

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SUDA ÇÖZÜNEN YENİ TETRA-KATYONİK  
FTALOSİYANİNLER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Armağan ATSAY**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Kimya**

**HAZİRAN 2009**



**SUDA ÇÖZÜNEN YENİ TETRA-KATYONİK  
FTALOSİYANİNLER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Armağan ATSAY**  
**(509061202)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009**  
**Tezin Savunulduğu Tarih : 01 Haziran 2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK**  
**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İ.T.Ü.)**  
**Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)**

**HAZİRAN 2009**



## ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkanı tanıyan, her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK'a,

Çalışmam sırasında bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan Anorganik Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın , Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR, Prof. Dr. Ozan SANLI SENTÜRK, Doç. Dr. İsmail YILMAZ, Yrd.Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Behice ŞEBNEM SESALAN Yrd. Doç. Hatice DİNÇER, ve Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN'a,

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek olan Anorganik Kimya ABD Araştırma Görevlileri İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Altuğ Mert SEVİM, Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Hande R. P. KARAOĞLU, Rabia Zeynep USLU KOBAK, Yasemin YENİLMEZ AKKURT, Yasin ARSLANOĞLU, Şennur ÖKSÜZ ve Barbaros AKKURT'a,

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgmeden yanımda olan annem Nurten ATSAY ve babam Hasan ATSAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2009

Armağan ATSAY



## İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xi</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>3</b>
2.1 Ftalosiyanimler .....	3
2.2 Ftalosiyanimlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	8
2.3 Ftalosiyanimlerin Çözünürlükleri .....	9
2.4 Ftalosiyanimlerin Başlangıç Maddeleri .....	10
2.5 Ftalosiyanimlerin Sentezi .....	11
2.5.1 Metalsiz ftalosiyanimlerin sentezi .....	11
2.5.2 Metal içeren ftalosiyanimlerin sentezi .....	12
2.5.3 Pc-sandviç kompleksler ( MPC <sub>2</sub> ) .....	13
2.5.4 Tetrasübstitüe ftalosiyanim sentezi .....	14
2.5.5 Okta-sübstitüe ftalosiyanim sentezi .....	17
2.5.6 Asimetrik sübstitüe ftalosiyanimlerin sentezleri .....	18
2.5.6.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi .....	19
2.5.6.2 Subftalosiyanim yöntemi .....	19
2.5.6.3 Polimerik destek yöntemi .....	20
2.5.7 Ftalosiyanimlerin saflaştırılması .....	20
2.6 Ftalosiyanimlerin Başlıca Kullanım Alanları .....	21
2.6.1 Pigment ve boyar madde olarak kullanımı .....	21
2.6.2 Sensör olarak kullanımı .....	22
2.6.3 Ftalosiyanimlerin katalizör olarak kullanımı .....	23
2.6.4 Optik veri depolamada kullanımı .....	24
2.6.5 Moleküler yarı iletken olarak kullanımı .....	25
2.6.6 Fotodinamik kanser tedavisi .....	25
2.6.6.1 Fotodinamik terapinin tarihçesi .....	25
2.6.6.2 Fotodinamik terapinin temeli .....	26
2.6.6.3 Fotodinamik terapiyi etkileyen faktörler .....	28
2.6.6.4 Fotodinamik terapide kullanılan ışık kaynakları .....	30
2.6.6.5 Fotodinamik terapide kullanılan fotoalgılayıcılar .....	30
<b>3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI</b> .....	<b>35</b>
<b>4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER</b> .....	<b>37</b>
4.1 Kullanılan Cihazlar .....	37
4.2 Kullanılan Maddeler .....	37
<b>5. DENEYSEL KISIM</b> .....	<b>39</b>
5.1 5-nitro-1 <i>H</i> -izoindol-1,3(2 <i>H</i> )-dion [56] .....	39

5.2 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid [56].....	39
5.3 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril [56] .....	40
5.4 [4-(3-(dietilamino)fenoksi)]ftalonitril (1) .....	41
5.5 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyenin (2) .....	42
5.6 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyeninato bakır(II) (3).....	43
5.7 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyeninato kobalt(II) (4).....	44
5.8 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N- dietilmetilamonyum)fenoksi]ftalosiyenin iyodür (5) .....	45
5.9 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N- dietilmetilamonyum)fenoksi]ftalosiyeninbakır(II) iyodür (6) .....	46
5.10 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N- dietilmetilamonyum)fenoksi]ftalosiyeninkobalt(II) iyodür (7).....	47
<b>6. SONUÇLAR VE YORUMLAR .....</b>	<b>49</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>53</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>59</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>79</b>



## KISALTMALAR

<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran
<b>DMF</b>	: Dimetilformamid
<b>IR</b>	: Infra-Red
<b>NMR</b>	: Nükleer Manyetik Rezonans
<b>Pc</b>	: Ftalosiyenin
<b>UV-Vis</b>	: Ultraviyole-Görünür
<b>PDT</b>	: Fotodinamik Kanser Terapisi
<b>MPc</b>	: Metalli Ftalosiyenin
<b>H<sub>2</sub>Pc</b>	: Metalsiz Ftalosiyenin
<b>QPc</b>	: Kuaternize Ftalosiyenin
<b>SubPc</b>	: Subftalosiyenin
<b>SuperPc</b>	: Superftalosiyenin
<b>DBN</b>	: 1,8-diazabisiklo(4,3,0)non-5-en
<b>DBU</b>	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
<b>PTFE</b>	: Politetrafloroetilen
<b>EPR</b>	: Elektron Paramanyetik Rezonans
<b>Li<sub>2</sub>Pc</b>	: Lityum Ftalosiyenin
<b>LB</b>	: Langmuir-Blodgett
<b>WORM</b>	: Bir kere yazılıp çok kere okunan diskler
<b>NiTTP</b>	: Tetrafenilporfirinatonikel
<b>MPc<sub>2</sub></b>	: Sandviç ftalosiyenin kompleksi
<b>DMSO</b>	: Dimetilsülfoksit



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Ftalosiyanın ve porfirin yapıları.....	4
Şekil 2.2	: a) Mavi renkli ftalosiyanın b) Yeşil renkli ftalosiyanın .....	4
Şekil 2.3	: Ftalosiyandeki dört izoindol ünitesi.....	5
Şekil 2.4	: Lantanit metal sandviç kompleksinin yapısı.....	6
Şekil 2.5	: Subftalosiyanın (SubPc) ve Süperftalosiyanın (SuperPc).....	7
Şekil 2.6	: Genişletilmiş $\pi$ -sistemi içeren ftalosiyanın türevleri.....	7
Şekil 2.7	: Dihidroksi silisyum ftalosiyanın.....	8
Şekil 2.8	: Kiral şiş-kebab polimerlerinin şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.9	: 2,3- ve 1,4-Süstitüe Ftalosiyanınlar.....	10
Şekil 2.10	: Ftalosiyanın sentezi için bazı başlangıç maddeleri.....	11
Şekil 2.11	: H <sub>2</sub> Pc 'nin sentez şeması; Başlangıç maddeleri ve şartlar.....	12
Şekil 2.12	: MPC'nin sentez şeması; Başlangıç maddeleri ve şartlar.....	13
Şekil 2.13	: Cd <sub>2</sub> Pc <sub>3</sub> kompleksinin X ray yapısı [37].....	14
Şekil 2.14	: Tetrasüstitüe ftalosiyanınların sentezi.....	15
Şekil 2.15	: Tetrasüstitüe ftalosiyanının yapısal izomerleri.....	16
Şekil 2.16	: 15-Crown-5-süstitüe Pc (MPC-op-CE)'nin sentezi.....	17
Şekil 2.17	: Non-periferal okta-süstitüe ftalosiyanınların sentezi (H <sub>2</sub> Pc-onp-C <sub>n</sub> )... ..	18
Şekil 2.18	: İki farklı başlangıç maddesinden asimetric ftalosiyanınların sentezi. ...	18
Şekil 2.19	: Subftalosiyanın yöntemi ile asimetric ftalosiyanın sentezi.....	19
Şekil 2.20	: Polimer destek yöntemiyle asimetric süstitüe ftalosiyanın sentezi.....	20
Şekil 2.21	: LnPc <sub>2</sub> 'nin UV-Vis spektrumu a) Nötral yeşil, b)Yükseltgenmiş kırmızı, c) İndirgenmiş mavi.....	23
Şekil 2.22	: Zeolitin yapısı oyuk çapı 1.3 nm.....	24
Şekil 2.23	: Metal ftalosiyanın molekülü hapsedilmiş zeolit modeli.....	24
Şekil 2.24	: Tetrabromo-floressein.....	26
Şekil 2.25	: Singlet oksijen oluşumu.....	26
Şekil 2.26	: Fotoalgılayıcı ve oksijen molekülü arasındaki enerji transferi.....	28
Şekil 2.27	: Fiberoptik tabanlı değişik ışık yayıcıların şematik çizimi.....	30
Şekil 2.28	: Hematoporfirin protoporfirin ve hidroksietilvinildötoroporfirininin.....	31
Şekil 2.29	: İkinci nesil bazı fotoalgılayıcıların kimyasal yapıları.....	32
Şekil 2.30	: Bazı suda çözünür Al ve Zn ftalosiyanınlar.....	33
Şekil 5.1	: 5-nitro-1 <i>H</i> -izoindol-1,3(2 <i>H</i> )-dion.....	39
Şekil 5.2	: 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid.....	40
Şekil 5.3	: 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril.....	40
Şekil 5.4	: [4-(3-(diethylamino)fenoksi)]ftalonitril (1).....	41
Şekil 5.5	: Metalsiz ftalosiyanın (2).....	42
Şekil 5.6	: Bakır (II) ftalosiyanın (3).....	43
Şekil 5.7	: Kobalt (II) ftalosiyanın (4).....	44
Şekil 5.8	: Kuaternize metalsiz ftalosiyanın (5).....	45
Şekil 5.9	: Kuaternize bakır(II) ftalosiyanın (6).....	46
Şekil 5.10	: Kuaternize kobalt(II) ftalosiyanın (7).....	47
Şekil 6.1	: 5 bileşiğinin sudaki ve DMSO'daki UV-vis spektrumları.....	51
Şekil 6.2	: 6 bileşiğinin sudaki ve DMSO daki UV-Vis spektrumları.....	52

<b>Şekil 6.3</b> : 7 bileşiğinin sudaki ve DMSO daki UV-Vis spektrumları.....	52
<b>Şekil A.1</b> : [4-(3-(dietilamino)fenoksi)]ftalonitril (1) bileşiğine ait IR Spektrumu.....	61
<b>Şekil A.2</b> : [4-(3-(dietilamino)fenoksi)]ftalonitril (1) bileşiğine ait dötero aseton içerisindeki <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	62
<b>Şekil A.3</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanın (2) ait IR Spektrumu.....	63
<b>Şekil A.4</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanın (2) ait CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	64
<b>Şekil A.5</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanın (2) bileşiğine ait Kütle Spektrumu.....	65
<b>Şekil A.6</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanın (2) bileşiğinin kloroformdaki UV-Vis Spektrumu.....	66
<b>Şekil A.7</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanınatobakır(II) (3) bileşiğine ait IR Spektrumu.....	67
<b>Şekil A.8</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanınatobakır(II) (3) bileşiğine ait Kütle Spektrumu.....	68
<b>Şekil A.9</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanınatobakır(II) (3) bileşiğinin kloroformdaki UV-Vis Spektrumu.....	69
<b>Şekil A.10</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanınatokobalt(II) (4) bileşiğine ait IR Spektrumu.....	70
<b>Şekil A.11</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanınatokobalt(II) (4) bileşiğine ait Kütle Spektrumu.....	71
<b>Şekil A.12</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanınatokobalt(II) (4) bileşiğinin kloroformdaki UV-Vis Spektrumu.....	72
<b>Şekil A.13</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)-fenoksi]ftalosiyanın iyodür (5) bileşiğine ait IR spektrumu.....	73
<b>Şekil A.14</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)-fenoksi]ftalosiyanın iyodür (5) bileşiğine ait Su ve DMSO'daki UV-Vis spektrumları.....	74
<b>Şekil A.15</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)-fenoksi]ftalosiyanınatobakır(II) iyodür (6) bileşiğine ait IR spektrumu.....	75
<b>Şekil A.16</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)-fenoksi]ftalosiyanınatobakır(II) iyodür (6) bileşiğine ait Su ve DMSO'daki UV-Vis spektrumları.....	76
<b>Şekil A.17</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)-fenoksi]ftalosiyanınatokobalt(II) iyodür (7) bileşiğine ait IR spektrumu.....	77
<b>Şekil A.18</b> : 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)-fenoksi]ftalosiyanınatokobalt(II) iyodür (7) bileşiğine ait Su ve DMSO'daki UV-Vis spektrumları.....	78

## SUDA ÇÖZÜNEN YENİ TETRA-KATYONİK FTALOSİYANİNLER

### ÖZET

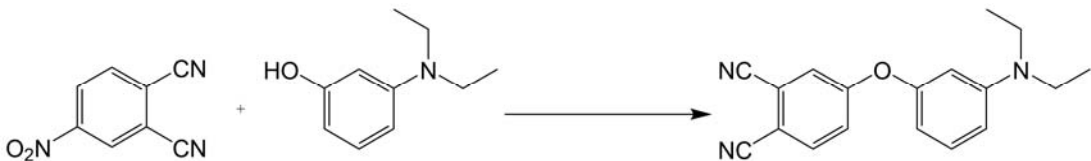
Ftalosiyanın olarak isimlendirilen bileşik ilk olarak bazı orto-(1, 2)-di sübtitüe benzen türevlerinin kimyasal dönüşümleri sırasında koyu renkli yan ürün olarak gözlenmiştir. 1907 yılında Lonradaki South Metropolitan Gas Company için çalışan Braun ve Tcherniac ftalamid ve asetik asitten orto-benzosiyanamid hazırlanması sırasında koyu renkli çözünmeyen bir madde gözlemlemişlerdir. Benzer şekilde 1927 yılında Fribourg Üniversitesinde de Diesbach ve von der Weid orto-dibromo benzenin bakır siyanür ile piridin içerisinde reflux edilmesi sırasında % 23 verimle sıradışı bir şekilde kararlı mavi bir madde elde etmişlerdir. Bugünkü bilgilerimiz ışığında bu sentezlenen yan ürünlerin sırasıyla metallsiz ve bakır ftalosiyanınler olduğu tahmin edilebilir.

Ftalosiyanın sözcüğü naphtha (mineral yağı) ve cyanine (koyu mavi) sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanın kelimesi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'nde çalışan Reginald P. Linstead tarafından bu yeni organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır.

Ftalosiyanınler geleneksel olarak baya ve pigment olarak kullanılmıştır. Son zamanlarda yoğun olarak araştırılan ftalosiyanınler birçok bilimsel alanda kullanım alanı bulmuştur. Örneğin fotokopi cihazlarında fotoiletken, kimyasal sensör, elektrokataliz, elektrokromizm ajanı ve fotodinamik terapide kullanım alanı bulmuşlardır. Ftalosiyanınler porfirinlere göre 100 kata kadar daha şiddetli, yaklaşık 680 nm civarında gösterdikleri absorpsiyon ile ve singlet oksijen üretimi ile PDT için umut verici fotoalgılayıcılardır. Ancak ftalosiyanınler sulu çözeltilerde agrage olmaları ile meşhurdurlar. Bu durum 680 nm civarındaki absorpsiyonlarını söndürdüğü için ftalosiyanınlerin fotoalgılayıcı yeteneklerindeki önemli ölçüde azaltır. Fotodinamik Terapide ayrıca ftalosiyanınlerin DMSO daki çözeltilerinde kullanılmaktadır. DMSO içerisinde çözülmüş bir madde kolayca dokunun ve hücrenin içerisine nufus edebilir. Bu yüzden ftalosiyanınlerin DMSO daki absorpsiyon ve emisyon spektroskopileri son derece önemlidir.

Bu çalışmada periferik konumlarda dialkilamino grupları içeren katyonik suda çözünür ftalosiyanınlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

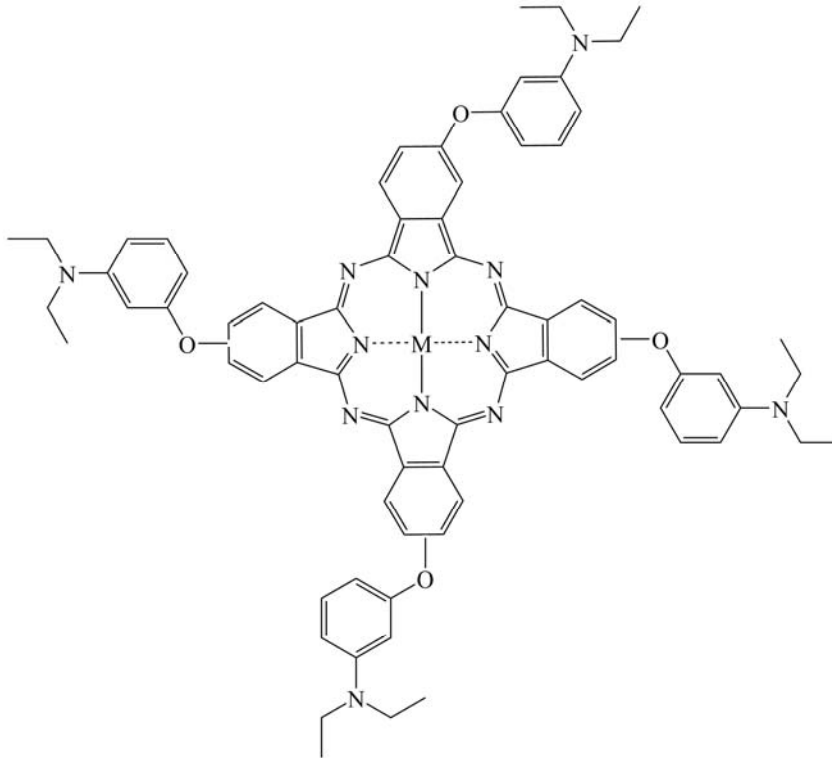
Bu çalışmanın ilk aşamasında 3-(dietilamino)fenoksi grubu içeren 1,2-disiyanobenzen türevi 4-nitroftalonitrilin 3-(dietilamino)fenol ile DMF içerisinde 50 °C de susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.



Şekil 1 (1).

**1** bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında  $C\equiv N$  gruplarının gerilme titreşimleri  $2234\text{ cm}^{-1}$ , alifatik grupların  $2966\text{-}2924\text{ cm}^{-1}$ , aromatik grupların ise  $3078\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. **1** nolu bileşiğin ve 4-nitroftalonitrilin IR spektrumları karşılaştırıldığında  $1548\text{ cm}^{-1}$  de 4-nitroftalonitrildeki  $NO_2$  grubuna ait pikin kaybolması ve Ar-O-Ar grubuna ait  $1275\text{-}1245\text{ cm}^{-1}$  de yeni piklerin gözlenmesi **1** nolu bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

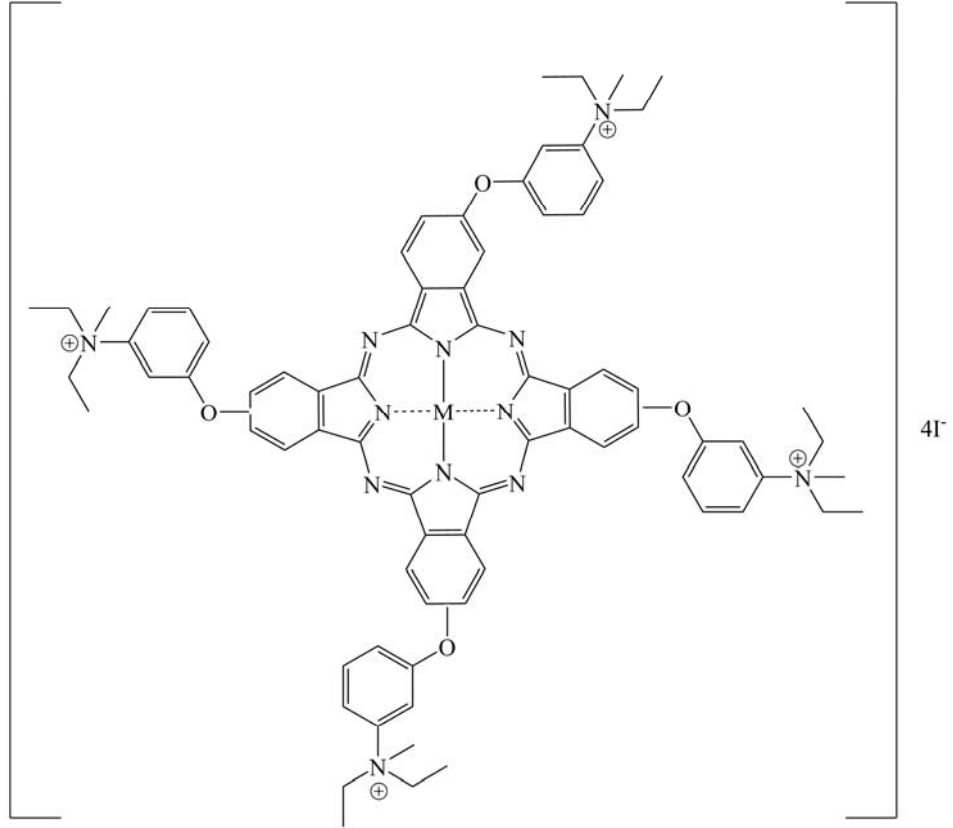
Bu çalışmanın ikinci aşamasında **1** bileşiğinin siklotetramerizasyonu ile metallsiz, Cu(II) ve Co(II) ftalosiyanın türevleri **2**, **3** ve **4** sentezlenmiştir. Siyano türevlerinden ftalosiyanın sentezinde siyano türevindeki  $C\equiv N$  gruplarına ait gerilim piklerinin kaybolması bize ftalosiyanın oluştuğunu göstermektedir. **2** bileşiğinin  $^1H$  NMR spektrumu önerilen yapı ile uyumludur. **2** bileşiğinin  $CDCl_3$  içerisindeki NMR ında aromatik protonlar  $8,68\text{-}6,35$  aralığında multipler olarak etilaminofenoksi grubuna ait  $CH_2$  ve  $CH_3$  gruplarına ait protonlar sırasıyla  $3,47\text{-}3,53$  and  $1,27\text{-}1,46$  ppm aralıklarında multipler olarak gözlenmiştir. Ftalosiyanın makrohalkası içerisindeki NH protonları ise  $-3,92$  ppm de singlet olarak gözlenmiştir. **3** nolu ftalosiyanine ait UV-Vis spektrumunda  $D_{2h}$  simetrisinden kaynaklanan Q bandı yarılmaması  $670\text{ nm}$  ve  $704\text{ nm}$  de gözlenmiştir. B bandı ise  $340\text{ nm}$  de gözlenmiştir. **3** ve **4** nolu ftalosiyaninlere ait Q bandı sırasıyla  $684$  ve  $675\text{ nm}$  de ve B bandı ise yine sırasıyla  $339$  ve  $325\text{ nm}$  de gözlenmiştir.



**Şekil 2** H<sub>2</sub>Pc (**2**)  
CuPc (**3**)  
CoPc (**4**).

Bu çalışmanın son aşamasında ise kuaternize metallsiz, Cu(II) ve Co(II) **5**, **6** ve **7** ftalosiyaninleri sentezlenmiştir. Kuaternize ftalosiyanın türevleri, metallsiz

ftalosiyenin **2** ve metalli ftalosiyaninlerin **3** ve **4** metil iyodürün aşırısı ile kloroformda 70 °C de karanlıkta 4 gün süre ile reaksiyonu sonucu peripheral konumlarda dört kuaternize amonyum grubuna sahip ftalosiyaninler oldukça iyi bir verimle elde edilmiştir (Şekil 3). Metalsiz kuaternize ftalosiyanine ait Q bandı moleküllerin polar ortamda kümelenmesinin sonucu olarak olarak 615 nm de tek bir pik halinde gözlenmiştir. Suda çözünür metalli ftalosiyaninlere ait B bandının kısa dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bu metalli suda çözünür ftalosiyaninlerin Q bandı ise solvent etkisinin bir sonucu olarak, agregasyondan dolayı sadece bir omuz olarak 620 nm civarında gözlenmiştir.



**Şekil 3** QH<sub>2</sub>Pc (**5**)  
 QCuPc (**6**)  
 QCoPc (**7**).





## WATER SOLUBLE NEW TETRA-CATIONIC PHTHALOCYANINES

### SUMMARY

The compound that was later called phthalocyanine was first observed as a highly coloured by-product in the chemical conversion of some ortho-(1,2)-di substituted benzene derivatives. Braun and Tcherniac (1907), working at the South Metropolitan Gas Company (London), observed a dark insoluble material during the preparation of ortho-cyanobenzamide from phthalimide and acetic acid. Similarly, de Diesbach and von der Weid (1927), of Fribourg University, obtained a 23% yield of an exceptionally stable, blue material during the reaction of ortho-dibromobenzene with copper cyanide in refluxing pyridine. Hindsight allows us to interpret these by products as being metal-free and copper(II) Pc, respectively.

Phthalocyanine is derived from Greek term for naphta (rock oil) and cyanine (dark blue). The word “phthalocyanine” was first used by Reginald P. Linstead of Imperial College of Science and Technology in 1933 to describe this new class of organic compounds.

In addition to their traditional use as dyes and pigments, during the last few years, phthalocyanines (Pcs) have been intensively studied due to their applications in many scientific areas such as photoconducting agents in photocopying devices, chemical sensors, electrocatalyst, electrochromism agents and photodynamic therapy. Phthalocyanines are particularly promising photosensitizer for PDT because of their intense absorptions at ~680 nm (about 2 orders of magnitude larger in intensity than porphyrin long wavelength absorptions) and their ability for generating singlet oxygen. However, Phthalocyanines are notorious for their strong tendency to aggregate in aqueous solutions, which can significantly decrease their photosensitizing ability through self-quenching. In photodynamic therapy, DMSO solutions of phthalocyanines have been also used, because DMSO, with the substance dissolved in it, is able to penetrate directly the tissues and cells, and that is the reason for extraordinary attention given to the absorption and emission properties of phthalocyanines in DMSO solutions. In this work it is aimed to synthesize cationic water soluble metal-free and metallo phthalocyanines carrying dialkylaminophenoxy substituents on the periphery.

At the first stage of this work 3-(diethylamino)phenoxy group containing 1,2-dicyanobenzene derivative (**1**) was obtained by nucleophilic substitution of 4-nitrophthalonitrile with 3(diethylamino)phenol in DMF at 50 °C in the presence of anhydrous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Figure 1).

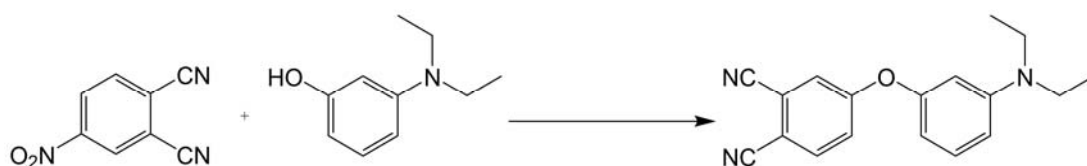
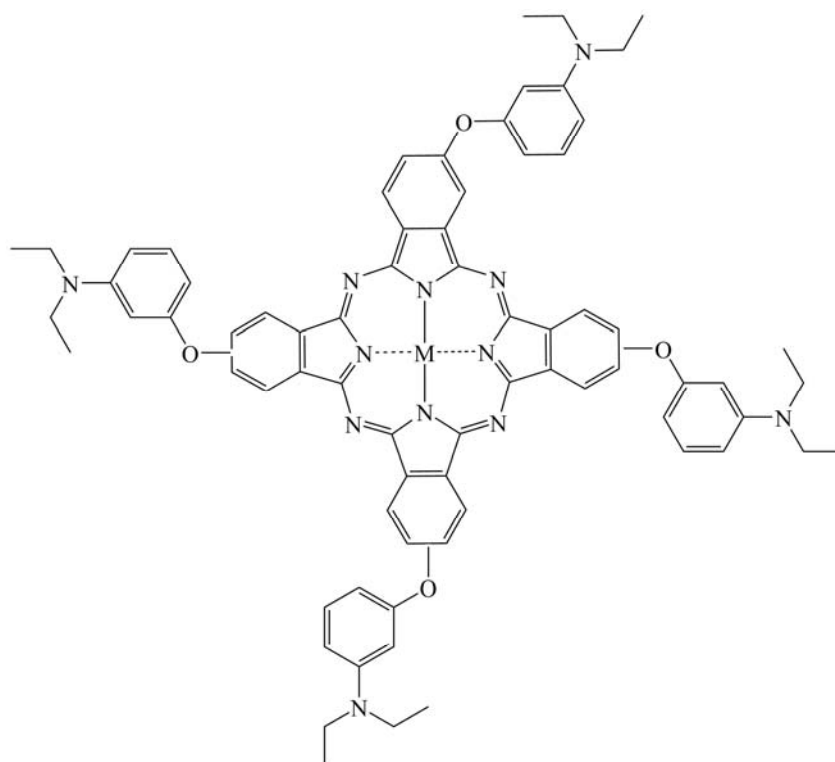


Figure 1 (1).

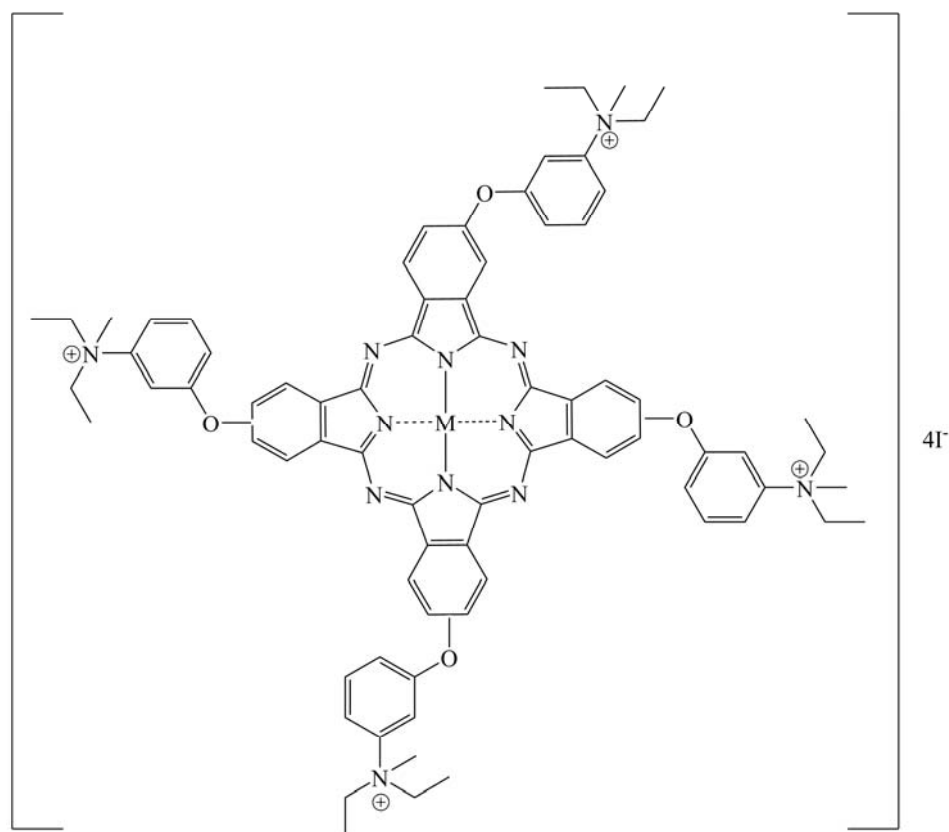
In the IR spectrum of compound **1**, stretching vibrations of C≡N groups at 2234 cm<sup>-1</sup>, aliphatic groups at 2966-2924 cm<sup>-1</sup> and aromatic groups at 3078 cm<sup>-1</sup> by the intense bands. In addition, comparison of the IR spectrum of **1** and 4-nitrophthalonitrile gave support for the proposed structure. They indicated the formation of **1** by disappearance of the NO<sub>2</sub> band of 4-nitrophthalonitrile at 1548 cm<sup>-1</sup> and appearance of the new absorptions at 1275-1245 belonging to Ar-O-Ar.

In the second stage of this work, we synthesized metal free, Cu(II) and Co(II) phthalocyanine derivatives **2**, **3** and **4** were prepared by the cyclotetramerisation of **1** in the presence of the corresponding metal-salt, CoCl<sub>2</sub> and CuCl<sub>2</sub>. A diagnostic feature of the phthalocyanine formation from the cyano derivatives is the disappearance of sharp intense C≡N vibration bands of precursors in the IR spectrum. <sup>1</sup>H NMR spectra of metal-free phthalocyanine (**2**) is consistent with proposed structures. In the <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound **2** in CDCl<sub>3</sub>, the aromatic protons appear as multiplets between 8,68-6.35 ppm. Aliphatic CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> protons of ethylaminophenoxy groups appear as multiplets around 3.47-3,53 and 1,27-1,46 ppm, respectively and NH protons in the phthalocyanine core appears as a singlet 3.92 ppm. In the UV-vis spectra of the metal-free phthalocyaninene **2** in chloroform a split Q band appeared at 670 and 705 nm as a result of the D<sub>2h</sub> symmetry while the B band remained at 340 nm. UV-Vis spectra of all metallophthalocyanines **3**, **4** in chloroform display intense Q bands around 684–675 nm with relatively sharp absorption peaks and almost no shoulder on the higher energy side, which would correspond to aggregated species and the B bands in the near UV region, around 339–325 nm



**Figure 2** H<sub>2</sub>Pc (**2**)  
CuPc (**3**)  
CoPc (**4**).

At the last stage of this work, we synthesized quaternized derivatives of metal free, Cu(II) and Co(II) phthalocyanines **5**, **6** ve **7**. Quaternized derivatives prepared metal-free phthalocyanine **2** and metallophthalocyanines **3**, **4** were treated with an excess methyl iodide in chloroform at 70 °C in the dark for 4 days the hygroscopic phthalocyanine products **5**, **6** and **7** with four quaternary ammonium groups were obtained in high yields (Figure 3). In aqueous solutions of quaternized metal-free phthalocyanine **5**, a single intense Q band at 615 nm is observed, indicative of molecular association in polar media. For the water-soluble quaternized metallophthalocyanines (**6** and **7**), the B bands are slightly shifted to shorter wavelength. The Q bands of these metallophthalocyanines appear only as a shoulder while the absorbstion of the aggregated species around 620 nm is the main peak as a result of solvent effect.



**Figure 3** QH<sub>2</sub>Pc (**5**)  
 QCuPc (**6**)  
 QCoPc (**7**).



## 1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler, sahip oldukları olağanüstü kimyasal ve termal kararlılıktan dolayı uzun yıllardır kimyagerlerin ilgisini çekmiş ve üzerinde çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Ftalosiyanim bileşiği ilk kez 1907'de Braun von Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik asitten orto-siyano benzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edildi [1]. Pc'nin Cu kompleksi 1927'de Diesbach ve von der Weid tarafından piridin içinde o-dibromobenzen ve CuCN'ün reflux edilmesi sırasında beklenmedik bir şekilde kararlı bir bileşik olarak elde edildi [2].

Ftalosiyanimler, 18  $\pi$ -elektronlu biribirlerine 1,3- konumlarından aza köprüleri ile bağlanmış 4-izoindol ünitesi içeren, düzlemsel yapılı aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanim makrohalkasının merkezindeki iki hidrojen atomu yerine periyodik cetveldeki 70 ten fazla elementin katyonunu bağlama yeteneğine sahiptir. Cu(II), Co(II) ve Fe(II) gibi metal katyonları makrohalka içerisine çok kuvvetli bir şekilde bağlanırlar ve çok kararlıdırlar bu katyonları makrohalka içerisinden çıkarılabilmesi için makrohalkanın parçalanması gerekir.

Substitue olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyanimlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasından dolayı yapılan çalışmaların amacı periferik konumlara değişik süstitüentler takarak çözünür ftalosiyanimlerin elde edilmesidir [3]. Bundan dolayı tetra ve oktasüstitüent ftalosiyanimler üzerine çok geniş bir biçimde çalışılmıştır. Özellikle tetresüstitüent ftalosiyanimler oktasüstitüentlere nazaran daha yüksek çözünürlük gösterirler [4]. Periferik konumlara süstitüentlerin bağlanması ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü arttırması yanında spektral ve elektrokimyasal özelliklerini de önemli ölçüde değiştirmektedir [5].

Ftalosiyanimlerin elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özellikleri ve bu özelliklerin merkezdeki metal atomunu değiştirerek veya değişik süstitüentler takarak amaca göre modifiye edilebilmesi onlara klasik boya ve pigment olarak kullanımlarının dışında oldukça farklı uygulama alanları yaratmıştır. Bu uygulama alanlarına örnek olarak, yarı iletkenler [6], elektrokromik araçlar [7], gaz sensörler

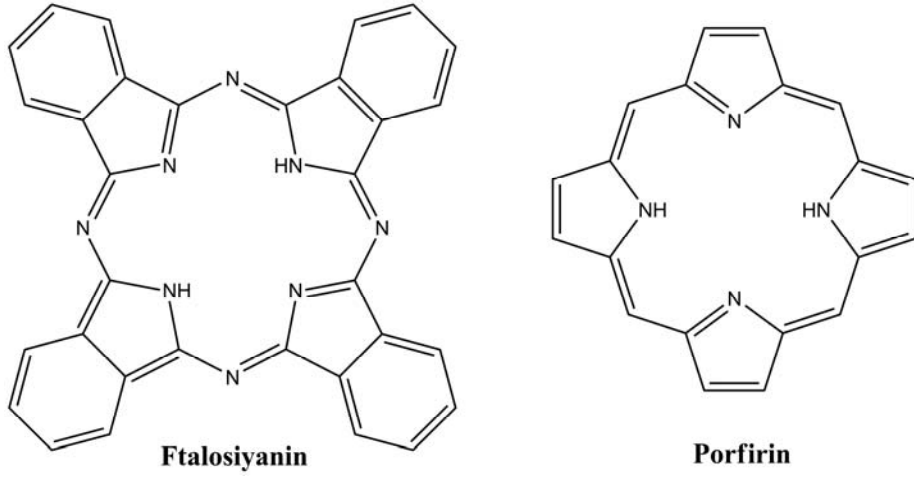
[8], likit kristal malzemeler [9], moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler [10], Langmuir-Blodgett filmler [11] alanlarındaki kullanımları verilebilir. Ayrıca ftalosiyanın son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanlarından biride, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotoalgılayıcı olarak kullanılmalarıdır [12]. Ancak ftalosiyanın fotodinamik kanser tedavisinde kullanımı sudaki çözünürlükleri ile sınırlıdır. Ftalosiyanın sudaki çözünürlüğünü başarmak için ftalosiyandeki benzen halkası üzerine hidrofilik karakterli sülfonat [13], karboksilat [14], kuaternize amino grubu [15] ve fosfonat [16] gibi gruplar içeren sübstitüentler bağlanır. Suda çözünür ftalosiyanın eldesi için bir başka yolda hidrofilik grubun aksiyal pozisyonda ftalosiyanın halkası içindeki metale koordine olması ile olur [17].

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Ftalosiyeninler

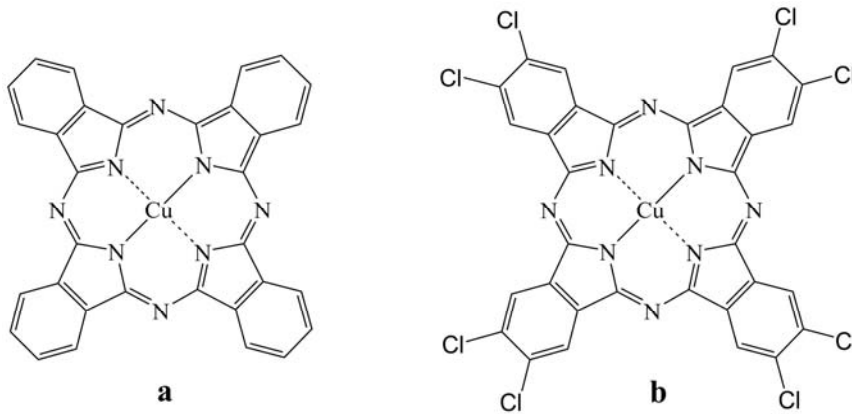
Ftalosiyenin adı verilen bileşik ilk defa orto di süstitüe benzen türevlerinin kimyasal değişimi sırasında, renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkmıştır. 1907 yılında Braun ve Tcherniac, Londra'da South Metropolitan Gas Company adlı şirkette çalışırken, ftalimid ve asetikasitten orto-siyanobenzamid hazırlanırken siyah çözünmeyen bir madde saptadılar. Benzer bir şekilde Diesbach ve Von der Weid 1927'de Friburg Üniversitesi'nde piridin içinde bakırsiyanür ve orto-dibromobenzenin reaksiyonu sırasında %23 verimle sıradışı bir şekilde kararlı mavi bir madde elde ettiler. Bugünkü bilgilerimiz ışığında bu yan ürünleri metalsiz ftalosiyenin ve bakır(II) ftalosiyenin olarak yorumlamak mümkündür [18].

Tamamıyla rastlantılar sonucu keşfedilen ftalosiyeninlerin gerçek yapısı 1929 yılında Linstead'ın incelemeleri ve daha sonra Robertson'un X-ışını çalışmalarının sonucunda kesinlik kazanmıştır. Robertson'un metalsiz ftalosiyenin üzerinde yaptığı çalışmalar ftalosiyenin molekülünün düzlemsel ve  $D_{2h}$  simetrisinde olduğunu göstermiştir (Şekil 2.1). Ftalosiyeninlerin simetrisinin porfirinlerden farklı olmasının nedeni mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarının bağ açılarını değiştirmesidir. 16 üyeli iç makrohalkayı oluşturan bağlar porfirindeki bağlardan daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü, bağları önemli ölçüde küçültmüştür. Bağ uzunlukları ve açılardaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunu porfirine göre daha küçük olmasına neden olmaktadır. Ftalosiyenin iç oyuğunun çapı 1.35 Å [19].



**Şekil 2.1 :** Ftalosiyenin ve porfirin yapıları.

Bakır ftalosiyeninlerin endüstriyel üretimine, 1935 yılında Imperial Chemical Industries tarafından başlanmıştır ki bu üretim ftalik anhidrid, üre ve metal tuzlarından geliştirilmiştir. 1936 ve 1937 yıllarında I.G.Farben Endüstrisi ve Du Pont şirketi bu gelişmeleri takip etmişlerdir. Ftalosiyeninlerin en önemlisi olan ve manastır mavisi olarak isimlendirilen CuPc, şu an tüm dünyada üretilmektedir. Işığa, kimyasallara ve ısıya dayanıklılığı gibi uygun özelliklerinden dolayı, CuPc, endüstriyel olarak boyama, plastik, tekstil ve daha da önemlisi baskı mürekkebi olarak kullanılmaktadır. Periferal konumlarda, hidrojenin klor ve bromla yer değiştirmesiyle yeşil pigment olarak ftalosiyenin elde etmek mümkündür [20].

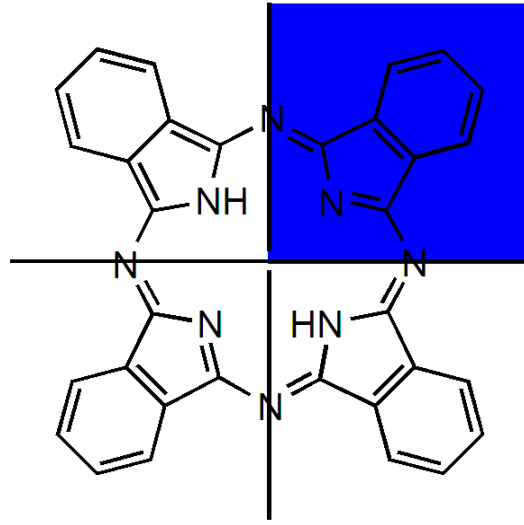


**Şekil 2.2 :** a) Mavi renkli ftalosiyenin b) Yeşil renkli ftalosiyenin

Ftalosiyeninler hemoglobin, klorofil a ve vitamin B<sub>12</sub> gibi porfirinlerle yapısal olarak benzer olsa da, doğada bulunmazlar. Tamamen sentetik bileşikler olan ftalosiyeninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip düzlemsel aromatik makrosiklik yapılardır.(Şekil 2.3)

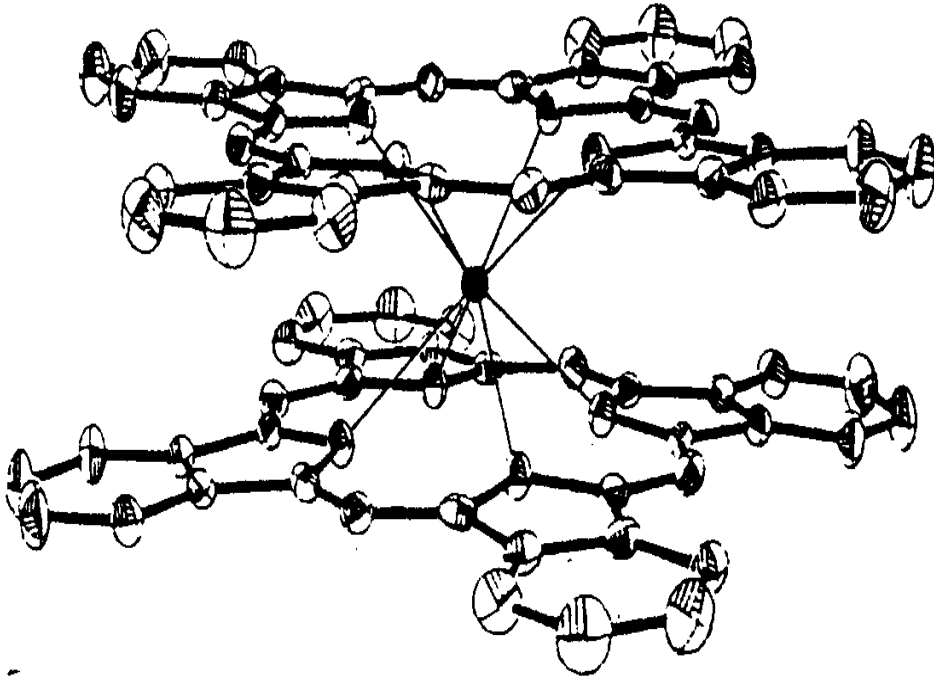


elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-vis bölgede şiddetli absorpsiyon pikleri verirler [18].  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan bu bantlar 500-720 nm aralığında Q, 320-420 nm aralığında B veya Soret ile 330-230 nm aralığında ise N ve L bantları şeklindedir [21-26]. Ftalosiyaninler için karakteristik olan Q bandı bölgesi molekülün metalli veya metalsiz olduğu hakkında bilgi vermektedir. Metalli ftalosiyaninler  $D_{4h}$  simetrisine sahip iken metalsiz ftalosiyaninler  $D_{2h}$  simetrisine sahiptir Bu yüzden metalli ftalosiyaninlerin Q bandı şiddetli tek bir pik olarak görülürken metalsiz ftalosiyaninlerin Q bandı ise aynı bölgede eşit çift pik olarak görülür.



**Şekil 2.3 :** Ftalosiyanindeki dört izoindol ünitesi.

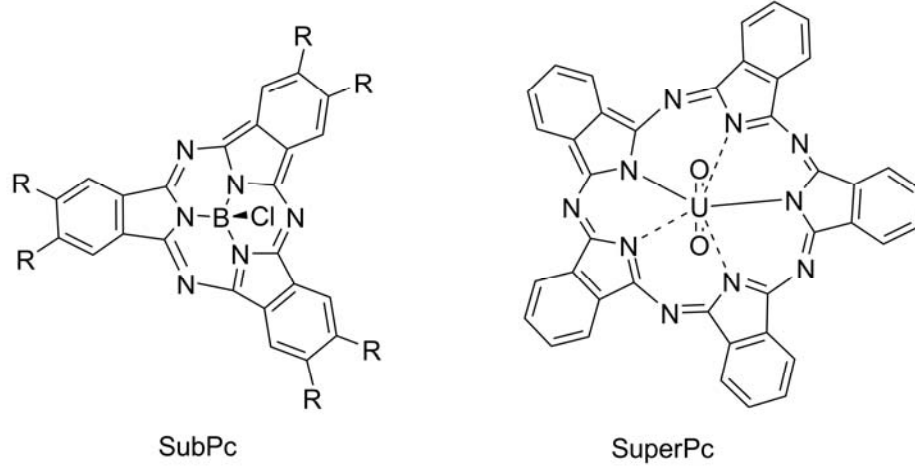
Ftalosiyanin ligandı, periyodik cetveldeki 70 ten fazla elementle koordine olabilmekte ve genellikle dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluşturmaktadır [27-30]. Ftalosiyaninler yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile yaptığı komplekslerde kare piramit ve oktahedral geometride kompleksler de oluşabilir. Bu komplekslerde merkez metal atomu su veya klor gibi bir veya iki liganta aksiyel konumlardan koordine olur. Ftalosiyanin ligandı, klasik metalli türevlerinin yanında nadir toprak elementleri ile sandviç türü (double-decker veya triple-decker) komplekslerde oluşturabilmektedir Bu tip komplekslerde metal atomu iki ftalosiyanin makrohalkası arasından koordine olur ve koordinasyon sayısı sekizdir (Şekil 2.4).



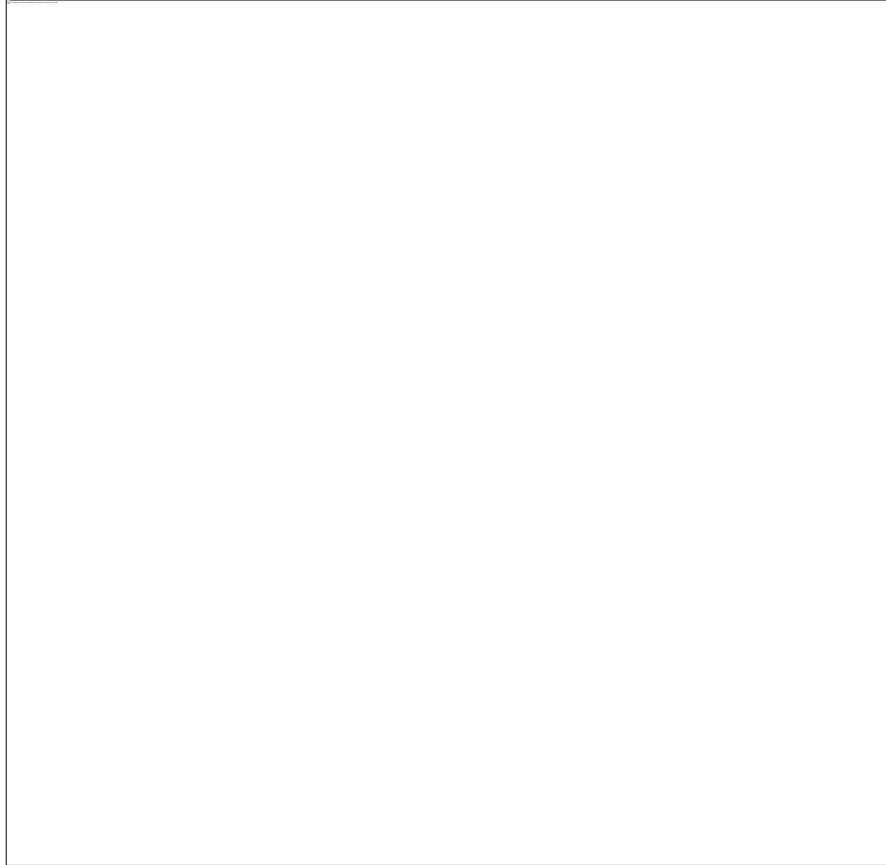
**Şekil 2.4 :** Lantanit metal sandviç kompleksinin yapısı.

Diğer taraftan değişik ftalosiyanın türevlerine örnek olarak, merkezde bor atomunun bulunduğu üç izoindolin ünitesinden oluşmuş subftalosiyanınlar (SubPc) [31] veya merkezde uranyumun bulunduğu beş izoindol biriminden oluşan süperftalosiyanınlar (SüperPc) [32] verilebilir.(Şekil 2.5). Ftalonitrilin uranil iyonu varlığında kondenzasyonu beş izoindol birimi içeren ve süperftalosiyanın (SpC<sub>UO</sub><sub>2</sub>) adı verilen bir makro halka oluşumu ile sonuçlanır. Konjuge 18 π-elektron sistemine sahip ftalosiyanınlardan farklı olarak, süper ftalosiyanınlar 22 π-elektron sistemine sahiptirler. Çoğu ftalosiyanınlarda metal-azot bağı uzunluğu yaklaşık 1.85-2.05 Å iken süperftalosiyanınlarda uranil-azot bağı uzunluğu 2.5-2.6 Å civarındadır.

Ayrıca benzen çekirdeği yerine genişletilmiş π-sistemine sahip naftalen, antrasen veya fenantren grupları bulduran ftalosiyanınlarda mevcuttur (Şekil 2.6). Bunlarda ftalosiyanın ailesine bağlıdır. Naftalen sistemi için iki tip makrosiklik, 1,2-naftalosiyanın (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyanın (2,3-Nc) bilinmektedir.

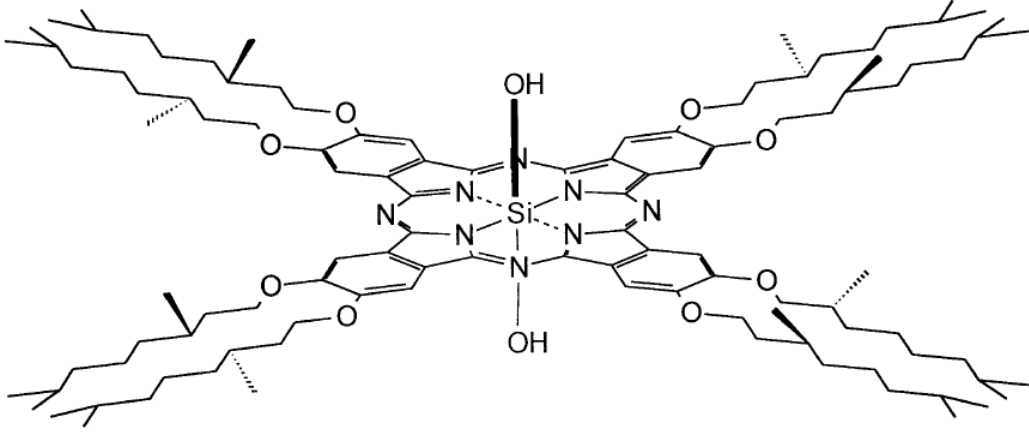


**Şekil 2.5 :** Subftalosiyanın (SubPc) ve Süperftalosiyanın (SuperPc).



**Şekil 2.6 :** Genişletilmiş  $\pi$ -sistemi içeren ftalosiyanın türevleri.

Merkez atomunda dihidrosilisyum içeren ftalosiyanınlar (Şekil 2.7) aksiyel konumlardan polimerleştirilebilirler. Bu şekilde oluşan polimerler ise şiş kebab polimerleri (Şekil 2.8) olarak işimlendirilir Ayrıca bu ftalosiyanınlar kiral özellik gösterirler.



Şekil 2.7 : Dihidroksi silisyum ftalosiyanın.



Şekil 2.8 : Kiral şiş-kebab polimerlerinin şematik gösterimi.

Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanınların artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek-dimensiyonlu metaller için pek çok uygulaması bulunmaktadır. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyanınlar teorik kimyacılar ve spektroskopi ile uğraşan bilim adamları için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır.

## 2.2 Ftalosiyanınların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanınların kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı  $1.35 \text{ \AA}$  olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyanınlardan kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyanınlar elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyanınlar genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu

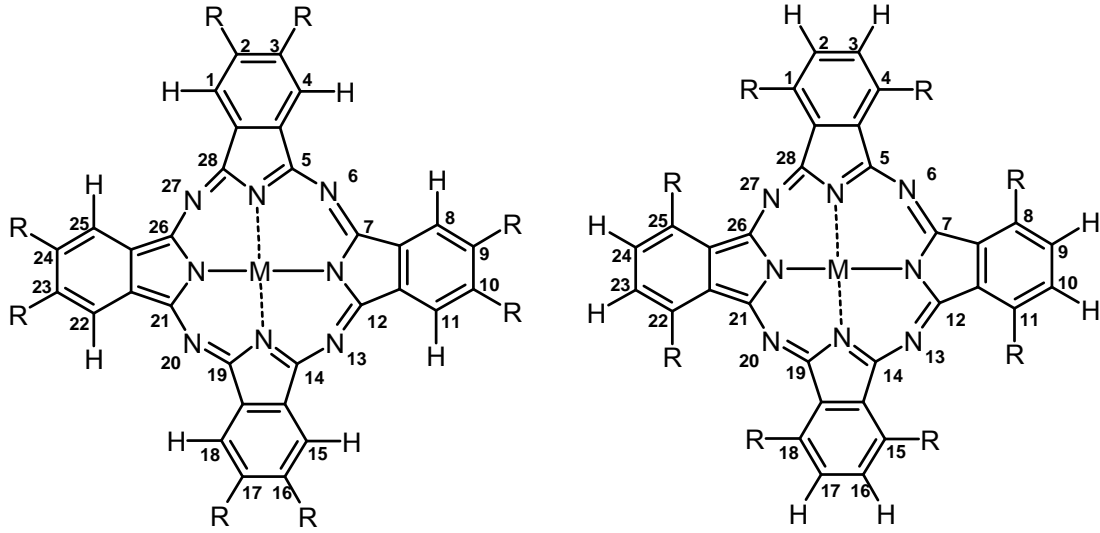
sonucunda metal iyonu ayrılarak metallsiz ftalosiyenin elde edilir. Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha karardır. Vakumda 400-500 °C de bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden HNO<sub>3</sub> dışında anorganik asitlerle reaksiyonunda bir değişiklik olmaz. Bütün ftalosiyeninler HNO<sub>3</sub> ve KMnO<sub>4</sub> gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metalli ftalosiyeninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar.

Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 500 °C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyeninler vakum altında 900 °C'de dahi stabildirler.

Ftalosiyeninlerin üretim şekillerine göre farklı kristal yapıları mevcuttur. Bu kristal yapıları arasında en mühim olanları  $\alpha$ -formu ve termodinamik yönden daha kararlı olan  $\beta$ -formudur.  $\alpha$ -formu sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyenin moleküllerinden oluşurken,  $\beta$ -formunda ise metal atomu, ikisi komşu moleküldeki metal atomuyla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir.  $\beta$ -ftalosiyenin yoğunluğu 1,43 g/cm<sup>3</sup> dür.

### 2.3 Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri

Ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferik pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla süstitüsüyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle arttırılabilir. Süstitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 veya 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra- ve okta- süstitüe ftalosiyeninler 2,3- ve 1,4-süstitüe olarak adlandırılırlar (Şekil 2.37). Bunlar sırasıyla 4-,4,5- ve 3-,3,6-süstitüe ftalonitrillerden hazırlanırlar. Ayrıca bunlardan tetra- ve okta-süstitüe ftalosiyeninler, 1,3,8,10,15,17,22,24-okta süstitüe ve 1,2,3,4,8,9,10,11,15,17,18,22, 23,24,25-hekzadeka süstitüe ftalosiyeninler hazırlanırlar.

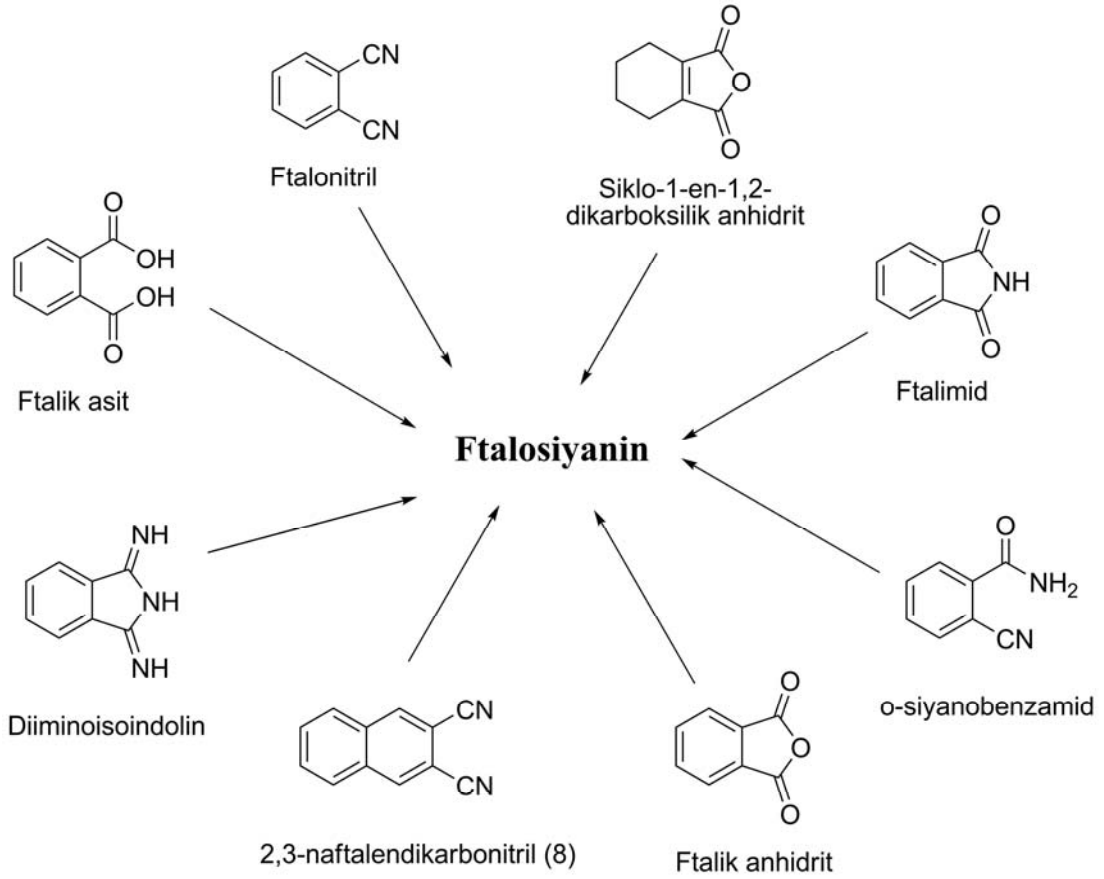


**Şekil 2.9 :** 2,3- ve 1,4-Sübstitüe Ftalosiyanimler.

Bu sübstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve onların çözünmelerini sağlar. Genelde tetra- ve oktasübstitüe ftalosiyanimler araştırıldığında terasübstitüe ftalosiyanimlerin oktasübstitüe analoglarına göre daha yüksek çözümlülüğe sahip oldukları görülmüştür [33,34]. Bu davranışın başlıca nedeni tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri [35] ve simetrik oktasübstitüe ftalosiyanimlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır.

#### 2.4 Ftalosiyanimlerin Başlangıç Maddeleri

Ftalosiyanimler ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisoindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden elde edilirler (Şekil 2.10). Ftalosiyanim başlangıç maddesinde orto sübstitüsyon olması, ve bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında çift bağ olmalı ya da kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağın oluşumuna imkan sağlayan bir düzenlenme olması gereklidir. İsoftalik asit, tereftalonitril (13), 1,2-bis(siyanometil)benzen, 2-karboksifenilasetonitril ve 1,2-disiyanosikloheksan gibi bu şartları sağlamadığı için ftalosiyanim sentezlemek için uygun başlangıç maddeleri değildir.

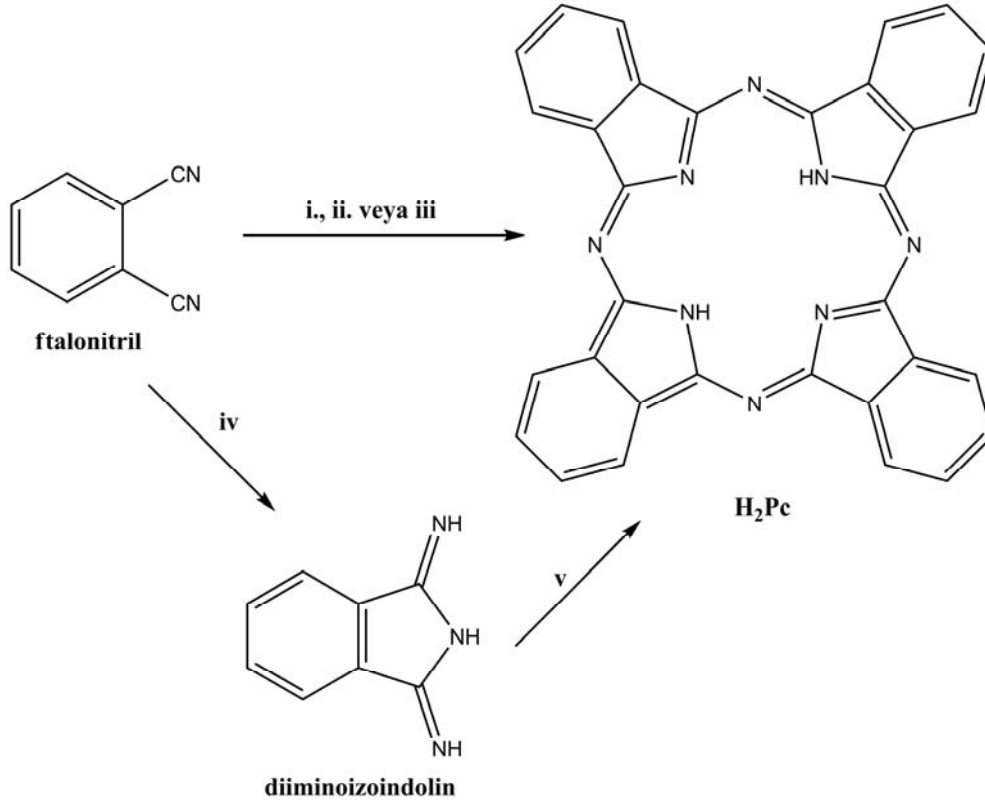


**Şekil 2.10 :** Ftalosiyenin sentezi için bazı başlangıç maddeleri.

## 2.5 Ftalosiyaninlerin Sentezi

### 2.5.1 Metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi

Çok sayıda orto-disübstitüe benzen türevi ftalosiyanin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılabilir. Endüstriyel olarak üretiminde daha ekonomik olduğu için ftalik anhidritten yapılır, fakat laboratuarda sentezinde ise en yaygın olarak kullanılan ftalonitrildir (1,2-disiyanobenzen). Metalsiz ftalosiyaninler, ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU), 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyonlardan sentezlenebilir. Bu bazlar ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkilidirler [36]. Diğer bir sentez yöntemi olan; elektrovalent metalli ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılması, metalsiz Pc'lerin eldesinde en uygun yöntemdir [27].



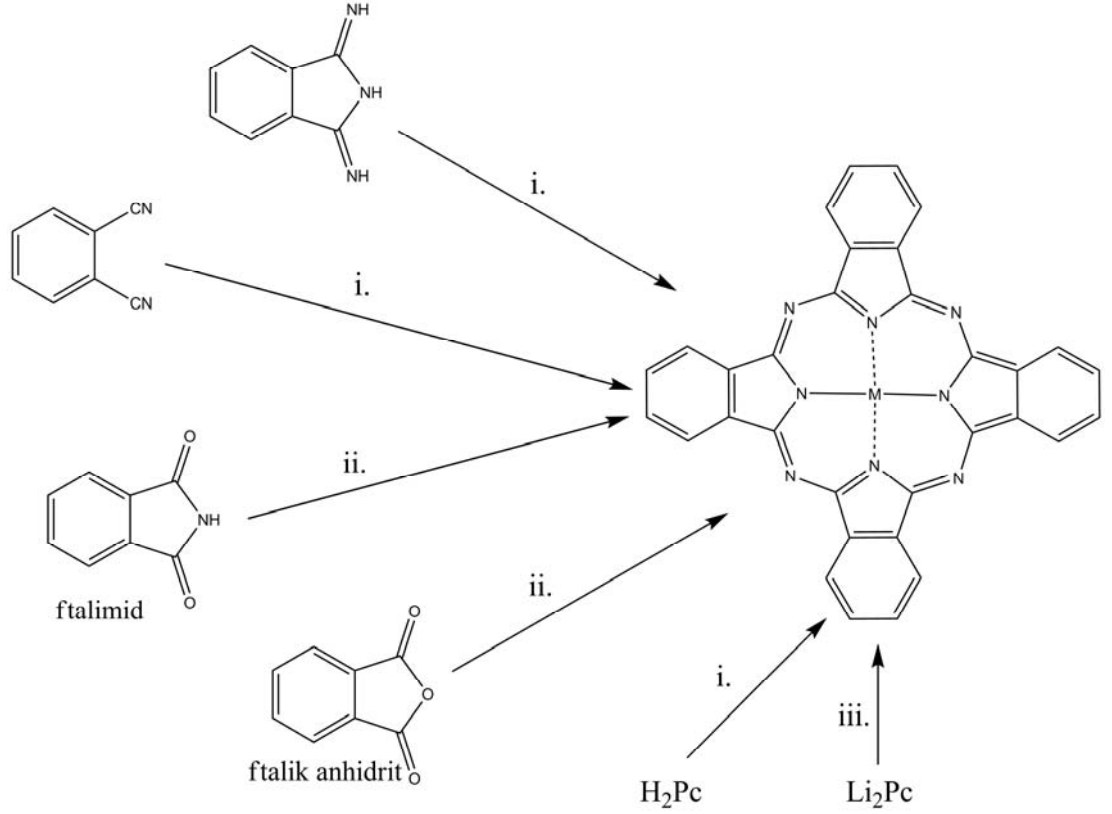
**Şekil 2.11 :** H<sub>2</sub>Pc 'nin sentez şeması; Başlangıç maddeleri ve şartlar.

i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz, ii. Hidrokinonla eritme, iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek DBN varlığında ısıtma, iv. Amonyak (NH<sub>3</sub>), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma, v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma.

### 2.5.2 Metal içeren ftalosiyaninlerin sentezi

Çok basit bir şekilde metalli ftalosiyanin, ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.12). Buna ilave olarak MPc , metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H<sub>2</sub>Pc ya da Li<sub>2</sub>Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur. Ancak bu yol, H<sub>2</sub>Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.





**Şekil 2.12 :** MPC'nin sentez şeması: Başlangıç maddeleri ve şartlar.

- i. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma,
- ii. Üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip solvent ile ısıtma,
- iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma.

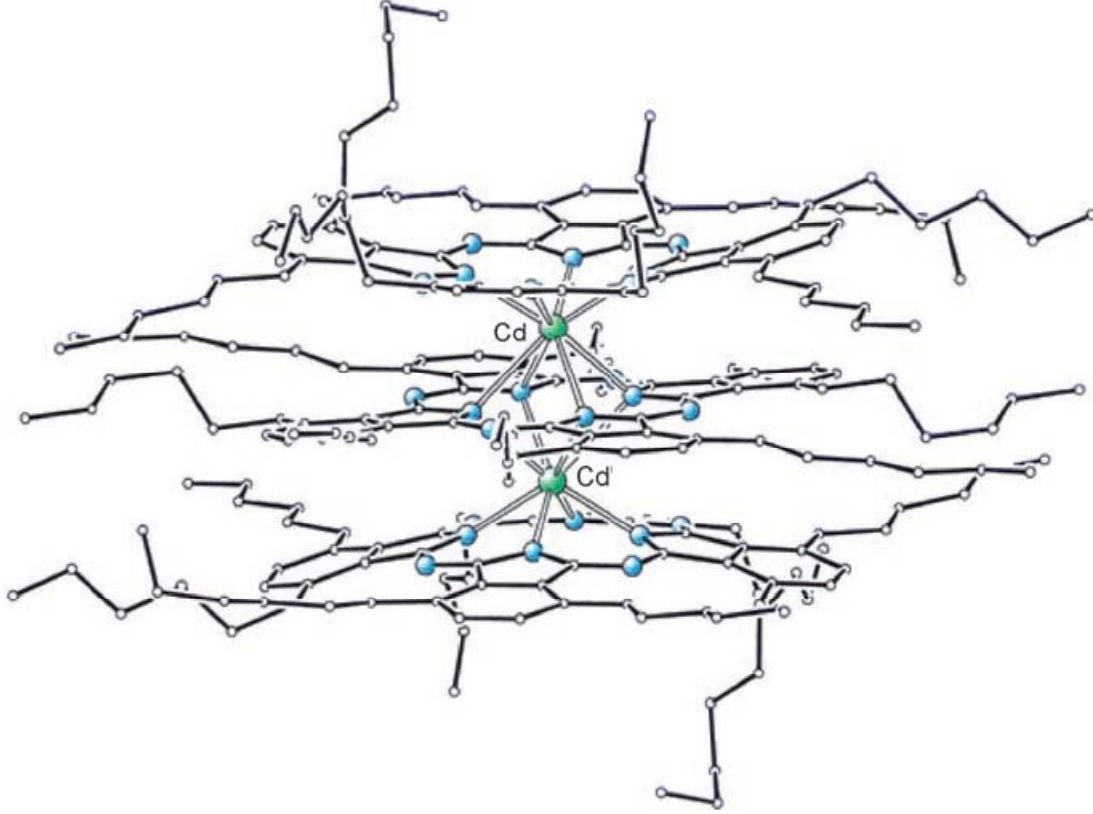
### 2.5.3 Pc-sandviç kompleksler ( MPC<sub>2</sub> )

Lantanit metal iyonları (Lutesyum, Lu<sup>-3</sup>) aynı iyonu bağlı iki Pc halkalı kompleksler oluştururlar. Bu bileşiklere sandviç kompleksler denir ve sahip oldukları elektronik özellikler sebebiyle ilgi duyulurlar. Bu bileşikler sabit nötral radikal hal özelliğine ve sıkıca bağlı iki Pc halkası arasında kuvvetli elektronik etkileşime sahiptirler. Ayrıca, bu bileşikler üzerlerine en çok çalışılan elektrokromik Pc maddelerdir.

Sandviç kompleksler, ftalonitriller ve uygun lantanit asetat tuzlarının eriyik reaksiyonu ile hazırlanabilirler. Saflaştırılmamış ürün karışımı, metal tuzları, MPC, H<sub>2</sub>Pc ve bazı tri-ftalosiyanın kompleksler (M<sub>2</sub>Pc<sub>3</sub>) içerir. Süblimasyon yolu ile saflaştırılma, kısmi açıdan etkilidir. Fakat ürün H<sub>2</sub>Pc içerebilir. Pc-sandviç kompleksler yaygın kullanılan organik çözücülerde çözünürlüğe sahiptirler. Bu

yüzden, kromatografik saflaştırma (süblimasyon işleminden sonra) ile istenilen sandviç kompleks,  $M_2Pc_3$  ve  $H_2Pc$  safsızlıklarından kurtarılarak izole edilir.

Yakın zamanda ise lantanit ve aktinitler haricinde ilk iki değerli bir metal ile triple-decker Cd(II) kompleksinin sentezi literatüre geçmiştir [37] (Şekil 2.13).



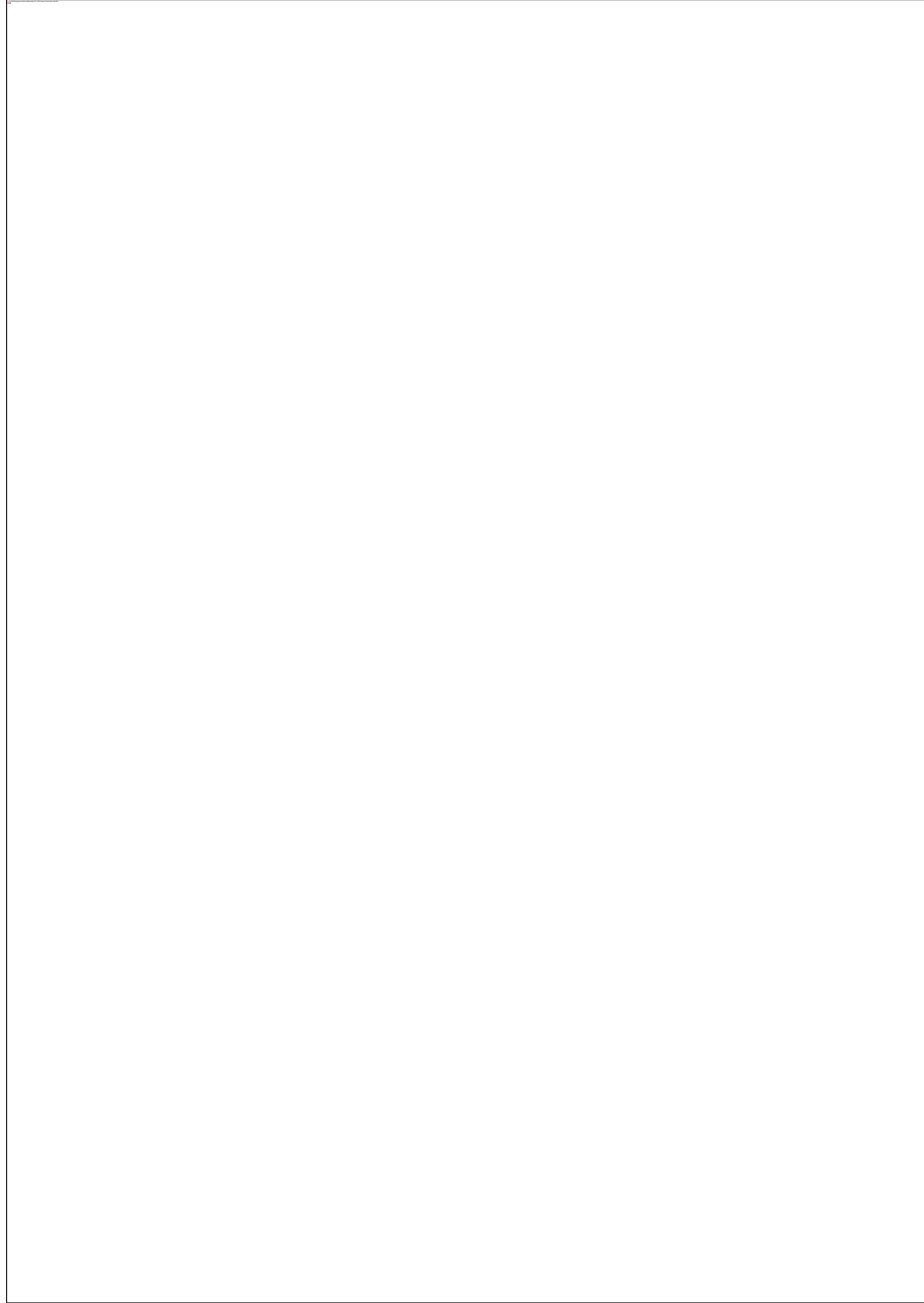
Şekil 2.13 :  $Cd_2Pc_3$  kompleksinin X ray yapısı [37].

#### 2.5.4 Tetrasüstitüe ftalosiyenin sentezi

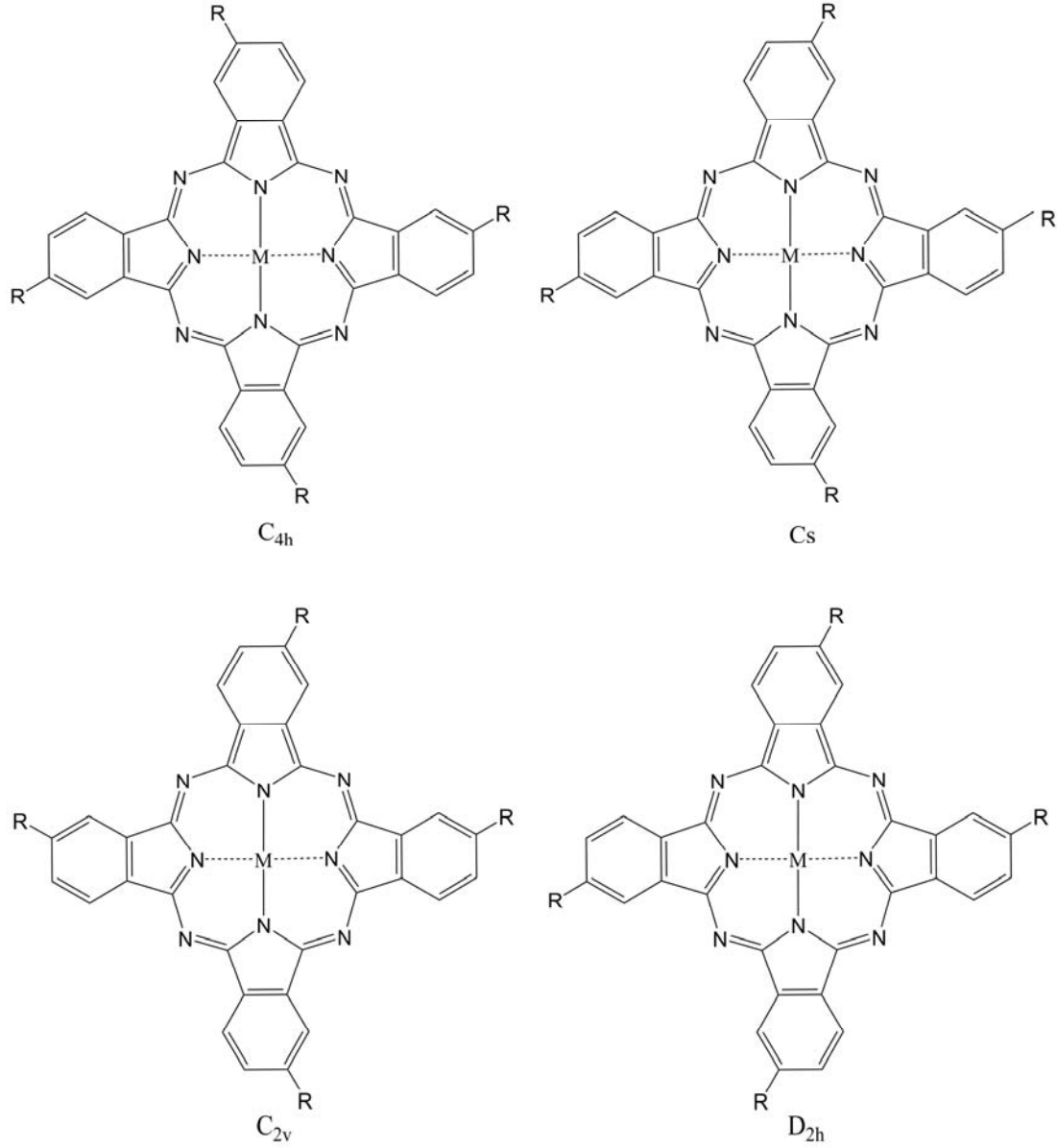
Tetrasüstitüe ftalosiyeninler elektrokimyasal, fiziksel kimya ve biyoloji alanlarında çok kullanılan maddelerdir. Tetrasüstitüe ftalosiyeninler periferel ve non-periferel şeklinde süstitüentlerin makrosiklik yapıdaki pozisyonuna göre ikiye ayrılır. Periferel süstitüe ftalosiyeninler 4-süstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken, non-periferel süstitüe ftalosiyeninler ise başlangıç maddesi olarak 3-süstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.8).

Tetra-süstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde monosüstitüe bir başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu sonucunda  $C_s$ ,  $D_{2h}$ ,  $C_{2v}$  ve  $C_{4h}$  simetrilerinde dört farklı yapısal izomer oluşmaktadır (Şekil 2.15)ç  $D_{2h}$ ,  $C_{4h}$ ,  $C_{2v}$  ve  $C_s$  simetrilerinde dört izomer karışımı istatistikî olarak 4:2:1:1 oranında regioizomerik karışım şeklinde elde edilir.

Bu izomerlerin ayrılmasında kromatografik teknikler kullanılabilir. Bu izomerler kristal düzeni olumlu yönde etkileyerek çözünürlüğü artırır. Buna karşın çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film oluşumu isteniyorsa izomer varlığı bir dezavantaj oluşturur. İzometrik karışımlar 4-terciyer-bütülfalonitril gibi asimetric başlangıç maddelerinin sikloteramerizasyonu sonucunda oluşur, bunun aksine, simetrik 3,6- ve 4,5-disübstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan sübstitüe ftalosiyenin ürünleri verirler.



**Şekil 2.14 :** Tetrasübstitüe ftalosiyanınların sentezi.

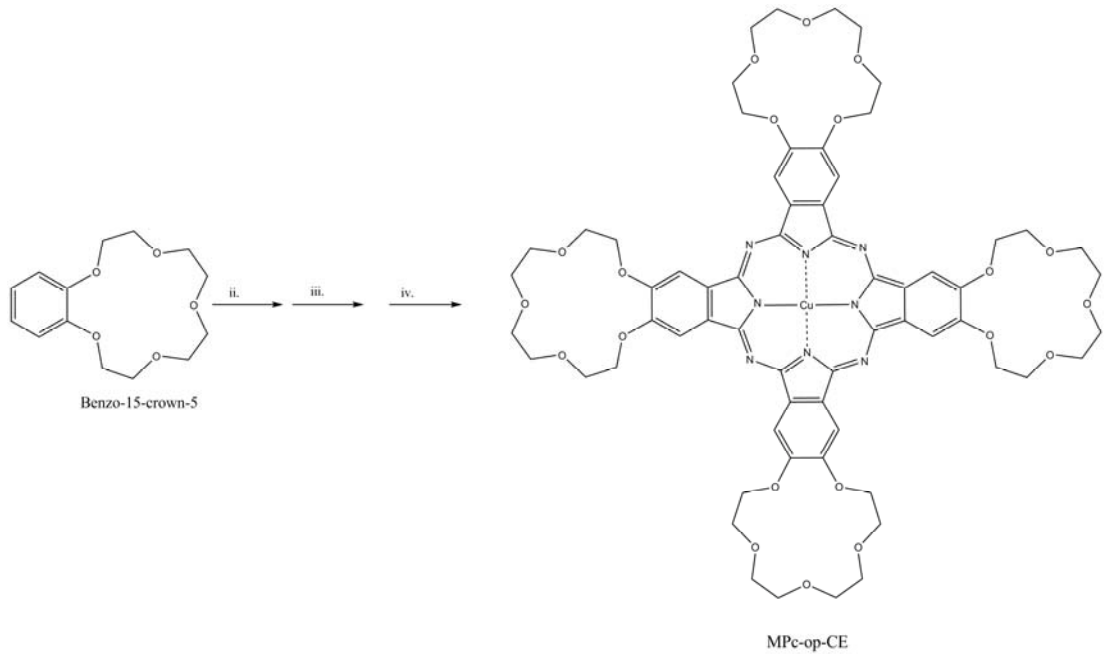


**Şekil 2.15 :** Tetrasübstitüe ftalosiyenin yapısal izomerleri.

Bu durum ilk olarak Linstead tarafından 1936 yılında tespit edilmiştir [38]. Linstead 1,2-naftalosiyeninlerin sentezi sırasında her bir izomeri birbirinden ayırarak, karakterizasyonunu başarmıştır. 1993 yılında ise Hanack ve grubu tetrakis(2-etilhekziloksi)ftalosiyaninato nikel (II) bileşiğinin izomerlerini HPLC tekniği ile birbirinden ayırmayı başarmışlardır [39]. Ancak genellikle izomer karışımlarını çözünürlük ve agregasyon özelliklerinin birbirine çok benzer olması nedeni ile birbirinden ayırmak oldukça güçtür.

### 2.5.5 Okta-sübstitüe ftalosiyenin sentezi

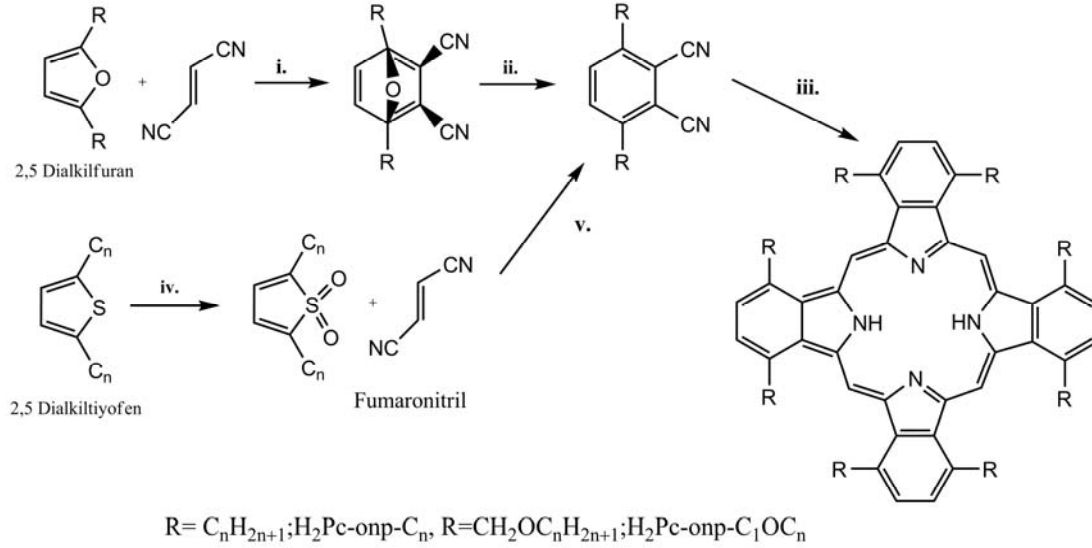
Periferal Okta(op)-sübstitüe ftalosiyeninler uygun uzunlukta genellikle pentilden ( $C_5H_{11}$ ) daha uzun, alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünebilir ve çoğunlukla sıvı kristal özellik gösteren 4,5-disübstitüe ftalonitrilden hazırlanabilen yapılardır. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit kovalent bağ (MPc-op- $C_n$ ), bir eter bağı (MPc-op- $C_1Ocn$ ), ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op- $OC_n$ ) olabilir. Buna örnek olarak, 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır (I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirip bir ftalonitrile dönüşmesi verilebilir. İlginç diğer bir Pc türeviden dört taç eterin periferik konumlarına bağlanmış olduğu ftalosiyenindir (MPc-op-CE). Başlangıç maddesi olarak benzo-15-crown-5' in kullanıldığı çok kademeli reaksiyonlar sonucunda Pc elde edilir (Şekil 2.16). Bu yol poli(etilenoksi)-sübstitüe ftalosiyeninlerin [MPc-op-O(EO)NCI] sentezinde kullanılır [40].



Şekil 2.16 : 15-Crown-5-sübstitüe Pc (MPc-op-CE)'nin sentezi.

Cook ve grubu sıvı kristal özellik gösteren nonperiferik okta-alkil-sübstitüe ftalosiyeninleri (MPc-onp- $C_n$ ) sentezlemek için gerekli olan iki yeni metod geliştirdiler. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkil furan ya da tiyofenden sentezlenir (Şekil 2.17). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleştirilir.

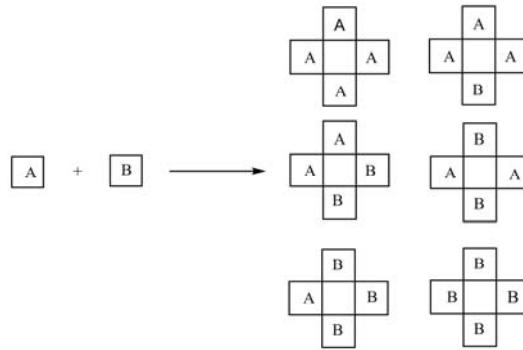
Tiyofen yolu basit MPc-onp-C<sub>n</sub>' lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnek, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyanın sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPc-onp-COC<sub>n</sub> serisinin hazırlanmasında da kullanılır.



Şekil 2.17 : Non-periferel okta-süstitüe ftalosiyanınlerin sentezi (H<sub>2</sub>Pc-onp-C<sub>n</sub>).

### 2.5.6 Asimetrik süstitüe ftalosiyanınlerin sentezleri

Asimetrik ftalosiyanınlerin sentezinde genellikle A ve B gibi iki farklı başlangıç maddesinden çıkılır bu durumda ise AAAA, AABB, ABBB, ABAB, AAAB ve ABBA gibi iki farklı izoindolin ünitesi içeren altı farklı madde karışımı oluşur. (Şekil 2.18) Hedeflenen ürünün türüne göre örneğin AAAB tipinde bir ftalosiyanın sentezi için farklı sentez yöntemleri vardır. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyanın yaklaşımı ve polimer destekli sentez yöntemidir.



Şekil 2.18 : İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyanınlerin sentezi.

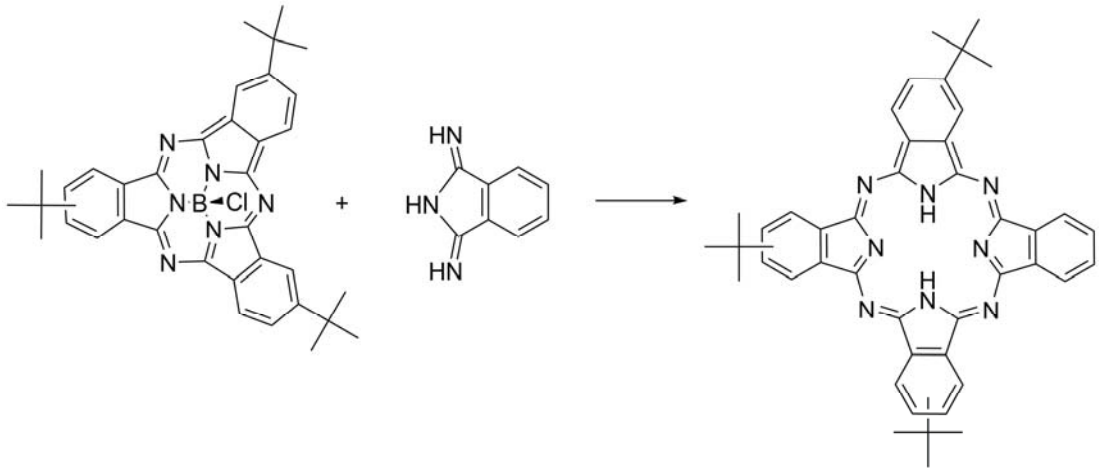
### 2.5.6.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi

Temelde seçiciliği olmayan bu yöntemde altı farklı ürün elde edilmekte, istenilen makro halkayı ayırmak için kromatografik tekniklerle yapılmaktadır. Bu yöntem kullanılarak seçilmiş bir ürüne ulaşamaz, ancak hedeflenen ürünün verimini arttırmaya çalışılır. İstatistiksel kondenzasyon, genellikle bir farklı ve üç aynı izoindol birimlerini içeren (AAAB veya BAAA) ftalosiyanınların hazırlanması için kullanılmaktadır [41]. Bu tür yapılar molekül üzerinde ikinci-derece NOL etkiye sahip asimetrik yük dağılımının oluşmasını sağlamaktadırlar. Literatürde istatistiksel kondenzasyon yöntemi ile sentezlenen ve kromatografik yöntemlerle saflaştırılan bu tür yapılara çok fazla örnek bulunmamaktadır [42].

Bu yöntem başlangıç maddelerinin (A ve B) miktarının kontrol edilerek istenilen AAAB türevinin verimi artırılmasına dayalıdır. Aynı reaktiviteye sahip iki ftalonitril türevinin 3:1 oranı kullanılarak yapılan reaksiyondan A<sub>4</sub> 33 %, A<sub>3</sub>B 44 % ve diğer çapraz kondenzasyon ürünleri ise 23 % ile elde edilirler. Genellikle 3:1 molar oranı istenilen ürünün 10-20 % verimle elde edilmesini sağlamaktadır [41].

### 2.5.6.2 Subftalosiyanın yöntemi

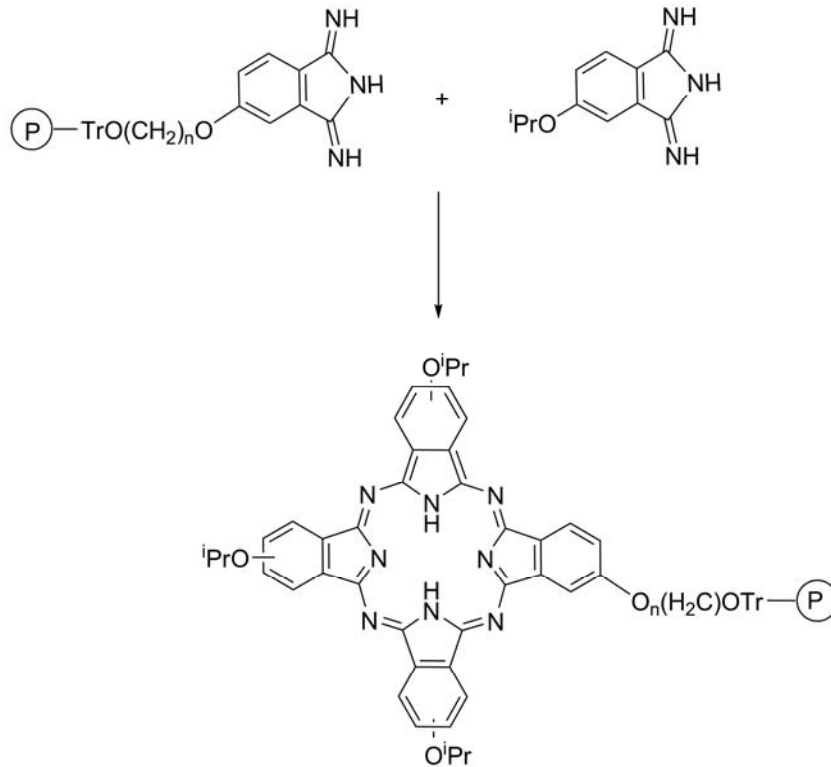
Asimetrik süstitüe ftalosiyanınların hazırlanmasında kullanılan önemli başlangıç maddelerinden biride subftalosiyanınlardır [43]. AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyanınların seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem ilk defa Kobayashi ve grubu tarafından 1980 yılında bulunmuştur [44] (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 : Subftalosiyanın yöntemi ile asimetrik ftalosiyanın sentezi.

### 2.5.6.3 Polimerik destek yöntemi

AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyanınların seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem Leznoff ve Hall tarafından geliştirilmiştir [45] (Şekil 2.20). Bu metotta, bir diiminoizindolin veya ftalonitrilin (B) çözünmeyen bir polimere bağlanması sağlanıp farklı bir diiminoizindolin (A) ile reaksiyonu gerçekleştirilir. Ardından hedeflenen asimetrik yapı polimer desteğinden kopartılır. Bu yöntemde verimler yaklaşık 20-25 % civarındadır.



Şekil 2.20 : Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanın sentezi.

### 2.5.7 Ftalosiyanınların saflaştırılması

Süstitüe olmayan metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar yüksek sıcaklığa ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asit içinde çözüp takiben buzlu suda çöktürmekle saflaştırılabilirler. Süstitüe olmayan ftalosiyanınların çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaları da mümkün olamamaktadır.

Çözünürlüğü arttırılmış süstitüe ftalosiyanınlara diğere organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alümina veya silikajelin absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği



uygulanabilir. Sübstitüe ftalosiyeninler için sübstitüe gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Ayrıca, bazı sübstitüe ftalosiyeninler asite karşı dayanıksız olduklarından sülfürik asitle saflaştırma yöntemi tercih edilmemektedir.

## **2.6 Ftalosiyeninlerin Başlıca Kullanım Alanları**

### **2.6.1 Pigment ve boyar madde olarak kullanımı**

Bakır ftalosiyenin çözünür olmaması çok kararlı olması ve boyamada gösterdiği üstün kaliteden dolayı bulunduğu ilk yıllarda mavi pigment olarak kabul görmüştür ve Monasral Blue (Manastır Mavisi) ismi ile 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. The New York Times'ın 1935 yılındaki bir sayısında bakır ftalosiyenin bulunuşy 100 yıl aradan sonra ilk olarak bir mavi pigmentin keşfi olarak okuyuculara duyurulmuştur [46].

Ftalosiyeninler pigment olarak kullanıldığı gibi boyar maddelerin pek çok çeşidinde de kullanılırlar. Direkt ve reaktif boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan suda çözünen boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarda bağlanan çözücülerde çözünen boyalar, azoreaktif boyalar, reaktif olmayan azo boyaları, sülfür boyaları ve vat boyaları bunlara örnek olarak verilebilir. Çeşitli ftalosiyenin pigmentler, boyaları renklendirmede, baskı mürekkeplerinde, plastikler ve tekstil boyalarında kullanılır. İnce partiküllü iyi dispers olan ftalosiyenin pigmentler de polimer çözeltisinin içine ilave edilir, sonra işlem yapılır. Bakır ftalosiyenin sülfonatların türevleri ile difenil guniadin tükenmez kalem renklendirici olarak kullanılır. Bakır ftalosiyenin pigmentleri, deterjanların, sabunların ve diğer temizleyicilerin renklendirilmesinde, dokunmuş veya dokunmamış cam elyafın üzerine kaplanan polimerlerin renklendirilmesinde kullanılır.

Yaklaşık 14 adet klor atomu içeren poliklorlanmış bakır ftalosiyenin olan yeşil ftalosiyeninler Pigment Blue ile hemen hemen aynı uygulama alanlarında kullanılırlar ve ilave uygulama alanları da vardır. Buna örnek olarak, otomobil kaplamaları, boya tabaka oluşturucuları, selüloz, asetat, selüloz nitrat, polietilen, polipropilen kullanım alanları verilebilir.

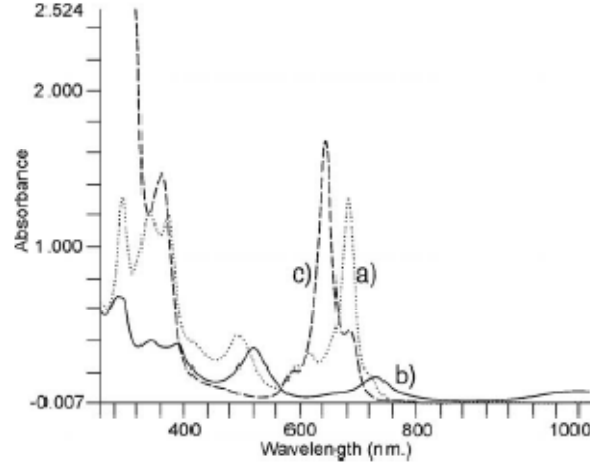
## 2.6.2 Sensör olarak kullanımı

Ftalosiyanimler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [47]. Farklı moleküllerin neden olduğu bu değişim değişik metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir [50-54]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanimler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyanimlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanimlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleride ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmasını sağlayan diğer özellikleridir [48-50]. Merkezdeki metal atomu veya aksiyal pozisyonda bulunan ligandlar ftalosiyanimin molekülünün kimyasal özelliklerini etkileyebilmektedir. Ayrıca pek çok simetrik ve asimetrik ftalosiyanimin molekülünün sentezi mümkündür. Değişik özelliklere sahip ftalosiyanimlerin sentezlenebiliyor olması, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısının artmasını sağlamaktadır. Geniş ftalosiyanim ailesi içinde özellikle double-decker ftalosiyanimler, eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle bu uygulamalar için çok daha uygun bileşiklerdir. Kendi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişikliğin bile kolaylıkla ölçülebilmesini sağlamaktadır.

İnce filmler Langmuir-Blodgett (LB), vakum süblimasyonu spin kaplama gibi birçok değişik film tekniği ile hazırlanabilir.

Ftalosiyanimlerin UV-Vis spektrumları elektron veren veya elektron çeken gazlara maruz kaldığında değişmektedir,[51-53] bu özelliklerinden yararlanarak optik gaz sensörleri geliştirilmiştir. Bisftalosiyanimin nadir toprak elementleri ile oluşturduğu metalli ftalosiyanimlerin optik özelliklerdeki değişim diğer metal ftalosiyanim analoglarına göre daha belirgindir. Bu tür komplekslerin ince filmleri  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{NH}_3$  gibi gazlardan etkilenmektedir [54]. Örneğin  $\text{NO}_x$  gazı gibi elektron çekici gazlar Q bandının daha yüksek dalga boyuna kaymasına ve filmin renginin yeşilden kırmızıya dönmesine neden olmaktadır. Bu reaksiyon geri dönüşümlüdür birkaç saat sonra madde tekrar geri kazanılabilir. Ancak amonyak gibi elektron donör

gazlar ise Q bandının daha kısa dalga boyuna kaymasına ve filmin renginin maviye dönmesine neden olmaktadır (Şekil 2.21).



**Şekil 2.21** : LnPc<sub>2</sub>'nin UV-Vis spektrumu a) Nötral yeşil, b)Yükseltgenmiş kırmızı, c) İndirgenmiş mavi.

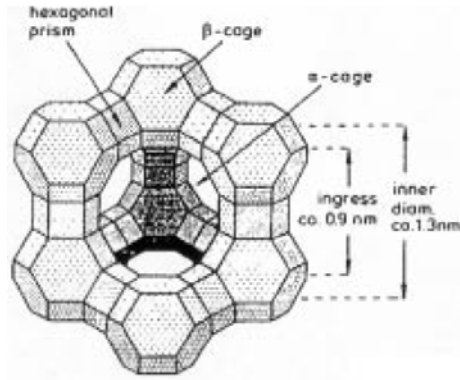
### 2.6.3 Ftalosiyanın katalizör olarak kullanımı

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Ayrıca, metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

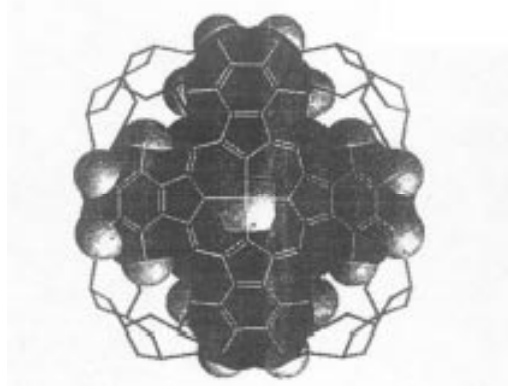
Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [46].

Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallere ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine

hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir [46].(Şekil 2.22)



Şekil 2.22 : Zeolitin yapısı oyuk çapı 1.3 nm.



Şekil 2.23 : Metal ftalosiyanim molekülü hapsedilmiş zeolit modeli.

Kobalt ftalosiyanimli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksidin önce karbon monokside daha sonra da karbonmonoksidin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, Kalay ftalosiyanim ile kükürtdioksidin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür  $FePc-t-SO_3H$  kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [46].

#### 2.6.4 Optik veri depolamada kullanımı

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli

optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilebilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir Mangan kobalt kurşun gibi birçok metalli ftalosiyanın türevi lazer veri depolama disklerinde kullanılmaktadır [46].

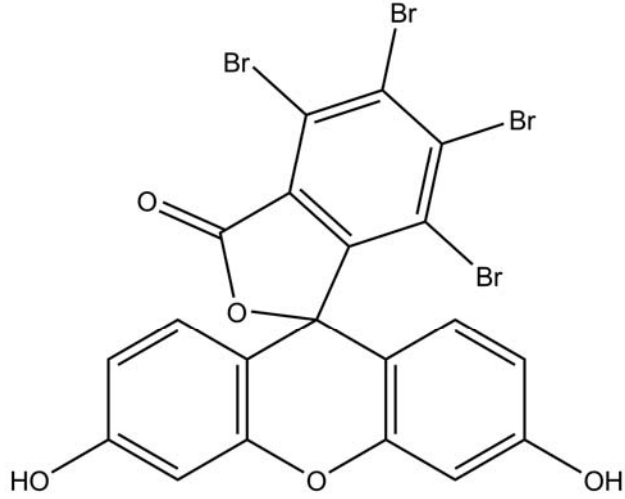
### **2.6.5 Moleküler yarı iletken olarak kullanımı**

Ftalosiyanınlar yarı iletken malzemelerdir ve optik alanda sahip oldukları potansiyel özellikleri nedeniyle çok geniş bir alanda kullanılırlar. Ftalosiyanınların yarı iletken özellikleri kimyasal yapıları, ftalosiyanın halkasına bağlı bulunan süstitüe gruplar, merkez metal atomu ve konjuge sistemlerine göre değişir. UV-vis bölgede ftalosiyanın molekülleri çok iyi optik absorpsiyon özellik gösterirler. Bir çok metal ftalosiyanınin çok iyi bir optik absorpsiyon göstermesi ve 600-700 nm bölgesinde emisyon spektrumu verdiğinin bulunmasıyla, bu alanda optik genişleme için uygun maddelerdir. Buna ilave olarak refractive index'deki değişimler ftalosiyanınların kontrollü optik özellikleri için önemlidir.

### **2.6.6 Fotodinamik kanser tedavisi**

#### **2.6.6.1 Fotodinamik terapinin tarihçesi**

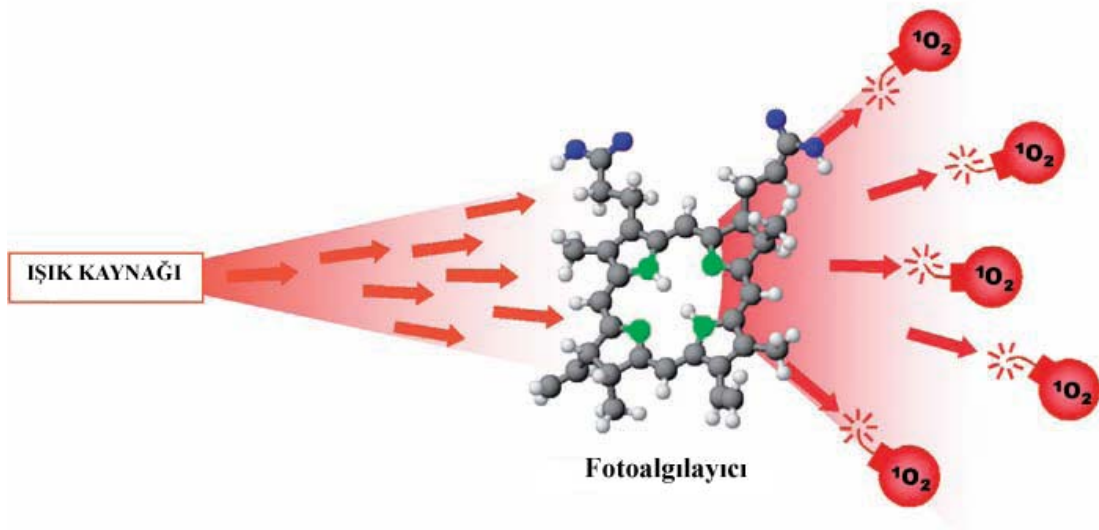
1887 yılında Münih Üniversitesi Farmakoloji Enstitüsünün müdürü olan Herman von Tappeiner PDT üzerindeki ilk bilimsel araştırmalara yol gösteren deneylere tesadüfen girmiştir. 1897 yılında tezine başlayan Genç öğrencisi Oscar Raab'a araştırma konusu olarak sıtmaya karşı potansiyel ajanların araştırılması görevini vermiştir. Raab akridinin infusoria kültürleri üzerindeki zehirliliğini incelerken, akridinin etkinliliğinin ışık varlığında önemli ölçüde arttığını gözlemleyerek, şaşırtıcı buluşunu gerçekleştirmiştir. Bu buluş yeni bir fenomene yol açmıştır. Sonraki takip eden birkaç yıl içerisinde ışık etkisi ile toksisitesi artan birkaç kimyasal bulunmuştur. Bunların arasında en kuvvetli etkiyi gösteren tetrabromo-fluoressein (eozin) (Şekil 2.23) olmuştur ve klinik olarak kullanıma uygun bulunmuştur. Eozin ile yapılan fotodinamik terapinin ilk klinik uygulaması 1903 yılında Hermann von Tappeiner ve Albert Jesionek tarafından malignan deri lezyonlarının tedavisi için yapılmıştır.



Şekil 2.24 : Tetrabromo-floressein.

### 2.6.6.2 Fotodinamik terapinin temeli

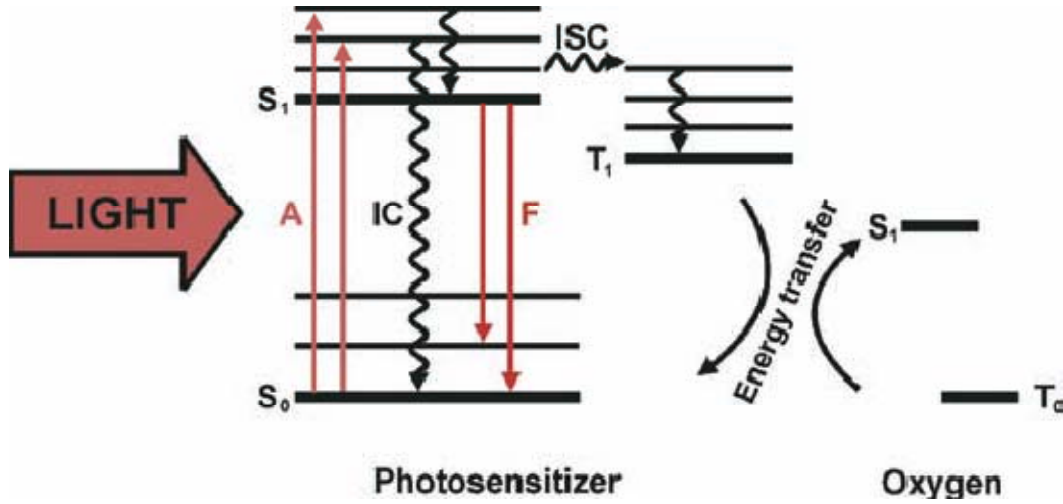
Fotodinamik terapi prensipte kemoterapinin değişik bir adaptasyonudur. Bir fotoalgılayıcı, ışık ve oksijen hastalıklı dokunun yok edilmesi için birlikte çalışırlar. Photoalgılayıcı tek başına etkisizdir fakat absorbladığı ışık enerjisini oksijen molekülüne aktararak kimyasal olarak aktif singlet oksijen üretir. (Şekil 2.24) Bu şekilde ışık etkisi ile oluşan singlet oksijen hastalıklı hücreleri öldürür. Aktifleştirici ışıkta (görünür bölge veya yakın infrared) tek başına bir etkisi yoktur ve zararsızdır [55].



Şekil 2.25 : Singlet oksijen oluşumu.

Bir fotoalgılayıcı ışık enerjisini absorblayarak uyarılır ve bu şekilde yapısında enerjiyi depolar. Uyarılmış fotoalgılayıcı molekülün temel hale dönebilmesi için birkaç farklı yol vardır. Bunlardan biri fazla enerjinin ısı olarak salınmasıdır. Diğer bir yol ise uyarılmış molekülün fluoresans yaparak temel hale dönmesidir. Bu durumda yüksek enerjili hal ile temel enerjili hal arasındaki enerji farkına sahip ışık fotonu yayınlanır. Enerji fazlasının ısı olarak veya ışık olarak salınması nanosaniyeler içerisinde gerçekleşen olaylardır.

Uyarılmış fotoalgılayıcı molekülün temel hale dönebileceği bir başka yolda, uyarılmış elektronun spin değiştirmesi, sistemler arası geçiş ile olur. Fizikokimyasal kurala göre singlet haldeki elektronlar triplet hale geçemezler. Bu durum spin yasaklı geçiş olarak ifade edilir. Ancak uyarılmış yüksek enerjili hallerdeki sistemler singlet ve triplet haller arasındaki enerji farkının az olması bu tür spin yasaklı geçişlerin olmasına bir ölçüde izin verir. Burada fotodinamik terapinin mekanizması ile de alakalı olan birinci uyarılmış singlet halinden ( $S_1$ ) molekülün en düşük enerjili triplet ( $T_1$ ) haline belirli bir oranda geçiş olur. (Şekil 2.25) Yine triplet halinden singlet temel haline geçişte yasaklı geçiş olduğu için molekül bu enerji düzeyinde micro yada milisaniyeler mertebesinde kalabilir. Oksijen molekülünün temel enerji düzeyi ise çoğu moleküllerin aksine triplettir. ( $T_0$ ). Burada enerji transferi uyarılmış fotoalgılayıcının triplet halinden oksijen molekülünün triplet haline olur. Bu iki triplet hali arasındaki geçiş izinli bir geçiş olduğundan oldukça etkindir. Fotoalgılayıcı aldığı enerji ile oksijen uyarılmış singlet haline geçer. Benzer şekilde oksijenin singlet uyarılmış halinden temel enerji düzeyi olan triplet haline dönmesi yasaklı geçiş olduğundan bu seviyede microsaniyeler mertebesinde kalabilir. Bu durumda oldukça reaktif olan singlet oksijenin hücrelerin bileşenlerinde bulunan çifte bağlarla reaksiyona girip dokunun yıkımı için gerekli süreyi tanır [55-57].



**Şekil 2.26 :** Fotoalgılayıcı ve oksijen molekülü arasındaki enerji transferi.

Oldukça reaktif olan singlet oksijen 10-20 nm mesafede etkili olabilir daha uzaktaki yerlerde etkili olamaz [58]. Oksidasyon prosesi proteinlerin aktifliğini kaybetmesi ve lipid peroksidasyonu ile sonuçlanır. Singlet oksijenin hücreye vermiş olduğu zarar sonucu hücrenin metabolitik durumu açısından, fonksiyonları ve yapısı geri dönüşümsüz bir şekilde zarar görmüştür. Bundan sonra hücrenin ölümü ise nekroz (necrosis) yoluyla veya programlı bir şekilde gerçekleşen (apoptosis) iki farklı şekilde olabilir. Nekroz yoluyla olan hücre ölümü pasif bir şekilde gerçekleşir, hücre zarını yok ederek. Apoptoz yoluyla olan hücre ölümü ise psikolijik bir hücre ölümüdür apoptozda hücre, hücre zarı ile kaplı parçacıklara bölünür ve bu parçacıklar diğer komşu hücreler tarafından tüketilirler veya geri dönüştürülürler. Ölümcül dozda fotodinamik terapi uygulandığında her iki mekanizmanında bir arada olduğu gözlenmiştir [55].

İkinci bir tip doku yıkımında ise fotoalgılayıcı, direk olarak elektron/hidrojen transfer ederek iyonlar oluşturur, ya da bir substrattan elektron/hidrojen ayrılmasıyla serbest radikaller oluşur oluşan bu radikaller oksijen molekülü ile etkileşerek oldukça reaktif oksijen türleri (süperoksit ve peroksit anyonları gibi) oluşturur daha sonra oluşan bu radikaller hedef hücrelere saldırır [59].

### 2.6.6.3 Fotodinamik terapiyi etkileyen faktörler

Birçok değişik türdeki hücre küçük çaplı oksidatif hasarları kendi kendilerine tedavi edebileme yeteneğine sahiptirler. Ancak, birçok oksidatif hasar, hücrenin oluşan hasarı tedavi edebileceği zamandan daha kısa bir zaman aralığında meydana gelirse



bu şekilde hücreler yenilgiye uğratılabilir. Etkin bir fotodinamik terapi için hücrelerde meydana gelen hasarlar hücrelerin tedavi edebileceğinden daha kısa bir zamanda meydana gelmelidir taki hücrenin canlı kalması zorlaşınca kadar.

Fotodinamik terapinin etkinliği başlıca ortamdaki oksijen derişimi, fotoalgılayıcı ve ışığa bağlıdır. Fotoalgılayıcı ve oksijenin uyarılmış halleri çok kısa yarı ömre sahiptirler bu yüzden terapinin etkin olabilmesi için fotoalgılayıcı ve singlet oksijenin hedef biyolojik yapıya uygun yakınlıkta olması gerekmektedir.

Hedef hücrelerdeki oksijen molekülleri konsantrasyonu, tedavi açısından birinci derecede öneme sahiptir. Oksijen konsantrasyonu, terapi esnasında oksidatif reaksiyonlarda oksijen molekülleri harcandığı için azalır. Hedef dokuda yeterli ölçüde oksijen difüzyonu ve sirkülasyonu olduğu sürece bir dereceye kadar harcanan oksijenin yerine yenisi doldurulabilir. Ancak terapi esnasında hedef dokuda gittikçe artan ödem oluşumu başlangıcı hedef dokulardaki oksijenin yenilenme oranını azaltır. Buda fotodinamik terapinin etkinliğini sınırlandırır. Fotodinamik terapide esnasında ışık şiddetini düşürerek ve daha uzun süre ışık uygulayarak oksijenin daha yavaş harcanması ve böylece harcanan oksijenin yenilenmesi sağlanabilir. Bir diğer çözüm ise ışığın belli aralıklarla uygulanmasıdır. Fakat hedef dokuda ödem oluşumu oksijenin diffüzyonunu etkiler. Bu yüzden, hedef dokudaki oksijenin yenilenebilmesi için ışığın 48 saat aralıklarla uygulanması gerekebilir.

Fotodinamik terapinin etkinliğini büyük ölçüde hedef hücre yakınlarındaki fotoalgılayıcı konsantrasyonu belirler. Işık fotonunun enerjisini absorblayan fotoalgılayıcı molekülünün yarı ömrü çok kısadır aynı şekilde oluşan singlet oksijen molekülünün de yarı ömrü çok kısadır. Işık ile uyarılan fotoalgılayıcı aşırı enerjisini kaybederken, enerji transferi ile oluşan singlet oksijende kimyasal reaktivitesini kısa bir süre içerisinde kaybeder Bu sebepten dolayı eğer singlet oksijen hedeften uzakta oluşmuşsa herhangi bir tedavi edici etki göstermeden yok olur. Bu durumu çözmenin yoluda hücreye aşırı miktarda fotoalgılayıcı göndermektir.

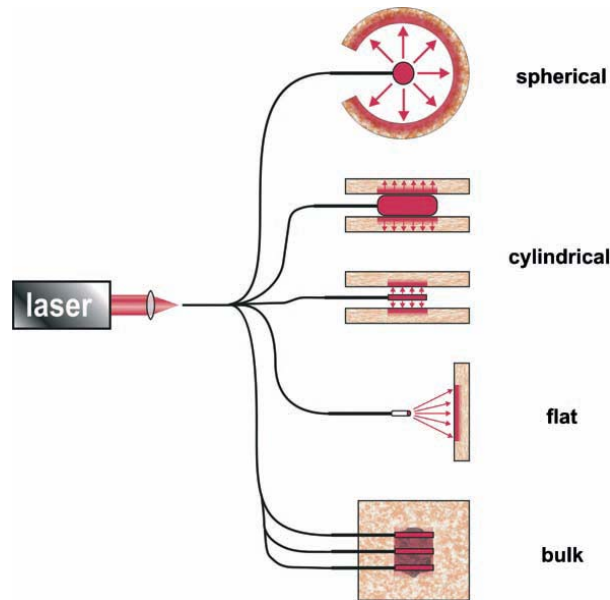
Fotodinamik terapi ile tedavi edilecek bölge derinlerde ise kullanılacak en uygun ışık görünür bölgedeki kırmızı ışıktır. Çünkü diğer dalga boylarındaki ışık vucuttaki kan veya pigmentler tarafından absorblandığından, ya da hücreler tarafından saçıldığı için fotodinamik terapinin etkisini azaltacaktır. Kuantum veriminin yüksek olması

açısından da maksimum absorpsiyon görünen bölgenin kırmızı dalgaboylarında olan fotoalgılayıcıların kullanılması fotodinamik terapinin etkisini artıracaktır. Diğer dalga boylarındaki ışık ışınları ise deri hastalıkları gibi dokuda çok derine girişimin gerekmediği durumlarda kullanılabilir.

#### 2.6.6.4 Fotodinamik terapide kullanılan ışık kaynakları

Fotodinamik terapide dokuya fotoalgılayıcının absorpsiyonuna uygun dalgaboyunda ışık uygulanmalıdır. Endoskopik uygulamalar söz konusu olduğunda ise uygun ışık fiberoptik kablolar ile gönderilmelidir. Bu amaçlara en uygun lazer ışık kaynaklarıdır tek dezavantajı pahalı olmalarıdır. Buna karşın, lambalar ve LED tabanlı ışık kaynakları gibi değişik ışık kaynaklarında geliştirilmiştir

Fotodinamik terapinin etkin olabilmesi için kullanılan ışığın hedef dokuya homojen bir şekilde uygulanabilmesi gerekmektedir. Örneğin düz yüzeylerde ışığın homojen bir şekilde uygulanması kolay iken silindirik yüzeylerde bu işlem daha zordur. Bu amaçlarla değişik geometrielerde ışık yayyan ışık kaynakları geliştirilmiştir [55] (Şekil 2.26).

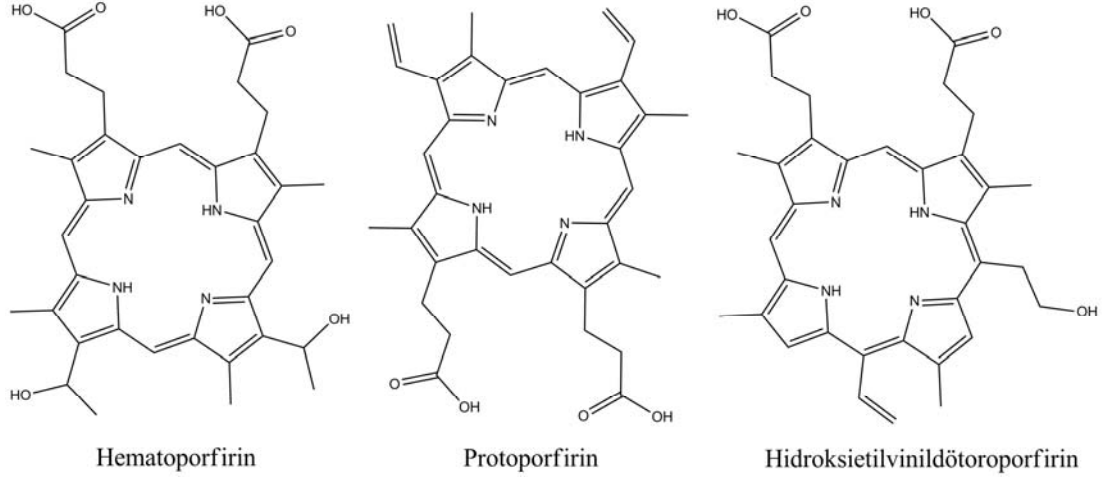


Şekil 2.27 : Fiberoptik tabanlı değişik ışık yayıcıların şematik çizimi.

#### 2.6.6.5 Fotodinamik terapide kullanılan fotoalgılayıcılar

Klinik olarak fotodinamik terapide kullanılan ilk fotoalgılayıcı bir hematoporfirin türevi olan Photofrin (HpD) ve onun saflaştırılmış fraksiyonudur. HpD ilk olarak

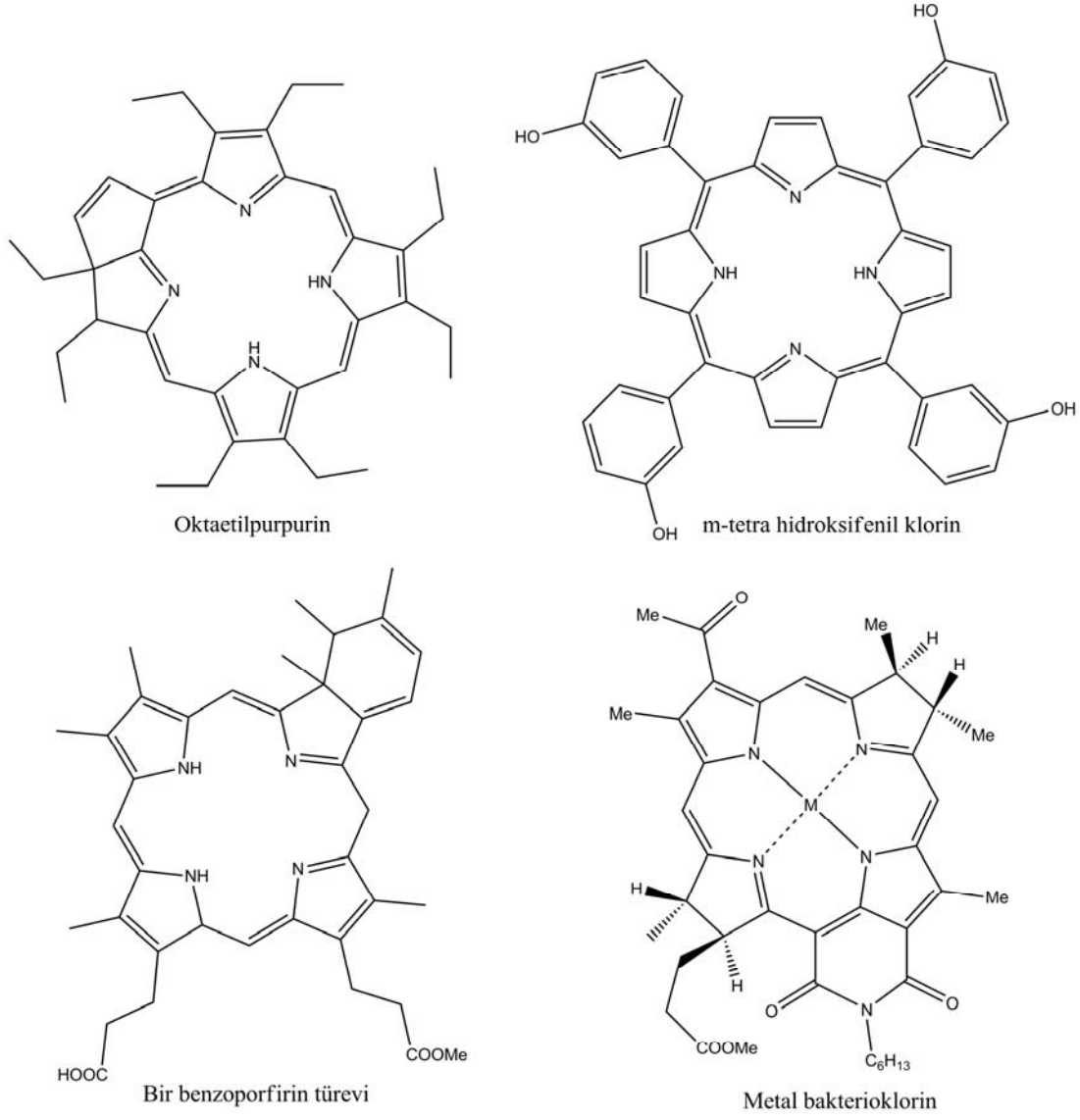
Lipson ve grubu tarafından hematoporfirin asetlenmesi ve alkali hidrolizi ile nötralleştirilmesi sonucu hazırlanmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan karışımda değişik hematoporfirin, protoporfirin, hidroksietilvinildötoroporfirin (Şekil 2.27) ve ayrıca kompleks dimerik ve oligomerik fraksiyonların ester eter ve karbon karbon bağlı hematoporfirinler olduğu bilinmektedir [60].



**Şekil 2.28 :** Hematoporfirin protoporfirin ve hidroksietilvinildötoroporfirinin.

HPD ile yapılan PDT uygulamalarında bazı kanser türleri için tedavi edici olduğu kanıtlanmış olsada fluoresans kuantum verimi ve reaktif oksijen türleri üretimindeki etkinliği oldukça düşüktür.

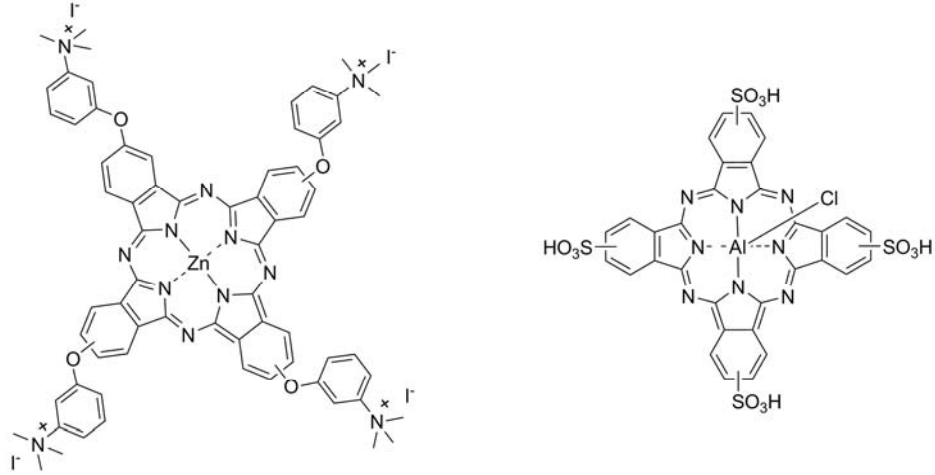
HpD den daha etkin karışım halinde olmayan, kimyasal bileşimleri kesin olarak belli ikinci nesil yeni fotoalgılayıcı bileşikler sentezlenmiştir. İkinci nesil fotoalgılayıcılar modifiye edilmiş porfirinler, klorinler, bakteriklorinler ftalosiyeninler, naftalosiyeninler ve purpurinlerdir (Şekil 2.28).



**Şekil 2.29 :** İkinci nesil bazı fotoalgılayıcıların kimyasal yapıları.

Çok parlak renklere sahip ftalosiyanimler endüstride çok yaygın kullanım alanına sahip olmasının yanısıra son zamanlarda fotodinamik terapide de kullanım alanı bulmuştur. Ftalosiyanimdeki pirol halkası benzene halkasına konjuge olmuştur ve porfirindeki metin köprüleri yerine aza köprüleri ile birbirine bağlıdır. Bu durumda absorpsiyon maksimumunun uzun dalga boyuna kaymasına sebep olur. Ftalosiyanimlerin Q bantları bu yüzden Soret bantlarına göre daha şiddetlidir. Porfirinlerin absorpsiyon maksimumu 630 nm civarında iken ftalosiyanimlerin absorpsiyon maksimumu tipik olarak 680 nm civarındadır. Fotodinamik terapide uzundalga boyundaki ışığın dokuya olan girginliği daha yüksektir [60].

Etkin fotoalgılayıcılık için triplet halinin ömrünün uzun olması gerekmektedir. Bu amaçla fotodinamik terapide diamanyetik metallerin çinko veya alüminyum ftalosiyanipleri tercih edilir (Şekil 2.28). Metalsiz, bakır, kobalt ve demir ftalosiyaniplerin kompleksleri daha kısa triplet yaşam sürelerine sahiptirler ve düşük fototoksisite gösterirler.



**Şekil 2.30** : Bazı suda çözünür Al ve Zn ftalosiyanipleri.

Ftalosiyanipleri genellikle hidrofobik bileşikler olmasına rağmen ftalosiyanipteki benzen halkası üzerindeki periferal ve non periferal konumlara sülfonik asit, karboksilik asit ve amino grupları bağlanarak suda çözünen türevleri sentezlenebilmektedir. Suda çözünür ftalosiyaniplerde karşılaşılan bir problemde polar ortamda çözüldüklerinde agregasyona uğramalarıdır buda fotokimyasal aktivitenin düşmesine neden olur. Bu sorunu çözebilmek için silikon, germanyum veya kalay ftalosiyaniplere aksial pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferal pozisyonlarından hacimli sübtitüentler eklenmektedir

Alüminyum ftalosiyanipleri bazı tümörlere karşı seçici tutulma eğilimi göstermeleri, karanlıktaki zehirliliklerinin (dark toxicity) düşük olmaları ve yüksek dalgaboyunda üstün fotodinamik aktivite göstermeleri sebebiyle fotodinamik terapinin klinik uygulamalarında değerlendirilmektedirler [60].

Günümüzde, fotodinamik terapide kullanılabilecek daha etkin fotoalgılayıcılar üzerine yapılan araştırmalarda bir fotoalgılayıcıdan beklenen özellikler şu şekilde sıralanabilir.

- Kimyasal bileşimi belli saf bir madde olması (Hematopofirinler gibi dimer oligomer karışımı olmamalıdır)
- Görünür ışığın kırmızı bölgesinde maksimum absorbanansa sahip olması
- Kötü huylu doku üzerinde iyi huylu dokuya göre seçicilik göstermesi ve iyi huylu dokulardan hızlıca temizlenebiliyor olması.
- Işık uygulanmadığı zaman herhangi bir toksite göstermemesi
- Yüksek singlet oksijen üretimine sahip olması.
- Fotoalgılayıcının triplet haline geçme eğilimi, triplet oluşumu, kuantum verimi ile ölçülür. Bu kuantum verimi absorblanan foton başına triplet halinin oluşma olasılığının bir ölçüsüdür ve iyi bir fotoalgılayıcı yüksek triplet kuantum verimine sahip olmalıdır.

### 3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Anorganik Kimyanın bir dalı olan Koordinasyon Kimyası günümüzde en yoğun araştırmaların yapıldığı alanlardan biridir. Koordinasyon bileşiklerinden tetrapireol türevi olarak da adlandırabileceğimiz ftalosiyanimler, oldukça kararlı aromatik makrosiklik bileşikler olup gösterdikleri optik ve elektronik özellikleri nedeniyle pek çok bilim kolunun ilgi odağı olmaktadır.

Ftalosiyanimlerin yüksek ısı, ışık, kuvvetli asit ve bazlara karşı olan dayanıklılığı, bunların kullanım alanlarının gelişen teknolojiye paralel olarak oldukça geniş bir alana yayılmasını sağlamıştır. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanimlerin boyarmadde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında kimyasal sensör, sıvı kristal, katalizör, non-lineer optik malzeme, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyarmadde gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır. Ayrıca ftalosiyanimler fotodinamik terapi’de kullanılan etkin fotoalgılayıcılardır. Ama ftalosiyanimlerin PDT uygulamalarındaki kullanılabilirlikleri sudaki çözünürlükleri ile sınırlıdır. Canlı metabolizmada dağılabilmesi için ftalosiyanimler suda çözünür olmalıdır. Yapılan araştırmalardaki başlıca amaçlardan biri ftalosiyanimlerin sudaki çözünürlüklerini arttırmaktır. Kuaternize aza grupları içeren ftalosiyanimler geniş bir PH aralığında ftalosiyanimlerin sudaki çözünürlüğünü başarmak için oldukça uygundur.

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan 3-(dietilamino)fenolün’ün 4-nitrobenzen-1,2-dikarbonitril ile kuru DMF içerisinde çözülerek, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında azot atmosferindeki reaksiyonundan, 3-(dietilamino)fenoksi grubu içeren ftalonitril (**1**) bileşiği elde edilmiştir. **1** bileşiğinin hegzanol içerisinde Co ve Cu metal tuzları varlığında veya yokluğunda metali ve metalsiz periferik konumlarda 3-(dietilamino)fenoksi grubu içeren ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ftalosiyanimler kloroform içerisinde metiliyodür ile geri soğutucu altında kaynatılarak suda çözünür kuaternize amonyum içeren ftalosiyanim türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis ve Mass spektroskopisi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.





## 4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

### 4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre	:Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (ATR sampling accessory)
Ultraviyole-Visible Spektrometresi	:Ati-Unicam UV/ Vis Spectrometer UV2
<sup>1</sup> H NMR Spektrometresi	:Bruker-Spectrospin AC-FT-NMR 200 MHz.
Kütle Spektrometresi	:Bruker Daltonics (Bremen, Germany) MicrOTOF Kütle Spektrometresi

### 4.2 Kullanılan Maddeler

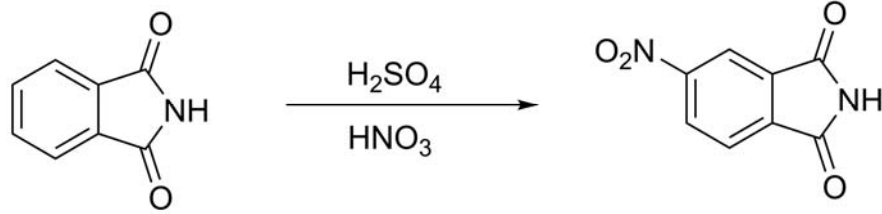
Sülfirik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), dumanlı nitrik asit (HNO<sub>3</sub>), ftalimid, % 32'lik amonyak çözeltisi, etanol, dimetil formamid (DMF), tiyonil klorür (SOCl<sub>2</sub>), sodyum bikarbonat, potasyum karbonat, diklormetan, kobalt klorür (CoCl<sub>2</sub>), bakır klorür (CuCl<sub>2</sub>), tetrahidrofuran (THF), n-heksanol, heksan, toluen, metanol, metil iyodür, 3-(dietilamino) fenol,



## 5. DENEYSEL KISIM

### 5.1 5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion

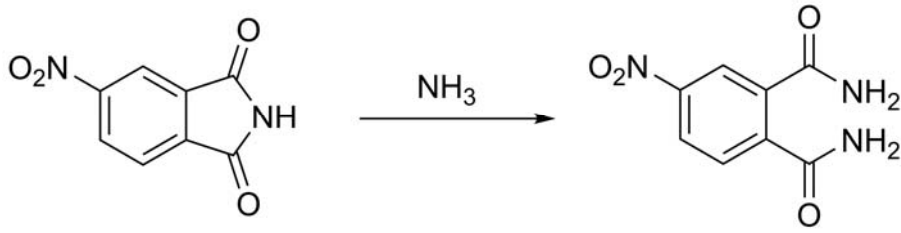
200 ml sülfürik asit ve 500 ml dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0.272 mol) izoindolin-1,3-dion porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15°C' yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içinde ilave edilerek karıştırılır. 30 dakika buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp, karışım 0°C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion çöker, süzülür, çökelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 900 ml etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etanolla yıkanır ve vakum etüvünde 80-90°C' de kurutulur. Verim: 30.8 (% 77), E. N.: 195 °C



Şekil 5.1 : 5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion.

### 5.2 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid

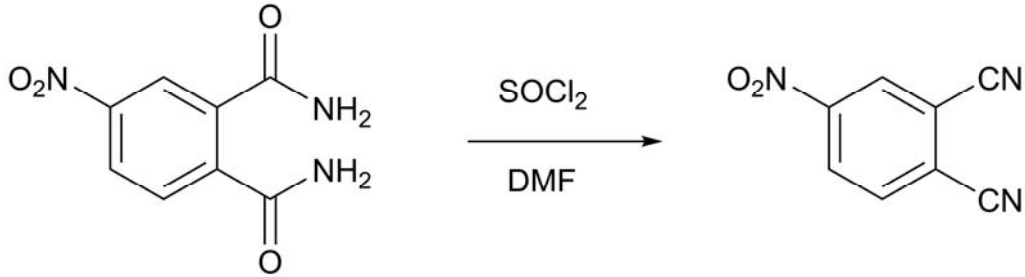
30 g 5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion 168 ml % 32' lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır. Reaksiyon süresince 5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion'un rengi sarı iken 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid oluştuğunda beyazlaşır. Buradan reaksiyonun gerçekleştiği takip edilir. Verim: 24 g (% 73), E.N. 197 °C, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub> N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Şekil 5.2 : 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid.

### 5.3 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril

70 ml kuru dimetil formamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde buz banyosunda 0 °C' ye soğutulur ve 7.3 ml tilyonil klorür (SOCl<sub>2</sub>) iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Ekleme bittikten sonra azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür (CaCl<sub>2</sub>) borusu takılır. Bu sırada renk sararır. 10 g (0.048 mol) 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında reaksiyon karışımına eklenir ve 1 saat süreyle buz banyosunda karıştırmaya devam edilir. Bu sürenin sonunda reaksiyon 2 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün süzülür, önce saf suyla daha sonra 250 ml % 5' lik sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkanır ve 110-120 °C' de vakumda kurutulur. Verim: 7.4 g (% 90), E.N. 141 °C, C<sub>8</sub>H<sub>3</sub> N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.



Şekil 5.3 : 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril.

#### 5.4 [4-(3-(dietilamino)fenoksi)]ftalonitril (1)

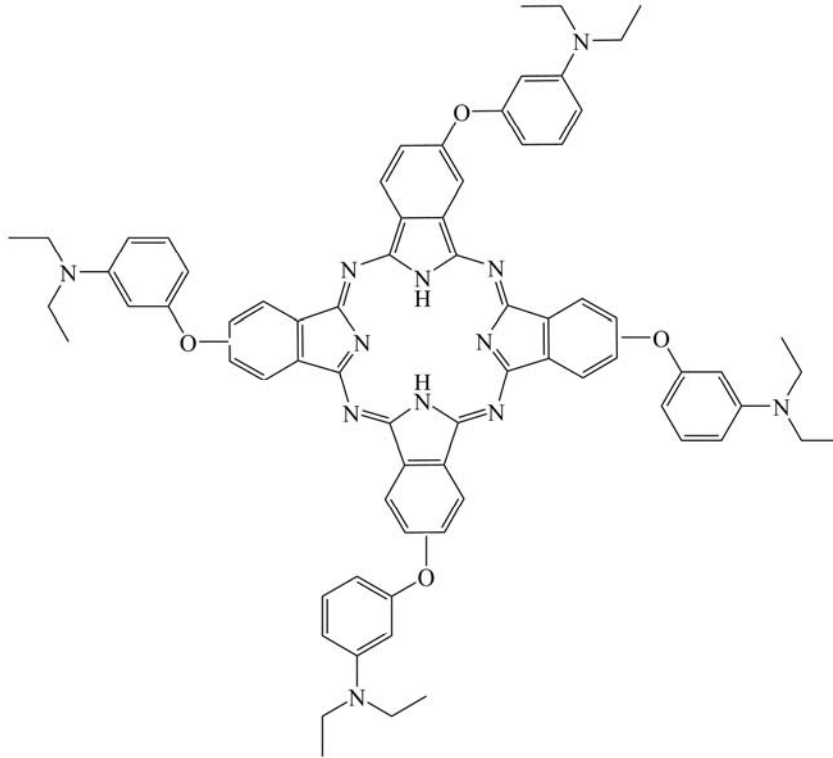
1 g ( 3.12 mmol) 4-niroftalonitril bileŒiđi, azot altında 45 °C sıcaklıkta 15 ml kuru DMF içerisinde özölür ve 0.44 g (3.12 mmol) 3-(dietilamino)fenol ilave edilir. Reaksiyon karışımına 1.3 g (9.35 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> porsiyonlar halinde yaklaşık 2 saat içerisinde ilave edilir. Reaksiyon azot altında 50 °C de 48 saat süre ile karışırılır. Reaksiyon karışımı 200 ml buzlu su karışımına dökülerek öktürölür. Çözelti süzölürerek nötralleŒene kadar yıkanır. Elde adilen yağimsı kahverengi madde hegzanda kristallendirilir. Verim: 0.85 g (%48), E.N.:78, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O



Œekil 5.4 : [4-(3-(dietilamino)fenoksi)]ftalonitril (1).

### 5.5 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyenin (2)

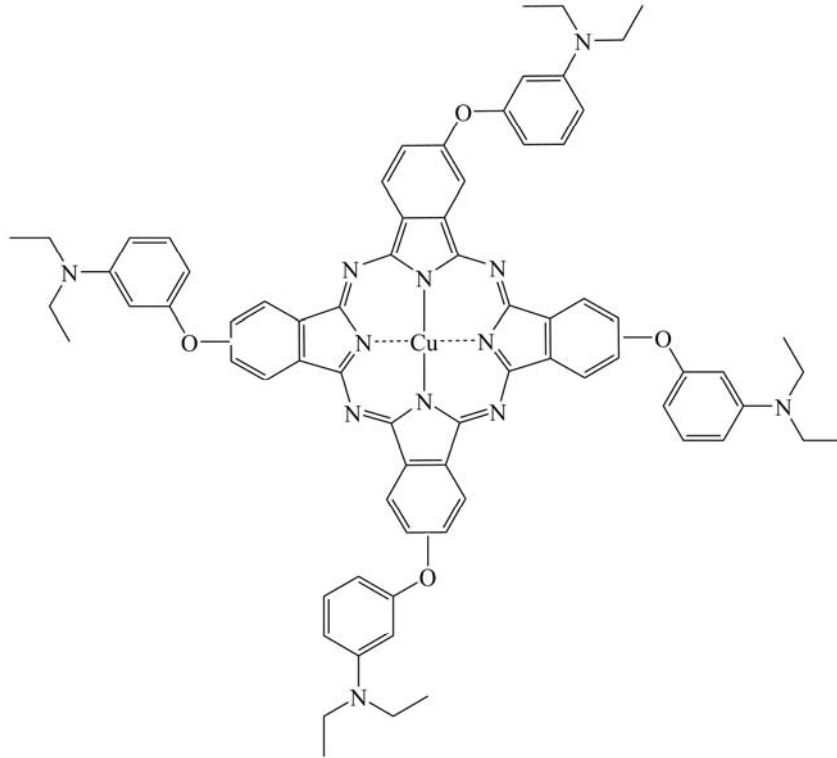
146 mg (0.5 mmol) [4-(3-(dietilamino)fenoksi)]ftalonitril (1) 1 cm<sup>3</sup> hegzanolde çözülür ve üzerine katalitik miktarda DBU ilave edilir. Karışım 140 °C sıcaklıkta kapalı tüp içerisinde azot atmosferi altında 24 saat süre ile ısıtılarak karıştırılır. Reaksiyon sırasında tüpteki karışımın renginin yeşile döndüğü bize ftalosiyenin oluştuğunu gösterir. Reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek çöktürülür. Oluşan çökelti süzöldükten sonra önce metanol:su (1:1) karışımı daha sonrada etanol ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Madde kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılır. Sabit faz olarak silika jel, hareketli faz olarak ta CHCl<sub>3</sub>:THF (100:1) karışımı kullanılır. Ürün DCM, THF, DMSO, DMF ve kloroformda çözünmektedir. Elde edilen ürün yeşil renklidir. Verim: 63 mg, (%43); E. N.> 200 °C, C<sub>72</sub>H<sub>70</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>



Şekil 5.5 : Metalsiz ftalosiyenin (2).

**5.6 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanimato bakır(II) (3)**

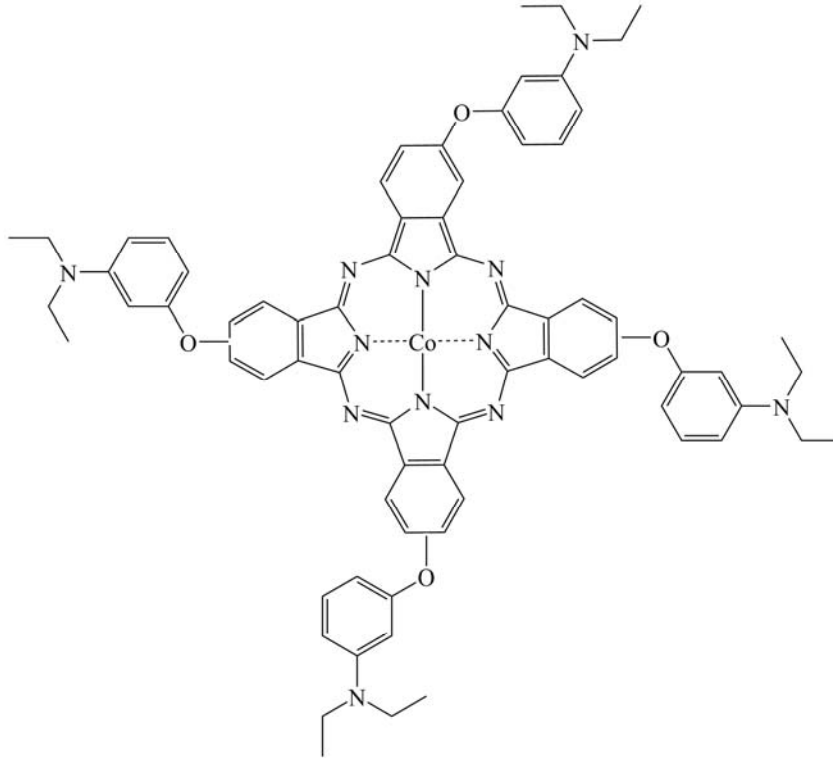
146 mg (0.5 mmol) [4-(3-(dietilamino)fenoksi)]ftalonitril (1) ve 16,8 mg (0.125 mmol) CuCl<sub>2</sub> 1 cm<sup>3</sup> hegzanolde çözülür ve üzerine katalitik miktarda DBU ilave edilir. Karışım 140 °C sıcaklıkta kapalı tüp içerisinde azot atmosferi altında 24 saat süre ile ısıtılarak karıştırılır. Reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek çöktürülür. Oluşan çökelti süzöldükten sonra önce metanol:su (1:1) karışımı daha sonrada etanol ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Madde kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılır. Sabit faz olarak silika jel, hareketli faz olarakta CHCl<sub>3</sub>:THF (100:1) karışımı kullanılır. Elde edilen ürün yeşil renklidir. Verim: 86 mg, (%56), E. N.> 200 °C, C<sub>72</sub>H<sub>68</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Cu



**Şekil 5.6 : Bakır (II) ftalosiyanim (3).**

**5.7 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyaninato kobalt(II) (4)**

146 mg (0.5 mmol) [4-(3-(dietilamino)fenoksi)]ftalonitril (1) ve 16,3 mg (0.125 mmol) CoCl<sub>2</sub> 1 cm<sup>3</sup> hegzanolde çözülür ve üzerine katalitik miktarda DBU ilave edilir. Karışım 140 °C sıcaklıkta kapalı tüp içerisinde azot atmosferi altında 24 saat süre ile ısıtılarak karıştırılır. Reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek çöktürülür. Oluşan çökelti süzöldükten sonra önce metanol:su (1:1) karışımı daha sonrada etanol ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Madde kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılır. Sabit faz olarak silika jel, hareketli faz olarakta CHCl<sub>3</sub>:THF (100:1) karışımı kullanılır. Elde edilen ürün mavi rektidir. Verim: 72 mg, (%47), E.N.:> 200 °C, C<sub>72</sub>H<sub>68</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Co

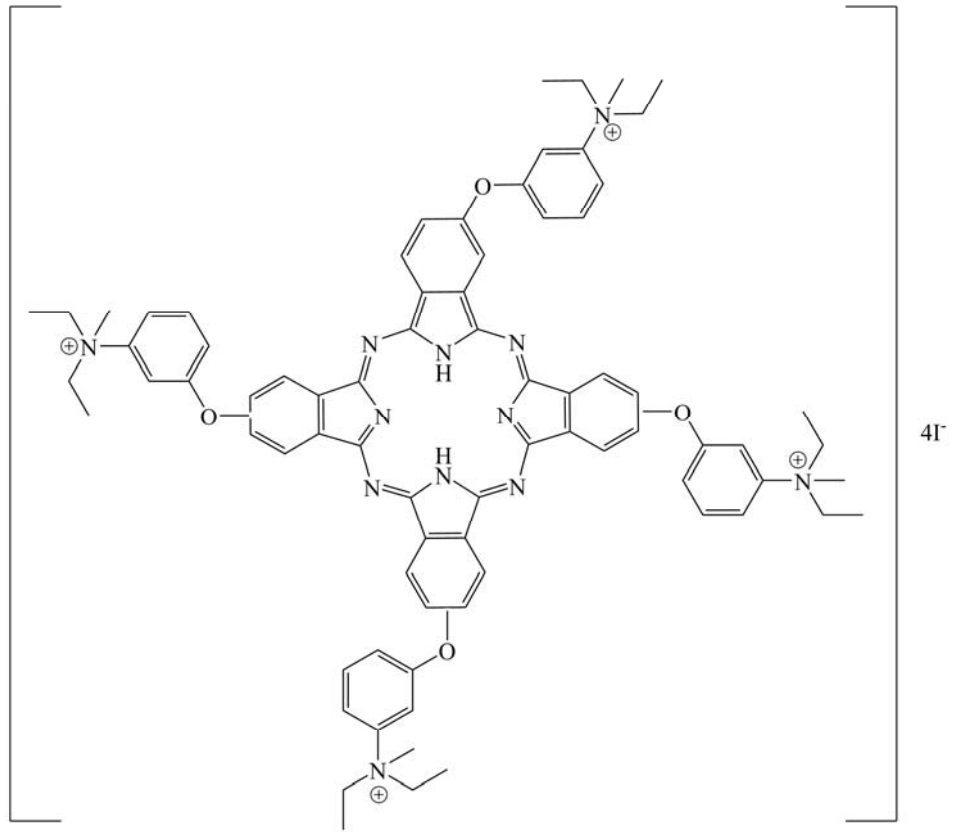


**Şekil 5.7 : Kobalt (II) ftalosiyanin (4).**



**5.8 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]ftalosiyenin iyodür (5)**

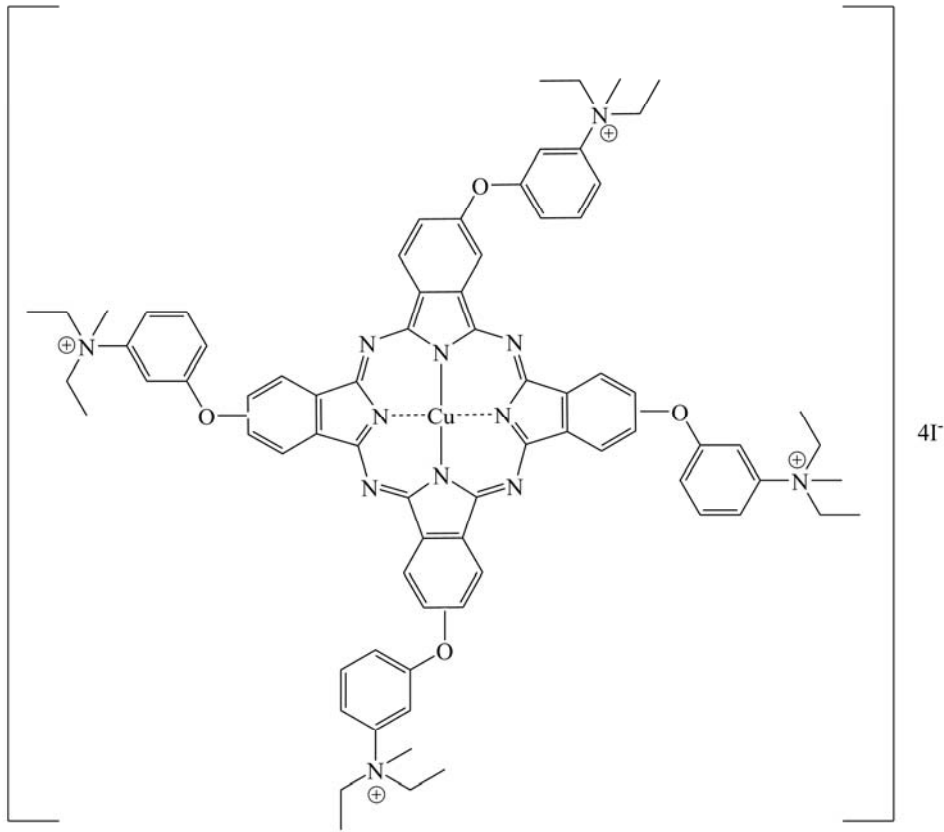
29 mg (0.025 mmol) metallsiz ftalosiyenin ve 142 mg (1 mmol) metiliyodür 10 cm<sup>3</sup> kloroform içerisinde çözülür. Karışım 70 °C sıcaklıkta karanlıkta 4 gün süre ile ısıtılarak karıştırılır. Elde edilen yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutularak süzülür. Süzüntüden kalan madde ortamda olabilecek yan ürünlerden kurtuluncaya kadar sıcak kloroform ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Elde edilen madde yeşil renktedir. Verim: 22 mg (%51), E.N.: > 200, C<sub>76</sub>H<sub>82</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>I<sub>4</sub>



**Şekil 5.8 :** Kuaternize metallsiz ftalosiyenin (5).

**5.9 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-diethylmetilamonyum)fenoksi]ftalosiyeninbakır(II) iyodür (6)**

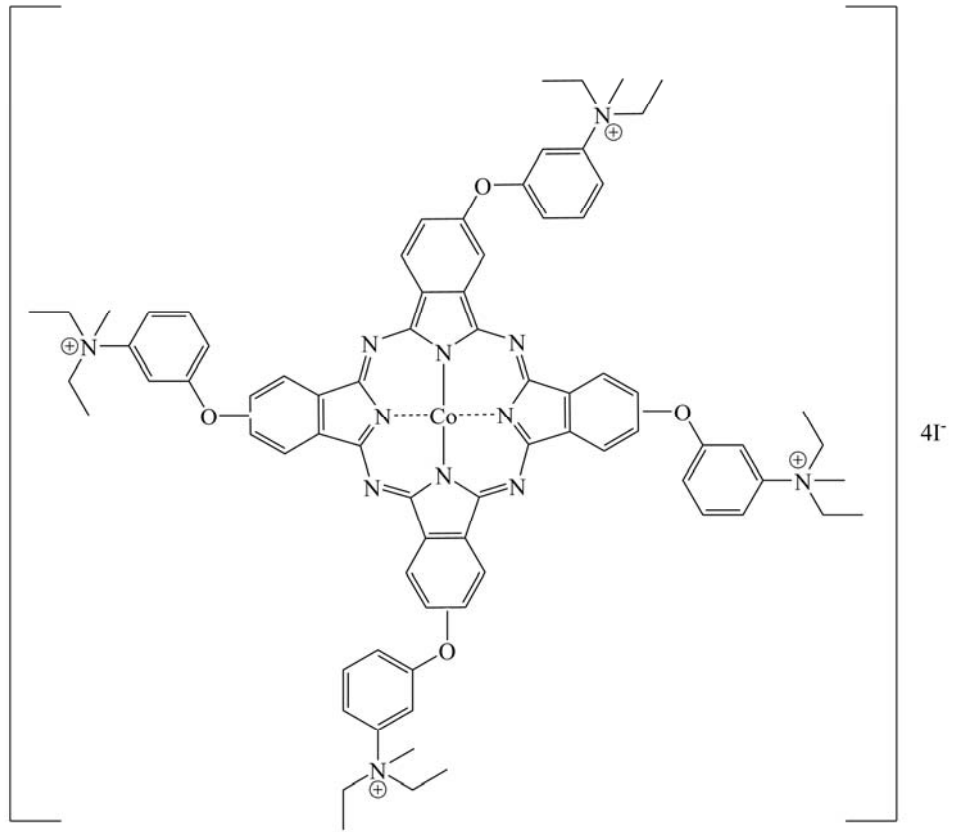
30 mg (0.025 mmol) bakır(II) ftalosiyenin ve 142 mg (1 mmol) metiliyodür 10 cm<sup>3</sup> kloroform içerisinde çözülür. Karışım 70 °C sıcaklıkta karanlıta 4 gün süre ile ısıtılarak karıştırılır. Elde edilen yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutularak süzülür. Süzüntüden kalan madde ortamda olabilecek yan ürünlerden kurtuluncaya kadar sıcak kloroform ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Elde edilen madde yeşil renktedir. Verim: 28 mg (%64), E.N.: > 200, C<sub>76</sub>H<sub>80</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>I<sub>4</sub>Cu



**Şekil 5.9 :** Kuarternize bakır(II) ftalosiyenin (6).

**5.10 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]ftalosiyankobalt(II) iyodür (7)**

30 mg (0.025 mmol) kobalt(II) ftalosiyanın ve 142 mg (1 mmol) metiliyodür 10 cm<sup>3</sup> kloroform içerisinde çözülür. Karışım 70 °C sıcaklıkta karanlıta 4 gün süre ile ısıtılarak karıştırılır. Elde edilen mavi süspansiyon oda sıcaklığına soğutularak süzülür. Süzüntüden kalan madde ortamda olabilecek yan ürünlerden kurtuluncaya kadar sıcak kloroform ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Elde edilen madde mavi renktedir. Verim: 25 mg (%57), E.N.: > 200, C<sub>76</sub>H<sub>80</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>I<sub>4</sub>Co



**Şekil 5.10 : Kuaternize kobalt(II) ftalosiyanın (7).**



## 6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmanın ilk kısmında 4 pozisyonunda 3-(dietilamino)fenoksi grubu içeren 1,2-disiyanobenzen türevi, eter ve tioeter süstitüe ftalonitril türevlerinin hazırlanmasında kullanılan tek basamaklı bir reaksiyonla, 4-nitroftalonitrilin 3-(dietilamino)fenol ile DMF içerisinde 50 °C de susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir [61,-63]. 48 saat süren reaksiyon sonunda reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek çöktürülmüş ve süzülüp yıkandıktan sonra hegzanda kristallendirilerek saflaştırılmıştır. % 48 verimle elde edilen 1 bileşiğinin erime noktası 78 °C olarak gözlenmiştir. 1 bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında C≡N gruplarının gerilme titreşimleri 2234 cm<sup>-1</sup>, alifatik grupların 2966-2924 cm<sup>-1</sup>, aromatik grupların ise 3078 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. 1 bileşiğinin ve 4-nitroftalonitrilin IR spektrumlarının karşılaştırıldığında 1548 cm<sup>-1</sup> de 4-nitroftalonitrildeki NO<sub>2</sub> grubuna ait pikin kaybolması ve Ar-O-Ar grubuna ait 1275-1245 cm<sup>-1</sup> de yeni piklerin gözlenmesi 1 bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir [64-67]. 1 bileşiğinin CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar 6.31-8.0 ppm arasında multipl olarak alifatik CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> protonları sırasıyla 3.36-3.41 ve 1.11-1.14 ppm arasında multipl olarak gözlenmiştir.

Bu çalışmanın ikinci kısmında ise sentezlenen 1 bileşiğinin ftalosiyanin türevleri hazırlanmıştır. Metalsiz ftalosiyaninin 2 hazırlanması için 1 bileşiği hegzanol içerisinde katalitik miktarda DBU varlığında 140 °C sıcaklıkta, azot atmosferi altında 24 saat süre ile karıştırılarak ısıtılmış reaksiyon sonunda reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek çöktürülmüş ve süzülerek önce metanol-su (1:1) karışımı ile yıkanmış sonrada etanol ile yıkanarak vakumda kurutulmuştur. Ürün kolon kromatoğrafisi ile saflaştırılmıştır. Kolon kromatoğrafisinde sabit faz olarak silika jel, hareketli faz olarak THF:CHCl<sub>3</sub> 1:100 karışımı kullanılmıştır. Bu şekilde periferik konumlarda dört tane 3-(dietilamino)fenoksi grubu taşıyan tetra-süstitüe metalsiz ftalosiyanin, 2 dört izomerinin karışımı olarak % 43 verimle yeşil renkli bir madde olarak elde edilmiştir. 2 nolu bileşiğin CDCl<sub>3</sub> içerisinde alınan NMR

spektrumunda aromatik protonlar 8,68-6,35 aralığında multiyet olarak etilaminofenoksi grubundaki CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> gruplarına ait protonlar sırasıyla 3,47-3,53 ve 1,27-1,46 ppm aralıklarında multiyet olarak gözlenmiştir. Ftalosiyanın makrohalkası içerisindeki NH protonları ise -3.92 ppm de singlet olarak gözlenmiştir. **2** bileşiğinin kloroformdaki UV-Vis spektrumunda D<sub>2h</sub> simetrisinden kaynaklanan Q bandı yarılmaması 670 nm ve 704 nm de, agregasyon pikleri ise küçük birer omuz şeklinde 609 nm ve 642 nm de gözlenmiştir. B bandı ise 340 nm de gözlenmiştir [68, 69]. **2** bileşiğinin MicrOTOF yöntemiyle ile alınan kütle spektrumunda 1167.7 [M]<sup>+</sup> mol piki gözlenmiştir.

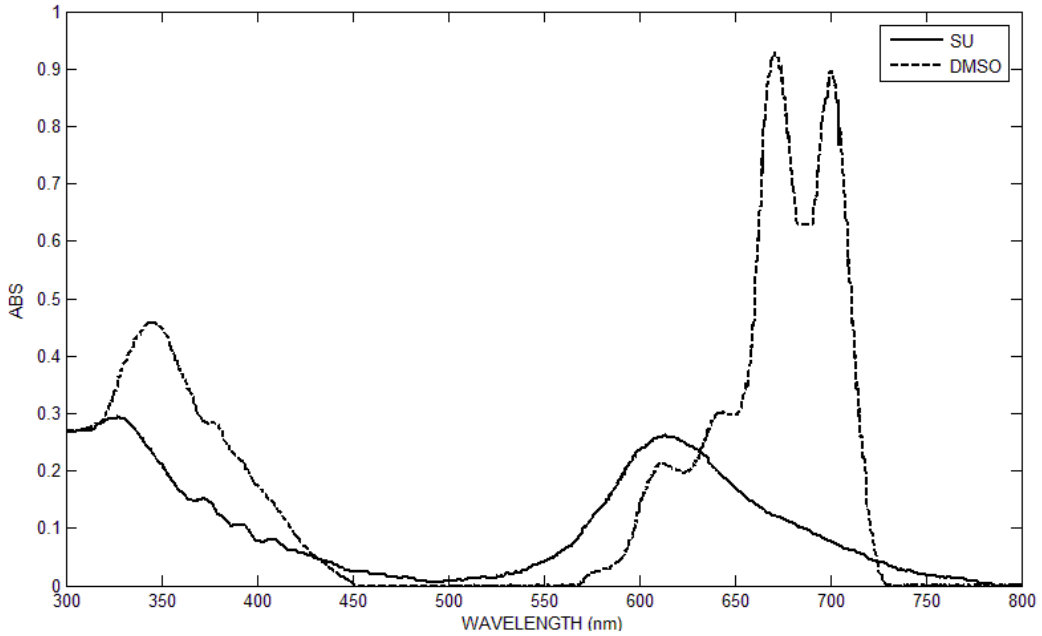
Metalli ftalosiyaninler **3** ve **4** metallsiz ftalosiyanine benzer şekilde sadece farklı olarak reaksiyon ortamında CuCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> metal tuzları kullanılarak hazırlanmıştır. Saflaştırma işlemleri de metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin saflaştırılması ile aynıdır. **3** bileşiği yeşil renkli ve % 56 gibi yüksek bir verimle, **4** bileşiği ise mavi renkli ve % 47 gibi oldukça iyi bir verimle elde edilmiştir. **3** bileşiğinin kloroformdaki UV-Visible spektrumuna bakıldığında Q bandı 684 nm B bandı ise 339 nm de agregasyon piki ise küçük bir omuz şeklinde 616 nm de gözlenmiştir. MicrOTOF yöntemiyle ile alınan kütle spektrumunda 1228.6 [M]<sup>+</sup> mol piki gözlenmiştir. **4** bileşiğinin kloroformdaki UV-Visible spektrumuna bakıldığında Q bandı 675 nm B bandı ise 325 nm de ve agregasyondan kaynaklanan pik ise 609 nm de küçük bir omuz şeklinde gözlenmiş, MicrOTOF yöntemiyle ile alınan kütle spektrumunda 1224.6 [M]<sup>+</sup> mol piki gözlenmiştir.

**2**, **3** ve **4** ftalosiyaninlerinin IR spektrumlarına bakıldığında **3** ve **4** bileşiklerinin IR spektrumlarının çok benzer olduğu gözlenmiştir. Metallsiz ftalosiyaninde ise ftalosiyanın makrohalkası içerisindeki NH grubuna ait titreşim frekansları 3289 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir.

Bu çalışmanın son aşamasında ise **2**, **3** ve **4** ftalosiyaninleri kuaternize edilerek bu ftalosiyaninlerin suda çözünen türevleri olan **5**, **6** ve **7** bileşikleri sentezlenmiştir. Bunun için **2**, **3** ve **4** bileşikleri kloroform içerisinde metil iyodürün aşırısı ile karanlıkta 70 °C sıcaklıkta 4 gün süre karıştırılıp, sonra reaksiyon karışımları soğutulularak süzölmüş ve süzöntüler sıcak kloroformla yıkanarak kurutulmuştur.

Suda çözünür metallsiz ftalosiyanın, **5** yeşil renkli % 51, Cu(II) ftalosiyanın % 64 verimle suda yeşil renkli ve Co(II) ftalosiyanın %50 verimle mavi renkli bir madde olarak elde edilmiştir.

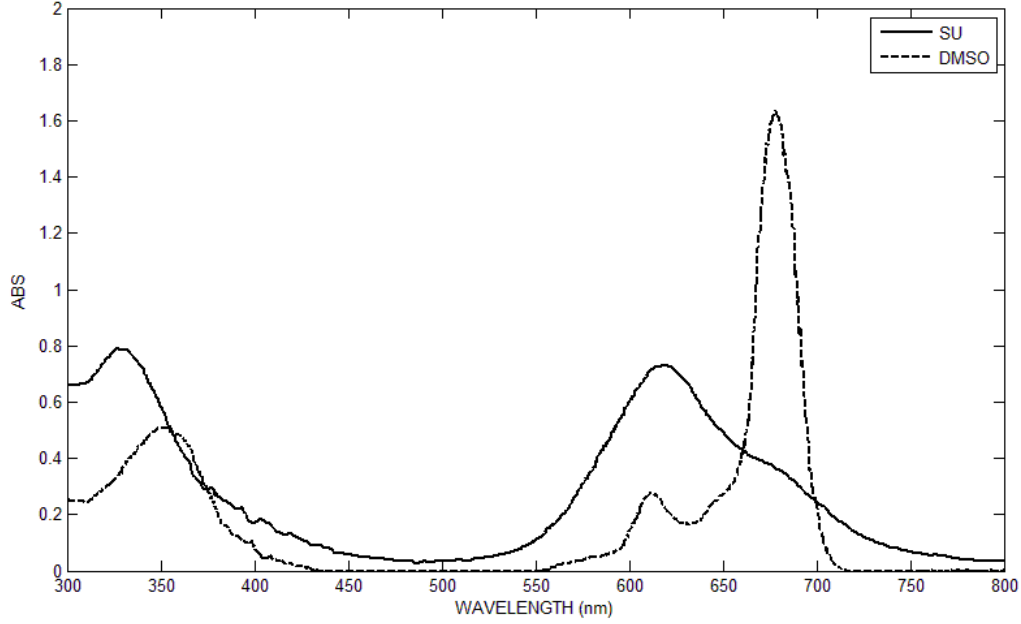
Ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları çözücüye bağlıdır. Ftalosiyanınların polar çözücülerde daha fazla agregasyona uğradıkları bilinmektedir bu durum **5** bileşiğinin sudaki ve DMSO daki UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 6.1) açıkça görülmektedir. DMSO'daki Q bandı şiddetinin sudaki Q bandı şiddetinden önemli ölçüde büyük olduğu görülmektedir. **5** bileşiğinin sudaki Q bandı polar ortamda moleküllerin kümelenmesinin bir göstergesi olarak 615 nm de tek bir pik olarak görülmektedir [70], B bandı ise 330 nm civarlarında gözlenmiştir.  $D_{2h}$  simetrisinden kaynaklanan Q bandındaki yarıma suda görülmezken DMSO da görülmektedir. DMSO daki UV-Vis spektrumunda Q bandı 671 ve 701 nm de B bandı 345 nm de görülmüştür.



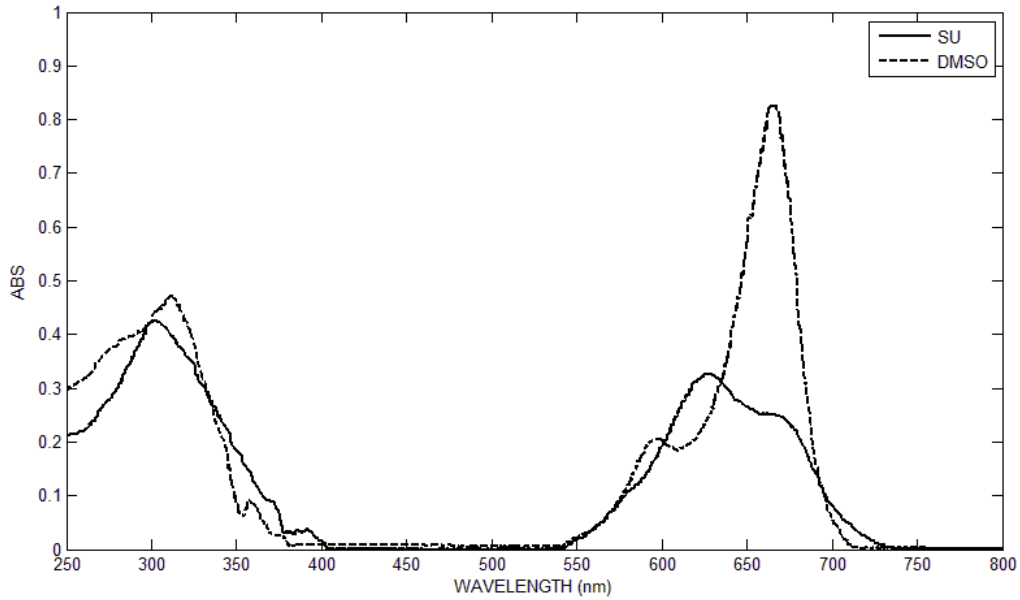
**Şekil 6.1** : **5** bileşiğinin sudaki ve DMSO'daki UV-vis spektrumları.

Suda çözünür metallsiz ftalosiyanınlarında olduğu gibi suda çözünür metalli ftalosiyanınlarında de suda daha fazla agregasyon olduğu için DMSO daki Q bandlarının daha şiddetli olduğu gözlenmiştir. **6** bileşiğinin Q bandı, DMSO da ve suda sırasıyla 678 nm ve 619 nm de gözlenmiştir. B bandının ise yine DMSO da ve suda sırasıyla 352 ve 327 nm de gözlenmiştir. **7**, bileşiğinin Q bandı DMSO da ve suda 667 ve 626 nm de gözlenmiştir. B bandı ise DMSO ve suda sırasıyla 340 ve 302 nm de gözlenmiştir. Suda çözünür ftalosiyanınların sudaki ve DMSO daki B bandları

karşılaştırıldığında ise sudaki çözeltilerinde B bandındaki absorpsiyonun kısa dalgaboyuna kaydığı görülmektedir (Şekil 6.2, 6.3). Suda-çözünür ftalosiyanınlarının IR spektrumlarına bakıldığında önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 6.2 : 6 bileşiğinin sudaki ve DMSO daki UV-Vis spektrumları.



Şekil 6.3 : 7 bileşiğinin sudaki ve DMSO daki UV-Vis spektrumları.



## KAYNAKLAR

- [1] **Braun, A. and Tcherniac, J.**, 1907. Über die producte der einwirkung von auf acetanhydrid phtalamid, *Berichte der Deutschen Chemischen Gessellschaft*, **40**, 2709-2714.
- [2] **De Diesbach, H. and von der Wied, E.**, 1927. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre la pyridine, *Helvetica Chem. Acta*, **10**, 886-887.
- [3] **Leznoff, C. C. and Lever, A.B.P.**, 1996. Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol:4. Pp.2, VCH, New York.
- [4] **Polley, R., Heekmann, H. and Hanack, M.**, 1997. In houben-weyl ; 4th ed., Vol.E9, pp. 718-742, Thieme, Stuttgart.
- [5] **Eberhardt, W. and Hanack, M.**, 1998. Synthesis of hexadecaalkyl-substituted metal phthalocyanines, *Synthesis*, 1760-1764.
- [6] **Hannack, M., Lang, M.**, 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds, *Adv. Mater.*, **6**, 819-833.
- [7] **Schlettwein, D., Wöhrle, D., Jaeger, N.I.**, 1989. Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrazinotetraazaporphyrins, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2882-2886.
- [8] **Dogo, S., Germain, J.P., Maleysson, C., Pauly, A.**, 1992. Interaction Of NO<sub>2</sub> with Copper Phthalocyanine Thin-Films .2. Application to Gas Sensing, *Thin Solid Films*, **219**, 251-256.
- [9] **Simon, J., Sirlin, C.**, 1989. Mesomorphic Molecular Materials for Electronics, Optoelectronics, Iono-Electronics - Octaalkyl-Phthalocyanine Derivatives, *Pure Apply Chem.*, **61**, 1625-1629.
- [10] **Torre, de la, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T.**, 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1671-1683.
- [11] **Cook, M.J., McKeown, N.B., Simmons, J.M., Thomson, A.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., et al**, 1991. Spectroscopic and X-Ray-Diffraction Study of Langmuir-Blodgett-Films of Some 1,4,8,11,15,18-Hexaalkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)-Phthalocyanines, *J. Mater. Chem.*, **1**, 121-127.
- [12] **Boyle, R. W., Leznoff, C. C., Van Lier, J. E.**, 1993. Biological-Activities of Phthalocyanines.16.Tetrahydroxy- and Tetraalkylhydroxy Zinc Phthalocyanines - Effect of Alkyl Chain-Length on Invitro and Invivo Photodynamic Activities, *Br. J. Cancer*, **67**, 1177-1181.
- [13] **Ogunsipe, A., Nyokong, T.**, 2005 Photophysical and photochemical studies of sulphonated non-transition metal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **173**, 211-220.

- [14] **Kahl, S. B., Li, J.**, 1996 Synthesis and Characterization of a Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy, *Inorg. Chem.*, **35**, 3878-3880.
- [15] **Filippis, M. P., Dei, D., Roncucci G.**, 2000. Synthesis of a new water-soluble octacationic phthalocyanine derivative for PDT, **41**, 9143-9147.
- [16] **Sharman, W. M., Kudrevich, S. V., van Lier, J. E.**, 1996 Novel water-soluble phthalocyanines substituted with phosphanate moieties on the benzo ring, **37**, 5831-5834.
- [17] **Zhu, Y. J., Huang, J. D., Jiang, X. J., Sun J. C.**, 2006. Novel silicon phthalocyanines axially modified by morpholine: Synthesis, complexation with serum protein and in vitro photodynamic activity, **9**, 473-477.
- [18] **McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Pres.* Cambridge.
- [19] **Robertson, J.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, **29**, 615-621.
- [20] **Ger. Patent 2 504 150**, 1975; Geren, H.; Fabian, W. (BASF AG);1976.Chem. Abstr. 85, 178982.
- [21] **Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Gul, A., Bekaroğlu, Ö.**, 2000. Novel Crown Ether-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **45**, 9-14.
- [22] **Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö.**, 1999. Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 11-Membered Triaza Macrocycles, *J. Chem. Res.*, (S), **12**, 702-703.
- [23] **Dinçer, H. A., Gül, A., Koçak, M. B.**, 2007. Tuning of phthalocyanine absorption ranges by additional substituents. *Dyes and Pigments*, **74**, 540-550.
- [24] **Dinçer, H. A., Gül, A., Koçak, M. B.**, 2004. A novel route to 4-chloro-5-alkylphthalonitrile and phthalocyanines derived from it. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **8**, 1204-1208.
- [25] **Arslanoğlu, Y., Hamuryudan, E.**, 2007. Synthesis and derivatization of near-IR absorbing titanylphthalocyanines with dimethylaminoethylsulfanyl substituents *Dyes and Pigments*, **75**, 150-155.
- [26] **Bayır, Z. A.**, 2005. Synthesis and characterization of novel soluble octa-cationic phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, **65**, 235-242.
- [27] **Leznoff, C. C., Lever, A. B. P.**, 1989. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 1, VCH, Weinheim.
- [28] **Leznoff, C. C., Lever, A. B. P.**, 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 2, VCH, Weinheim.
- [29] **Leznoff, C. C., Lever, A. B. P.**, 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 3, VCH, Weinheim.

- [30] **Leznoff, C. C., Lever, A. B. P.**, 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 4, VCH, Weinheim.
- [31] **Meller, A., Ossko, A.**, 1972. *Monatsh. Chem.* **103**, 150-155
- [32] **Marks, T. J., Stojakovic, D. R.**, 1978. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4519-4527.
- [33] **Eberhardt, W., Hanack, M.**, 1997. Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines Synthesis, 95-100.
- [34] **Şener, M. K., Gül, A., Koçak, M. B.**, 2003. Synthesis of tetra(tricarbethoxy)- and tetra(dicarboxy)- substituted soluble phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **7**, 617-622.
- [35] **Hanack, M., ve Lang, M.**, 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds *Adv. Mater.*, **6**, 819-833.
- [36] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., ve Yamada A.**, 1993. A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines *Synthesis*, 194-196.
- [37] **Chambrier, I., Hughes, D. L., Swarts, J. C., Isare, B., Cook, M. J.**, 2006. First example of a di-cadmium tris phthalocyanine triple-deckersandwich complex, *Chem. Commun.*, **33**, 3504 – 3506.
- [38] **Linstead, R.P., Bradbrook, E.F.**, 1936. Naphthalene-1,2-Dinitrile, *J. Chem. Soc.*, **30**, 1744-1748.
- [39] **Hanack, M., Schmid, G., Sommerauer, M.**, 1993. Chromatographic-Separation of the 4 Possible Structural Isomers of a Tetrasubstituted Phthalocyanine- Tekrakis(2-Ethylhexyloxy)Phthalocyaninatonicel(II), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1422-1424.
- [40] **Koray, A.R., Ahsen, V., Bekeroğlu, Ö.**, 1986. Preparation of Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties, *J. Chem. Soc.*, 932-933.
- [41] **Aoudia, M., Cheng, G. Z., Kennedy, V. O., Kenney, M. E., Rodgers, M. A. J.**, 1997. Synthesis of a Series of Octabutoxy- and Octabutoxybenzophthalocyanines and Photophysical Properties of Two Members of the Series, *J. Am.Chem.Soc.*, **119**, 6029-6039.
- [42] **De La Torre, G., Torres, T.**, 1997. Synthesis and Characterization of Highly Conjugated Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 221-226.
- [43] **Kobayashi, N.**, 1999. Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subzaporphyrins, Subphthalocyanines Subnaphthalocyanines and Related Compounds, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 453-467.
- [44] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S. I., Osa, T.**, 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogs by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640-9641.
- [45] **Leznoff, C. C., Hall, T. W.**, 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3023-3026.

- [46] **Thomas, A. L.**, 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton, Florida.
- [47] **Rodriguez-Mendez, M. L., In, Grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V.**, editrors. Encyclopedia of Sensors. American Scientific Publishers, New York.
- [48] **Petty, M. C.**, 1996. Langmuir-Blodgett Films, Cambridge University Pres., Cambridge.
- [49] **Mukhopadhyay, S., Hogarth, C. A.**, 1994. Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films, *Adv. Mater.*, **6**, 162-164.
- [50] **Roberts, G. G.**, 1990. Langmuir-Blodgett Films, Plenum Pres, New York.
- [51] **Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P., Valli, L.**, 1999. Gas Sensitivity Measurements on NO<sub>2</sub> Sensors Based on Copper(II) Tetrakis(N-Butylaminocarbonyl)Phthalocyanine LB Films, *Langmuir*, **15**, 1748-1753.
- [52] **Souto, J., de Saja, J. A., Gobernado, M. I., Rodriguez-Mendez, M. L., Aroca, R.**, 1993. NO(X) Gas-Detection with Langmuir-Blodgett Monolayers of Tetra-Tert-Butyl Phthalocyanine Complexes, *Sens. Actuators B Chem.*, **16**, 306-311.
- [53] **Campbell, D., Collins, R. A.**, 1995. Spectral Response of Monoclinic and Triclinic Lead Phthalocyanine to Nitrogen-Dioxide, *Thin Solid Films*, **261**, 311-316.
- [54] **Souto, J., Aroca, R., de Saja, J. A.**, 1994. Gas-Adsorption and Electrical-Conductivity of Langmuir-Blodgett-Films of Terbium Bisphthalocyanine, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8998-9001.
- [55] **Baumgartner, R., Krammer, B., Pottier, R., Stepp, H.**, 2006. Photodynamic Therapy with Ala, RSC Publishing.
- [56] **Gomer, C. J.**, 1991, Preclinical examination of first and second generation photosensitizers used in photodynamic therapy, *Photochem. Photobiol.*, **54**, 1093–1107
- [57] **Gomer, C. J., Ferrario, A., Hayashi, N., Rucker, N., Szirth B. C. and Murphree, A. L.**, 1988. Molecular, cellular, and tissue responses following photodynamic therapy, *Lasers Surg. Med.*, **8**, 450–463.
- [58] **Moan, J., and Berg, K.**, 1991. The photodegradation of porphyrins in cells can be used to estimate the lifetime of singlet oxygen, *Photochem. Photobiol.*, **53**, 549-533.
- [59] **Bonnet, R.**, 2000. Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, Gordon and Breach Science, Amsterdam.
- [60] **Url-1** <<http://www.bmb.leeds.ac.uk/pdt/individualPs.htm>>, alındığı tarih 29.04.2009
- [61] **Dabak, S., Gümüş, G., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.**, 1996, Synthesis and properties of new phthalocyanines with tertiary or quaternarized aminoethylsulfanyl substituents, *J Coord Chem*, **38**, 287

- [62] **Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.**, 1991. Synthesis and Characterization of a New Copper (II) Phthalocyaninate Substituted with Four 15-Membered Tetraazamacrocycles and Its Water-soluble Pentanuclear Complexes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **12**, 3367-3371.
- [63] **Karaoğlu, H. R. P., Gül A., Koçak M. B.**, 2008. Synthesis and characterization of a new tetracationic phthalocyanine. *Dyes and Pigments*, **76**, 231-235.
- [64] **Hamuryudan, E.**, 2006. Synthesis and solution properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers, *Dyes and Pigments*, **68**, 151-157.
- [65] **Kalkan, A., Bayir, Z. A.**, 2006. Phthalocyanines with rigid carboxylic acid containing pendant arms, *Polyhedron*, **25**, 39-42.
- [66] **Yenilmez, H. Y., Özçesmeci, İ., Okur, A. İ., Gül, A.**, 2004. Synthesis and characterization of metal-free and metallo phthalocyanines with four pendant naphthoxy-substituents. *Polyhedron*, **23**, 787-791.
- [67] **Dei D., Chiti G., De Filippis M. P., Fanteti L., Giuliani F., Giuntini F., Soncin M., Jori G. and Roncucci G.**, 2006. Phthalocyanines as photodynamic agents for the inactivation of microbial pathogens. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **10**, 147-159.
- [68] **Bekaroğlu, Ö.**, 1996, Phthalocyanines containing macrocycles. *Applied Organometallic Chemistry*, **10**, 605-622.
- [69] **Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M. B., Bekaroğlu, Ö.**, 2001. Synthesis of new metal-free and metal-containing phthalocyanines with tertiary or quaternary aminoethyl substituents. *Monatshefte für Chemie*, **132**, 813-819.
- [70] **Dinçer, H. A., Koca, A., Gül, A., Koçak, M. B.**, 2008, Novel phthalocyanines bearing both quaternizable and bulky substituents, *Dyes and Pigments*, **76**, 825-831.



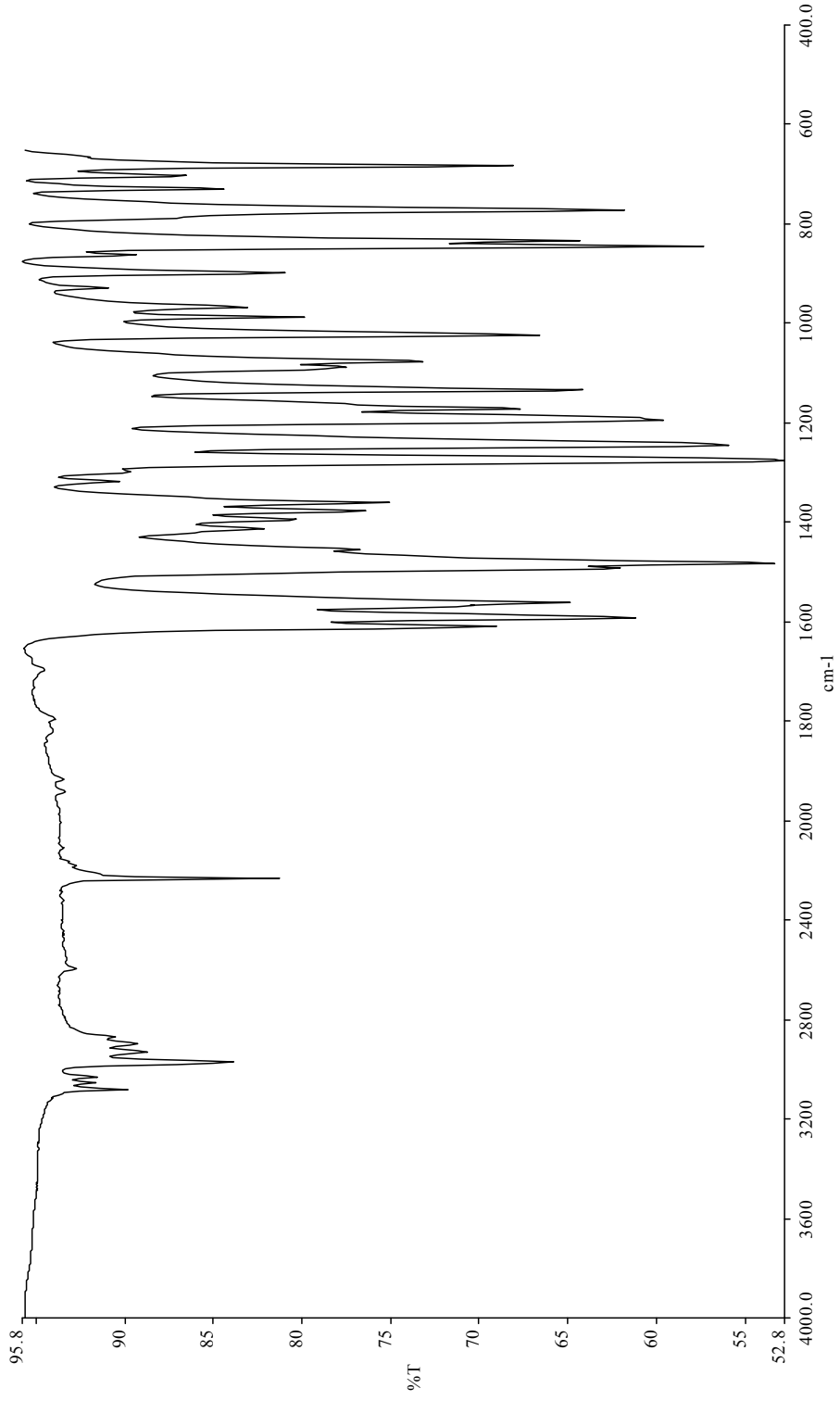
## **EKLER**

- EK A.1** : 1'in IR spektrumu
- EK A.2** : 1'in <sup>1</sup>H NMR spektrumu (Aseton-d<sub>6</sub>)
- EK A.3** : 2'nin IR spektrumu
- EK A.4** : 2'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu.(CDCl<sub>3</sub>)
- EK A.5** : 2'nin MİCRO-TOF kütle spektrumu
- EK A.6** : 2'nin kloroformdaki UV-Vis spektrumu
- EK A.7** : 3'ün IR spektrumu
- EK A.8** : 3'ün MİCRO-TOF kütle spektrumu
- EK A.9** : 3'ün kloroformdaki UV-Vis spektrumu
- EK A.10** : 4'ün IR spektrumu
- EK A.11** : 4'ün MİCRO-TOF kütle spektrumu
- EK A.12** : 4'ün kloroformdaki UV-Vis spektrumu
- EK A.13** : 5'in IR spektrumu
- EK A.14** : 5'in Su ve DMSO'daki UV-Vis spektrumları
- EK A.15** : 6'nın IR Spektrumu
- EK A.16** : 6'nın Su ve DMSO'daki UV-Vis spektrumları
- EK A.17** : 7'nin IR spektrumu
- EK A.18** : 7'nin Su ve DMSO'daki UV-Vis spektrumları



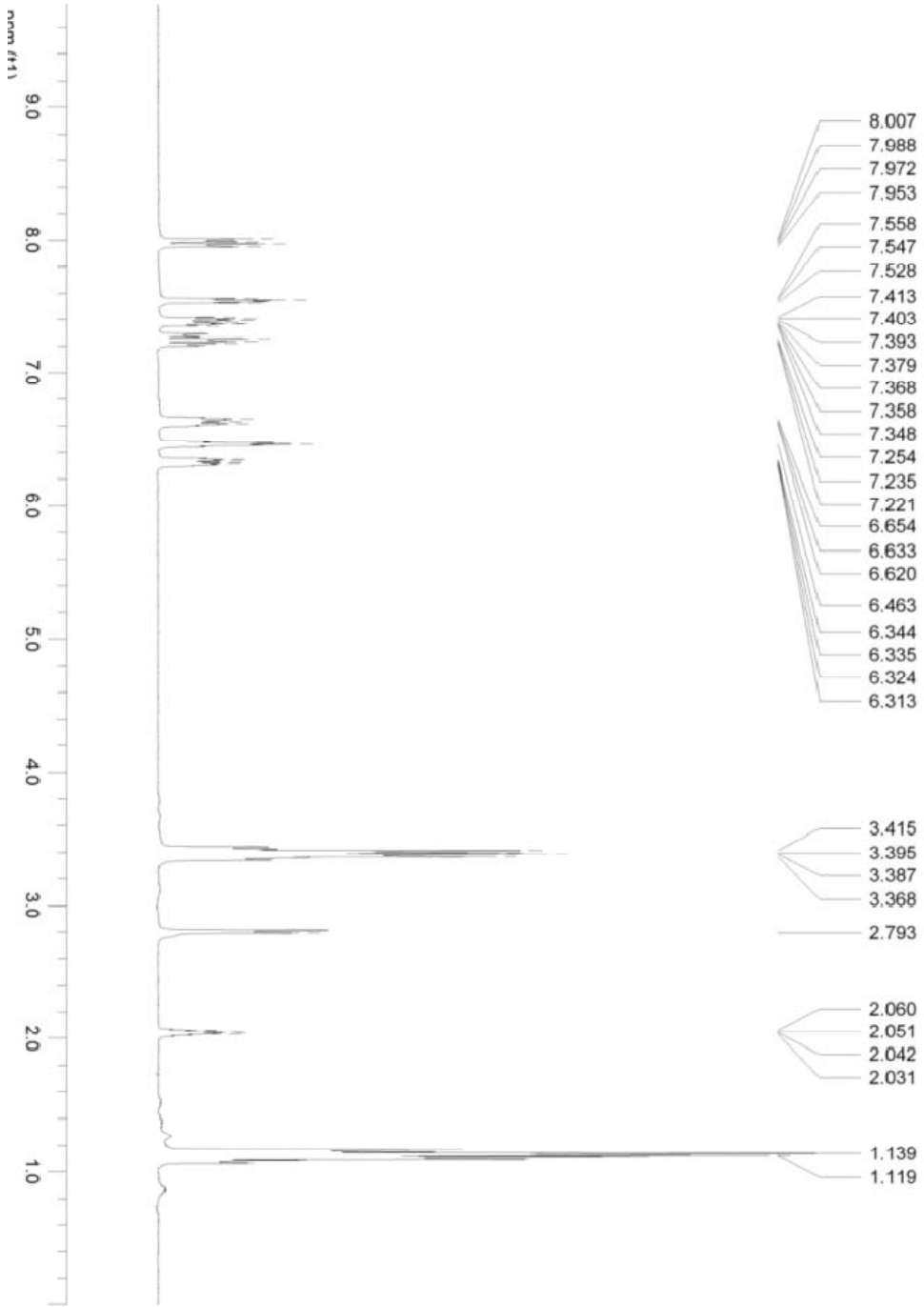


**EK A.1**



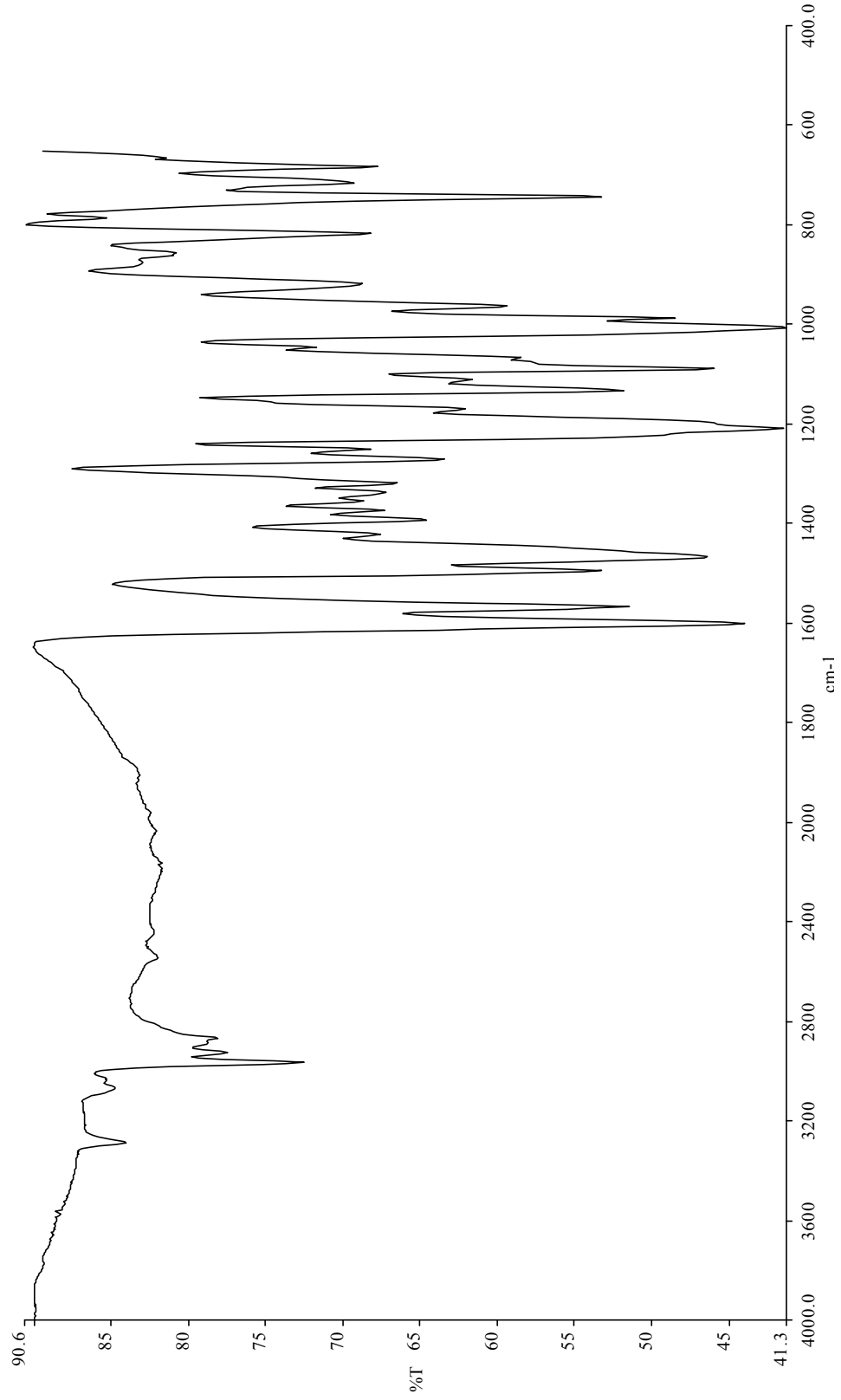
**Şekil A. 1** : [4-(3-(diethylamino)fenoksi)]ftalonitril (1) bileşğine ait IR Spektrumu

## EK A.2



Şekil A.2 [4-(3-(diethylamino)fenoksi)]ftalonitril (1) bileşiğine ait döttero aseton içerisindeki <sup>1</sup>H NMR Spektrogramu

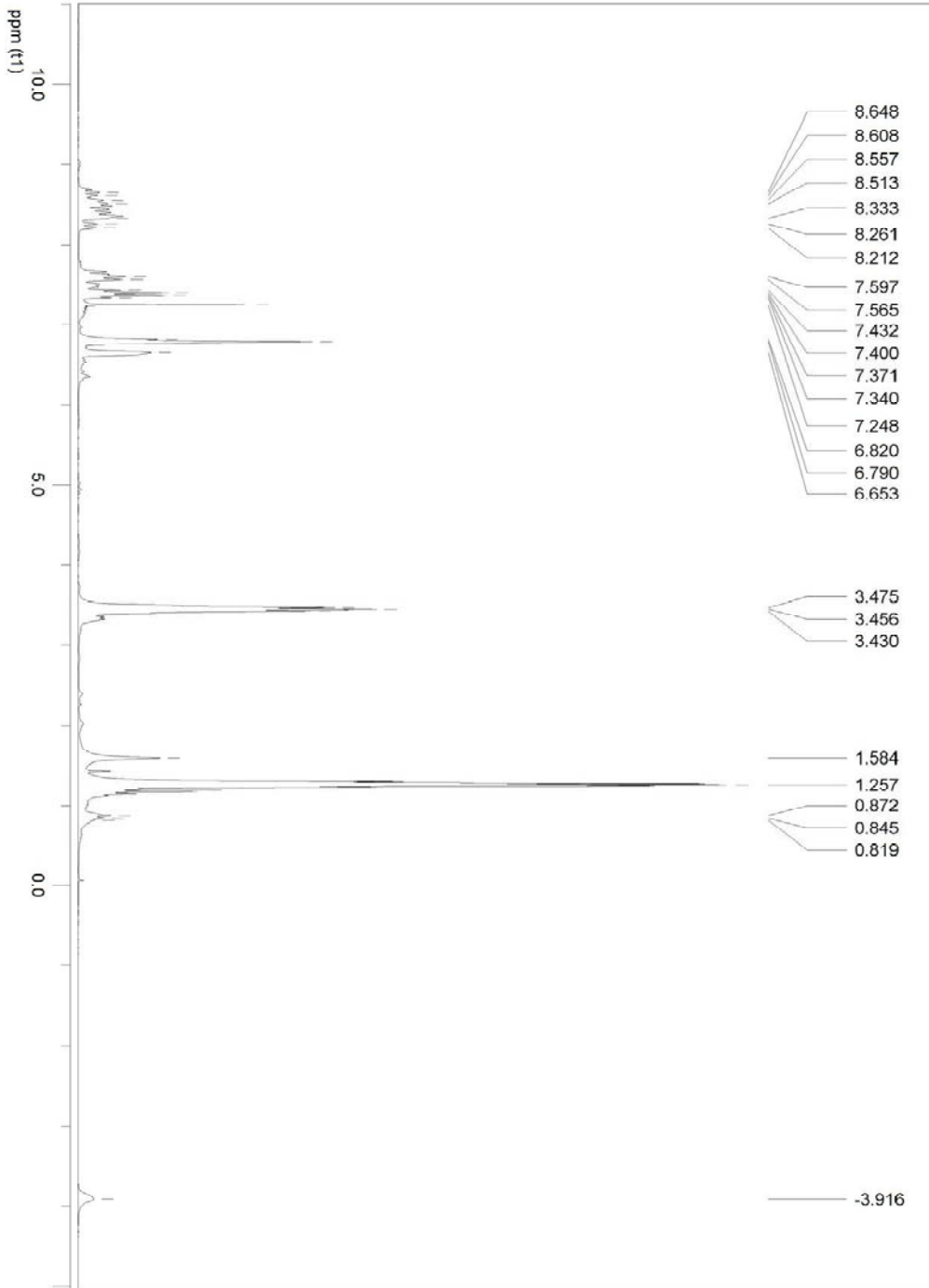
EK A.3



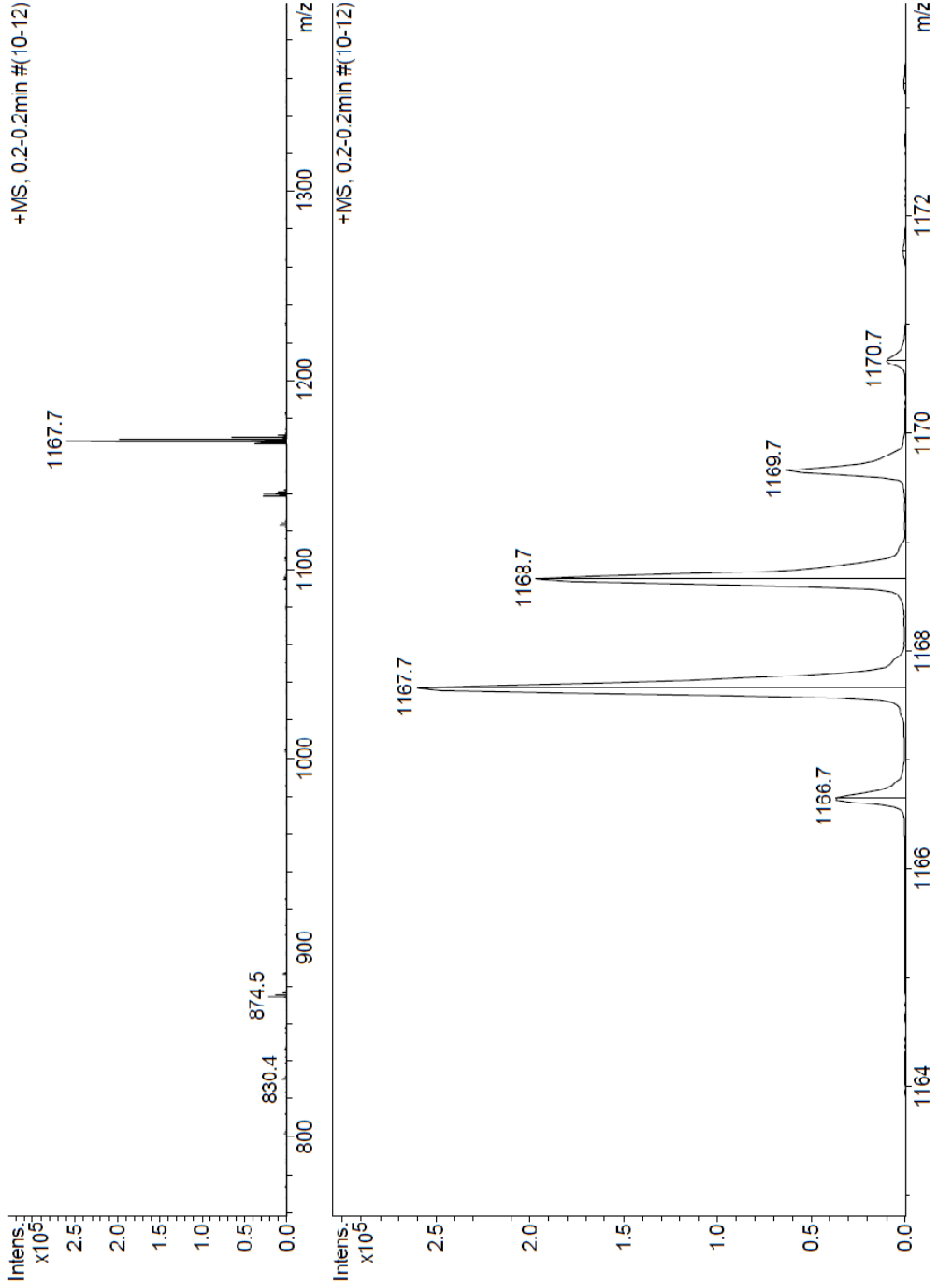
Şekil A.3 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanin (2) ait IR Spektrumu

## EK A. 4

Şekil A.4 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]falosiyanın (2) ait CDCl<sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



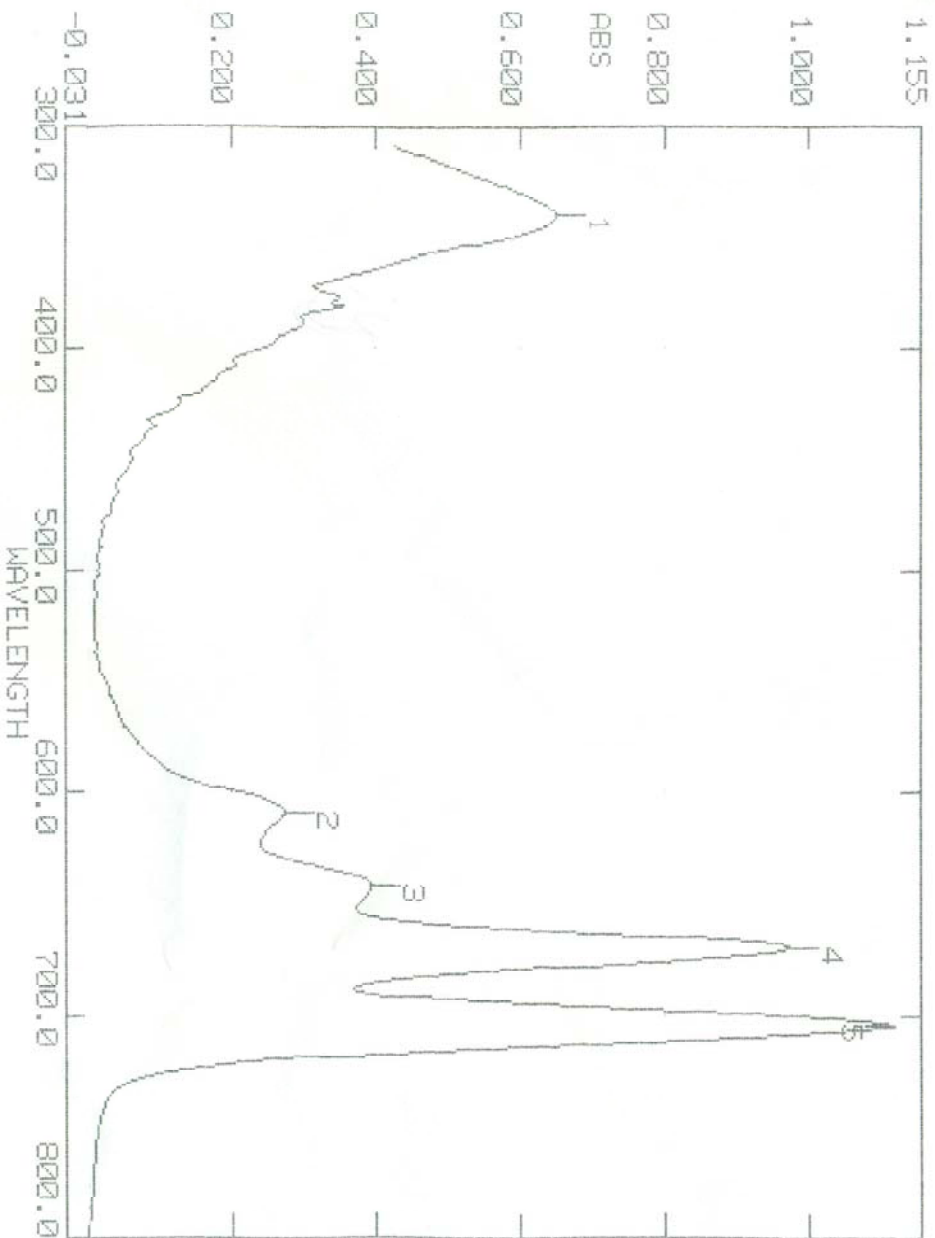
## EK A.5

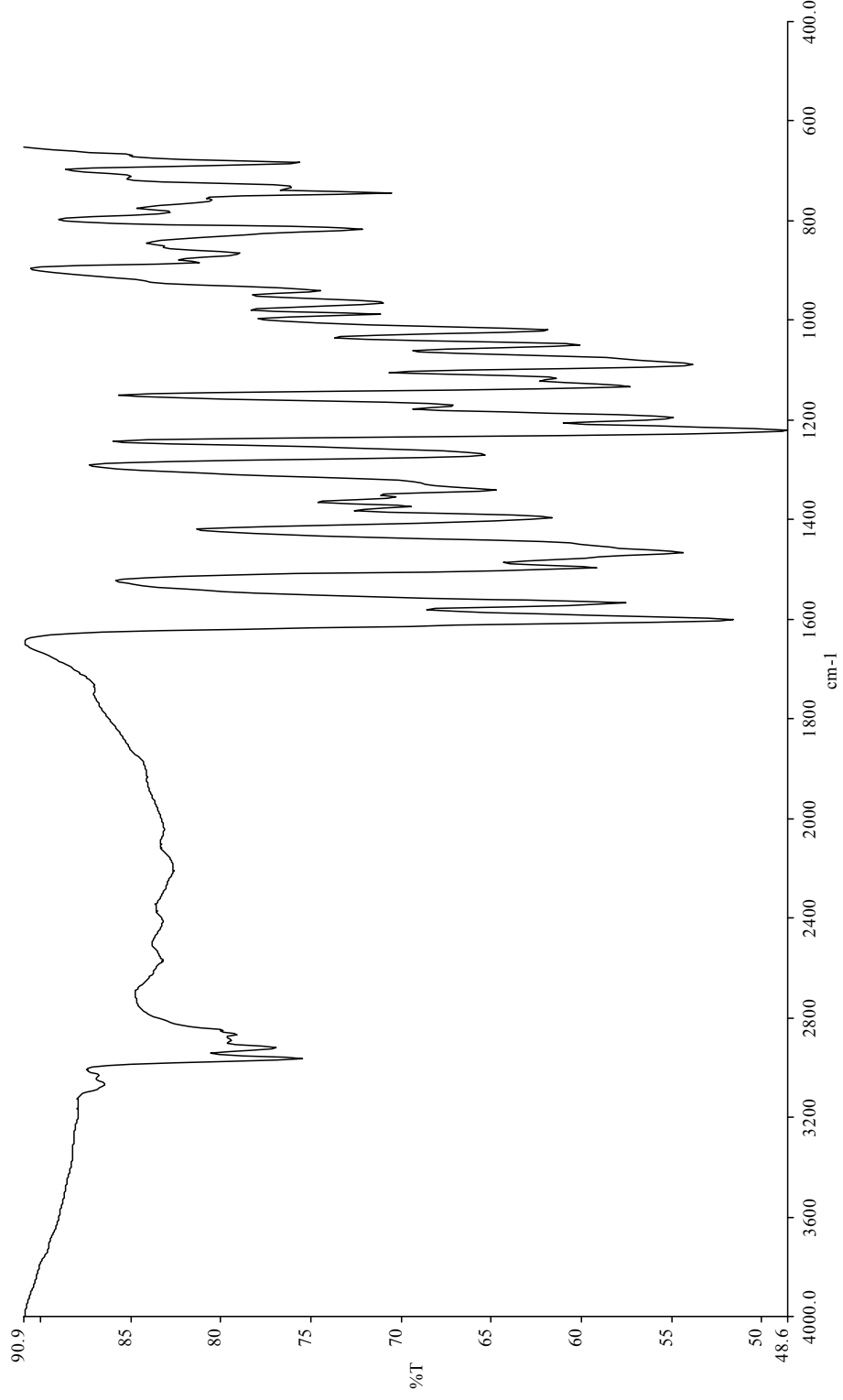


Şekil A.5 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(diethylamino)fenoksi]flalosiyanin (2) bileşiğine ait Kütle Spektrumu

## EK A.6

Şekil A.6 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanin (2) bileşiğinin kloroformdaki UV-Vis Spektrumu

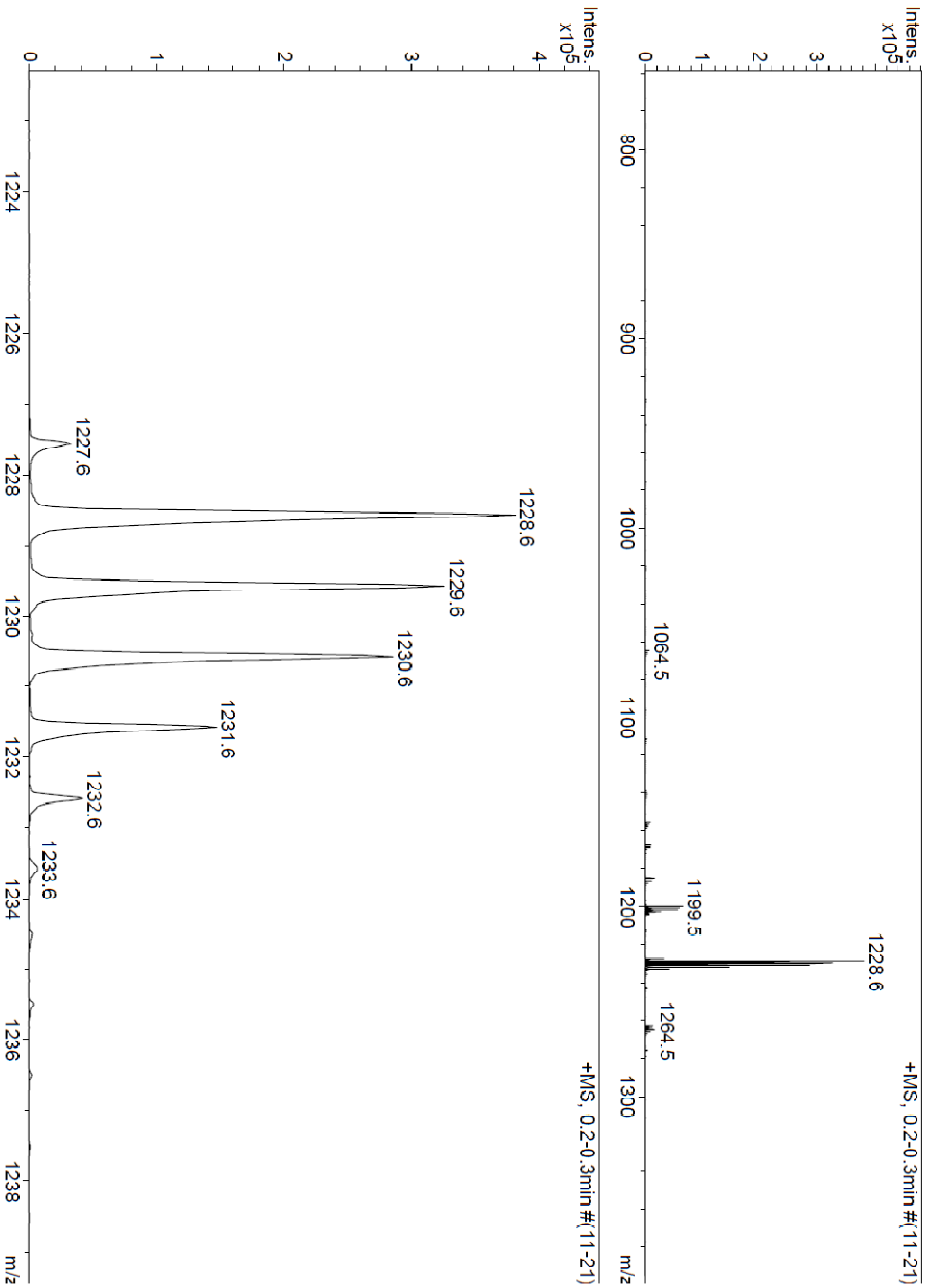




**Şekil A.7** 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyanatobakır(II) (3) bileşiğine ait IR Spektrumu

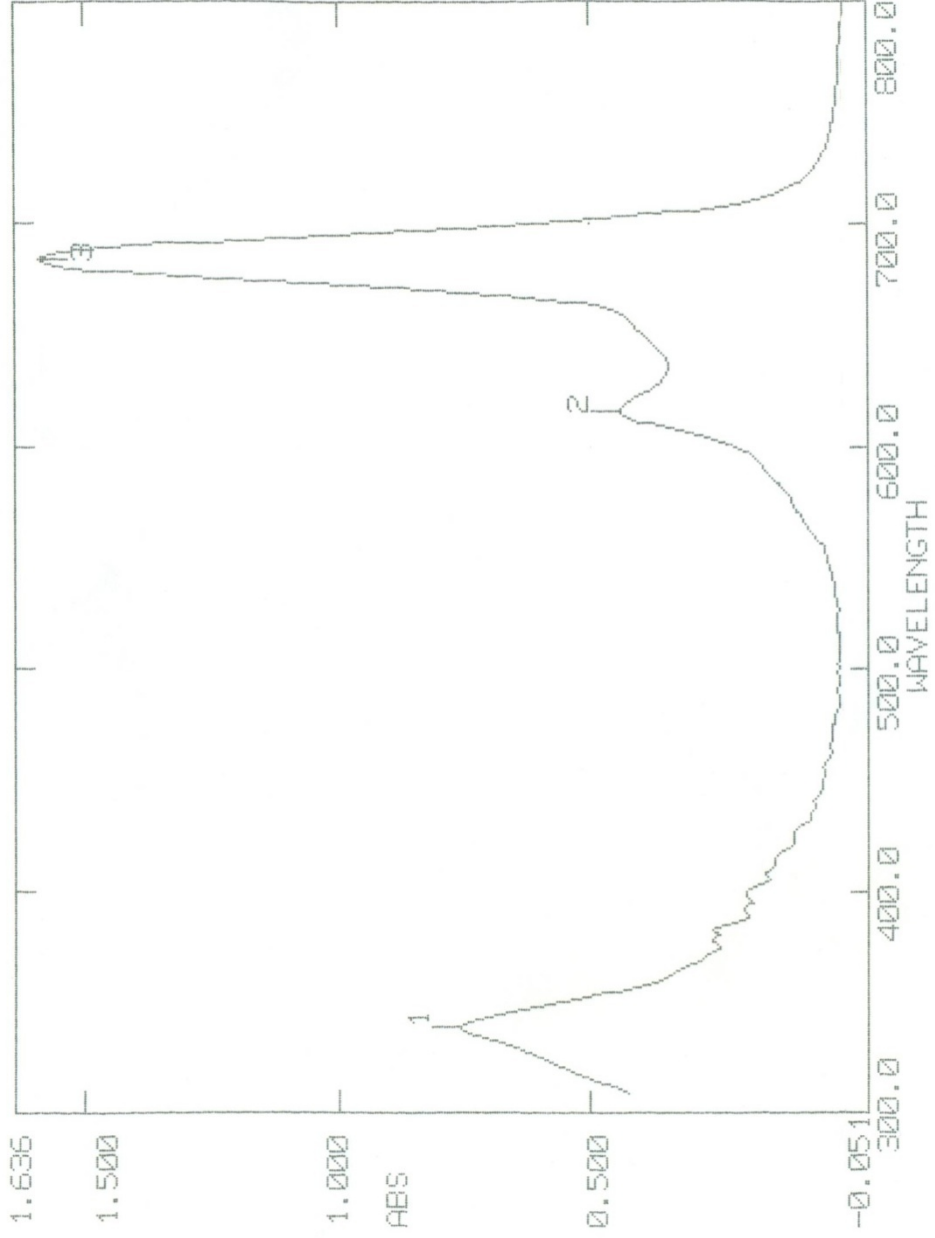
**EK A.8**

**Şekil A.8** 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyaninatobakır(II) (**3**) bileşiğine ait Kütle Spektrogramı



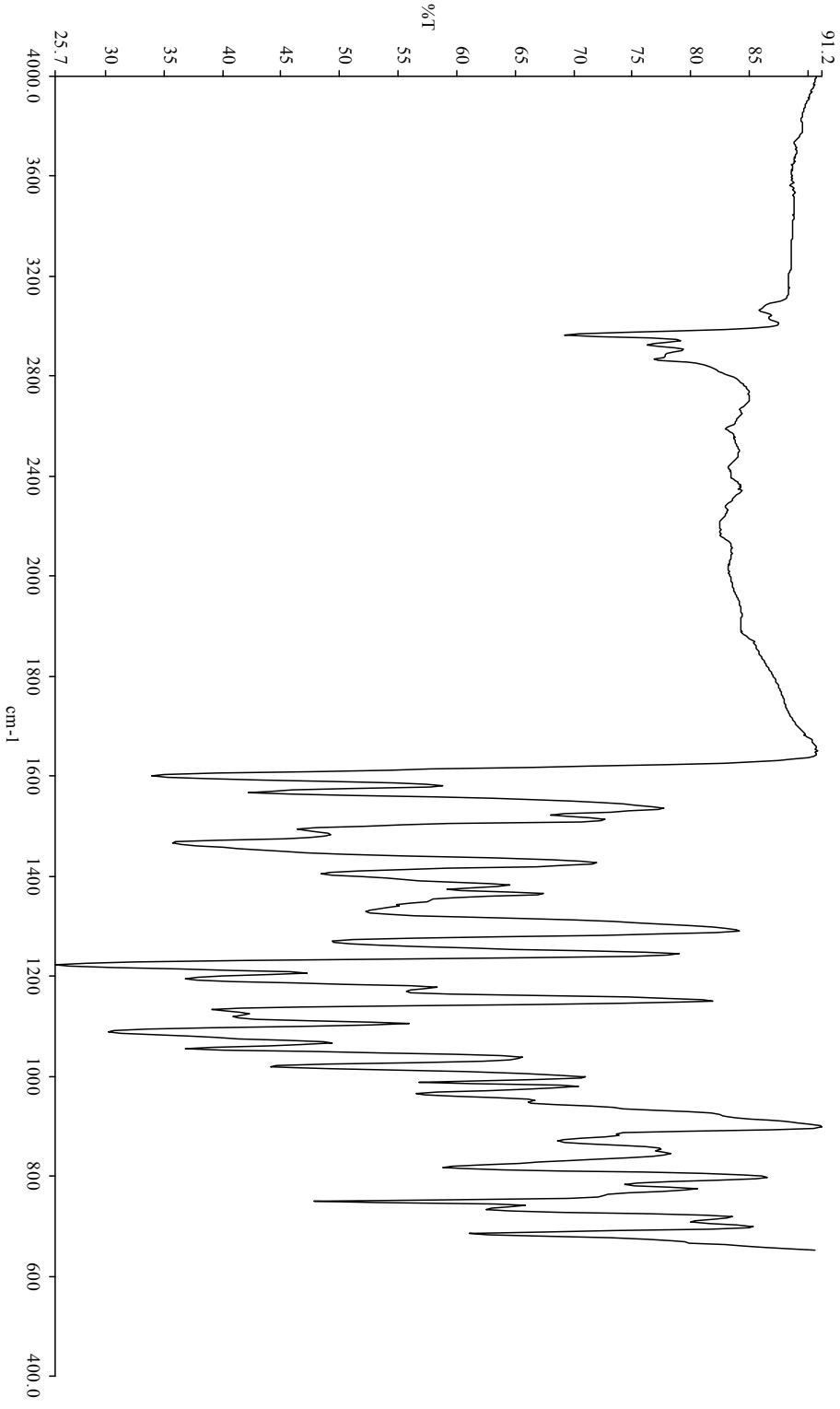


**EK A.9**



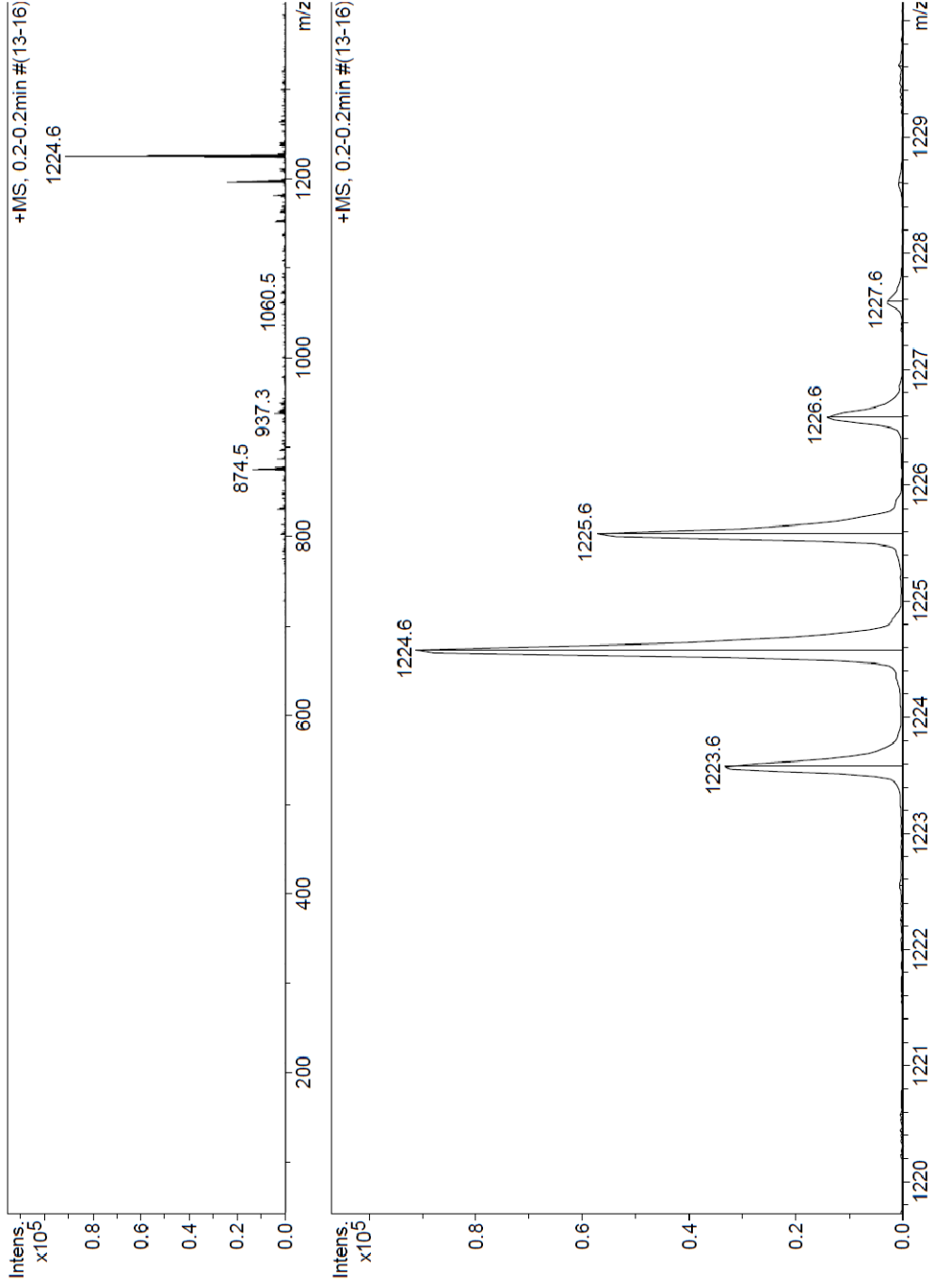
**Şekil A.9** 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(diethylamino)fenoksi]ftalosiyaniatobakır(II) (3) bileşiğinin kloroformdaki UV-Vis Spektrumu

**EK A.10**

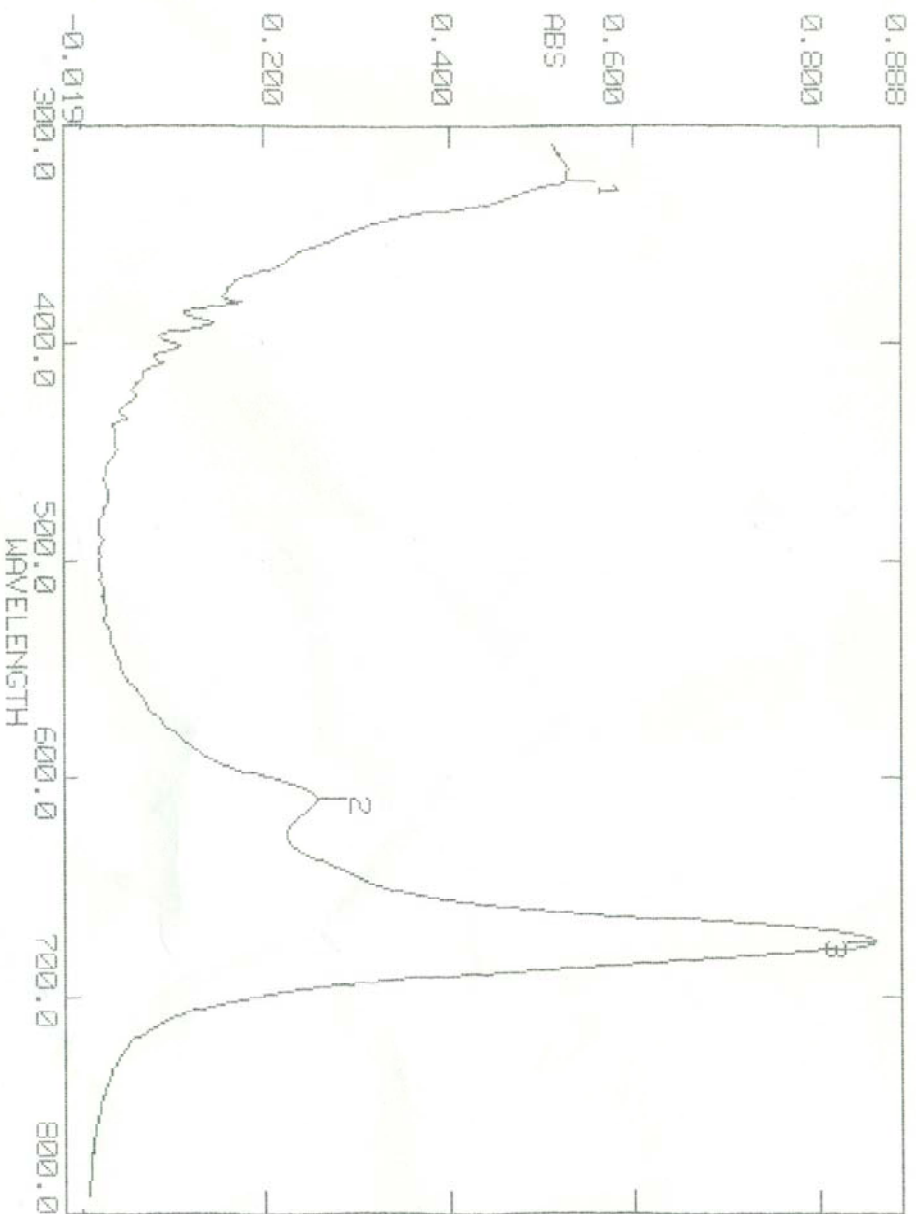


**Şekil A.10** 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyaninatokobalt(II) (**4**) bileşiğine ait IR Spektrumu

## EK A.11

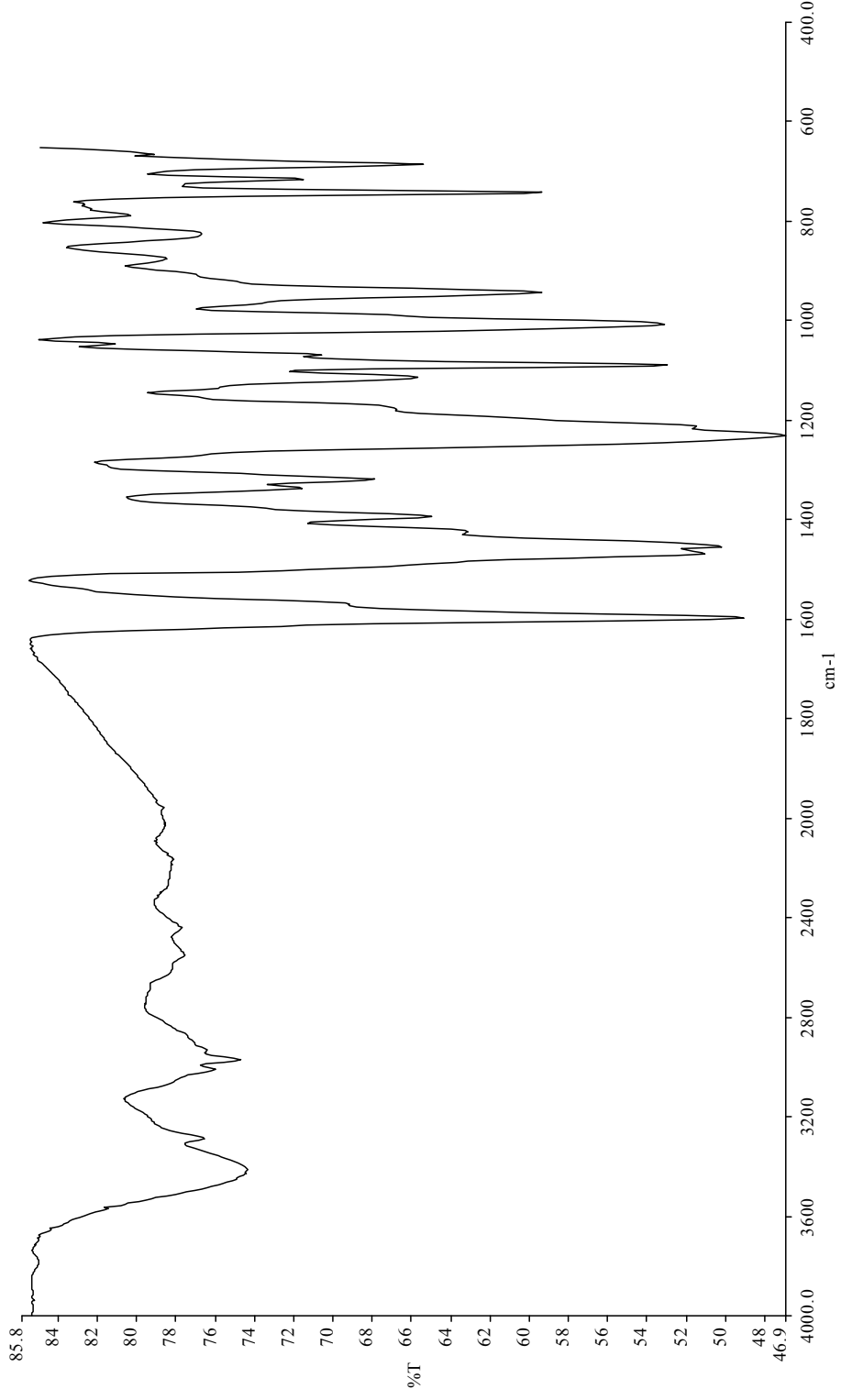


**Şekil A.11** 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(diethylamino)fenoksi]ftalosiyanatokobalt(II) (4) bileşiğine ait Kütle Spektrumu



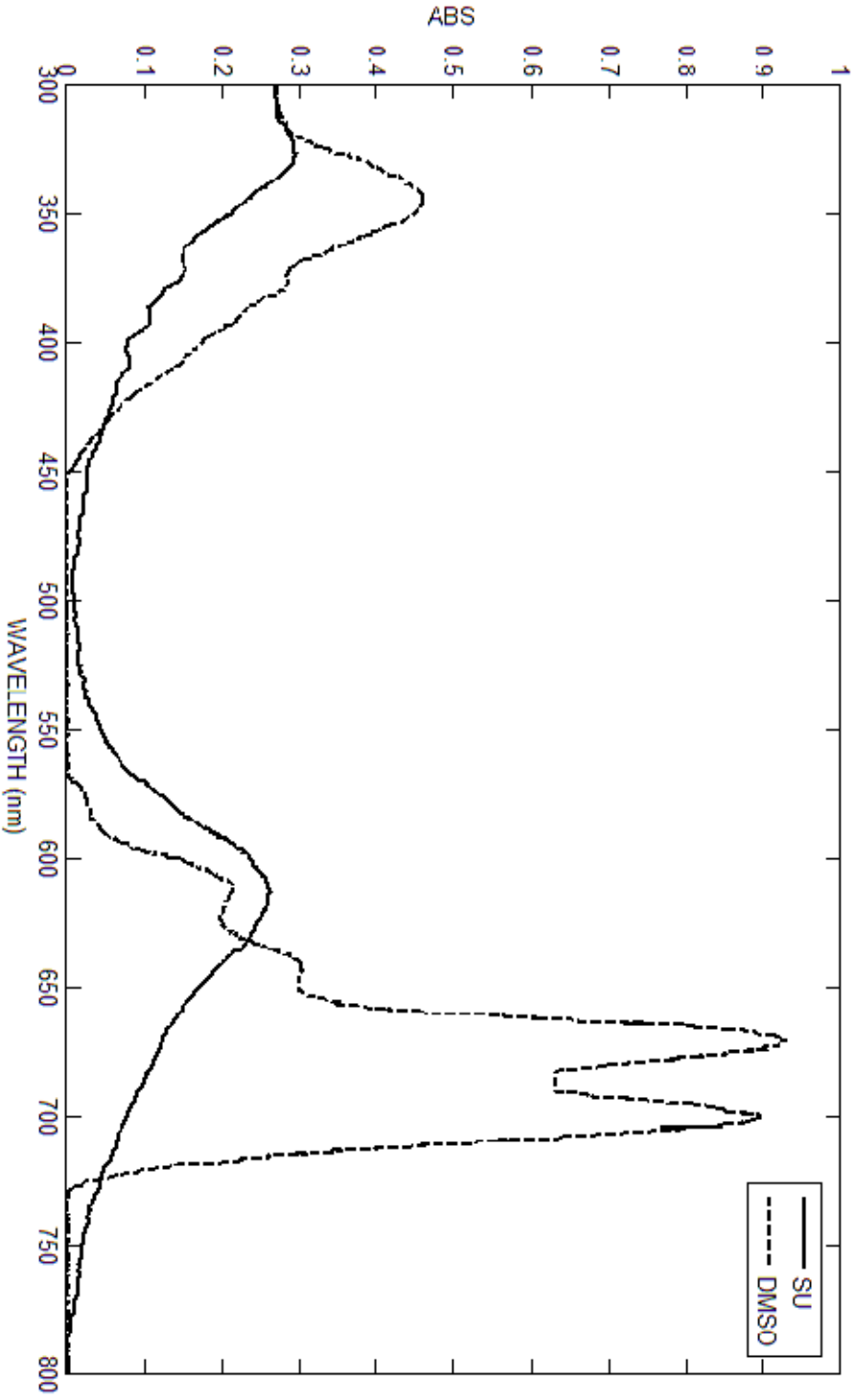
**Şekil A.12** 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]ftalosiyaniminatokobalt(II)  
(4) bileşiğinin kloroformdaki UV-Vis Spektrumu

EK A.13



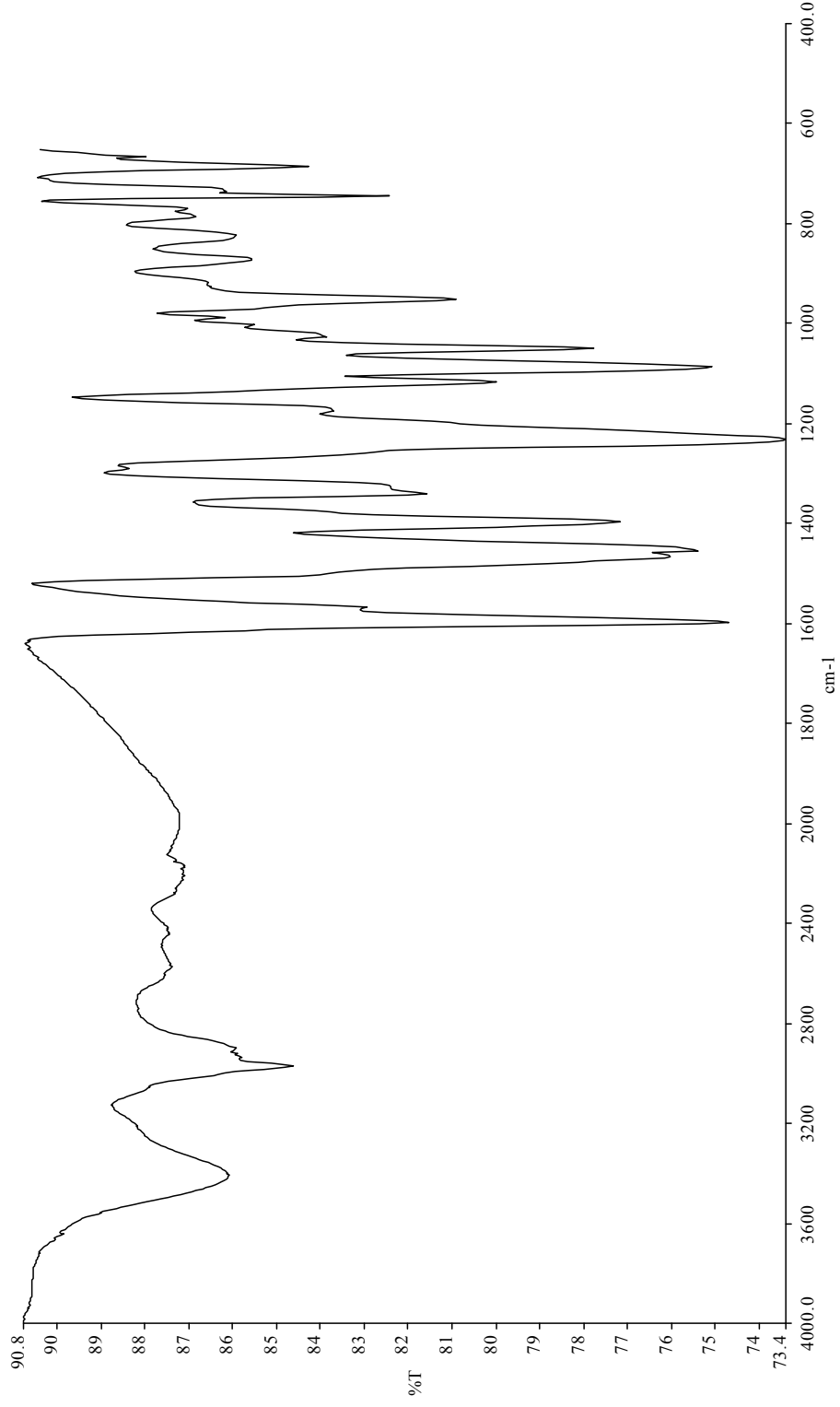
Şekil A.13 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]ftalosiyanin iyodür (5) bileşiğine ait IR spektrumu

## EK A.14

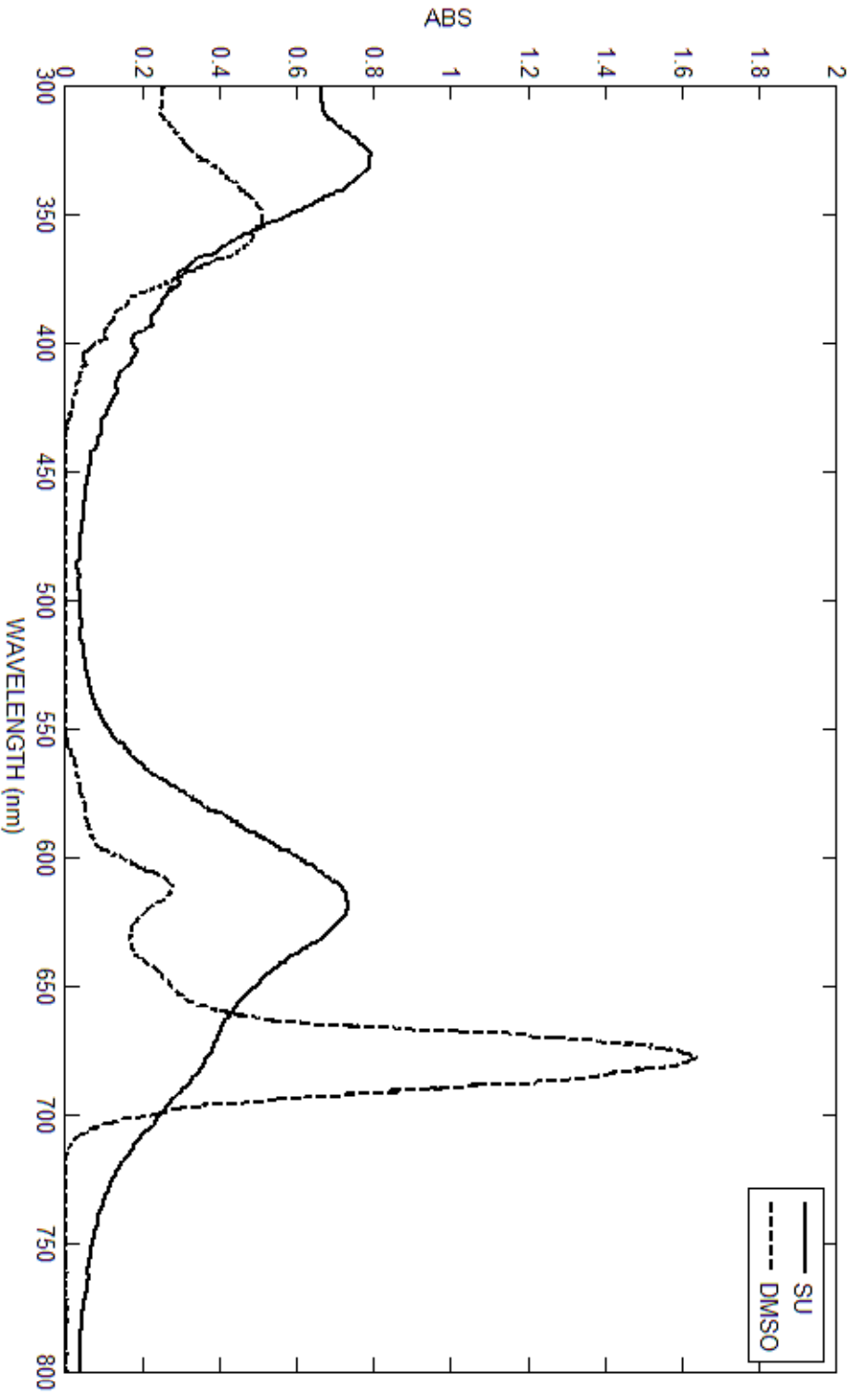


**Şekil A.14** 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamoniyum)fenoksi]ftalosiyanin iyodür (**5**) bileşiğine ait Su ve DMSO'daki UV-Vis spektrumları

EK A.15



**Şekil A.15** 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi) ftalosiyanatobakır(II) iyodür (6) bileşiğine ait IR spektrumu

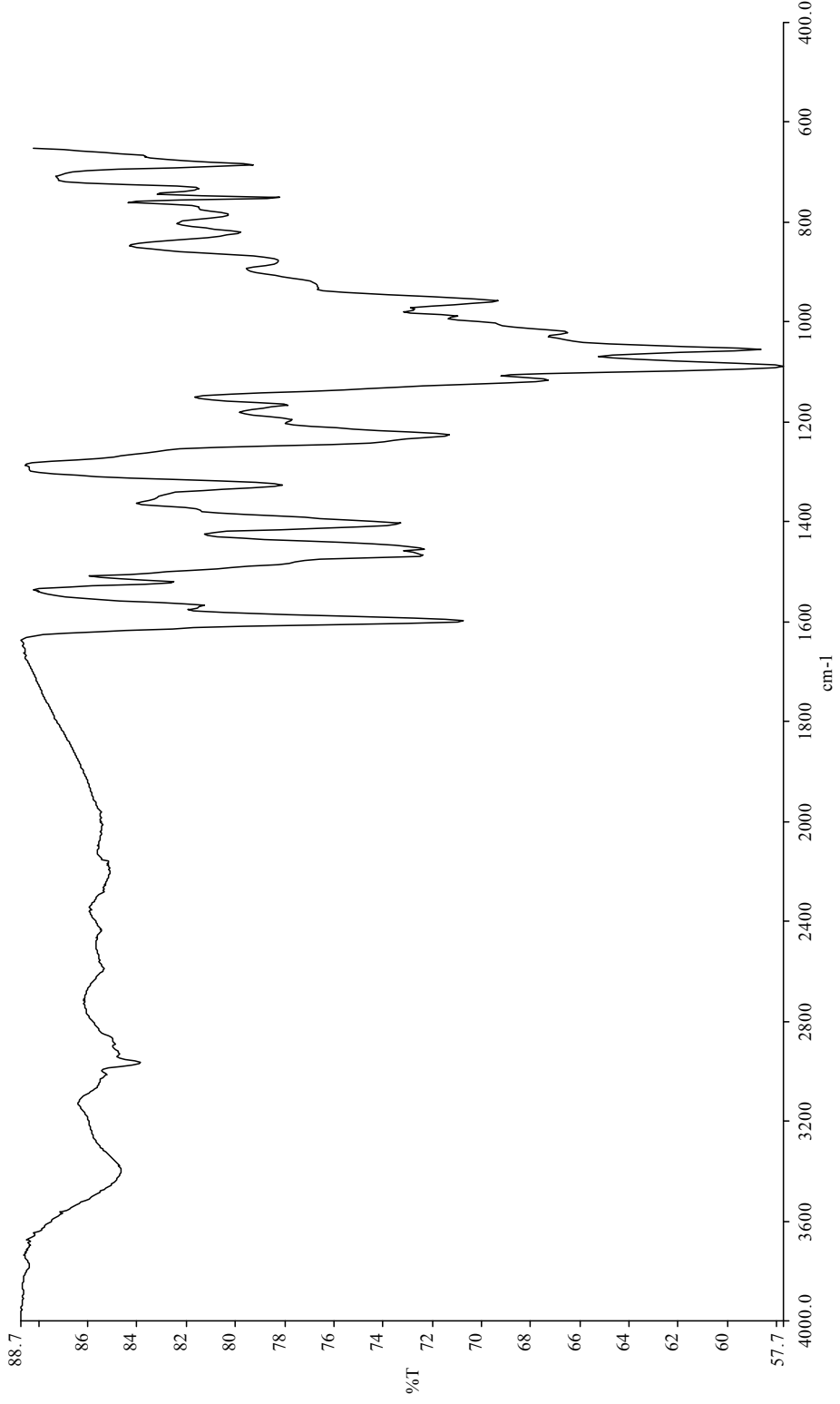


**EK A.16**

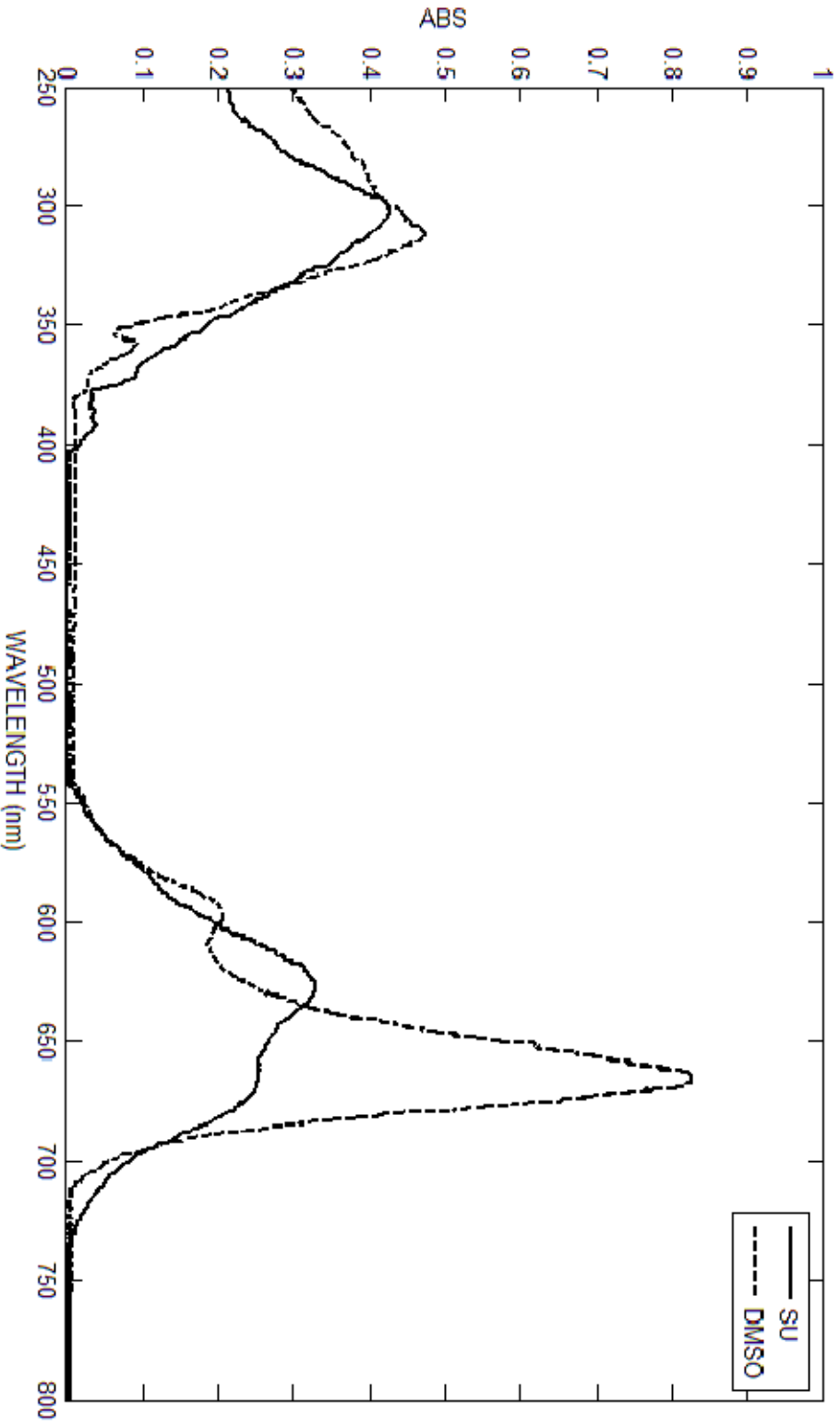
**Şekil A.16** 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]ftalosiyanimatobakır(II) iyodür (6) bileşiğine ait Su ve DMSO'daki UV-Vis spektrumları



EK A.17



**Şekil A.17** 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi) fialosiyaniatokobalt(II) iyodür (7) bileşine ait IR spektrumu



**Şekil A.18 2,** 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]ftalosiyaminato kobalt(II) iyodür (7) bileşiğine ait Su ve DMSO'daki UV-Vis spektrumları

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Armağan ATSAY

**Doğum Teri ve Tarihi:** Biga-02.10.1982

**Adres:** Eğitim Mah., Hızırbey Cad., No:122, D:11, Kadıköy / İstanbul

### **Eğitim Bilgileri**

**Lise:** Yenice Endüstri Meslek Lisesi, Kimya Bölümü (1999)

**Lisans:** Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği (2005)