 mekanizmasında singlet oksijen ($^1\Delta_g$) oluşumu gerçekleşir. Singlet oksijen, fotohissedicinin triplet uyarılmış halinden O_2 molekülünün triplet ($^3\Sigma_g$) temel haline enerji transferi ile sağlanmaktadır (Şekil 2.46).



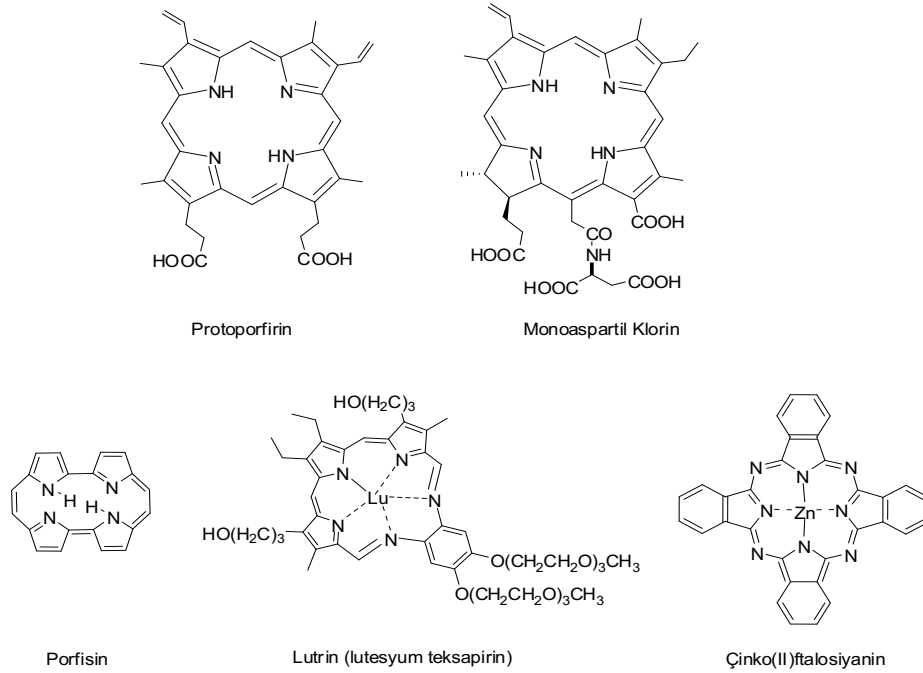
Şekil 2.46: Tip 1 ve Tip 2 Mekanizmaları İçin Modifiye Jablonski Diyagramı (P= porfirin)

PDT' de birinci nesil fotohissedici olarak porfirin türevi yapılar kullanılmaktadır. Bunlar arasında hematoporfirin (HpD) ve bunun daha saf fraksiyonu olan fotofirin birinci nesil fotohissedici olarak PDT' de kullanılan ilk maddelerdir. Bu tür birinci nesil

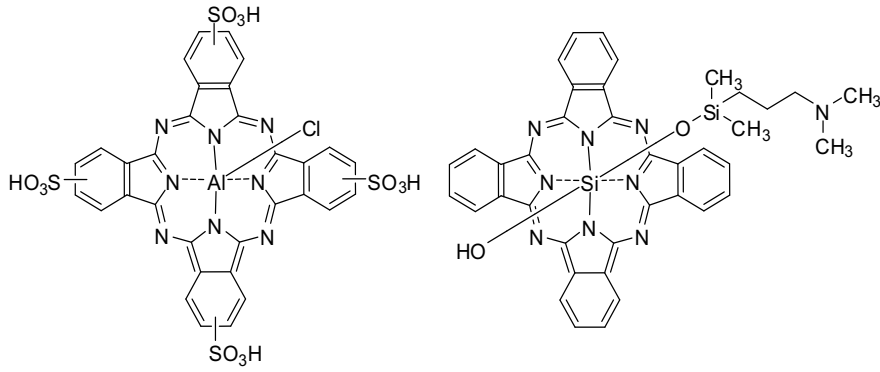
fotohissedicilerin dezavantajları; kırmızı ışığı zayıf bir şekilde absorblaması (bu yüzden derinlerdeki tümörlerin tedavisi güçleşmektedir), kanserli hücrelere karşı seçiciliğinin düşük olması ve fotohissedicilerin kompleks karışımı olarak bulunmasıdır.

Birinci nesil fotohissedicilerin dezavantajlarının olması yeni nesil fotohissedicilerin sentezlenmesini gerekli kılmıştır. Sentezlenen bu yeni fotohissediciler arasında porfirinler, ftalosiyanimler, klorinler, teksapirinler ve porfirinler bulunmaktadır (Şekil 2.47). Bu gruptaki bileşikler ikinci nesil fotohissedicilerdir.

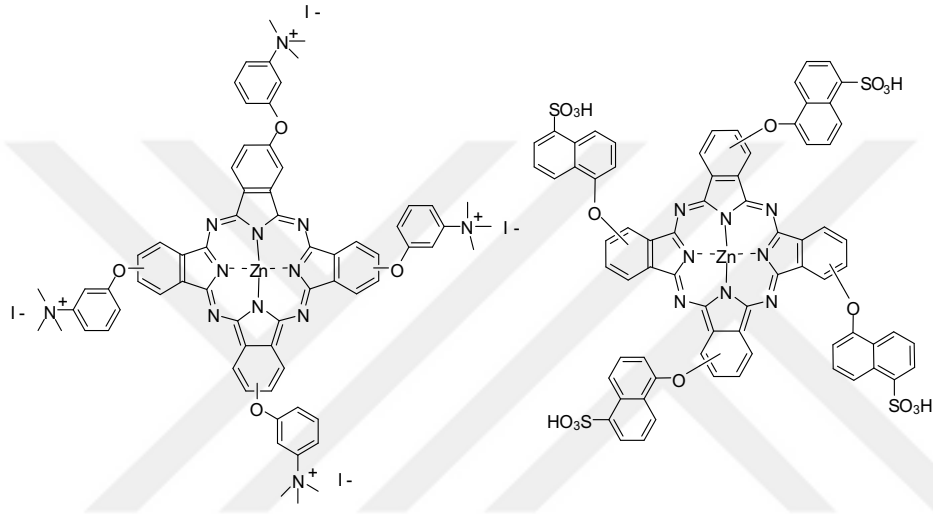
Kullanım alanlarının çoğunda olduğu gibi PDT’de de ftalosiyanimlerin çözücü ortamında agregasyon göstermesi dezavantaj oluşturmaktadır. Çünkü agregasyonun oluşması ftalosiyanimlerin fotohissedici yeteneklerini azaltmaktadır. Bu durumu önlemek için makrosiklik yapıdaki periferal (ya da nonperiferal) pozisyonlara hacimli süstitüent grupların bağlanması ya da aksial pozisyonlarından süstitüe olabilen silisyum, germanyum veya kalay ftalosiyanim bileşiklerine süstitüent grupların bağlanması tercih edilir (Şekil 2.48). PDT’de sıklıkla tercih edilen metaller arasında çinko ve alüminyum bulunmaktadır (Şekil 2.49). Sudaki ve yağdaki çözünürlük fotohissedici olarak kullanılacak moleküllerin vücutta kolay taşınımı için önemlidir. Bu nedenle yapısında fonksiyonel gruplar ve çözünürlüğü sağlayıcı grupların bulunduğu asimetrik yapıdaki ftalosiyanimlere talep giderek artmaktadır.



Şekil 2.47: Bazı ikinci jenerasyon fotohissediciler.



Şekil 2.48: Aksiyal pozisyonlarında süstitüent taşıyan fotohissedici ftalosiyanimler.

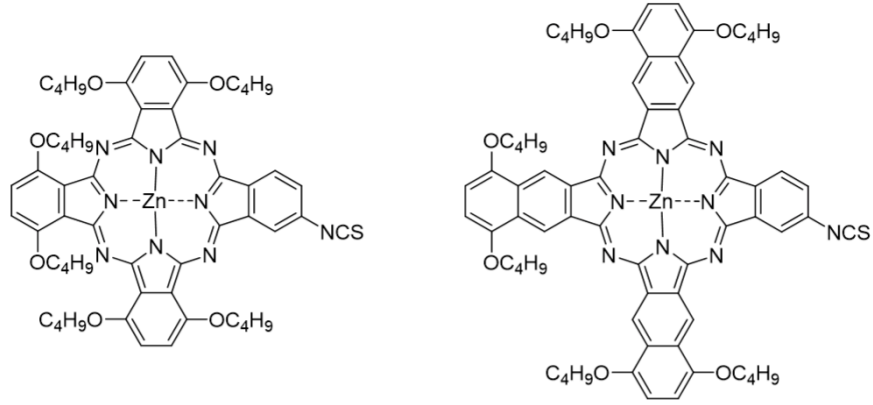


Şekil 2.49: Fotohissedici çinkoftalosiyanimler.

2.12. Asimetrik İzotiyosiyanat ve Tersiyerbütül Grupları İçeren Ftalosiyanimler

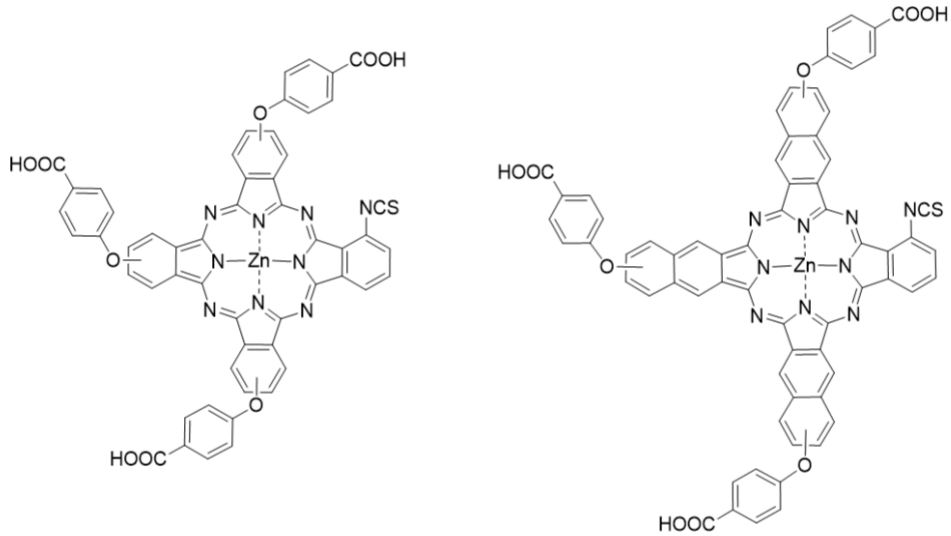
Çözünürlük ve agregasyon özellikle biyolojik çalışmalarda büyük önem taşımaktadır. Asimetrik ftalosiyanimler söz konusu olduğunda hacimli terbütül grupların varlığı organik ortamlarda iyi çözünürlük sağlar ve agregasyonu önler. Aynı zamanda değişik süstitüentler bağlanarak istenilen özellikler kolayca modifiye edilebildiğinden dolayı son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Bunlar arasında yer alan izotiyosiyanat grubunun asimetrik yapıdaki varlığı özellikle biyomedikal uygulamalar açısından önemlidir.

Boyle ve grubu 2005'te yapmış oldukları çalışmada, medikal görüntülemeye uygun bölgede absorpsiyon ve emisyon yapabilen A₃B yapısındaki çinko ftalosiyanim ve naftobenzoporfirazin bileşiklerinden bahsetmişlerdir (Şekil 2.50) [101].



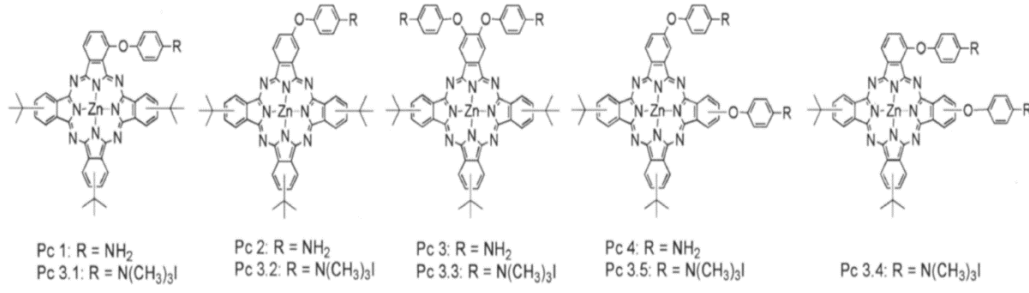
Şekil 2.50: İzotiyosiyanat Sübstitüe Asimetrik Ftalosiyaninler

İzotiyosiyanat grubu içeren asimetrik ftalosiyaninlere bir başka örnek ise, 2002 yılında Soper ve grubu A₃B tipi çinko ftalosiyanın ve naftalosiyanın bileşiklerinin sentezlemişlerdir. Sudaki çözünürlüğü oldukça yüksek olan izotiyosiyanat grubuna sahip bu yapıların oligonükleotit gruplarına başarılı bir şekilde bağlandığını rapor etmişlerdir (Şekil 2.51) [102].



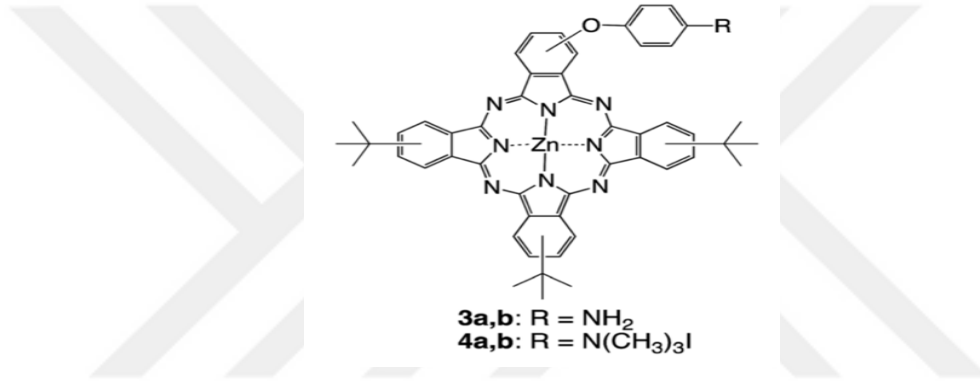
Şekil 2.51: Oligonükleotit grupları ile konjugasyon yapabilen izotiyosiyanat sübstitüe asimetrik ftalosiyaninler

Sujoy Dutta ve ekibi 2011 yılında yaptığı çalışmalar sonucunda PDT uygulamalarında kullanılmak üzere tersiyerbütül gruplarına sahip ZnPc potansiyel fotohissedici molekülünü sentezlemişlerdir (Şekil 2.52) [103].



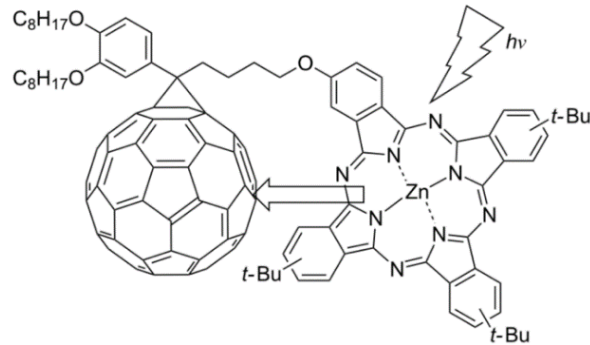
Şekil 2.52: Tersiyerbütül grubu bulunduran çinkoftalosiyenin.

Bir diğer çalışma ise 2011 yılında Benson G. Ongarora ve arkadaşları tarafından yine PDT alanında kullanılmak üzere tersiyerbütül grupları bulunduran ZnPc sentezlenmiştir ve fotofiziksel ölçümleri gelecek vadedmektedir (Şekil 2.53) [104].



Şekil 2.53: Tersiyerbütül gruplarıyla süstitüe asimetrik çinkoftalosiyenin molekülü.

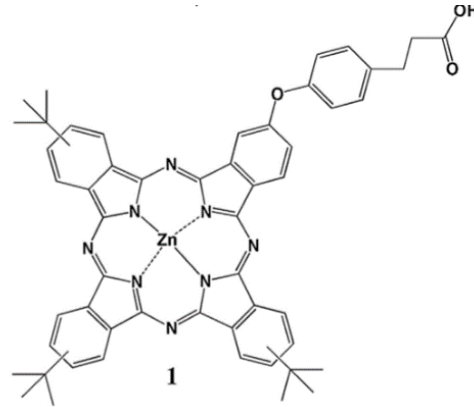
Diğer bir çalışmada Daisuke Sukeguchi ve ekibi tarafından fulleren gruplu tersiyerbütül gruba sahip ZnPc sentezlemiş ve ardından bu yapıyı güneş pillerinde ince film kullanımına uygun olup olmadığını incelemişlerdir (Şekil 2.54) [105].



Şekil 2.54: Fulleren bağlı tersiyerbütül süstitüe çinkoftalosiyenin.

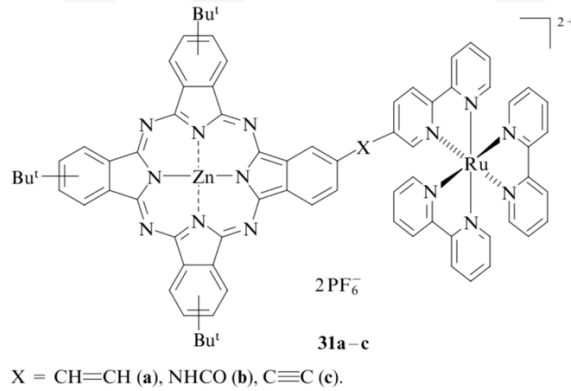
2018 yılında yapılan yeni bir çalışmada ise Nnamdi Nwahara ve grubu tarafından PDT'de kullanılmak üzere tersiyerbütül gruplu Pc halkasına altın nanoparçacık

eklenerek fotofiziksel ölçümleri alınmış ve PDT için iyi bir aday olacağı belirlenmiştir (Şekil 2.55) [106].



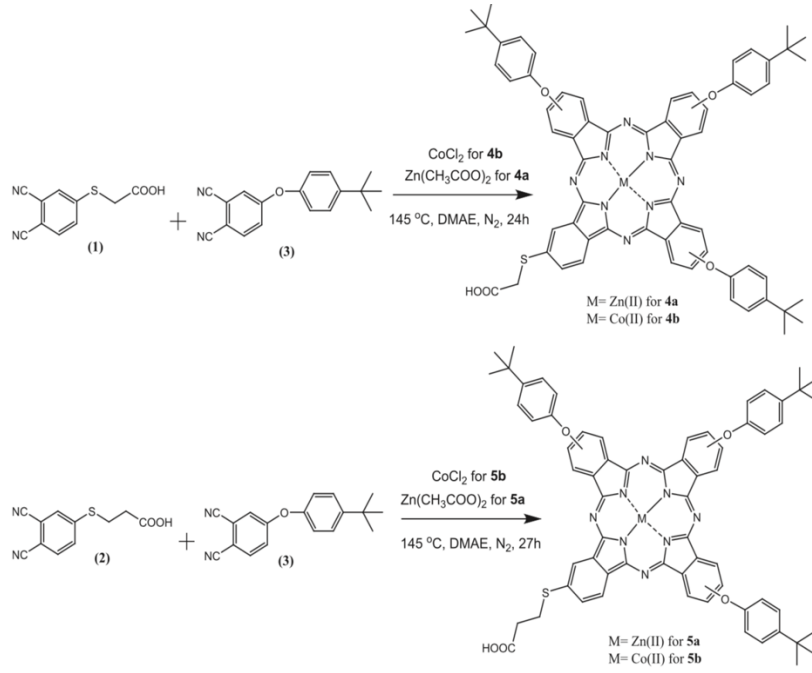
Şekil 2.55: Tersiyerbütül gruba sahip asimetrik ZnPc.

Fulleren-süstitüe edilmiş A₃B ftalosiyanın katı fazda uzun süre elektrik yüklerini ayırma ve biriktirme kabiliyeti dikkat çekmektedir. Gonzalez-Cabello ve arkadaşları tarafından 2003 yılında sentezlenen ftalosiyanın bileşiğinin ise güneş enerjisinin kimyasal dönüşümü yine bir tersiyerbütül ZnPc rutenyum kompleksi kullanarak sağlanmıştır [107].



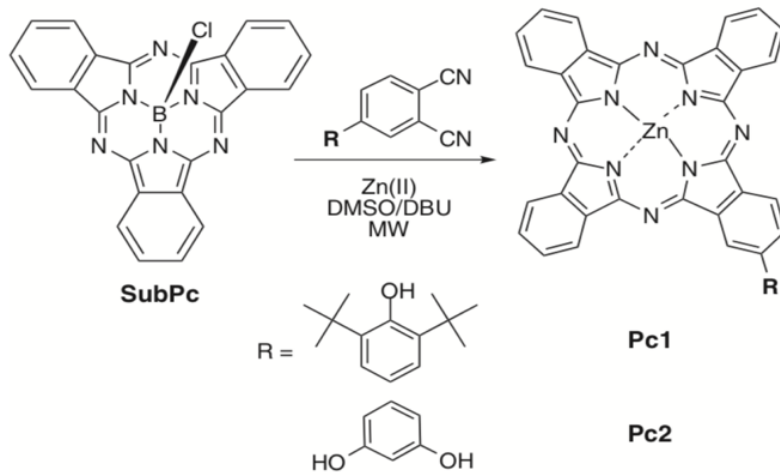
Şekil 2.56: Rutenyum kompleksli tersiyerbütül Pc.

2017 yılında ise Sütçüler ve ekibinin yaptığı bir diğer çalışmada çözünürlüğü arttırmak amacıyla terbütül gruplara sahip Pc sentezlenerek fotokatalitik kompozitler ve fotokatalitik etkisi incelenmiştir [108].



Şekil 2.57: Tersiyerbütül gruplara sahip metalli ftalosiyanın.

Tomas C. Tempesti ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptığı diğer bir çalışma ise yine asimetrik ve tersiyerbütül gruplara sahip fotodinamik terapi kullanım amaçlı ftohissedici sentezlemek olmuştur [109].



Şekil 2.58: Tersiyerbütül gruplar içeren çinkoftalosiyanın.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyanimlerin 1907 yılında tesadüfen keşfedilmesinden günümüze kadar metalli veya metallsiz çok sayıda ftalosiyanim bileşimi sentezlenmiştir. Doğada bulunmayıp tamamen sentetik olarak elde edilen ftalosiyanimlerin merkez boşluğuna 70'ten fazla element, makro halkanın periferel ve non-periferel konumlarına birçok süstitüent ve merkez metal iyonuna aksnel ligandlar yerleştirilmesi mümkündür. Bu özelliği sayesinde değişik alanlardaki birçok uygulamada kullanılabilen, amaca uygun gerekli özelliklere sahip çeşitli ftalosiyanim türevleri sentezlenmektedir. Sentez ve modifikasyonunda kolaylık ve çeşitlilik, ftalosiyanimlerin gösterdikleri yüksek kimyasal ve termal kararlılık ve olağanüstü kimyasal ve fiziksel özelliklerinden ötürü boya ve pigment, katalizör, sensör, iletkenlik özellikleriyle sıvı kristal ve moleküler yarı iletken, fotodinamik kanser tedavisi için ftohissediciler, güneş enerjisini dönüştürmek için fotovoltatik hücreler, optik ve elektrokromik araçlar gibi farklı uygulama alanlarında yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Yapısıyla ve özellikleriyle oldukça dikkat çeken ftalosiyanimler temel bilim ve uygulamada büyüyerek ve giderek artan bir ilgi ile araştırma konusu olmaktadır.

Tez çalışmamız kapsamında periferel konumlarda tersiyerbütıl grupları ve izotiyosiyanimat grupları ile asimetrik süstitüe yeni çinko ftalosiyanim kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve fotodinamik terapide kullanılmak üzere fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmanın ilk aşamasında hedeflenen ftalosiyanim bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan ve ticari olarak bulunabilen 4-nitroftalonitril bileşiminden yola çıkılarak, K_2CO_3 varlığında uygun çözücü ortamında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucu **1** nolu bileşimin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşimin Fe tozu varlığında indirgenmesiyle 4-(4-aminofenoksi)ftalonitril (**2**) türevine geçilmiştir. Hazırlanan 4-tersiyerbütılftalonitril ve 4-(4-nitrofenoksi)ftalonitril bileşiklerinin 3-1 oranında istatistiksel kondenzasyon yöntemine göre reaksiyonu sonucu simetrik olmayan çinko ftalosiyanimler (**3**, **4** ve **5**) elde edilmiştir. Bu bileşiklerin yapıları elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, 1H NMR ve ^{13}C NMR metodları ile aydınlatılmıştır. Sentezi ve karakterizasyonu tamamlanan **5** nolu ftalosiyanim bileşiminin fotodinamik terapide kullanılmaya uygun olup

olmadıklarını anlamak için UV-Vis ve floresans spektrofotometre cihazları kullanılarak, fotokimyasal (singlet oksijen ve fotobozunma kuantum verimleri) ve fotofiziksel (floresans kuantum verimleri) özellikleri incelenmiştir.



4. KULLANILAN KİMYASALLAR VE CİHAZLAR

4.1. Kullanılan Kimyasallar

4-Nitroftalonitril, 4-nitrofenol, potasyum karbonat (K_2CO_3), çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2$), etanol, metanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), hekzan, kloroform ($CHCl_3$), diklormetan (CH_2Cl_2), tetrahidrofuran (THF), etil asetat, 2-dimetilaminoetanol, hidroklorik asit (HCl), demir tozu, 4-tert-bütülfalonitril, hidrazin hidrat, dioksan, Pd/C katalizörü, celite, sodyum karbonat (Na_2CO_3), tiyofosgen, sodyum sülfat (Na_2SO_4)

4.2. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi : Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR

UV-Vis Spektrofotometresi : Shimadzu 2001 UV/Vis Spektrometre

1H -NMR Spektrometresi : NMR Spektrometresi (500 MHz-Agilent)

^{13}C -NMR Spektrometresi : NMR Spektrometresi (126 MHz-Agilent)

Kütle Spektrometresi : Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS Spek.

Floresans Spektrofotometresi: Varian Eclipse Spektrofotometre

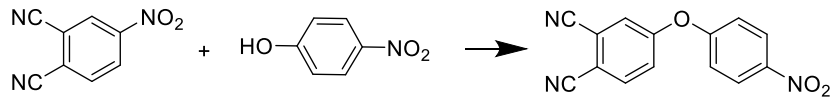


5. DENEYSEL KISIM

5.1. Sentez

5.1.1. 4-(4-Nitrofenoksi)ftalonitril (1) [115]

4-Nitroftalonitril (1,5 g, 11 mmol) ve 4-nitrofenol (1,5 g, 11 mmol) 50 mL kuru DMF içerisinde çözülür. Ardından K₂CO₃ (4,55 g, 33 mmol) 2 saat süreyle porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı 24 saat 60 °C’de azot atmosferinde karıştırılır. Bu sürenin sonunda ilk olarak oda sıcaklığına soğutulan karışım daha sonra 250 mL buzlu suya dökülerek çöktürülür. Oluşan çökelti süzülür, nötralleşene kadar su ile yıkanır ve kurutulur. Beyaz renkli ürün silika sabit faz üzerinde diklormetan (DCM) yürütücüsü kullanılarak kromatografik yöntemlerle saflaştırılır. Verim: 2,05 g (% 72). C₁₄H₇N₃O₃ için hesaplanan: C, 63,40; H, 2,66; N, 15,84 %. Bulunan: C, 62,48; H, 2,38; N, 15,79 %. E.N. 160 °C; FT-IR, ν (cm⁻¹): 3111-3042 (Ar-H), 2234 (C≡N), 1582, 1344 (NO₂), 1248 (C-O-C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 8,37- 8,34 (d, 2H, Ar-H), 7,85-7,84 (d, 1H, Ar-H), 7,44 (d, 1H, Ar-H), 7,39-7,36 (dd, 1H, Ar-H), 7,23-7,20 (dd, 2H, Ar-H).

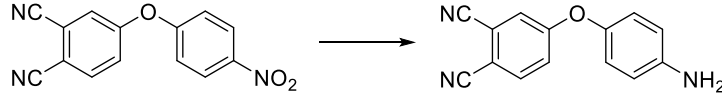


Şekil 5.1: 4-(4-Nitrofenoksi)ftalonitril (1).

5.1.2. 4-(4-Aminofenoksi)ftalonitril (2) [116]

25 mL metanol ve 5 mL hidroklorik asit bir balonda alınır. İçerisine 4-(4-nitrofenoksi)ftalonitril (1) (1 g, 3,77 mmol) eklenir ve kaynama sıcaklığına kadar karıştırılır. Ardından 0,74 g demir tozu (13,2 mmol) porsiyonlar halinde ilave edilir. İlave işlemi bittiğinde 1 bileşiğinin tamamen çözüldüğü gözlenmektedir. 1 saat boyunca kaynama sıcaklığında karıştırılan ardından oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı buzlu suya dökülür ve K₂CO₃ ilave edilerek hedeflenen ftalonitril bileşiğinin çökmesi sağlanır. Verim: 0,3 g (% 38). C₁₄H₉N₃O için hesaplanan: C, 71,48; H, 3,86; N, 17,86 %. Bulunan: C, 69,03; H, 3,39; N, 17,21 %. E.N. 130 °C; FT-IR, ν (cm⁻¹): 3456, 3375 (-NH₂), 3046 (Ar-H), 2236 (C≡N), 1252 (C-O-C); ¹H NMR

(DMSO-d₆, 500 MHz) δ : 8,03 (s, 1H, Ar-H), 7,61 (s, 1H, Ar-H), 7,26 (s, 1H, Ar-H), 6,85 (s, 2H, Ar-H), 6,64 (s, 2H, Ar-H), 5,19 (s, 2H, (-NH₂)); ¹³C NMR (d-DMSO, 500 MHz): 163,12 (Ar-C-O), 147,45 (Ar-C), 143,43 (Ar-C), 136,63 (Ar-C), 121,92 (Ar-C), 121,78 (Ar-C), 121,15 (Ar-C), 116,91 (Ar-C), 116,50 (Ar-C), 115,95 (Ar-C), 115,39 (C≡N), 107,37 (Ar-C).



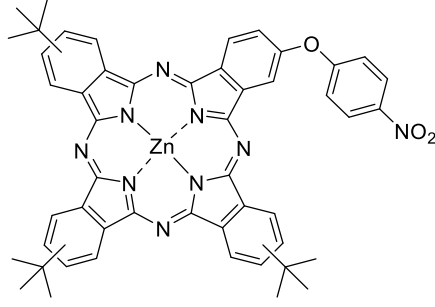
Şekil 5.2: 4-(4-Aminofenoksi)ftalonitril (2).

5.1.3. Simetrik Olmayan Çinko Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi

Bu aşamada uygun dinitril türevlerinin istatistiksel kondenzasyon yöntemi ile siklotetramerizasyonu sonucu A₃B yapısındaki simetrik olmayan ftalosiyanın türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

5.1.4. 2(3),9(10),16(17)-Tris(ter-butil)-23-(4-nitrofenoksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (3)

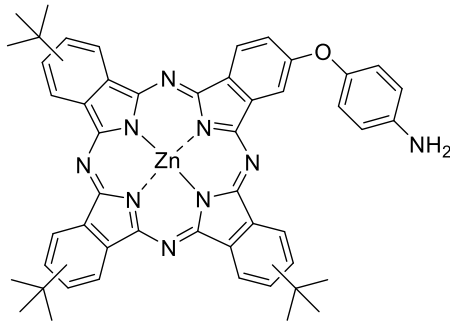
4-(4-nitrofenoksi)ftalonitril (0,2 g, 0,75 mmol), 4-tert-bütülfalonitril (0,41 g, 2,26 mmol) ve Zn(CH₃COO)₂ (0,13 g, 0,75 mmol) 2 mL 2-dimetilaminoetanol (DMAE) içerisinde 140 °C'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 1:1 oranında metanol:su ilave edilerek mavi renkli ürün çöktürülür. Elde edilen çökelti süzülüp kurutulur. Hedeflenen simetrik olmayan ürün silika sabit faz üzerinden 5:2 hekzan:THF yürütücü kullanılarak kromatografik yöntemle saflaştırılır. Elde edilen simetrik olmayan ftalosiyanın DCM, THF, kloroform, etilasetat, DMF ve DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0,105 g (% 17,5); C₅₀H₄₃N₉O₃Zn (881,28 g/mol); E.N. > 200 °C; FT-IR, ν (cm⁻¹): 3071 (Ar-H), 2954–2861 (alifatik CH), 1588, 1338 (NO₂), 1239 (C–O–C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 8,36-7,54 (m, 16H, Ar-H), 1,60 (s, 18H, CH₃), 1,38 (s, 9H, CH₃) ppm; MS (MALDI TOF): *m/z* 882,27 [M+1]⁺; UV-Vis (DCM) 346 (B) ,679 (Q).



Şekil 5.3: 2(3),9(10),16(17)-Tris(ter-butil)-23-(4-nitrofenoksi)ftalosiyanimato çinko(II) (3)

5.1.5. 2(3),9(10),16(17)-Tris(ter-butil)-23-(4-aminofenoksi)ftalosiyanimato çinko(II) (4)

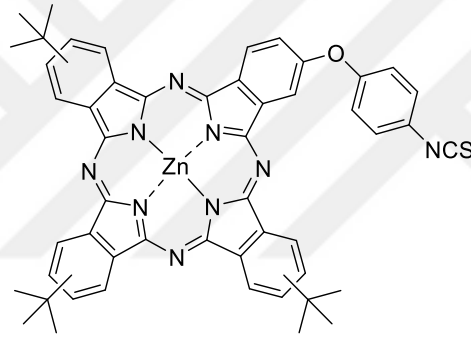
3 bileşiği (0,08 g, 0,09 mmol) 10 mL hidrazin hidrat ve 12 mL dioksan içerisinde karıştırılır. İçerisine katalitik miktarda (%10) Pd/C eklenir. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında yaklaşık 3 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım, ilk olarak Celite üzerinden süzülür, daha sonra çözücüsü vakum altında uzaklaştırılır. Mavi renkli ürün 3:1 hekzan:THF yürütücü kullanılarak silika üzerinden saflaştırılır. Elde edilen simetrik olmayan ftalosiyanimin DCM, THF, kloroform, etilasetat, DMF ve DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0,045 g (% 64); $C_{50}H_{45}N_9OZn$ (853,35 g/mol); E.N. > 200 °C; FT-IR, ν (cm^{-1}): 3636, 1603 (-NH₂), 3071 (Ar-H), 2954 (alifatik CH), 1228 (C-O-C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 10,35-9,15 (m, 8H, Ar-H), 8,38-8,32 (m, 4H, Ar-H), 7,86-7,60 (m, 4H-Ar-H), 3,75 (br s, 2H, NH₂), 1,62 (s, 9H, CH₃), 1,26 (s, 18H, CH₃) ppm; MS (MALDI TOF): m/z 853,37 [M]⁺; UV-Vis (DCM) 349 (B), 677 (Q).



Şekil 5.4: 2(3),9(10),16(17)-Tris(ter-butil)-23-(4-aminofenoksi)ftalosiyanimato çinko(II) (4)

5.1.6. 2(3),9(10),16(17)-Tris(ter-butil)-23-(4-izotiyosiyanoftalenoksi)ftalosiyanoçinko(II) (5)

3 g Na₂CO₃ (28,3 mmol), 30 mL su içerisinde çözülür ve 0-5 °C'ye soğutulur. Aynı bir yerde 2 mL tiyofosgen 30 mL DCM içerisinde karıştırılır ve hazırlanan Na₂CO₃ çözeltisine eklenerek karıştırılır. 4 bileşiğinin (0,03 g, 0,035 mmol) 5 mL DCM içerisindeki çözeltisi de soğukta karışan çözeltiye yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 4 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılır. Ardından su ve organik fazlar ayrılır, su fazı birkaç kez daha DCM ile yıkanır. Toplanan organik fazlar Na₂SO₄ ile kurutulur ve çözücüsü vakum altında uzaklaştırılır. Elde edilen ürün 5:2 hekzan:THF yürütücüsü ile silika kolondan saflaştırılır. Verim: 0,01 g (% 32); C₅₁H₄₃N₉OSZn (895,41 g/mol); E.N. > 200 °C; FT-IR, ν (cm⁻¹): 3071 (Ar-H), 2954–2863 (alifatik CH), 2049 (N=C), 1229 (C–O–C); MS (MALDI TOF): m/z 895,19 [M]⁺; UV-Vis (DCM) 289, 375 (B), 680 nm (Q).



Şekil 5.5: 2(3),9(10),16(17)-Tris(ter-butil)-23-(4-izotiyosiyanoftalenoksi)ftalosiyanoçinko(II) (5)

5.2. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

5.2.1. Fotofiziksel özelliklerin incelenmesi

Sentezlenen ftalosiyanın türevlerinin fotofiziksel özellikleri floresans ve UV- Vis cihazları kullanılarak çalışılmaktadır. Elde edilen veriler çeşitli matematiksel formüllerle hesaplanarak komplekslerin floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri belirlenmektedir. Floresans kuantum verimi (Φ_F) aşağıda verilen karşılaştırmalı eşitlikle (1) hesaplanmaktadır (Φ_F) [110].

$$\Phi_F = \Phi_{F(\text{Std})} \frac{F \cdot A_{\text{Std}} \cdot n^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot n_{\text{Std}}^2} \quad (1)$$

Burada: F ve F_{Std} sırasıyla incelenecek madde ile standardın floresans eğrisinin altında kalan alandır. A ve A_{Std} ise yine sırasıyla madde ile standardın uyarıldıkları dalga boyunun absorpsiyonudur (absorpsiyon çalışılan tüm solventlerde yaklaşık 0.05 olmalıdır ve n and n_{Std} değerleri de sırasıyla maddenin ve kullanılan standardın çözücüsünün refraktif indeksleridir. ($\Phi_F = 0.20$) [111]. Bu değer standart olarak kullanılan çinko ftalosiyanın (ZnPc) DMSO içindeki floresans kuantum verimidir.

5.2.2. Fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi

Fotokimyasal işlemler singlet oksijen veriminin ve fotobozunma veriminin hesaplanması şeklinde yapılabilir. Singlet oksijen veriminde madde ile ışık arasındaki etkileşim özel bir kimyasal ile UV de ölçülerek hesaplanır. Fotobozunma da aynı sistemle fakat farklı ışık kuvvetlerin de çalışılarak hesaplanır. Singlet oksijen oluşum verimi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{Std} \cdot \frac{R_{DPBF}^{Std} I_{abs}^{Std}}{R_{DPBF}^{Std} I_{abs}} \quad (2)$$

Burada Φ_{Δ}^{Std} standart için singlet oksijen kuantum verimi, ZnPc ($\Phi_{\Delta} = 0.67$ DMSO içinde [112] ve ZnPcS₄ ($\Phi_{\Delta} = 0.56$ suda) [113] R_{DPBF} and R_{DPBF}^{Std} simgeleri sırasıyla DPBF ve ADMA için foto yakalama oranlarıdır. I_{abs} and I_{abs}^{Std} ise sırasıyla madde ve standart için ışık adropsiyon oranlarıdır.

Foto bozunma kuantum verimi (Φ_d) sentezlenen maddelerin ışık altındaki kararlılıklarını belirlemek için hesaplanır. Maddenin ışığa maruz kaldığında çok fazla bozunması istenmez. Foto bozunma kuantum verimi sentezlenen maddeler için aşağıdaki eşitlikçe belirlenir. Buradan elde edilen değerler literatürle mukayese edilerek molekülün kararlılığı tartışılır [114].

$$\Phi_{Pd} = \frac{(C_0 - C_t) V N_A}{I_{abs} S t} \quad (3)$$

C_0 and C_t maddenin sırasıyla ışıkla etkileşmeden önceki ve sonraki konsantrasyonlarıdır (mol dm^{-3}) V ; çözeltinin hacmi S , kullanılan küvetin alanı (2.0 cm^2); t , maddenin ışığa maruz kaldığı süre; N_A , Avogadro sayısı ve I_{abs} , ışık şiddeti.

5.2.3. Fotodinamik terapide kullanılabilme potansiyellerinin belirlenmesi

Fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümlerde elde edilen veriler yukarıda verilen matematiksel eşitlikler ve bilgisayar programları ile değerlendirilerek sentezlenen maddelerin fotodinamik terapideki uygulanabilirliği araştırılmaktadır.



6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu yüksek lisans tezi kapsamında tersiyerbütül ve izotiyosiyanat grupları ile asimetrik olarak süstitüe yeni çinko ftalosiyanın sentezi ve karakterizasyonu yapılmış fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenerek literatüre kazandırılmıştır.

6.1. Sentez ve Karakterizasyon

Bu çalışmada öncelikle, hedeflenen ftalosiyanın komplekslerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan ve literatürde yer alan 4-(4-nitrofenoksi)ftalonitril (**1**) bileşiği sentezlenmiştir. 4-(4-Nitrofenoksi) ftalonitril (**1**) bileşiği, 4-nitroftalonitril ve 4-nitrofenol başlangıç maddeleri kullanılarak kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında % 72 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen ftalonitril bileşiğinin (**1**) yapısı FT-IR, 1H -NMR ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Bileşiğin IR spektrumunda aromatik, nitril ve nitro gruplarına ait gerilme titreşimleri sırasıyla 3076, 2233 ve 2582,1345 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşiğin $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumunda ise aromatik protonlar 8.37, 7.85, 7.44, 7.39 ve 7.23 ppm' de tespit edilmiştir. Elementel analiz sonuçları yapıyı destekler niteliktedir.

4-(4-Aminofenoksi) ftalonitril (**2**) bileşiği, **1** bileşiğinin metanol/HCl içerisinde Fe tozu varlığında indirgenmesi ile elde edilmiştir. **2** ile **1** bileşiğinin IR spektrumları arasındaki en önemli fark, **2** bileşiğin spektrumunda 3456, 3375 cm^{-1} ' de gözlenen ve NH_2 grubuna ait olan gerilme titreşimleridir. Bileşiğin aromatik ve nitril gruplarına ait gerilme titreşimleri ise 3046 ve 2236 cm^{-1} ' de gözlenmiştir. **2** bileşiğin 1H -NMR ($DMSO-d_6$) spektrumunda 7 adet aromatik proton 8.03-6.64 ppm aralığında, NH_2 grubuna ait 2 adet proton ise 5.19 ppm' de yapıyı destekleyecek şekilde tespit edilmiştir. Bileşiğin ^{13}C -NMR ($DMSO-d_6$) spektrumunda, aromatik halkadaki karbonlar 163.12-107.37 ppm aralığında, nitril karbonları ise 115.39 ppm' de gözlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ftalonitrillerden yola çıkarak çinko ftalosiyanın sentezine geçilmiştir. Önce ticari olarak temin edilen tersiyerbütül ftalonitril bileşiğinin **2** nolu dinitril türevi ile susuz $Zn(CH_3COO)_2$ varlığında istatistiksel kondenzasyon yöntemi kullanılarak siklotetramerizasyonu sonucu A_3B yapısındaki

simetrik olmayan ftalosiyenin bileşiği sentezlenmek istenmiş ancak saflaştırma problemi ve çok düşük verimle ürün elde edilmesi nedeniyle çalışmanın yönü değiştirilmiştir. Daha sonra 1 nolu dinitril türevi ile tersiyerbütül ftalonitril bileşiği susuz $Zn(CH_3COO)_2$ varlığında DMAE içinde reaksiyona sokularak A₃B yapısındaki simetrik olmayan 3 nolu ftalosiyenin türevi sentezlenmiştir. Elde edilen 3 numaralı simetrik olmayan ftalosiyenin, hidrazin hidrat ile dioksan içerisinde Pd/C katalizörlüğündeki reaksiyonu ile nitro grubunun(-NO₂) amine (-NH₂) indirgenmesi sağlanmıştır (4). 4 bileşiğinden sodyum karbonat çözeltisi içerisinde tiyofosgen varlığında izotiyosiyanat (-NCS) türevine (5) başarıyla geçilmiştir. Sentezlenen simetrik olmayan çinko ftalosiyenin türevlerinin (3-5) yapısı FT-IR, ¹H-NMR, UV-Vis ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

3 numaralı simetrik olmayan ftalosiyenin, 4-(4-nitrofenoksi)ftalonitril ve 4-terbütülftalonitrilin (1:3 oranında kullanılmışlardır) $Zn(CH_3COO)_2$ ile 2-dimetilaminoetanol (DMAE) içerisindeki reaksiyonundan elde edilmiş ve kromatografik yöntemler kullanılarak diğer ürünlerden ayrılmıştır. Siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin en büyük kanıtı elde edilen ftalosiyenin bileşiğinin IR spektrumunda, başlangıç maddelerinin C≡N gruplarına ait (yaklaşık 2234 cm⁻¹) gerilme titreşiminin olmayışdır. 3 bileşiğinin IR spektrumunda aromatik, alifatik ve NO₂ gruplarına ait gerilme titreşimleri sırasıyla 3071, 2954-2861 ve 1588, 1338 cm⁻¹' de tespit edilmiştir. Hazırlanan simetrik olmayan ftalosiyenin (3) hidrazin hidrat ile dioksan içerisinde Pd/C katalizörlüğündeki reaksiyonu ile nitro grubu (-NO₂) amine (-NH₂) indirgenmiştir (4). 4 bileşiğinin IR spektrumunda 3636 cm⁻¹' de gözlenen yeni pik indirgenmenin bir kanıtıdır. Bileşiğe ait aromatik ve alifatik gerilme titreşimleri de ise 3071 ve 2954 cm⁻¹' de gözlenmiştir.

3 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda aromatik protonlar 8.36-7.54 ppm aralığında, CH₃ protonları da 1.60 ve 1.38 ppm' de gözlenirken, indirgenme ürünü olan 4 numaralı ftalosiyenin bileşiğinde aromatik ve alifatik protonlar sırasıyla 10.35-7.60 ppm ve 1.62-1.26 ppm aralığında gözlenmiştir. 4 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda 3.75 ppm' de geniş bir singlet olarak gözlenen NH₂ protonları da indirgenmenin gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. 3 (5:2 hekzan:THF) ve 4 bileşiklerinin (3:1 hekzan:THF) saflaştırılmasında hekzan/THF yürütücüsü kullanılmıştır. Bu nedenle ftalosiyeninlerin aromatik ve alifatik bölgelerinde yer alan tanımlanmamış piklerin saflaştırılma aşamasında kullanılan çözücülerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Özellikle THF çözücüsü içerisinde stabilizatör olarak kullanılan 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol

(BHT)'e ait karakteristik pikler ftalosiyeninlerin ^1H NMR spektrumlarında 6.98, 5.01, 2.27 ve 1.43 ppm' de gözlenmiştir.

4 bileşiğinin sodyum karbonat çözeltisi içerisinde tiyofosgen varlığındaki reaksiyonundan izotiyosiyanat (-NCS) türevine (**5**) geçilmiştir [117]. **5** bileşiğin IR spektrumunda başlangıç ftalosiyaninine ait 3636 cm^{-1} ' deki pikin kaybolması (NH_2 grubuna ait) ve 2049 cm^{-1} ' de $\text{N}=\text{C}$ gerilme titreşimine ait yeni pikin gözlenmesi izotiyosiyanat yapısını doğrulamaktadır. Yapıya ait aromatik ve alifatik gerilme titreşimleri de sırasıyla 3071 ve 2954 cm^{-1} ' de tespit edilmiştir.

Çalışma kapsamında sentezlenmiş olan **3**, **4** ve **5** numaralı ftalosiyeninlerin kütle spektrumları alınmış ve karakteristik moleküler iyon pikleri sırasıyla $m/z = 882,27$ $[\text{M}+1]^+$ (**3**), $m/z = 853,37$ $[\text{M}]^+$ (**4**) ve $m/z = 895,19$ $[\text{M}]^+$ (**5**)' de tespit edilmiştir.

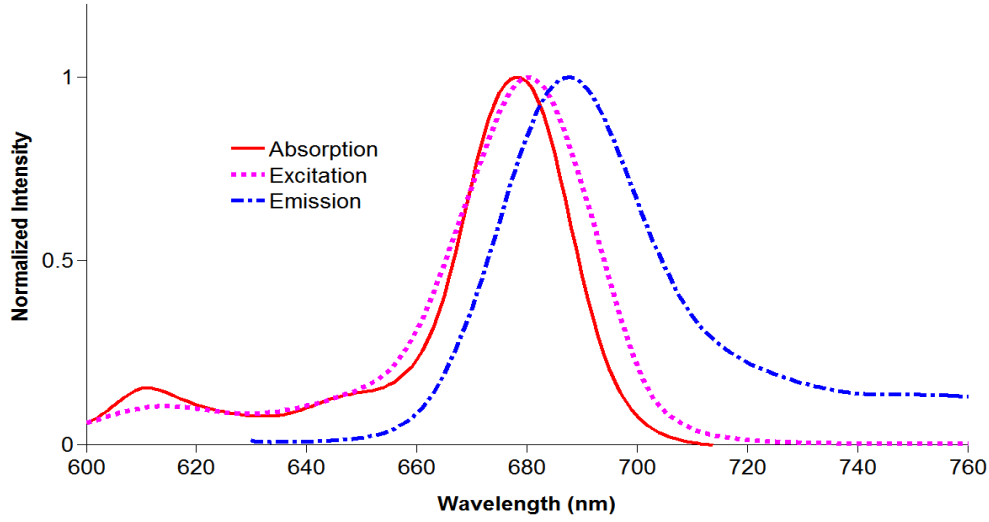
Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumunda, Q bandı 600-700 nm, B bandı ise 300-500 nm aralığında gözlenmektedir. Q bandı bölgesi aynı zamanda metalli ftalosiyeninleri ayırt etmek için karakteristik bir bölgedir. Çünkü bu aralıkta metalli ftalosiyeninler şiddetli tek bir bant verirler. **3**, **4** ve **5** numaralı bileşiklerin DCM içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarında B bandları 346-375 nm aralığında iken Q bandları ise sırasıyla 679 (**3**), 677 (**4**) ve 680 (**5**) nm' de gözlenmiştir.

6.2. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikler

Bu bölümde **5** nolu ftalosiyenin bileşiğinin UV-Vis ve floresans spektrofotometre cihazları kullanılarak, fotokimyasal (singlet oksijen ve fotobozunma kuantum verimleri) ve fotofiziksel (floresans kuantum verimleri) özellikleri incelenmiştir.

6.2.1. Floresans kuantum verimleri (Φ_F)

Sentezlenen **5** nolu ftalosiyenin bileşiğinin yaklaşık 0.5 abs.da hazırlanan DMSO içerisindeki çözeltileriyle emisyon, uyarma ölçümleri yapılarak, grafikleri çizilmiş (Şekil 6.1) ve floresans kuantum verimleri hesaplanmıştır. **5** bileşiğine ait floresans kuantum verimi Çizelge 6.1' de verilmiştir. Bileşiğin DMSO çözeltisi içindeki floresans kuantum verimi (0.05) standart çinko ftalosiyaninden (0.20) daha düşük bulunmuştur. Bu değerler singlet oksijen değerleriyle ve literatürle uyumludur.

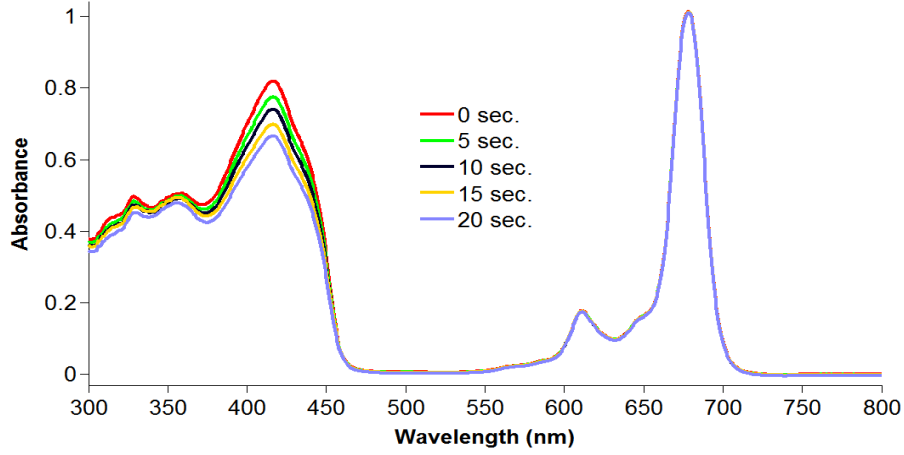


Şekil 6.1: 5 kompleksinin DMSO içerisindeki absorpsiyon (678 nm), eksitasyon (680 nm) ve emisyon (689 nm) spektrumları ($\lambda_{uyarma}=611$ nm)

6.2.2. Singlet Oksijen Kuantum Verimleri (Φ_{Δ})

Singlet oksijen verimleri bileşiklerin fotodinamik terapideki kullanılabilme potansiyelleri açısından oldukça önemlidir. Fotokimyasal ölçümlerle bileşiklerin singlet oksijen üretme kabiliyetleri ve verimleri belirlenebilir. Sentezlenen 5 nolu ftalosiyanın bileşiğinin ve standart ZnPc bileşiğinin DMSO içinde çözeltilerine singlet oksijen söndürücü olarak 1,3-difenilizobenzofuran (DPBF) ilave edilerek singlet oksijen kuantum verimleri ölçülmüştür. Ölçümler için her numune 5'er saniye aralıklarla 7.05×10^{15} foton $s^{-1} cm^{-2}$ şiddetindeki ışığa maruz bırakılarak, DPBF bileşiğine ait 417 nm' deki absorpsiyonun değişimi kaydedilerek UV-Vis spektrumları elde edilmiştir. Bu ölçümler sırasında DPBF bileşiği ışığa karşı hassas olup bozulduğu için tüm çözeltiler karanlık ortamda hazırlanmıştır. 5 nolu ftalosiyanın bileşiğe ait singlet oksijen kuantum verimi Çizelge 6.1'de verilmiştir.

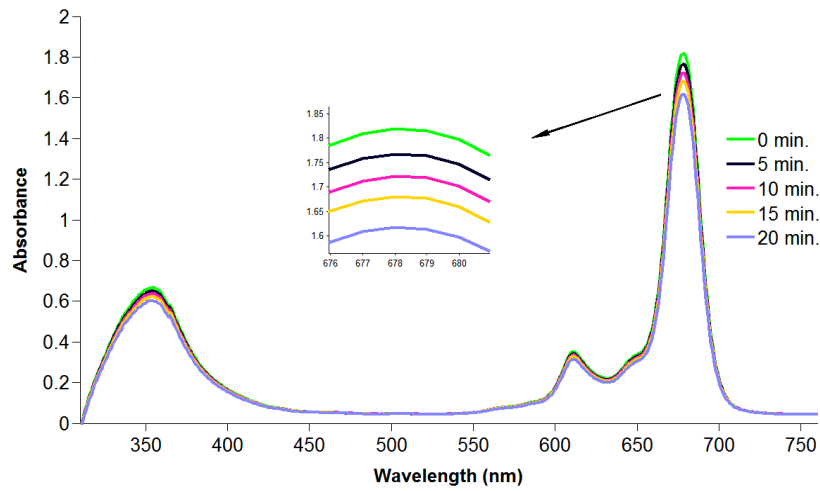
Çizelge 6.1'de 5 nolu bileşiğe ait singlet oksijen verimleri incelendiğinde standart çinko ftalosiyaninden (0.67) daha yüksek singlet oksijen verimine (0.82) sahip olduğu belirlenmiştir. Bu yönüyle fotodinamik tedavi uygulamaları için etkin bir bileşik olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte uygulanan ışık gücünde bileşiğin kararlı olduğu absorbans değerlerinin değişmemesinden takip edilmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2: 5 bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim

6.2.3. Fotobozunma Kuantum Verimleri (Φ_d)

Çalışmanın bu kısmında sentezlenen 5 nolu ftalosiyanın bileşiğinin ışığa karşı kimyasal kararlılığını ifade eden fotobozunma kuantum verimi ölçülmüştür. Bunun için sentezlenen 5 nolu ftalosiyanın bileşiği DMSO içerisinde çözüldükten sonra 5'er dakika aralıklarla $2.42 \times 10^{16} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ foton şiddetindeki ışığa maruz bırakılmış ve Q bandına ait 600-700 nm aralığındaki absorpsiyonun değişimi kaydedilerek UV-Vis spektrumları elde edilmiştir. Sentezlenen 5 bileşiğine ait fotobozunma kuantum verimi Çizelge 6.1' de verilmiştir. 5 nolu ftalosiyanın bileşiği uygulanan ışık gücü altında ortalama bir foto kararlılık göstermiştir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3: 5 bileşiğinin DMSO içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim

Çizelge 6.1: 5 bileşğinin fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri

Madde No	Çözücü	Φ_F	$\Phi_d (10^{-4})$	Φ_Δ
5	DMSO	0.05	3.0	0.82



KAYNAKLAR

- [1] **Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P.** (1996). Phthalocyanines Properties and Applications, Vols 1– 4, VCH, Weinheim.
- [2] **Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E and Thomas, A.L. (ICI)**, (1929). Scottish Dyes, United Kingdom Patent, No: GB322169.
- [3] **Michael, J.C., Adrian, J.D., Steven D.H., Andrew, J.T., Kenneth, J.H.**, (1988). Octa-Alkoxy Phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near Infrared, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2453-2458.
- [4] **Sugimori, T., Okamoto, S., Kotoh, N., Handa, M., Kasuga K.**, (2000). Phthalocyanine Obtained from Phthalocyanines with Phenyl Derivatives: A New Method for the Synthesis of the Phthalonitriles by Use of Suzuki-Coupling Reaction, *Chem. Lett.*, 10, 1200-1201.
- [5] **Kobayashi, N., Muranaka, A.**, (2000). A Mutually Perpendicular Phthalocyanine Pentamer Obtained by a One-Step Reaction, *Chem. Commun.*, 19, 1855-1856.
- [6] **Muto, T., Tema, T., Kimura, M., Hanabusa, K., Shiria, H.**, (2000). A new Phthalocyanine Derivative Having Peripheral 2-tyienyl Substituents, *Chem. Commun.*, 17, 1649-1650.
- [7] **VanderPol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwickler, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W.**, (1990). A Polymer with the Mesomorphic Order of Liquid Crystalline Phthalocyanine, *Macromolecules*, 23, 155-162.
- [8] **Hanack, M., Sastre, A. and Torres, T.** (1995). Synthesis of novel unsymmetricalmonoaminated phthalocyanines, *Permagon*, 0040- 4039(95)01781-X, 8501-8504.
- [9] **Bekaroğlu, Ö.**, “Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles”, *Appl. Organometallic Chem.*, 10:605-622.
- [10] **Braun, A. And Tcherniac, J.**, (1907). Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40, 2709- 2714.
- [11] **De Deisbach, H. and Von der Weid, E.**, (1927). Quelques Sels Complexes des o- dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886-888.
- [12] **Linstead, R.P.**, (1934). Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, 28, 1016-1017.
- [13] **Byrne, G.T., Linstead, R.P., A.R. Lowe**, (1934). Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o- cyanobenzamide and phthalimide, *J. Chem. Soc.*, 1017-1022.
- [14] **Linstead, R.P., Lowe, A.R.**, (1934). Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile, *J. Chem. Soc.*, 1022-1027.
- [15] **Dent, C.E., Linstead, R.P.**, (1934). Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1027 -1031.

- [16] **Linstead, R.P., Lowe, A.R.**, (1934). Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, 1031-1033.
- [17] **Dent, C.E. Linstead, R.P.**, (1934). Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1033-1037.
- [18] **Sessler, J.L. ve Tomat, E.** (2007). Transition Metal Complexes of Expanded Porphyrins, *Acc Chem. Res.*, 40(5), 371-379.
- [19] **Clarkson, G.J., McKeown, N.B., Treacher, K.E.**, (1995). Synthesis and Characterization of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains - Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 14, 1817-1823.
- [20] **Duro, J.A., Torre de la, G., Barbera, J., Serrano, J.L., Torres, T.**, (1996). Synthesis and Liquid Crystal Behaviour of Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines Substituted with Long-Chain Amide Groups, *Chem. Mater.*, 8, 1061-1066.
- [21] **Arslanoğlu, Y., Hamuryudan, E.**, (2007). Synthesis and derivatization of near-IR absorbing titanylphthalocyanines with dimethylaminoethylsulfanyl substituents, *Dyes and Pigments*, 75, 150-155.
- [22] **Hamuryudan, E., Bayır, Z.A., Bekaroğlu, Ö.**, (1999). Dioxadiaza Macrocyclic-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 43, 77-81.
- [23] **Calvete, M., Hanack, M.**, (2003). A Binuclear Phthalocyanine Containing Two Different Metals, *Eur. J. Org. Chem.*, 11, 2080-2083.
- [24] **Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö.**, (1997). Synthesis and Characterization of Octakis(Hydroxyl-ethylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1, 349-353.
- [25] **Yazıcı, A. ve Yılmaz, E.** (2013). Geranioksi Sübstitüentli Mononükleer Metalli Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(2), 71-78.
- [26] **Isago, H. ve Kagaya, Y.**, (2012). "Synthesis, Spectral and Electrochemical Characterization of The First Arsenic(V)-Phthalocyanines", *Inorganic Chemistry*, 51(15):8447-8454.
- [27] **Segalla, A., Milanesi, C., Jori, G., Capraro, H.G., Isele, U. ve Schieweck, K.**, (1994). "CGP 55398, A Liposomal Ge(IV)phthalocyanine Bearing Two Axially Ligated Cholesterol Moieties: A New Potential Agent for Photodynamic Therapy of Tumours", *British Journal of Cancer*, 69(5):817-825.
- [28] **Zhou, Y., Wang, D., Zhang, Y., Chitgupi, U., Geng, J., Wang, Y., Zhang, Y., Cook, T.R., Xia, J. ve Lovell, J.F.**, (2016). "A Phosphorus Phthalocyanine Formulation with Intense Absorbance at 1000 nm for Deep Optical Imaging", *Theranostics*, 6(5):688-697.
- [29] **Ziminov, A.V., Ramsh, S.M., Terukov, E.I., Trapeznikova, I.N., Shamanin, V.V. ve Yurre, T.A.**, (2006). "Correlation Dependences in Infrared Spectra of Metal Phthalocyanines", *Electronic and Optical Properties of Semiconductors*, 40(10):1131-1136.
- [30] **Yazıcı, A. ve Avcı, A.** (2013). Oktakis-[4-(1,2,4-triazol-1-il)fenoksi] Sübstitüe Metalli Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(1), 28-37.

- [31] **Chernonosov, A. A., Ermilov, E. A., Röder, B., Solovyova, L. I. & Fedorova, O. S.**, (2014). Effect of Some Substituents Increasing the Solubility of Zn(II) and Al(III) Phthalocyanines on Their Photophysical Properties, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2014.
- [32] **Gümrükçü, G.** (2010). *Yeni mono ve bis ftalosiyanimlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi* (Doktora tezi). YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [33] **Bilen, B. S.** (2014). *Fonksiyonel gruplara sahip ftalosiyanimlerin sentezi* (Yüksek lisans tezi). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [34] **McKeown, N.B.** (2003). The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesis; The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines, 15,98, 61-124.
- [35] **Marks, T. J., Stojakovic, D. R.** (1978). Large metal ion-centered template reactions - chemical and spectral studies of superphthalocyanine dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolinato)uranium(vi) and its derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, 100, 6, 1695- 1705.
- [36] **Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., delRey, B., Sastre, A., Torres, T.** (1996). Subphthalocyanines: Preparation, reactivity and physical properties, *Synthesis-Stuttgart*, 9, 1139-&.
- [37] **Koçak, M. B., Cihan, A., Gürsoy, S., Okur, A. İ., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.** (2003). A new double-decker Lu(III) diphthalocyanine with eight peripheral benzo(15-crown-5) units, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33, 9, 1527-1533.
- [38] **Gao, Y., Ma, P., Chen, Y., Zhang, Y., Bian, Y., Li, X., Jiang, J., Ma, C.** (2009). Design, Synthesis, Characterization, and OFET Properties of Amphiphilic Heteroleptic Tris(phthalocyaninato) Europium(III) Complexes. The Effect of Crown Ether Hydrophilic Substituents, *Inorganic Chemistry*, 48, 1, 45-54.
- [39] **Day, V. W., Marks, T. J., Wachter, W. A.** (1974). Large metal ion-centered template reactions - crystal and molecular-structure of a uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisoindoline) - super phthalocyanine, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 68-68.
- [40] **Erol, Z. N.** (2014). *Kalikspirol bağlı yeni tip ftalosiyanim sentezi ve anyon bağlama özellikleri* (Yüksek lisans tezi). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [41] **Lee, H. K., Song, K., Seo, H. R., Choi, Y. K. ve Jeon, S.** (2004). Lead(II) selective electrodes based on tetrakis(2-hydroxy-1-naphthyl) porphyrins: The effect of atropisomers, *Sensors and Actuators B*, in press.
- [42] **Korkut, S. E.** (2013). *Yeni tip ftalosiyanimlerin sentezi* (Doktora tezi). YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [43] **Christie, R. M.** (2001). Chapter 5: Phthalocyanines. In *Colour Chemistry* (1st ed., pp. 92-101). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- [44] **Kalkan, A.** (2003). *Yeni bir Ftalosiyanim Porfirazin Hibrit Bileşiğinin Sentezi*, (Yüksek Lisans Tezi). İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [45] **Matsuzawa Y, Seki T, Ichimura K.** (1997). Spontaneous aggregation of octaalkoxyphthalocyanine metal complexes at an air-water interface. *Thin Solid Films*, 301:162.

- [46] **Dumoulin, F., Durmuş, M., Ahsen, V. & Nyokong, T.** (2010). Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs, *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2792-2847.
- [47] **Sürgün, S.** (2008). *Fonksiyonel gruplar içeren ftalosiyanın ve metal komplekslerinin sentezi* (Yüksek lisans tezi). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [48] **Nar, I.** (2010). *Hacimli gruplarla süstitüe ftalosiyanın kompleksleri* (Yüksek lisans tezi). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [49] **Tappeiner V.H. ve Jesionek, H.,** (1903). “Therapeutische Versuche mit Fluoreszierenden Stoffen“, *Münchener Medizinische Wochenschrift*, 47:2024- 2044.
- [50] **Freas, R.B. ve Campana, J.E.,** (1984). “Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry of Phthalocyanines”, *Inorganic Chemistry*, 23(26):4654:4658.
- [51] **Altun, S.,** (2011). “*Bazı Lakton Halkalı Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*”, (Doktora Tezi), Marmara Üniveritesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [52] **Kobayashi, N. ve Fukuda, T.,** (2006). *Functional Dyes Chapter 1: Recent Progress in Phthalocyanine Chemistry: Synthesis and Characterization*, First Edition, Elsevier, Amsterdam.
- [53] **M. Brewis, G.J. Clarkson, P. Humberstone, S. Makhseed and N.B. Mckeown,** (1998). The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols, *Chem. Eur. J.*, 4, 1633.
- [54] **N.B. Mckeown, I. Chambrier and M.J. Cook,** (1990). Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, 1169.
- [55] **Sesalan F. U. ve Okur, A.İ.** (1999). Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines with four 17-Membered Diazadithiamonooxa Macrocycles, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal- Organic Chemistry*, 29, 1525.
- [56] **Linstead, R.P.** (1934). Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring Matters, *Journal of the American Chemical Society*, 1016.
- [57] **Ford, W.E., Rodgers, M.A.J., Schechtman, L.A., Sounik, J.R., Rihter, B.D. and Kenny, M.E.,** (1992). Synthesis and photochemical properties of aluminum, gallium and tin naphthalocyanines, *Inorg. Chem.*, 31(16), 3371-3377.
- [58] **Durmuş, M.,** (2004). Yeni tip non-periferel alkoksi süstitüe ftalosiyanın türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, *Doktora Tezi*, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
- [59] **Hanack, M., Metz, J. und Pawlowski, G.,** (1982). Lösliche trans-di-1-alkinyl- und polytrans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metall-IVB-Derivate, *Chem. Ber.*, 115, 2836.
- [60] **Hanack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M. and Subramanian, L.R.,** (1993). Separation of structural isomers of tetra-tert-butyl-phthalocyaninatonickel(II), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 58.
- [61] **Marcuccio, S.M., Greenberg, S., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C. and Tomer, K.B.,** (1985). Binuclear phthalocyanines covalently linked through two- and four-atom bridges, *Can. J. Chem.*, 63, 3057-3069.
- [62] **Lehn, J.M., Rees, C.W.,** (1985). *Molecular Semiconductors*, Springer, Berlin.

- [63] **Shirk JS, Pong RGS, Flom SR, Heckmann H, Hanack M.** (2000). Effect of Phthalocyanines *J. Phys. Chem. A*, **104**,1438–1449.
- [64] **Lever A.B.P., Licoccia S., Magnell K., Minor C. ve Ramaswamy B.S.** (1982). *Adv.Chem.Ser.*, 201: 237.
- [65] **Elvidge, J.A ve Barot, N.R,** (1977). *The Chemistry of Double Bonded Functional Groups*, Part II, Willey, London.
- [66] **Elvidge, J.A ve Golden, J.H.,** (1957). Conjugated Macrocycles .XXVIII. Adducts from Diiminoizoindolin and Arylene-m-diamines and a New Type Cross-conjugated Macrocycle with Three-quarters of The Chromophore of Phthalocyanine, *J.Chem. Soc.*, 700-709.
- [67] **Hanack, M., Haberoth, K. ve Rack, M.,** (1993). Synthese und Charakterisierung von Substituierten Nickelhemiporphyrinen, *Chem. Ber.*, 126: 1021-1024.
- [68] **Leznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B. ve Lever, A.B.P.,** (1987), The Synthesis of Mono- and Disubstituted Phthalocyanines Using a Dithioimide, *Can. J. Chem.*, 65: 1075-1713.
- [69] **Hurley, T.J., Roloinson, M.A. ve Trotz, S.I.,** (1967). Complexes Derived from 1,3-Diiminoizoindolne-Containing Ligands. II. The Stepwise Formation of Nickel Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 6: 389-392.
- [70] **Soares, A. R. M.; Tome, J. P. C.; Neves, M. G. P. M. S.; Tome, A. C.; Cavaleiro, J. A. S.; Torres, T.** (2009), Synthesis of water-soluble phthalocyanines bearing four or eight d-galactose units. *Carbohydr. Res.* 344, 507-510.
- [71] **Iqbal, Z.; Hanack, M.; Ziegler, T., Tetrahedron Lett.,** (2009), Synthesis of an octasubstitued galactose zinc phtalocyanine. 50, 873-875.
- [72] **Templeton, DH., Fischer, M.S., Zalkin, A. ve Calvin, M.** (1971). Structure and Chemistry of The Porphyrins. The Crystal and Molecular Structure of The Monohydrated Dipyrindinated Magnesium Phthalocyanine Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 93(11), 2622-2628.
- [73] **Ahsen, V., Dudkin, S.V., Dumoulin, F., Hirel, C., Gürek, A.G. and Nemykin, V.,** (2014). Synthetic approaches to asymmetric phthalocyanines and their analogues, *Arkivoc*, (i), 142-204
- [74] **De La Torre, G., Torres, T.,** (1997). Synthesis and Characterization of Highly Conjugated Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 221-226.
- [75] **Polley, R., Linssen, T.G., Stihler, P., Hanack, M.,** (1997). Synthesis, Separation and Characterization of Naphthobenzo-Condensed Porphyrinato Nickel(II) Complexes, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 169-179.
- [76] **Clarkson, G.J., Cook, A., McKeown, N.B., Treacher, K.E., Ali-Adib, Z.,** (1996). Synthesis and Characterization of Mesogenic Phthalocyanines Containing a Single Poly(Oxyethylene) Side Chain: an Example of Steric Disturbance of The Hexagonal Columnar Mesophase, *Macromolecules*, **29**, 913-917.
- [77] **McKeown, N.B., Chambrier, I., Cook, M.J.,** (1990). Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)Phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-Hexa-Alkyl- 22,25-Bis(Carboxypropyl)Phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **4**, 1169-1177.

- [78] **Kobayashi, N., Ashida, T., Osa, T.**, (1992). Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of a Zinc Phthalocyanine with D(2h) Symmetry, *Chem. Lett.*, **10**, 2031-2034.
- [79] **Jones, A.J.**, (2005). An Investigation into the Ring-Enlargement Reactions of Boron Subphthalocyanine and Boron Subnaphthalocyanine, Eastern Michigan University.
- [80] **Sastre, A., Torres, T., Hanack, M.**, (1995). Synthesis of Novel Unsymmetrical Monoaminated Phthalocyanines, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8501-8504.
- [81] **Weitemeyer, A., Kliesch, H., Wöhrle, D.**, (1995). Unsymmetrically Substituted Phthalocyanine Derivatives via a Modified Ring Enlargement Reaction of Unsubstituted Subphthalocyanine, *J. Org. Chem.*, **60**, 4900-4904.
- [82] **Hanack, M., Geyer, M.**, (1994). Synthesis and Separation of Structural Isomers of Tri-Tert-Butylsubphthalocyaninatophenylboron(III), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **19**, 2253-2254.
- [83] **Leznoff, C.C., Hall, T.W.**, (1982). The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3023-3026.
- [84] **McKeown, N.B.**, (1998). Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Press*. Cambridge.
- [85] **Hesse, K., Schlettwein, D.**, (1999). Spectroelectrochemical investigations on the reduction of thin films of exadecafluorophthalocyaninatozinc (F16PcZn), *Journal of Electroanalytical Chemistry* **476**, 148-158
- [86] **Roberts, G.G.**, (1990). *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York.
- [87] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.**, (1988). Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphthalocyanines, *Inorg. Chem.*, **27**, 1287-1291.
- [88] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P.**, (1982). Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5245-5247.
- [89] **Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K., Suresh, K. A.** (1977). Liquid-crystals of disc-like molecules, *Pramana*, **9**, 5, 471-480.
- [90] **Herwig, P., Kayser, C. W., Mullen, K., Spiess, H. W.** (1996). Columnar mesophases of alkylated hexa-peri-hexabenzocoronenes with remarkably large phase widths, *Advanced Materials*, **8**, 6, 510-&.
- [91] **Liu, C. Y., Pan, H. L., Tang, H. J., Fox, M. A., Bard, A. J.** (1995). Effect of structural order on the dark current and photocurrent in zinc octakis(beta-decoxyethyl)porphyrin thin-layer cells, *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 19, 7632-7636
- [92] **Boden, N., Bushby, R. J., Clements, J., Movaghar, B.** (1999). Device applications of charge transport in discotic liquid crystals, *Journal of Materials Chemistry*, **9**, 9, 2081-2086.
- [93] **Thomas, A.L.**, (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida.
- [94] **Maiman, T.H.**, (1960). Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, **187**, 493-494.

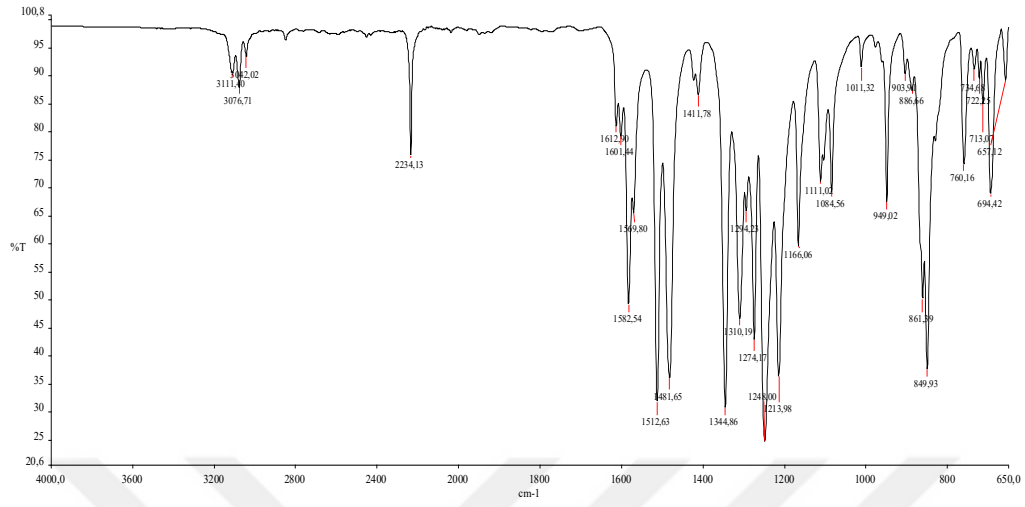
- [95] **Anderberg, B., Wolbarsht, M.L.**, (1992). Laser weapons: The Dawn of a New Military Age, *Plenum Pres*, New York.
- [96] **Manaka, T. and Iwato, M.**, (2003). Electrical properties of unsubstituted fluorine-substituted phthalocyanine interface investigated by Kelvin probe method, *Thin Solid Films*, 438-439, 157,161.
- [97] **Nar, I., Atsay, A., Altındal, A., Hamuryudan, E., Koçak, M., Gül, A.**, (2018), Ferrocenyl Phthalocyanine as Donor in Non-Poly (3-hexylthiophen-2,5-diyl) Bulk Heterojunction Solar Cell, 24, 6946 – 6949.
- [98] **Nar, I., Atsay, A., Altındal, A., Hamuryudan, E., Gül, A.**, (2018). o-Carborane, Ferrocene, and Phthalocyanine Triad for High-Mobility Organic Field-Effect Transistors, 57, 2199–2208.
- [99] **Polley, R., Linssen, T.G., Stihler, P., Hanack, M.**, (1997). Synthesis, Separation and Characterization of Naphthobenzo-Condensed Porphyrinato Nickel(II) Complexes, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1, 169-179.
- [100] **Brewis, M., Clarkson, G.J., Holder, A.M., McKeown, N.B.**, (1998). Phthalocyanines Substituted with Dendritic Wedges: Glass-Forming Columnar Mesogens, *Chem. Commun.*, 9, 969-970.
- [101] **Duan, W. B.; Smith, K.; Savoie, H.; Savoie, H.; Greenman, J.; Boyle, R. W.; Org. Biomol. Chem.** (2005), Near IR emitting isothiocyanato-substituted fluorophores: their synthesis and bioconjugation to monoclonal antibodies. 3, 2384-2386.
- [102] **R. P. Hammer, C. V. Owens, S-H Hwang, C. M. Sayes, S. A. Soper, Bioconjugate Chem.**(2002), Asymmetrical, water-soluble Phthalocyanine dyes for covalent labeling of oligonucleotides. 13, 1244-1252.
- [103] **Sujoy Dutta, Benson G. Ongarora, Hairong Li, Maria da Graca H. Vicente, Bala K. Kolli, Kwang Poo Chang**, (2011), ChangIntracellular Targeting Specificity of Novel Phthalocyanines Assessed in a Host-Parasite Model for Developing Potential Photodynamic Medicine.
- [104] **Benson G. Ongarora, Xiaoke Hu, Hairong Li, Frank R. Fronczek and M. Graca H. Vicente**, (2012), Syntheses and properties of trimethylaminophenoxy-substituted Zn(II)- Phthalocyanines, 3, 179.
- [105] **Sukeguchi, D.; Yoshiyama, H.; Singh, S. P.; Shibata, N.; Nakamura, S.; Toru, T.; Hayashi, Y.; Soga, T. Heterocycl. Commun.** (2009), 15, 263–272.
- [106] **Nnamdi Nwahara, Ojodomo J. Achadu, Tebello Nyokong**, (2018), In-situ synthesis of gold nanoparticles on graphene quantum dots-phthalocyanine nanoplatfoms: First description of the photophysical and surface enhanced Raman scattering behaviour. 131–144.
- [107] **A Gonzalez-Cabello, P Vazquez, T Torres, D M Guldi** *J. Org. Chem.*, (2003), Highly coupled dyads based on phthalocyanine-ruthenium(II) tris(bipyridine) complexes. Synthesis and photoinduced processes. 68 8635.
- [108] **Sütçüler, Y., Gezek G., Mahmiani, Y., Sevim, A.**, (2017), Synthesis and characterization of novel unsymmetrical phthalocyanine/TiO₂ composites and their evaluation as photocatalysts for degradation of 4-chlorophenol under visible light. 42: 704 – 718.

- [109] **Tomas C. Tempesti and Maria T. Baumgartner**, (2015), Synthesis of phthalonitrile derivatives by photoinduced reactions. New unsymmetrical substituted zinc phthalocyanines, 19: 1089–1094.
- [110] **Fery-Forgues, S. and D. Lavabre** (1999). "Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products." *Journal of Chemical Education* **76**(9): 1260.
- [111] **Ogunsipe, A., et al.** (2004). "Photophysical and photochemical studies of zinc(ii) phthalocyanine derivatives-effects of substituents and solvents." *New Journal of Chemistry* **28**(7): 822-827.
- [112] **Tran-Thi, T.H., Desforge, C., Thiec, C.C.**, (1989), Singlet singlet and triplet triplet intramolecular transfer processes in a covalently linked porphyrin phthalocyanine heterodimer. *Journal of Physical Chemistry* **93**(4): 1226-1233.
- [113] **Harriman A., Richoux M.C.**, (1989). *Journal of Chemical Society Faraday Trans 2.* ,**76**: 1618-1626.
- [114] **Spiller, W., et al.** (1998). "Singlet oxygen quantum yields of different photosensitizers in polar solvents and micellar solutions." *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2**(2): 145-158.
- [115] **Karaođlan, G., Gümrukçü, G., Koca, A., Gül, A.**, (2011), The synthesis, characterization, electrochemical and spectroelectrochemical properties of a novel, cationic, water soluble Zn phthalocyanine with extended conjugation. *88-3* : 247-256.
- [116] **Griffiths, J., Roozpeikar, B.**, (1976), Synthesis and electronic absorption spectra of dicyano-derivatives of 4-diethylaminoazobenzene. *I*, 42-45.
- [117] **Duan, W., Smith, K., Savoie, H., Greenman, J., Boyle, R.**, (2005), Near IR emitting isothiocyanato-substitued fluorophores: their synthesis and bioconjugation to monoclonal antibodies. *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 2384-2386.

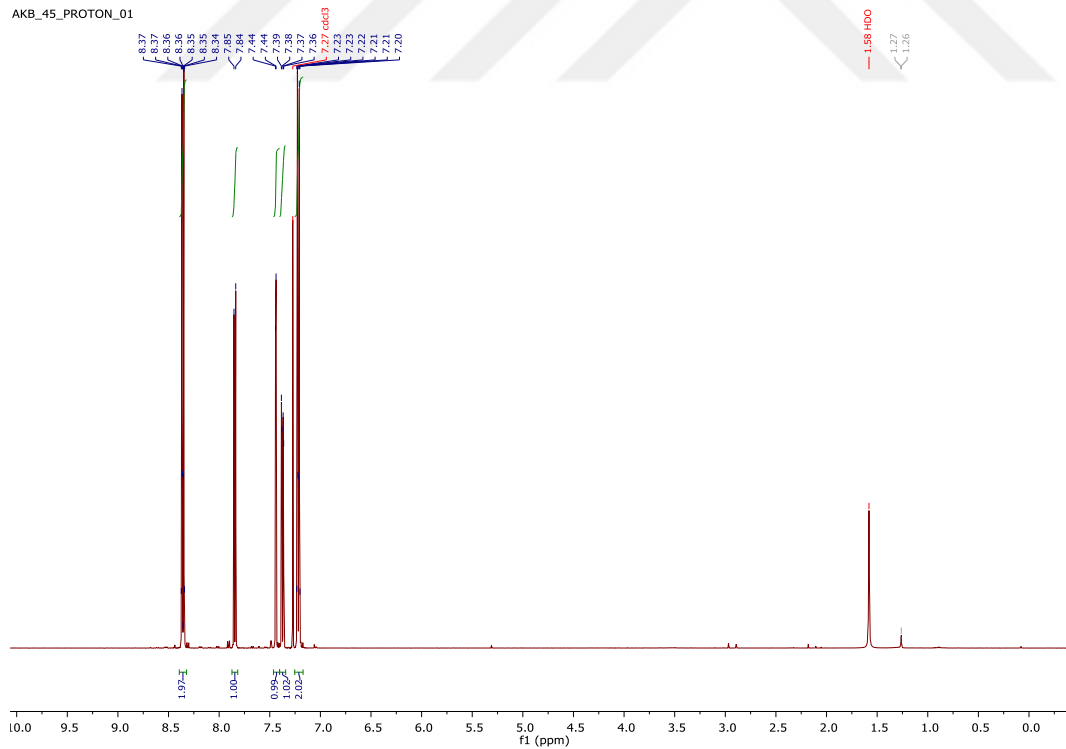
EKLER

EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları

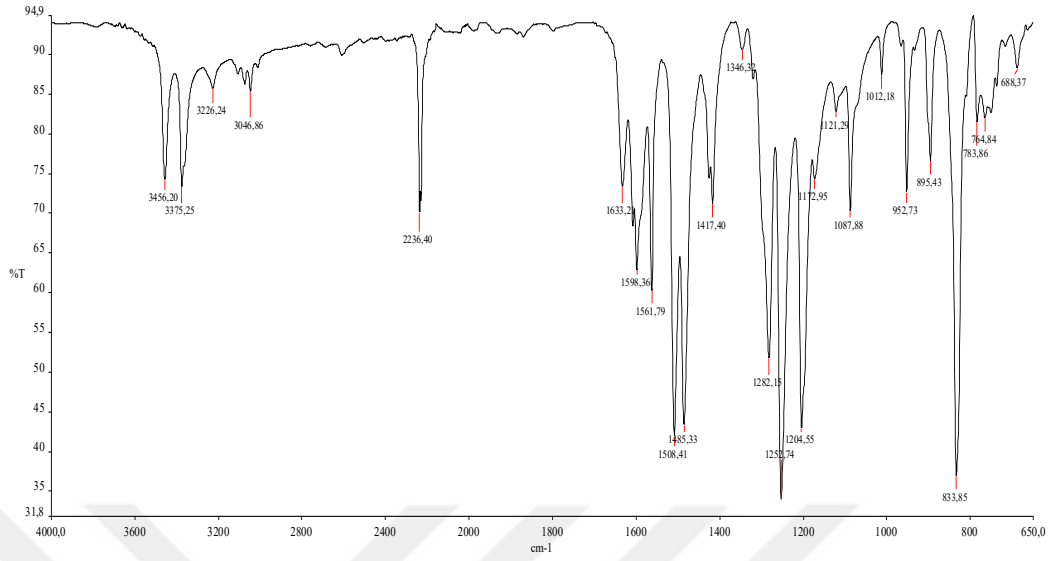




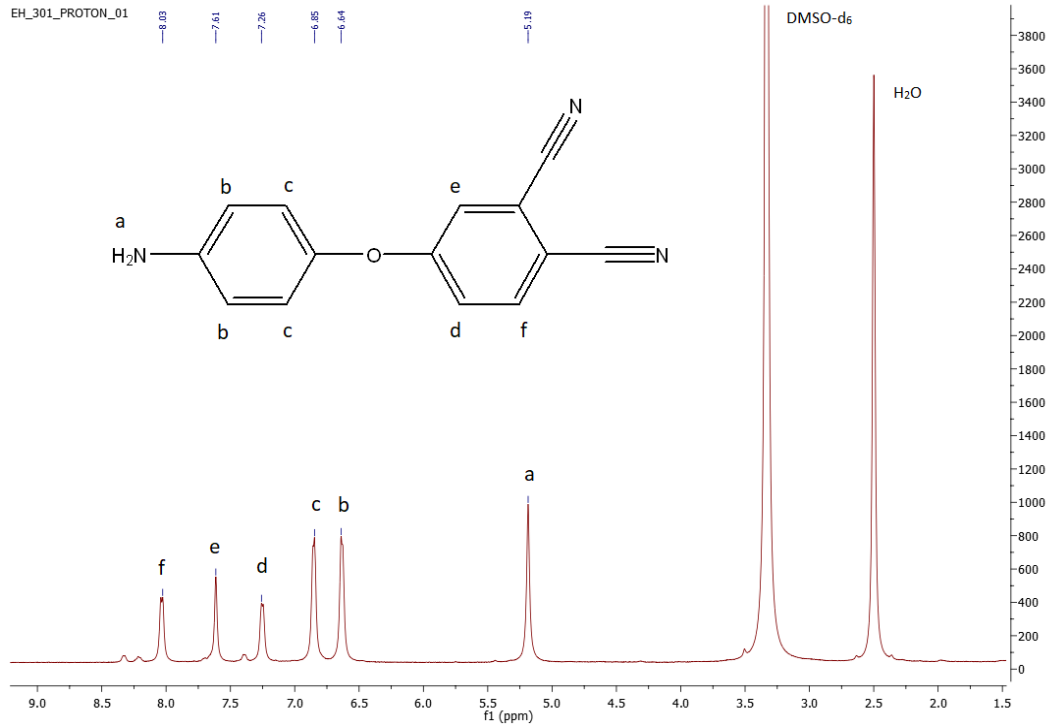
Şekil A.1: 1 bileşiminin FT-IR spektrumu.



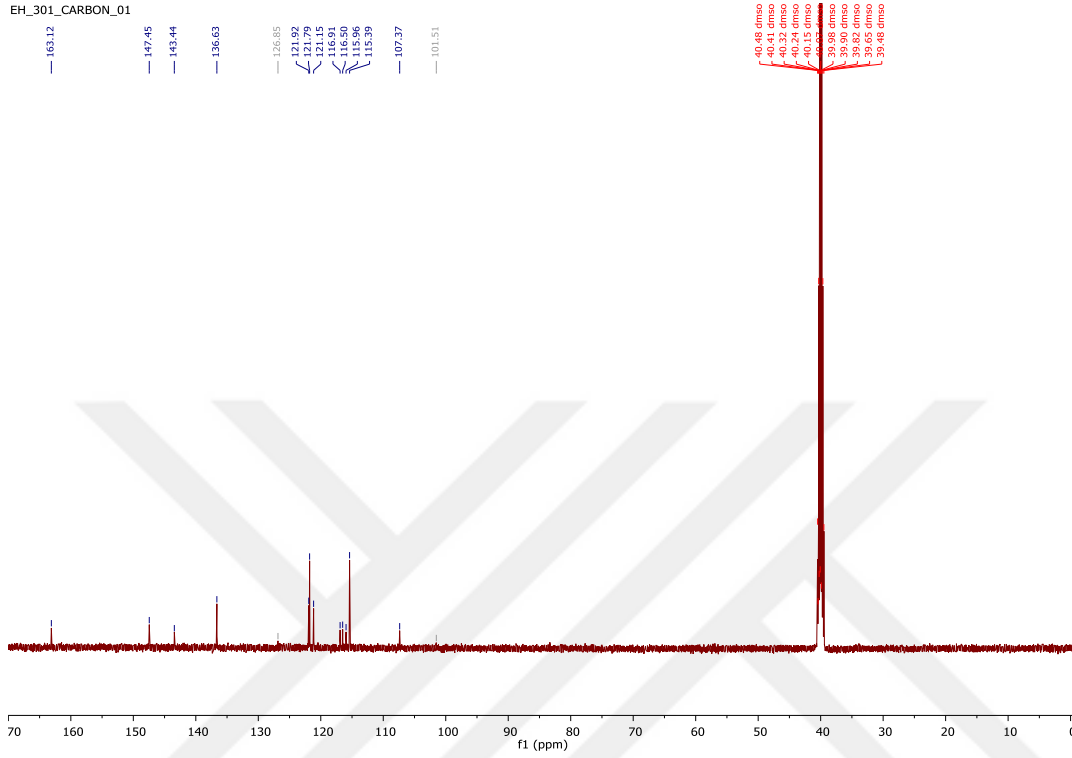
Şekil A.2: 1 bileşiminin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)



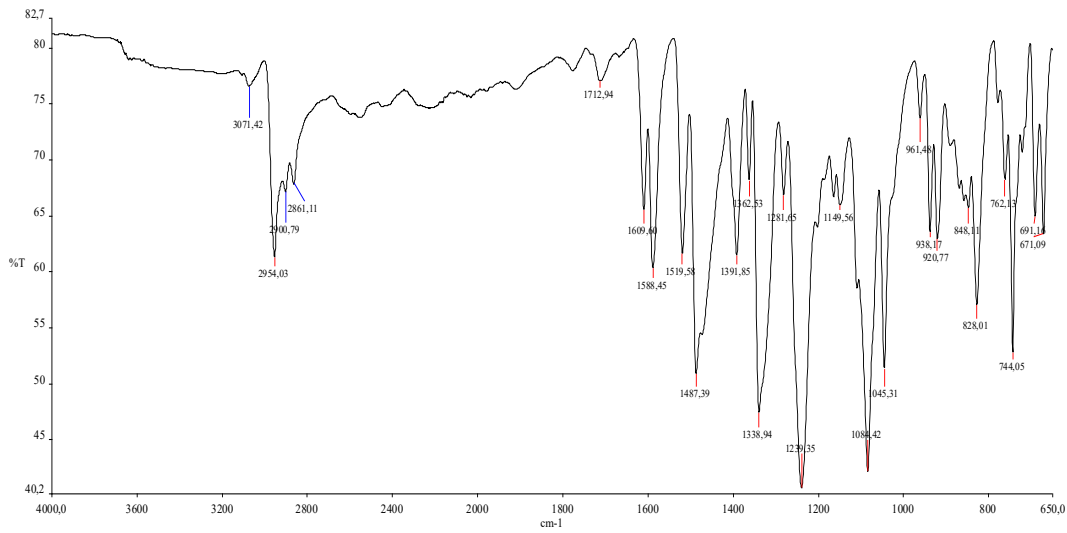
Şekil A.3: 2 bileşiminin FT-IR spektrumu



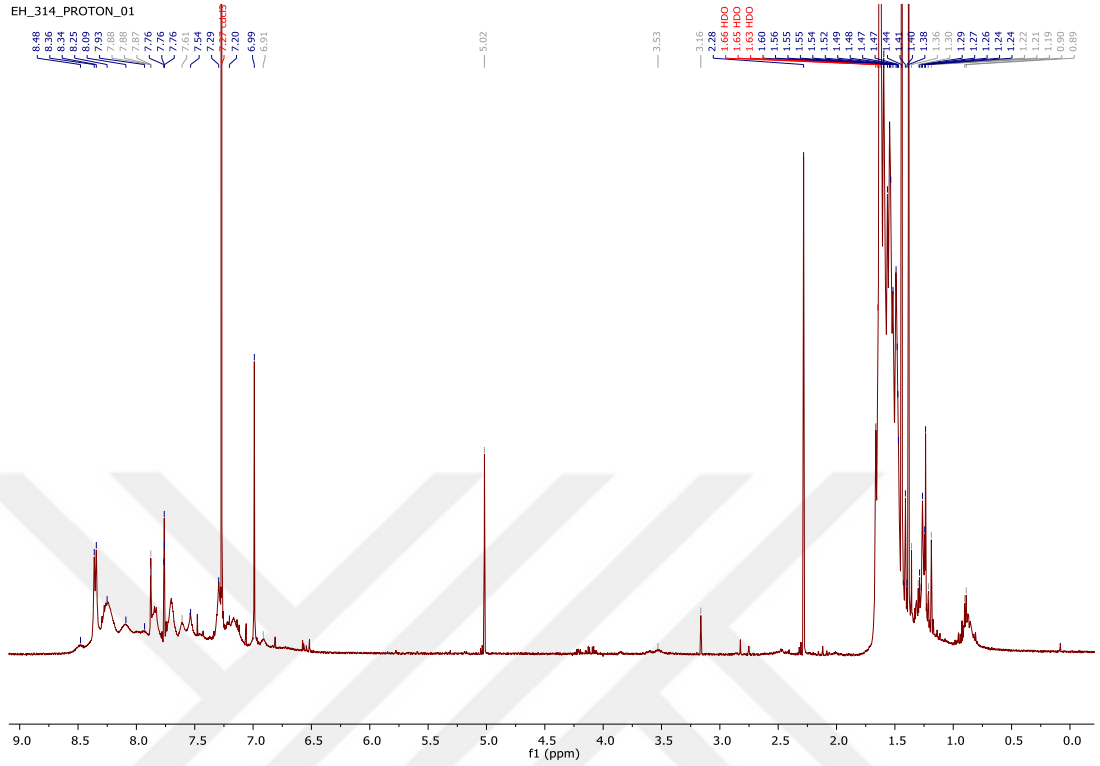
Şekil A.4: 2 bileşiminin ¹H NMR spektrumu (DMSO-d₆)



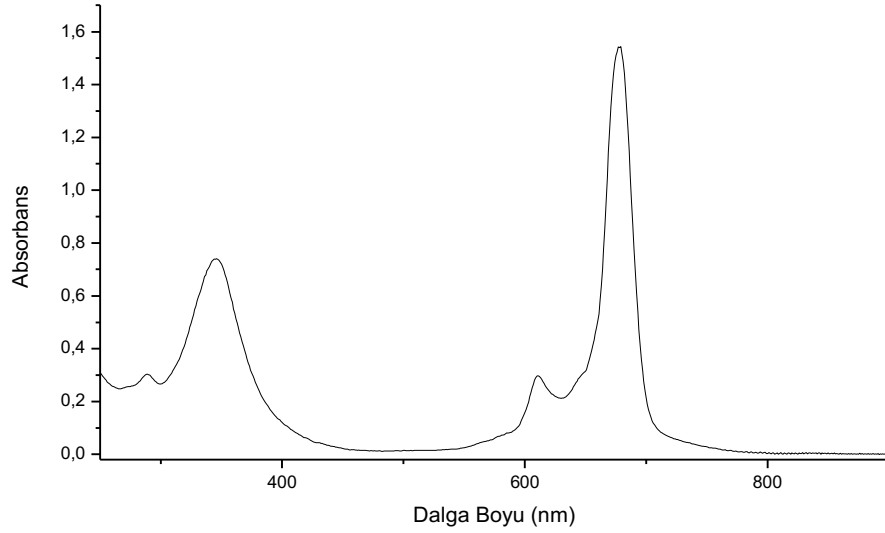
Şekil A.5: 2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (d-DMSO)



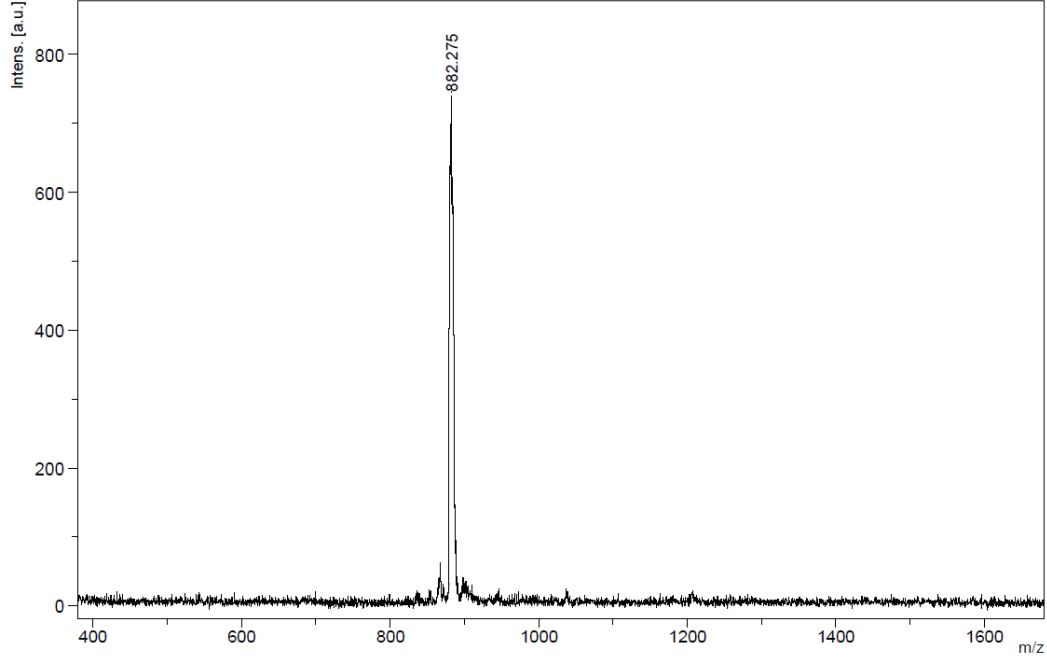
Şekil A.6: 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu



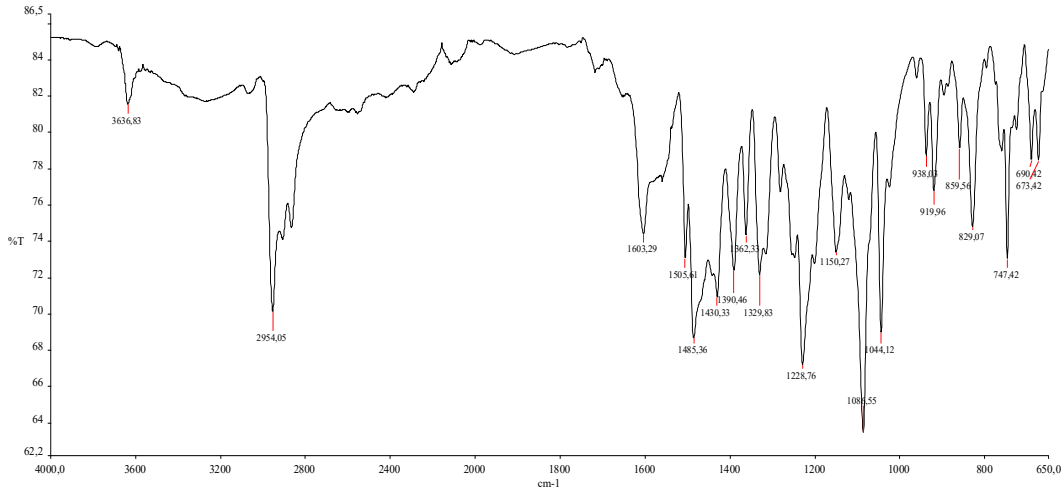
Şekil A.7: 3 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



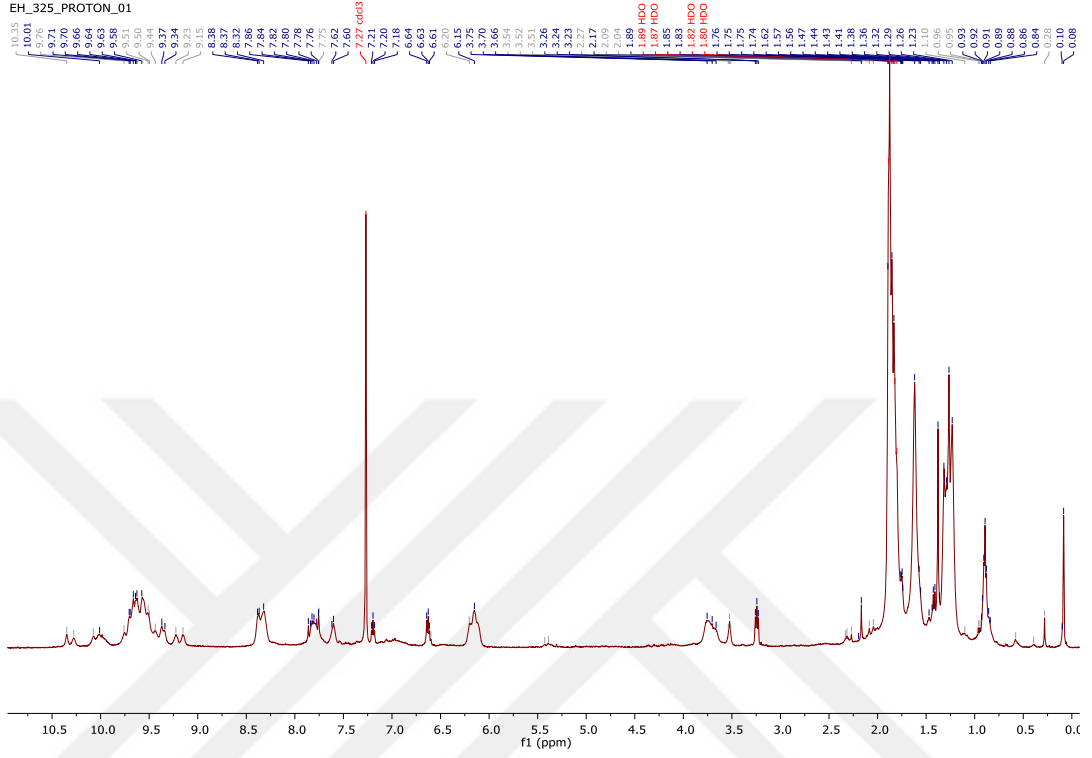
Şekil A.8: 3 bileşiğinin DCM içerisindeki UV-Vis spektrumu



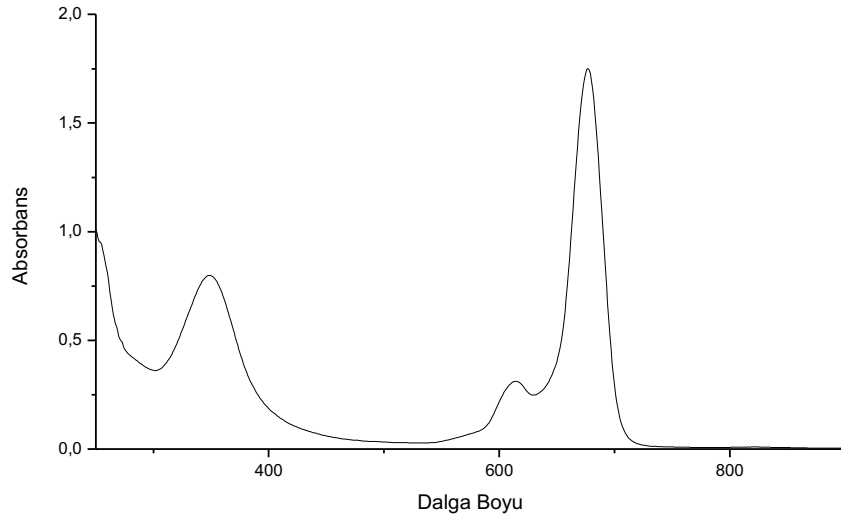
Şekil A.9: 3 bileşiminin MALDI-TOF spektrumu



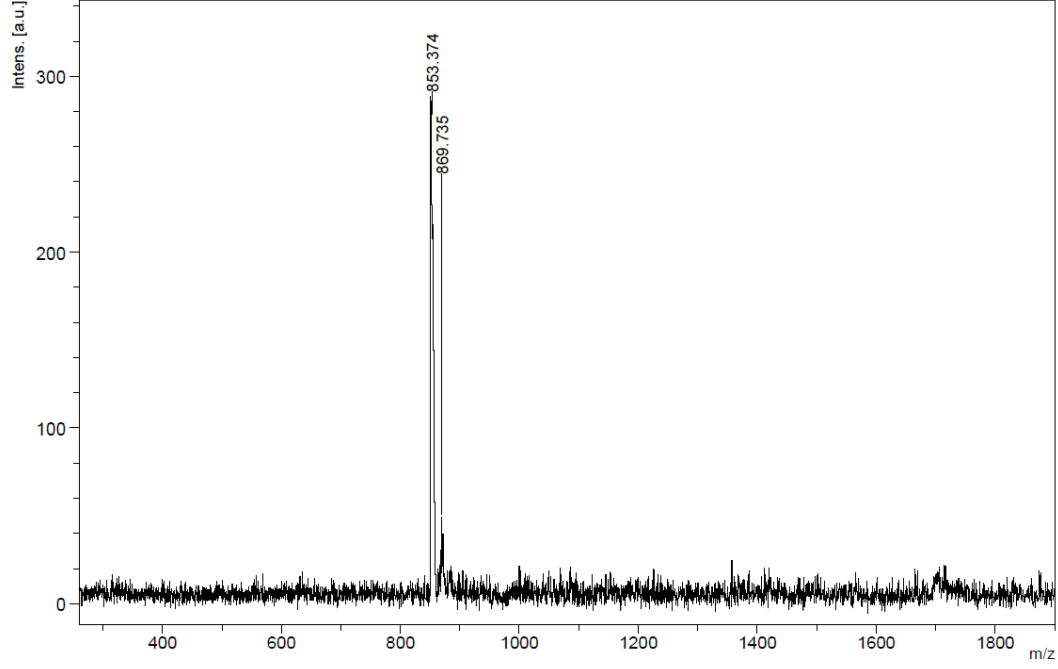
Şekil A.10: 4 bileşiminin FT-IR spektrumu



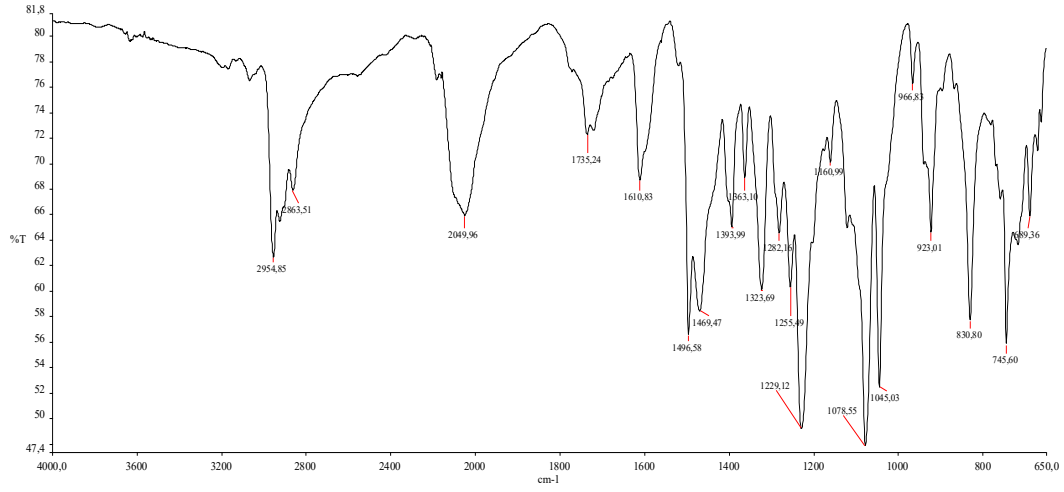
Şekil A.11: 4 bileşğinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



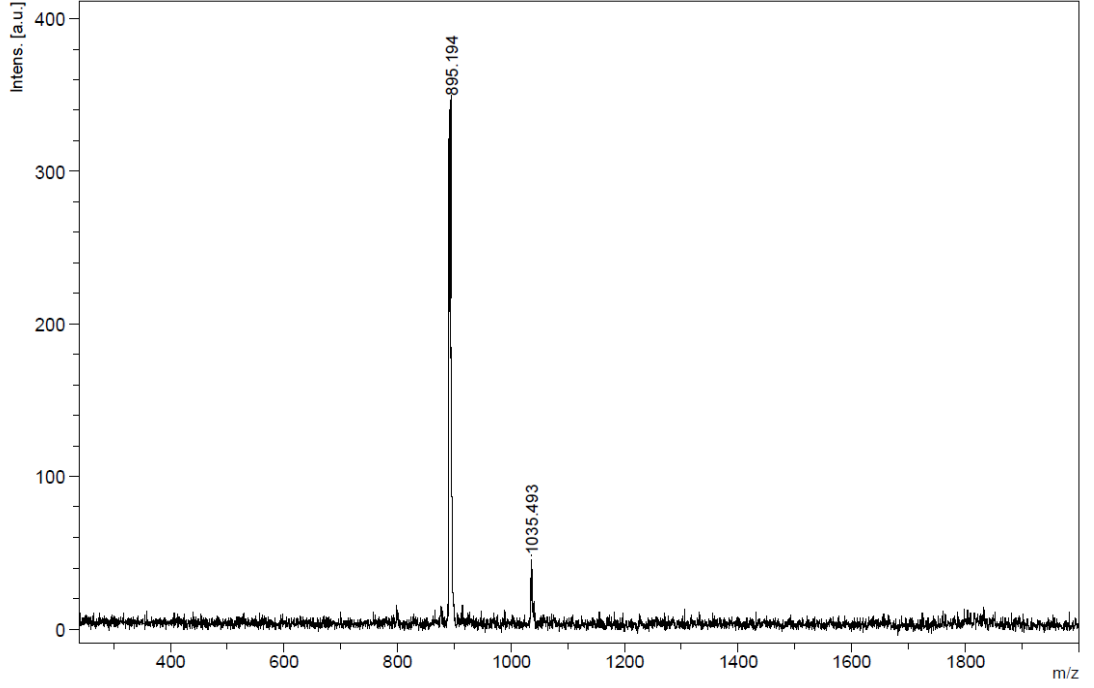
Şekil A.12: 4 bileşğinin DCM içerisindeki UV-Vis spektrumu



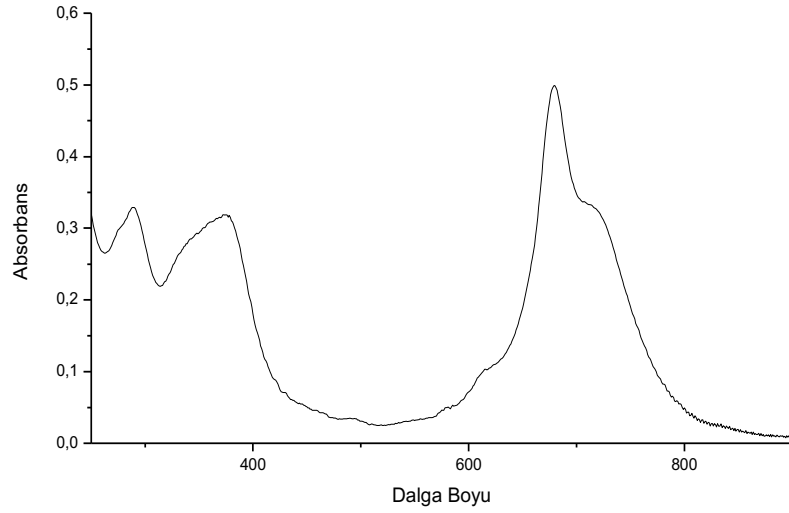
Şekil A.13: 4 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu



Şekil A.14: 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil A.15: 5 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu



Şekil A.16: 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Ece ÖZTÜRK
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul - 26.07.1993
E-Posta : ozturke17@itu.edu.tr
Lisans : Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü