

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NON-PERİFERAL VE PERİFERAL SÜBSTİTÜE
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

DOKTORA TEZİ

Serdar SÜRGÜN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

ARALIK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NON-PERİFERAL VE PERİFERAL SÜBSTİTÜE
FTALOSİYANLERİN SENTEZİ**

DOKTORA TEZİ

**Serdar SÜRGÜN
(509082206)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esin Hamuryudan

ARALIK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **509082206** numaralı Doktora Öğrencisi **Serdar SÜRGÜN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**NON-PERİFERAL VE PERİFERAL SÜBSTİTÜE FTALOSİYANLERİN SENTEZİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ahmet GÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ali CİHAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **26 Kasım 2013**
Savunma Tarihi : **30 Aralık 2013**

Tüm sevdiklerime...

ÖNSÖZ

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

Gerek tez çalışmalarımda gerekse öğrencilik hayatımda bana yardımcı olan ve her türlü imkânı sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL' e,

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan olan Sayın Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK, Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR, Prof. Dr. Ozan Sanlı ŞENTÜRK, Doç. Dr. B. Şebnem SESALAN, Doç. Dr. Hatice AKIN DİNÇER, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT, Dr. Rabia Zeynep USLU KOBAK, Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Dr. H. Yasemin YENİLMEZ, Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Dr. A. Mert SEVİM, Araş. Gör. Armağan ATSAY'a,

Çalışmam süresince zamanını benim için harcayan ve yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Yasin ARSLANOĞLU' na, desteğini esirgemeyen Araş. Gör. Ilgın NAR, Uz. Dr. Barbaros AKKURT, Dr. Argun Talat GÖKÇEÖREN ve Ekrem KAPLAN' a,

Bugünlere gelmemi borçlu olduğum kıymetli aileme sonsuz teşekkürler.

ARALIK 2013

Serdar SÜRGÜN
Y. Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Ftalosiyaninlerin Yapısı	3
2.2 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.3 Ftalosiyaninlerin Elektronik Spektrumları	7
2.3.1 Ftalosiyaninlerin UV/VIS Spektrumları	7
2.3.2 Ftalosiyaninlerin FT-IR Spektrumları.....	8
2.3.3 Ftalosiyaninlerin ¹ H NMR Spektrumları	8
2.4 Ftalosiyaninlerin Çözünürlüğü	9
2.5 Ftalosiyaninlerin Sentezi	10
2.5.1 Tek bir Başlangıç Maddesinin Tetramerizasyonu ile Ftalosiyaninlerin Sentezlenmesi	10
2.5.2 Asimetrik (Birden fazla başlangıç maddesi içeren) Ftalosiyaninlerin Sentezi	14
2.5.3 Diğer Sentez Metodları	17
2.6 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları	18
2.6.1 Boyar Madde ve Pigment.....	18
2.6.2 Sensör.....	19
2.6.3 Langmuir-Blodgett (LB) Filmleri	21
2.6.4 Sıvı Kristal	22
2.6.5 Elektrokromik görüntüleme	23
2.6.6 Moleküler yarı iletken.....	24
2.6.7 Optik veri depolama.....	24
2.6.8 Katalizör.....	24
2.6.9 Fotodinamik Terapi.....	25
2.6.9.1 Fotoalgılayıcılar	27
2.6.9.2 Ftalosiyanin fotoalgılayıcılar	29
2.7 Biogörüntüleme Uygulamaları	30
2.8 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Floresans Özellikleri.....	31
2.8.1 Floresans Kuantum Verimi ve Floresans Ömrü.....	32
2.8.2 Benzokinon varlığında Floresans Sönümlleme Çalışması	32
2.9 Ftalosiyaninlerin Elektrokimyası	33
2.9.1 Döngülü Voltametri	34

2.9.2 Diferansiyel Atımlı Voltametri (DPV).....	38
2.9.3 Kare Dalga Voltametri (SWV).....	39
2.9.4 Spektroelektrokimya	41
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	43
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	45
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	45
4.2 Kullanılan Maddeler.....	45
5. DENEYSEL KISIM	47
5.1 Başlangıç Maddeleri ve Ligandların Sentezi.....	47
5.1.1 4-Nitroftalimid [96].....	47
5.1.2 4-Nitroftalamid [96]	47
5.1.3 4-Nitroftalonitril (2) [96].....	48
5.1.4 3-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (3) [97]	48
5.1.5 4-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (4) [97]	49
5.1.6 3-(4-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo)ftalonitril (3a).....	49
5.1.7 4-(4-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo)ftalonitril (4a).....	50
5.2 Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi.....	51
5.2.1 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis(4-hidroksifeniltiyo)ftalosiyanınato çinko(II) (5).....	51
5.2.2 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-hidroksifeniltiyo)ftalosiyanınato çinko(II) (6).....	52
5.2.3 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis(4-hidroksifeniltiyo)ftalosiyanınato kobalt (II) (7)	52
5.2.4 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-hidroksifeniltiyo)ftalosiyanınato kobalt (II) (8)	53
5.2.5 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis(3-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo) ftalosiyanınatoçinko(II) (9).....	54
5.2.6 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo) ftalosiyanınatoçinko(II) (10).....	55
5.2.7 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis(3-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo) ftalosiyanınatokobalt (II) (11).....	56
5.2.8 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo) ftalosiyanınatokobalt (II) (12).....	57
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	59
6.2 Hidroksitiyofenol Grubu İçeren Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu	64
6.3 Piren Grubu İçeren Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu.....	67
6.4 Çinko Ftalosiyanınların Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	73
6.4.1 Temel hal elektronik absorpsiyon ve Floresans emisyon spektrumu.....	73
6.4.2 Floresans kuantum verimi ve floresans ömrü	76
6.4.3 Floresans Sönümlenme Çalışması.....	77
6.5 Ftalosiyanınların Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	81
6.5.1 CV ve SWV Ölçümleri	82
KAYNAKLAR.....	85
EKLER.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	117

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
Li₂Pc	: Lityum Ftalosiyanin
SubPc	: Subftalosiyanin
SuperPc	: Süper Ftalosiyanin
LnPc₂	: Lantanit bis(ftalosiyanin)
NPc	: Naftalosiyanin
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
HOMO	: En Yüksek Dolu Molekül Orbital
LUMO	: En Düşük Boş Molekül Orbital
FT-IR	: Fourier Transform Infra Red
¹H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
¹³C NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
PDT	: Fotodinamik Terapi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür
LB	: Langmuir-Blodgett
EN	: Erime Noktası
MLCT	: Metalden Liganda Yük Geçişi
LMCT	: Liganddan Metale Yük Geçişi
ESI-MS	: Elektron Püskürtme iyonlaştırmalı Kütle Spektrometrisi
MALDI-TOF	: Matris Destekli Laser Desorpsiyon İyonizasyonu
WORM	: Bir Kere Yazılıp Çok Kez Okunan Diskler
DBN	: 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en
DMAE	: 2-(N,N-dietilamino)etanol
CV	: Döngülü voltametri
DPV	: Diferansiyel atımlı voltametri
P/G	: Potansiyostat/galvanostat

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	49
Çizelge 5.2 : 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	49
Çizelge 5.3 : 3a bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	50
Çizelge 5.4 : 4a bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	51
Çizelge 5.5 : 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	51
Çizelge 5.6 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	52
Çizelge 5.7 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	53
Çizelge 5.8 : 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	54
Çizelge 5.9 : 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	55
Çizelge 5.10 : 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	56
Çizelge 5.11 : 11 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	57
Çizelge 5.12 : 12 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	58
Çizelge 6.1: Sübstitüe çinko(II) ftalosiyanınların absorpsiyon, uyarılma ve emisyon spektrumlarına ait veriler (DMSO).	74
Çizelge 6.2: Sübstitüe çinko(II) ftalosiyanınların fotofiziksel ve ve fotokimyasal parametreleri (DMSO).	77
Çizelge 6.3: Sübstitüe çinko(II) ftalosiyanınların floresans sönümlleme parametreleri (DMSO).....	78

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Metalsiz (M=H ₂) ve metalli (MPc) ftalosiyaninlerin basit moleküler yapısı	2
Şekil 2.1 : Porfirin türevleri arasındaki yapısal ilişki.	3
Şekil 2.2 : Lantanit sandviç kompleksinin yapısı.	4
Şekil 2.3 : Eksenel olarak süstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin yapısı.....	4
Şekil 2.4 : Sıradışı Ftalosiyanin Türevleri.	5
Şekil 2.5 : α-MPc ve β-MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.	6
Şekil 2.6 : MPc' lerin Enerji Diyagramı.	7
Şekil 2.7 : Metalli ve Metalsiz Pc' lerin UV Absorpsiyon Pikleri.	8
Şekil 2.8 : 4 ve 6 koordinasyonlu metalli ftalosiyaninlerde agregasyon eğilimi.....	10
Şekil 2.9 : Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezleri.	11
Şekil 2.10 : Ftalosiyanin sentezlerinde kullanılan yaygın organik bazlar.	11
Şekil 2.11 : Pc'lerin sentezinde alkoksit (RO ⁻) anyonunun oluşumu.	12
Şekil 2.12 : Alkoksit anyonu (Y ⁻) tarafından başlatılan Pc'lerin oluşum mekanizması.	12
Şekil 2.13 : 3-süstitüe ftalonitrilden elde edilen ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri.	13
Şekil 2.14 : 4-süstitüe ftalonitrilden elde edilen ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri.	13
Şekil 2.15 : D _{2h} Simetrisine Sahip Ftalosiyaninler.	14
Şekil 2.16 : Tiyoferenden Non-periferale Süstitüe Ftalonitril Sentezi.	14
Şekil 2.17 : Subftalosiyanin Yaklaşımı ile Asimetrik Pc (A ₃ B) Sentezi.	15
Şekil 2.18 : Polimer Destek Yöntemiyle Asimetrik Süstitüe Pc (A ₃ B) Sentezi.	16
Şekil 2.19 : İki Farklı Başlangıç Maddesinden Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi.	16
Şekil 2.20 : Ftalosiyanin Sentezi İçin Bölünmüş Elektrokimyasal Hücre ve Li Ftalosiyanin Radikali.....	17
Şekil 2.21 : Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanin sentezi.	18
Şekil 2.22 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri.....	19
Şekil 2.23 : Bir LnPc ₂ 'nin UV-vis spektrumu a) nötral yeşil hali b) yükseltgenmiş kırmızı hali c) indirgenmiş mavi hali.	21
Şekil 2.24 : Langmuir-Blodgett Filmi.	22
Şekil 2.25 : Langmuir-Blodgett Film Türleri.	22
Şekil 2.26 : PDT için genel prosedür.	26
Şekil 2.27 : Fotoalgılayıcı ve oksijen molekülü arasındaki enerji transferi (S ₀ temel hal, S ₁ birinci uyarılmış hal ve T ₁ birinci uyarılmış hal).....	26
Şekil 2.28 : Triplet ve singlet oksijende moleküler orbital diyagramları ile elektron dağılımının gösterilmesi.	27
Şekil 2.29 : Photofrin esaslı bileşenler.	28
Şekil 2.30 : Bazı ikinci nesil PDT fotoalgılayıcıların moleküler yapıları.	28
Şekil 2.31 : a) Porfirin halkasının b) Ftalosiyanin halkasının yapısı	29

Şekil 2.32 : PDT uygulamalarında çalışılan ftalosiyeninlerin moleküler yapıları.....	29
Şekil 2.33 : La Jolla Blue (a) ve Bakır sülfotalosiyenin (b) boyları.....	30
Şekil 2.34 : Jablonski Diyagramı.....	31
Şekil 2.35 : Metal ve halka odaklı redoks prosesi gösteren MPc kompleksleri için tipik CV diyagramı.....	34
Şekil 2.36 : Döngülü voltametri için uyarma sinyalinin dalga şekli.....	35
Şekil 2.37 : Tersinir prosesler için tipik bir CV diyagramı.....	35
Şekil 2.38 : Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemlerin CV voltammogramları..	37
Şekil 2.39 : DPV’de potansiyel dalga sinyali.....	39
Şekil 2.40 : Örnek bir diferansiyel puls voltamogramı.....	39
Şekil 2.41 : Kare dalga voltametrde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli.....	40
Şekil 2.42 : Bir kare dalga Voltomogramı.....	40
Şekil 2.43 : Spektroelektrokimyasal analiz deney düzeneği.....	42
Şekil 5.1 : 4-Nitroftalimid Sentezi.....	47
Şekil 5.2 : 4-Nitroftalamid Sentezi.....	47
Şekil 5.3 : 4-Nitroftalonitril Sentezi.....	48
Şekil 5.4 : 3-(4-hidrosifeniltiyo)ftalonitril Sentezi.....	48
Şekil 5.5 : 4-(4-hidrosifeniltiyo)ftalonitril Sentezi.....	49
Şekil 5.6 : 3a Bileşiğinin Sentezi.....	50
Şekil 5.7 : 4a Bileşiğinin Sentezi.....	50
Şekil 5.8 : 5 bileşiği.....	51
Şekil 5.9 : 6 bileşiği.....	52
Şekil 5.10 : 7 bileşiği.....	53
Şekil 5.11 : 8 bileşiği.....	54
Şekil 5.12 : 9 Bileşiği.....	55
Şekil 5.13 : 10 Bileşiği.....	56
Şekil 5.14 : 11 Bileşiği.....	57
Şekil 5.15 : 12 Bileşiği.....	58
Şekil 6.1 : Ftalonitril Türevlerinin Sentezi.....	59
Şekil 6.2 : 4 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	60
Şekil 6.3 : 3 (a) ve 4 (b) bileşiklerinin EI-GC/MS Spektrumları.....	60
Şekil 6.4 : 3a Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	61
Şekil 6.5 : 4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	62
Şekil 6.6 : 3 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	62
Şekil 6.7 : 4a bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	63
Şekil 6.8 : 3a bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	63
Şekil 6.9 : Hidroksitiyofenol Süstitüe Ftalosiyeninlerin (5-8) Sentezi.....	64
Şekil 6.10 : 5 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu (DMSO-d ₆).....	65
Şekil 6.11 : 5-8 Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları.....	66
Şekil 6.12 : 6 bileşiğinin MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	66
Şekil 6.13 : Piren süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.....	68
Şekil 6.14 : 9 bileşiği ve 5/1-bromoasetilpiren karışımının UV-Vis Spektrumu.....	69
Şekil 6.15 : 9 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	70
Şekil 6.16 : 10 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu.....	71
Şekil 6.17 : 9-12 Komplekslerinin DMF içindeki UV-Vis Spektrumları.....	72
Şekil 6.18 : 9 Bileşiğinin MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....	72
Şekil 6.19 : 5, 6, 9, 10 Bileşiklerinin DMF içerisindeki UV-Vis spektrumları.....	74
Şekil 6.20 : DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda 5 (a) ve 9 (b) bileşiklerinin absorpsiyon şiddetinin değişimi.....	75
Şekil 6.21 : Absorpsiyon, uyarlma ve emisyon spektrumları.....	76

Şekil 6.22 : np-ZnPc (5) ve np-ZnPc-Py (9) komplekslerinin floresans emisyon şiddetinin benzokinon konsantrasyonu ile değişimi (DMSO).	79
Şekil 6.23 : p-ZnPc (6) ve p-ZnPc-Py (10) komplekslerinin floresans emisyon şiddetinin benzokinon konsantrasyonu ile değişimi (DMSO).	80
Şekil 6.24 : Ftalosiyanın komplekslerinin Stern–Volmer grafikleri (DMSO).	81
Şekil 6.25 : 7 numaralı n-CoPc bileşiğinin CV ve SWV diyagramları.	82
Şekil 6.26 : 8 numaralı p-CoPc bileşiğinin CV ve SWV diyagramları.	83
Şekil 6.27 : 11 numaralı np-CoPc-Py bileşiğinin CV ve SWV diyagramları.	83
Şekil 6.28 : 12 numaralı p-CoPc bileşiğinin CV ve SWV diyagramları.	84
Şekil A.1 : 3 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).	95
Şekil A.2 : 3 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).	95
Şekil A.3 : 3 bileşiğine ait EI-GC/MS spektrumu.	96
Şekil A.4 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	96
Şekil A.5 : 4 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).	97
Şekil A.6 : 4 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).	97
Şekil A.7 : 4 bileşiğine ait EI-GC/MS spektrumu.	98
Şekil A.8 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	98
Şekil A.9 : 3a bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).	99
Şekil A.10 : 3a bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).	99
Şekil A.11 : 3a bileşiğine ait ES-MS spektrumu.	100
Şekil A.12 : 3a bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	100
Şekil A.13 : 4a bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).	101
Şekil A.14 : 4a bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).	101
Şekil A.15 : 4a bileşiğine ait ESI-GC/MS spektrumu.	102
Şekil A.16 : 4a bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	102
Şekil A.17 : 5 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).	103
Şekil A.18 : 5 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).	103
Şekil A.19 : 5 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.	104
Şekil A.20 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	104
Şekil A.21 : 6 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).	105
Şekil A.22 : 6 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).	105
Şekil A.23 : 6 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.	106
Şekil A.24 : 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	106
Şekil A.25 : 7 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).	107
Şekil A.26 : 7 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.	107
Şekil A.27 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	108
Şekil A.28 : 8 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).	108
Şekil A.29 : 8 bileşiğine ait MALDI-TOF spektrumu.	109
Şekil A.30 : 8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	109
Şekil A.31 : 9 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).	110
Şekil A.32 : 9 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).	110
Şekil A.33 : 9 bileşiğine ait MALDI-TOF spektrumu.	111
Şekil A.34 : 9 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	111
Şekil A.35 : 10 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).	112
Şekil A.36 : 10 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).	112
Şekil A.37 : 10 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.	113
Şekil A.38 : 10 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	113
Şekil A.39 : 11 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).	114
Şekil A.40 : 11 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.	114
Şekil A.41 : 11 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	115

Şekil A.42 : 12 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).....	115
Şekil A.43 : 12 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	116
Şekil A.44 : 12 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	116

NON-PERİFERAL VE PERİFERAL SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

ÖZET

Sentetik bir tetrapirel türevi olan ftalosiyanınlerin zengin koordinasyon kimyası araştırmacıların yüksek teknoloji malzemesi olarak uygulamaları için istenilen özellikleri verecek özel ürünler tasarlayıp sentezlemelerine olanak sağlamaktadır. Bu sebepten dolayı malzeme biliminde geniş uygulama alanı bulmaktadırlar. Bunlara örnek olarak katalizörler, fotodinamik terapi, optik bilgi depolama sistemleri, kimyasal sensörler, sıvı kristal malzemeler, non-lineer optik malzemeler, Langmuir-Blodgett filmleri gibi uygulama alanları verilebilir.

Farklı uygulamalar için ftalosiyanınlerin özelliklerinin amaca yönelik olarak optimize edilerek şekillendirilmesi gerekmektedir. Birçok kimyasal modifikasyon ftalosiyanın halkasına uygulanabilmektedir ve bu surette özelliklerinde istenilen değişiklikler yapılabilmektedir. Bu düzenlemelerden en basit ve en iyi araştırılmış olanı merkezdeki metal iyonunun değiştirilmesidir. Bir diğer düzenleme de halka sistemine substituent grupların ilave edilmesiyle gerçekleştirilebilmektedir. Substituentlerin sayısı, pozisyonu (periferal, non-periferal ve eksenel) ve karakteri merkezdeki metal atomuyla birlikte molekülün fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini, redoks potansiyelini, çözünürlük ve agregasyon eğilimlerini, elektronik özelliklerini belirler.

Bu çalışmada substituent olarak piren gruplarıyla türevlendirilmiş hidroksitiyofenol grupları seçilmiştir. Poliaromatik hidrokarbonlardan (PAH) olan piren güçlü absorpsiyon ve floresans özelliği nedeniyle elektron ve enerji transferine yönelik çalışmalarda kullanılmaktadır. Yüksek kuantum verimi ve uzun yaşam süresine sahip (293K' de etanol içersinde sırasıyla 0.65 ve 410 ns) piren grubu türevlerinin, floresans spektroskopisinde moleküler prob olarak kullanımı üzerine dikkate değer çalışmalar yapılmaktadır.

Ftalosiyanınler ve piren grupları üzerine kapsamlı çalışmalar yapılmasına rağmen bu iki fonksiyonel grubun kombine edildiği az sayıda çalışma vardır. Bu tez kapsamında piren grubunun floresans özelliklerine dayanarak ışığı toplayan anten (light harvesting antenna) sistemi elde etmek için piren gruplarıyla fonksiyonlandırılmış ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir. Bilindiği gibi ftalosiyanınlerde agregasyon molekülün fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Agregasyonu önlemek ve floresans özelliklerini geliştirmek için molekül piren grupları ile, 4-hidroksitiyofenol grubu üzerinden yan zincir olarak fonksiyonlandırılmıştır.

Çalışmanın amacı doğrultusunda periferal ve non-periferal sübstitüe çinko ve kobalt ftalosiyanın kompleksleri iki farklı sentez yolu kullanılarak sentezlenmiş, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleriyle birlikte elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. 4-hidroksitiyofenol grubu içeren yeni tetrasübstitüe çinko ve kobalt(II) ftalosiyanın kompleksleri ftalonitril türevlerinden ilk kez sentezlenmiştir. Piren grubu içeren ftalosiyanın türevleri ise siklotetramerizasyon ve direkt fonksiyonlandırma

yöntemleri kullanılarak iki farklı yolla sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR ve EI-MS ve MALDI-MS teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında 3-nitroftalonitril (**1**) ve 4-nitroftalonitril (**2**) bileşiklerinin 4-hidroksitiyofenol ile nükleofilik süstitüsüyonu sonucu hidroksifeniltiyo sübsbtitüe ftalonitril türevleri (**3**, **4**) sentezlenmiştir. Bunun için hidroksitiyofenol bileşiğindeki –SH grubunun nitro grubu ile seçici yerdeğiştirme yeteneğinden yararlanılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu ftalonitrillerin uygun metal tuzlarıyla (Zn(CH₃COO)₂ ve CoCl₂) DMF içerisinde DBU varlığındaki reaksiyonundan hedeflenen periferel ve non-periferel süstitüe metalli ftalosiyanin türevlerine (**5-8**) geçilmiştir. Bu aşamada ayrıca piren süstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılmak üzere **3** ve **4** bileşiklerinin 1-(bromoasetil)piren ile baz katalizli eterleşme reaksiyonu ile piren süstitüe ftalonitril türevleri (**3a**, **4a**) sentezlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında piren süstitüe ftalosiyanin türevleri (**9-12**) uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesi için ftalosiyanin halka sistemi üzerinde doğrudan fonksiyonlandırma ve başlangıç ligandlarından siklotetramerizasyon yöntemiyle olmak üzere iki farklı metotla sentezlenmiştir. Hedeflenen bileşikler ilk yöntemde hidroksitiyofenol süstitüe (**5-8**) ftalosiyanin komplekslerinin K₂CO₃ varlığında 1-bromoasetilpiren ile DMF içerisinde eterleşme reaksiyonu ile, ikinci metotda piren süstitüe ftalonitril türevlerinin (**3a**, **4a**) ilgili metal tuzlarıyla (Zn(CH₃COO)₂ ve CoCl₂) azot atmosferi altında DMF içerisinde DBU varlığında kaynatılmasıyla sentezlenmiştir.

Çalışmanın son kısmında sentezlenen çinko ftalosiyaninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Floresans ölçümünde referans olarak süstitüentsiz çinko ftalosiyanin kullanılmış, komplekslerin floresans kuantum verimleri, floresans ömürleri, benzokinon varlığında emisyon şiddetindeki değişimleri süstitüent pozisyonunun ve merkez atomunun etkisi dikkate alınarak incelenmiştir. Kobalt(II) ftalosiyaninlerin elektrokimyasal özellikleri DMF/TBAP çözücü sisteminde döngülü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) ölçümleri alınarak incelenmiştir.

SYNTHESIS OF NON-PERIPHERALLY AND PERIPHERALLY SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanines are one of the important classes of tetrapyrrole derivatives showing a wide range of applications such as liquid crystals, electronic devices, gas and chemical sensors, electrochromic and electroluminescent displays, non-linear optics, photovoltaic and semiconductors in addition to their traditional use as dyes and pigments. In view of these important applications, there is a need for optimization of chemical, physical, absorption and electronic properties of phthalocyanines such as solubility, optical and electrochemical potentials. It is well known that these properties of Pc derivatives can be modified by changing the central metal ion and/or number, position and character of substituents on the macrocycle.

Intermolecular interaction of Pc molecules results in a disadvantageous outcome as known aggregation that minimizes their technological applications. The nature and position of substituents are very important in terms of solubility, the state of aggregation in solution and also physical and photophysical properties of phthalocyanines. Complexation of Pcs with transition metals give dyes with short lifetimes, zinc phthalocyanine complexes have attracted much interest because of their appreciably long triplet lifetimes.

On the other hand, pyrene (Py) and its derivatives are alternant flat polycyclic aromatic hydrocarbon systems. In the last decades, researchers' interests have focused on pyrene to perform specific functions such as electrochemical and photophysical attributes resulting in its utilization in a variety of scientific areas. Pyrene is the most popular moiety among the fluorescent chromophores used for photochemical applications. Its derivatives are also considered to be valuable molecular probes via fluorescence spectroscopy, thus having a high quantum yield and lifetime (0.65 and 410 ns, respectively, in ethanol at 293 K). Its fluorescence emission spectrum is very sensitive to the polarity of the solvent used, so pyrene moiety has been used as a probe to determine solvent environments.

Phthalocyanines and pyrene moieties appear to be promising candidates. Although both molecules have been comprehensively studied, reports on the combination of these two functionalities have been sparse. They could be used as valuable molecular probes for fluorescence spectroscopy due to their high quantum yield and lifetime properties.

For the preparation of light-harvesting antennae, we were interested in the synthesis of new phthalocyanines with their outer parts decorated with pyrene units to build up light-harvesting systems based on the fluorescence properties of pyrene. Moreover, photosensitizing properties of phthalocyanines is affected by aggregation. Side-chain pyrene functional phthalocyanines through 4-hydroxythiophenol moieties were chosen in this study to improve fluorescence properties and also to prevent aggregation of phthalocyanines.

The introduction of a sulfur donor on the periphery of the Pcs show excellent spectroscopic and photochemical properties such as wavelengths absorption over 700 nm. This is important in applications in many devices such as semiconductor lasers, optoelectronics, PDT and near-IR devices.

The aim of the this study reports on photophysical and electrochemical properties of the non-peripherally and peripherally substituted zinc and cobalt(II) phthalocyanines (Pcs) prepared by two different synthetic routes. Tetrasubstituted non-peripheral and peripheral zinc and cobalt(II) phthalocyanines containing 4-hydroxythiophenol groups were synthesized from novel phthalonitrile derivatives for the first time. Pyrene-containing phthalocyanine derivatives were obtained by direct functionalization of hydroxyphenylthio substituted phthalocyanine macrocycle with 1-bromoacetylpyrene in the first route. In the second route, compounds were prepared by cyclotetramerization of pyrene-containing phthalonitrile derivatives. The structure of the synthesized compounds was characterized by FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis and MS (MALDI-TOF, EI-GC-MS) spectroscopic methods, as well as by elemental analysis. All the analytical and spectral data suggest sufficient purity of the structures synthesized in this study.

Hydroxyphenylthio substituted phthalonitriles were synthesized by nucleophilic substitution on 3-nitrophthalonitrile and 4-nitrophthalonitrile with 4-hydroxythiophenol. Due to the higher nucleophilicity of sulfur relative to oxygen atom, the S-arylation isomer was obtained exclusively. The reaction was carried out at 90°C in dimethylformamide with K_2CO_3 as the base and the yield was reasonable (63% to 68%). Non-peripherally and peripherally substituted phthalocyanines were prepared by cyclotetramerization of hydroxyphenylthio-substituted phthalonitriles. Phthalocyanine-pyrene complexes were synthesized by two different routes. In the first route, starting from the symmetrically substituted peripheral and non-peripheral Pcs bearing a hydroxyphenylthio moiety, base-catalyzed (K_2CO_3) ether formation was carried out with 1-bromoacetylpyrene in dry DMF to synthesize corresponding phthalocyanine-pyrene complexes. In the second route, compounds were prepared directly from phthalonitriles bearing pyrene groups which were synthesized from hydroxyphenylthio-substituted phthalonitriles.

Two synthetic methods were used to select the better way for obtaining compounds with high yields and mild conditions. The overall yields in both methods are very close to one another in both peripherally and non-peripherally substituted phthalocyanines. The analytical and spectral data confirm that the products are identical and independent to the route taken.

An advantage of carrying out the cyclotetramerization reaction beforehand at hydroxyphenylthio phthalonitrile steps is the isolation of intermediate phthalocyanines with hydroxyphenylthio substituents, so their properties might be compared with pyrene-condensed ones.

Fluorescence measurements have been studied under identical conditions in DMSO at room temperature. The fluorescence emission spectra of all complexes show emission bands that are typical for phthalocyanines with Stokes' shifts ($\lambda_{\text{Em}} - \lambda_{\text{Abs}}$) ranging from 7 to 12 nm. The determination of fluorescence quantum yields (Φ_F) using ZnPc as the reference was accomplished in DMSO. General trends were described for electronic absorption, fluorescence quantum yields, lifetimes, and fluorescence quenching of the zinc compounds by benzoquinone. Electrochemical studies of the MPc complexes are also important with regard to their possible use as

electrochromic materials where several colors are displayed depending on applied potential on the electrode surface. The syntheses and comparative studies of electrochemical properties of new cobalt(II) phthalocyanine complexes, tetra-substituted with hydroxytiophenol and pyrene groups at the peripheral (**8** and **12**) and non-peripheral positions (**7** and **11**) are reported. Cyclic (CV) and square wave (SWV) voltammetry of complexes (**7**, **8**, **11** and **12**) were performed in DMF containing 0.1 M TBAP. The mononuclear complexes **7**, **8**, **11** and **12** exhibited one metal reduction, one ring reduction and one ring oxidation. The effects of position of substituent on photophysical and electrochemical properties of the tetra-substituted Pcs were also investigated.

1. GİRİŞ

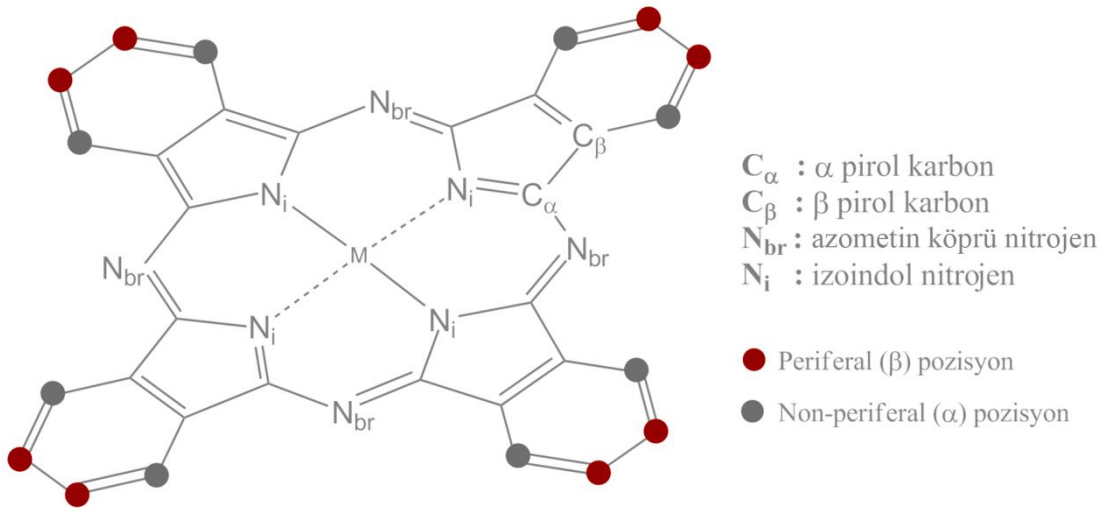
Ftalosiyeninler, vücutta oksijenin taşınmasını sağlayan hemoglobin ve fotosentezde temel görevi üstlenen klorofil gibi doğada bulunan porfirinlere yapısal olarak benzeyen sentetik tetrapirrol türevleridir (Şekil 1.1). Doğadaki benzerlerinin özelliklerinin incelenmesinde uygun birer moleküler model olan ftalosiyeninler, zamanla eşsiz özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte birçok uygulamada porfirinlere üstünlük sağlamış bugün ise üzerinde en çok çalışılan koordinasyon ve makrosiklik bileşikleridir [1].

Ftalosiyeninler ilk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından, asetik asit ve ftalimit'den orto-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu mavi renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Bundan 20 yıl sonra Van der Weid ve Diesbach tarafından o-dibromobenzenin bakır siyanür ile piridin içerisinde kaynatılmasıyla beklenmedik dercede kararlı mavi renkli bir ürün olarak izole edilmiştir. Yüzyılın başlarında boyar madde ve pigment (mavi ve yeşil) olarak üstünlüklerinin anlaşılması ve yapılarının aydınlatılmasıyla birlikte boya, plastik ve tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Isı, ışık ve kimyasallara karşı dayanıklılıklarının yanı sıra son yıllarda eşsiz fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin tespit edilmesi ftalosiyeninlere yeni uygulama alanları açmıştır. Geniş π -konjuge elektron sistemi sayesinde düşük enerjili görünür bölgede absorban yapmaları optik-elektronik cihazlarda, elektriksel iletkenlik, fotoiletkenlik ve non-lineer optik özellikleri optik-manyetik kayıt cihazları ve fotokopi makinalarında kullanılmalarına kullanılmalarına olanak verir. Çeşitli kimyasal reaksiyonlarda homojen ve heterojen kataliz olarak kullanımları artarak devam etmektedir. İletken polimerlerde, pillerde ve likit kristallerde sensör olarak kullanılmaktadır. Langmuir-Blodgett filmi olarak kullanılmak üzere ftalosiyenin türevleri sentezlenmektedir. Özellikle diskotik sıvı kristal türevleri fotovoltajik pil çalışmalarında ilgi çekmektedir. Dikkat çeken uygulama alanlarından biri de

fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotohassaslaştırıcı olarak kullanılmalarıdır [2-9].

Kullanım alanlarını arttıran dikkate değer özellikleri çok yönlülükleri ve özelliklerinin amaca göre şekillendirilebilmesidir. Birçok kimyasal modifikasyon ftalosiyanın halkasına uygulanabilmekte bu suretle özelliklerinde istenen değişiklikler yapılabilmektedir [10-18]. Bu düzenlemelerde en basit olanı merkezdeki metal iyonunun değiştirilmesidir. Ftalosiyaninler, halka boşluklarında 70’den fazla metal ve ametal katyona ev sahipliği yapabilir. Bir diğer düzenleme de halka sistemine farklı sübstitüent grupların ilave edilmesidir. Ftalosiyaninlerin moleküler yapısında, halkanın π -sisteminin büyütülmesi, izoindol ünitelerinin sayısının değiştirilmesi veya bazı izoindol ünitelerinin farklı heterosiklik gruplarla yer değiştirmesi gibi yaklaşımlarla rasyonel değişikliklerde yapılabilmektedir [19].

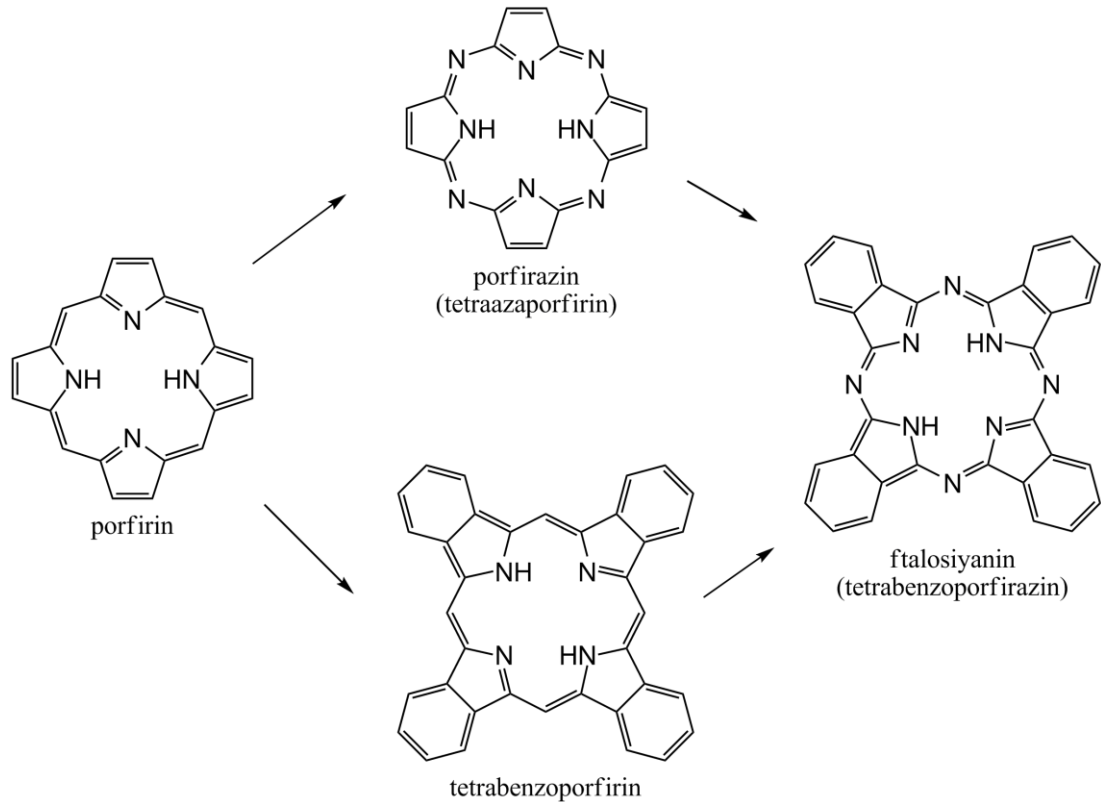


Şekil 1.1 : Metalsız ($M=H_2$) ve metalli (MPC) ftalosiyaninlerin basit moleküler yapısı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyanın Yapısı

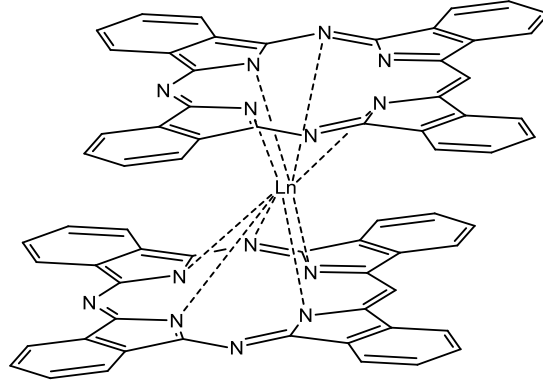
1930’larda Linstead ve ekibinin yaptığı çalışmalar sonucunda ftalosiyanın dört izoindol biriminden oluşan simetrik oldukça konjuge makrosiklik bileşikler olduğu öne sürülmüş ve metalli ve metalsiz birçok türevinin sentezi rapor edilmiştir [20]. Bu yapı kısa bir süre sonra Robertson ve ekibi tarafından nikel ve bakır ftalosiyanın X-ray kristal yapılarının açıklanmasıyla doğrulanmıştır [21]. Ftalosiyanınler sistematik olarak porfirinlere olan benzerliklerinden dolayı tetraazatetrabenzoporfirinler (TABP) olarak da bilinirler (Şekil 2.1). Genel olarak bir Pc molekülü dört izoindol biriminin 1,3 konumlarından aza köprüleriyle bağlanmasıyla oluşan düzlemsel, 18 π elektronlu aromatik bir hetero sistemdir.



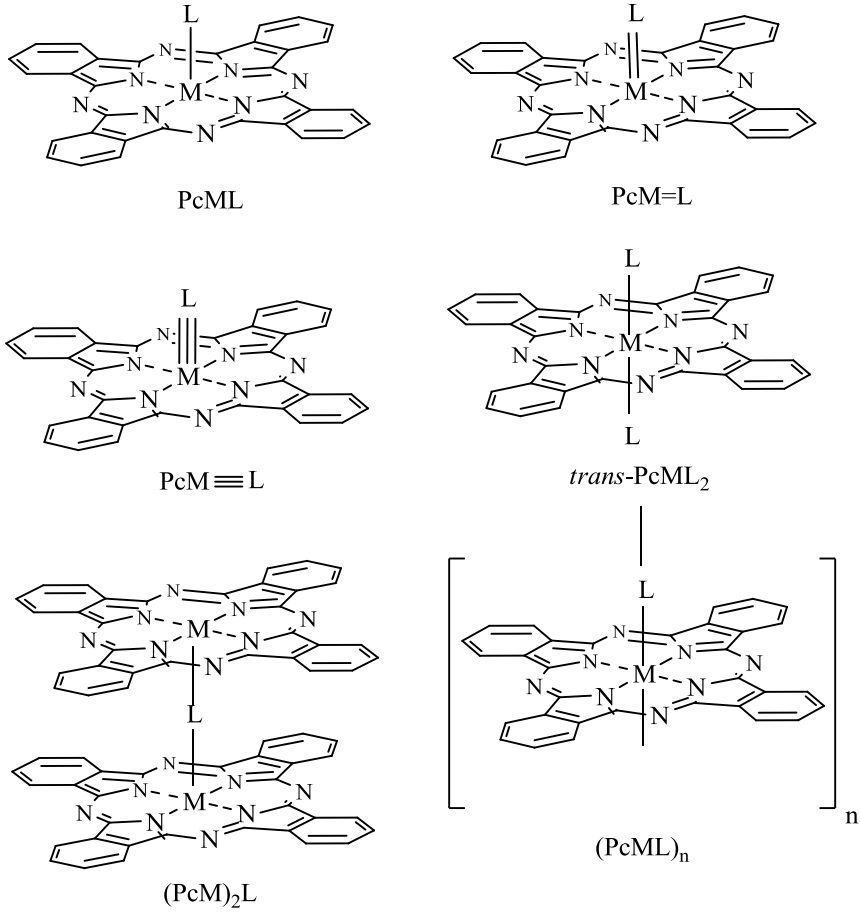
Şekil 2.1 : Porfirin türevleri arasındaki yapısal ilişki.

Dianyonik Pc ligandı çapı 1.35 Å olan halka boşluğunda hemen her metale, hatta bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi metalsileri de içeren 70’ den fazla

elemente ev sahipliği yapabilir. Pcs genellikle dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluşturmakla beraber yüksek koordinasyon sayısını tercih eden Si, Ge, Ti gibi metallerle olan kompleksleri kare piramit ve oktahedral yapılarda olabilir (Şekil 2.3). Bu durumda merkez atomu klor, su ve piridin gibi bir ya da iki eksenel ligandla koordine olabilir. Pcs ayrıca lantanit ve aktinitlerle 8 koordinasyonlu sandviç kompleksler oluşturabilir (Şekil 2.2).

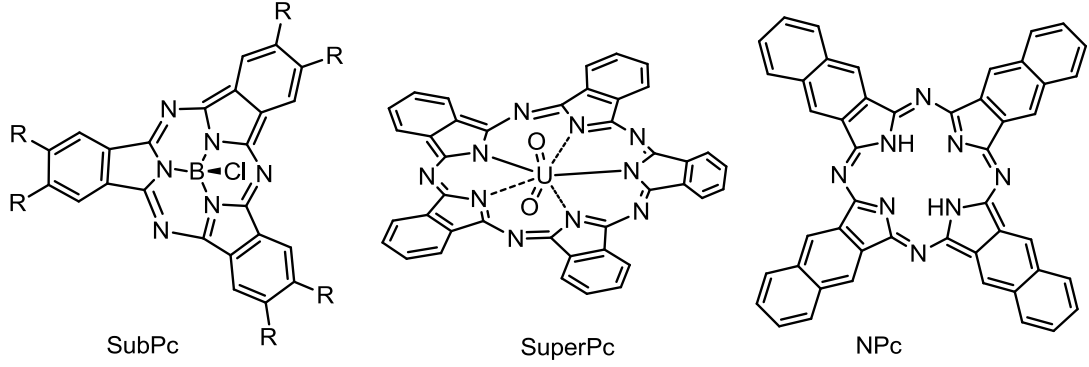


Şekil 2.2 : Lantanit sandviç kompleksinin yapısı.



Şekil 2.3 : Eksenel olarak süstitüe edilmiş ftalosiyanınların yapısı.

Sıra dışı ftalosiyanin türevlerine örnek olarak, merkezde bor atomunun bulunduğu üç izoindolin ünitesinden oluşmuş subftalosiyaninler (SubPc) ve merkezde uranyumun bulunduğu beş izoindol biriminden oluşan süperftalosiyaninler (SüperPc) verilebilir . Ayrıca benzen çekirdeği yerine genişletilmiş π sistemine sahip naftalen grupları bulunduran ftalosiyaninlerde mevcuttur (NPc) (Şekil 2.4).



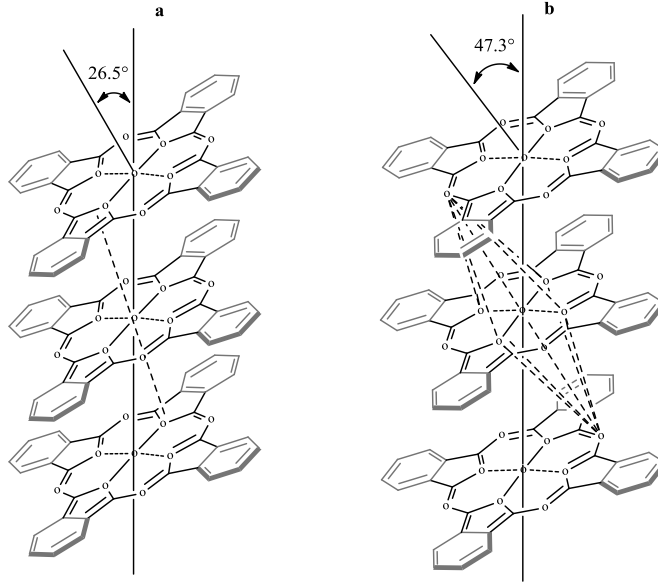
Şekil 2.4 : Sıradışı Ftalosiyanin Türevleri.

2.2 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık ftalosiyaninlerin iki önemli özelliğidir. Ftalosiyaninlerin rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin tonu substitüe klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşile kayar.

Ftalosiyaninlerin çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt vs. düzlemsel yapıda ve D_{4h} simetrisindedirler. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dördür. Çeşitli moleküllerin eksenel olarak metale bağlanmasıyla beş koordinasyonlu kare piramit yapı veya altı koordinasyonlu oktahedral yapı meydana gelir. Düzlemsellikten sapma 0,3 Angströmdür. Ftalosiyanin bileşiğinin kalınlığı ise yaklaşık olarak 3.4 Angströmdür.

Ftalosiyaninlerin üretim şekline göre bir çok kristal yapısı gözlemlenmiştir. En önemli kristal yapılar α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste sıralanmış ftalosiyanin moleküllerinden oluşmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 : α -MPc ve β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.

Ftalosiyanın kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Angström olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metal içeren ftalosiyanın eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyanın eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere kıyasla daha yüksek olmaktadır.

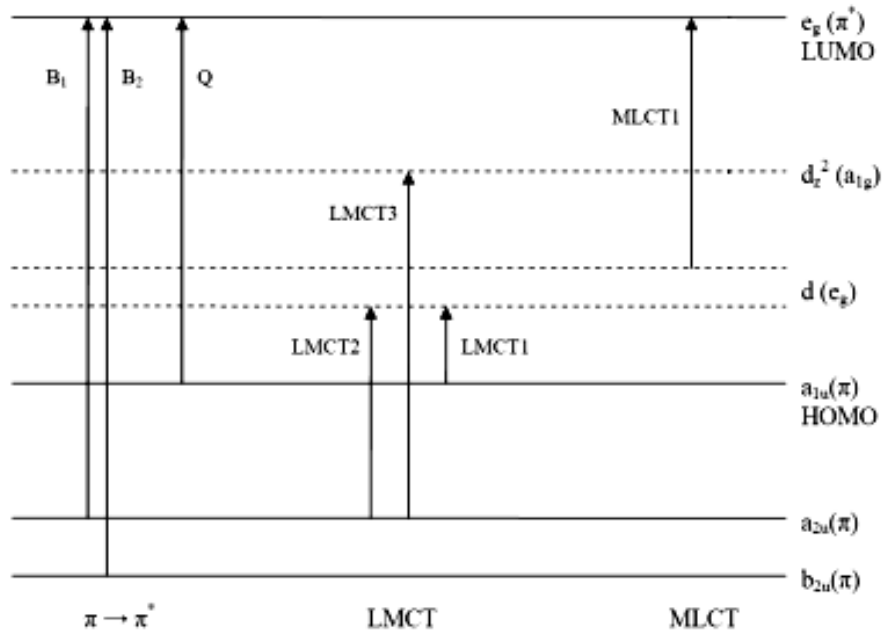
Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanın elde edilir. Kovalent ftalosiyanın kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Vakumda 400-500 °C de bozunmadan süblimleşirler. HNO_3 dışında anorganik asitlerle reaksiyonlarında bozunmazlar.

Metalli ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar. Alkanlar, olefinler ve aromatikler, alkoller, aldehytler, fenoller, aminler ve polimerler, demir, bakır veya kobalt ftalosiyanın ortamında moleküler oksijen ile yükseltgenirler. Ftalosiyaninler tarafından katalizlenen reaksiyonlar; hidrojenasyon, dehidrojenasyon, polimerizasyon, izomerizasyon, redüktif dehalojenasyon, hidrojenatif termal kraking, otooksidasyon, epoksidasyon, dekarboksilasyon ve Fischer-Tropsch sentezidir.

2.3 Ftalosiyeninlerin Elektronik Spektrumları

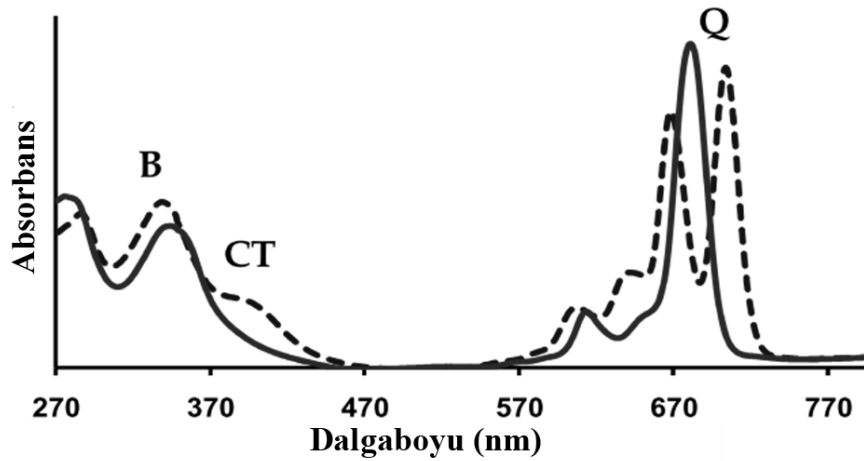
2.3.1 Ftalosiyeninlerin UV/VIS Spektrumları

Ftalosiyeninler UV/VIS bölgede karakteristik pikler verirler. 650-720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300-400 nm arasında genellikle daha düşük şiddette B (SORET) bandı görülür. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.6). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-ligand (MLCT), ligand-metal (LMCT) yük transfer geçişlerinden (CT) ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir [22].



Şekil 2.6 : MPc'lerin Enerji Diyagramı [22].

Q bandının şekli molekülün simetrisiyle yakından ilgilidir. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc'lerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye sahip metallsiz Pc'lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılr [23] (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 : Metalli ve Metalsiz Pc'lerin UV Absorpsiyon Pikleri.

Q bandının yeri ve şiddeti kullanılan çözücüye, konsantrasyona, merkezdeki metale ve periferik olmayan konumdaki süstitüentlere göre değişebilir. Daha polar çözücüler kullanıldığında ya da konsantrasyon yüksek tutulduğunda agregasyon (yumaklaşma) arttığından Q bandının solunda bir omuz oluşur, dolayısıyla şiddetinde belirgin bir azalma görülür. Benzer şekilde halkanın geometrisi de bandın şiddetini değiştirebilir 4 koordinasyonlu sistemlerde agregasyon sıklıkla görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Süstitüentler ise bandın şiddetinden çok yerini değiştirir. Periferik olmayan konumdaki süstitüentlerin elektron verici grupları Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur. Periferik konumdaki süstitüentler eğer NPc'lerde olduğu gibi π konjugasyonunu genişletmiyorsa Q bandının konumunu pek etkilemez, bilindiği gibi Pc'lerde π konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur.

2.3.2 Ftalosiyanınların FT-IR Spektrumları

Metalli ftalosiyanınların IR spektrumları kısmen karmaşık olmakla birlikte benzerdir. Aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3030 cm^{-1} de, C-C gerilme titreşim bandı 1600 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} civarında, düzlem dışı C-H eğilme bantları $750\text{--}790\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür. Metalsiz Pcs 3298 cm^{-1} civarında görülen N-H gerilme titreşim bandı ile metalli türevlerinden ayrılır.

2.3.3 Ftalosiyanınların ^1H NMR Spektrumları

Süstitüe olmamış MPc'nin periferik ve non-periferik pozisyonundaki H atomlarının sinyalleri eşit şiddettedir. Oktasüstitüe Pc'ler düzgün spektrumlar verirken

tetrasübstitüe Pcs' in sinyalleri genellikle yayvandır. Bunun nedeni oktasübstitüe ftalosiyaninler tek bir izomerden oluşurken tetrasübstitüe Pc'lerin izomer karışımı halinde bulunmalarıdır.

Halkaya eklenen sübstitüentler ve aksiyel konumdaki ligandlar metalli ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunu daha da karmaşık yapar. Sübstitüentlerin yapısına ve yerine göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron sunan gruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici gruplar tersi etki yapar. Bir diğer nokta ise elektron verici non-periferal sübstitüentler içeren MPc'lerin ^1H -NMR spektrumlarının aynı grupları içeren periferal sübstitüe analoglarına göre genellikle daha düşük alana kaymasıdır.

Metalsiz ftalosiyaninlere ait ^1H -NMR spektrumlarında halka içindeki N-H grubuna ait ^1H -NMR pikleri spektrumun eksi bölgesinde geniş ve yayvan bir pik olarak gözlenmektedir. Bu olayın sebebi, ftalosiyanin halkasının aromatik yapısının bir kanıtı olarak, manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymaların düşük alan bölgesinde gözlenmesidir [24].

2.4 Ftalosiyaninlerin Çözünürlüğü

Bilindiği gibi çoğu Pc türevinin organik çözücülerdeki ve sudaki çözünürlüğü düşüktür. Bunun nedeni Pc moleküllerinin hacimli ve düzlemsel yapılarından dolayı kolayca istif haline gelmeleridir. Pcs' in çözünürlüğü halkanın periferal ve aksiyel pozisyonlarına bu istiflenme eğilimini azaltacak çeşitli sübstitüentlerin eklenmesiyle artırılabilir. Örneğin lipofilik alkil, alkoksi, fenoksi gibi grupların eklenmesiyle yapısal engelden dolayı dimerik yapıların oluşmasının önüne geçilir, bu da organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırır [25,26]. Benzer şekilde periferal pozisyonlara amin, karboksil [27] ya da sülfonik asit [28] gruplarının eklenmesiyle suda çözünür Pc'ler elde edilebilir.

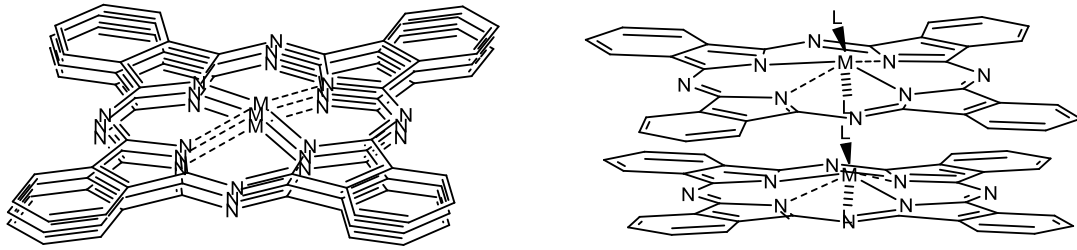
Genel olarak tetra sübstitüe Pc'lerin çözünürlüğü okta sübstitüe analoglarına nazaran daha yüksektir. Bunun nedeni tetrasübstitüe Pc'lerin izomer karışımları halinde elde edilmesinden dolayı istiflenme eğilimlerinin düşük olmasıdır.

Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması, bandın yarılması ve genişlemesi şeklinde açığa çıkar. Ftalosiyanin bileşiklerini içeren çözeltinin konsantrasyonu arttıkça çözeltideki oluşan agregasyonda artar [29]. Altı

koordinasyonlu MPC komplekslerinde aksiyel ligandlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır (Şekil 2.8). Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Bilindiği gibi ftalosiyanin molekülleri PDT’ de fotohassaslaştırıcı olarak kullanılabilir, ama agregasyon yapan ftalosiyaninler inaktiftir.

Agregasyonun önlenmesi;

- Pc halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması yalnızca agregasyonu azaltmakla kalmaz, ayrıca periferik olarak süstitüe olmamış Pc bileşiklerine çözünürlük olanağı da sağlar.
- α konumunda periferik grup süstitüsyonu Pc halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.
- β -konumunda periferik grup süstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için pek çok genel yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasında bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun süstitüentler, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer süstitüentler sayılabilir.



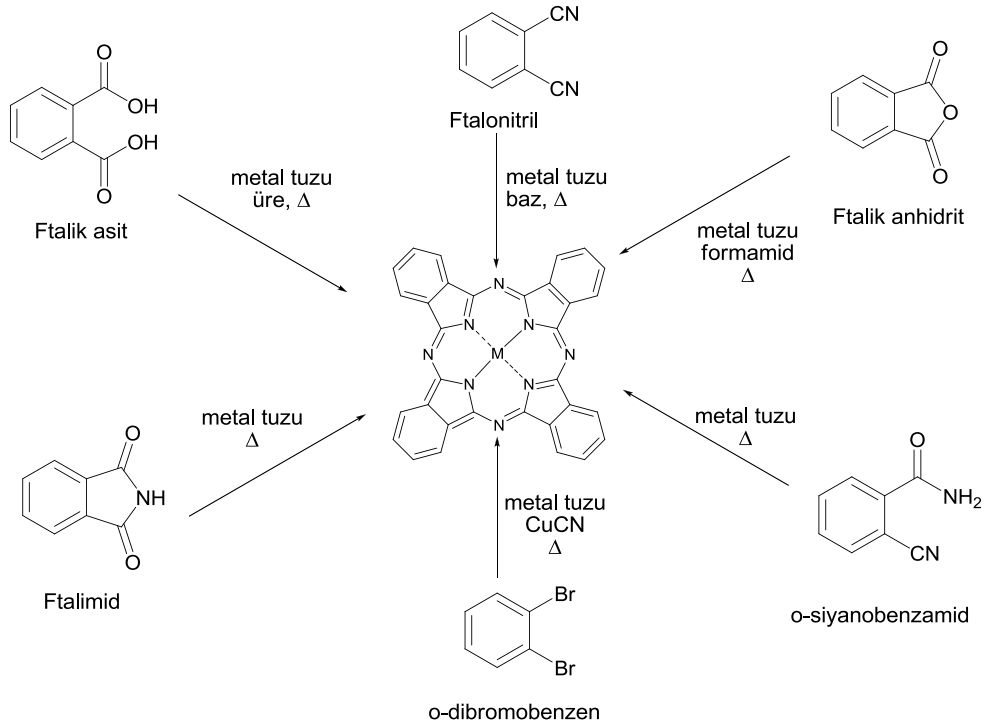
Şekil 2.8 : 4 ve 6 koordinasyonlu metalli ftalosiyaninlerde agregasyon eğilimi.

2.5 Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.5.1 Tek bir Başlangıç Maddesinin Tetramerizasyonu ile Ftalosiyaninlerin Sentezlenmesi

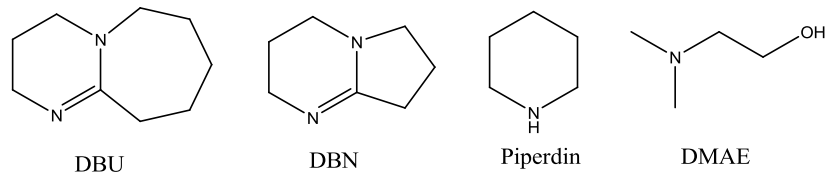
Orto-süstitüe benzenlerin bir çok türevi Pc sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir (Şekil 2.9). Bu amaçla ftalonitril, ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoizindol, o-siyanobenzamid gibi çeşitli başlatıcılar geliştirilmiştir (Şekil 2.9). Bunların içinde ftalonitril veriminin yüksek olmasından dolayı özellikle laboratuvar sentezlerinde tercih edilir [30]. Ftalik anhidrit kullanımı ucuz bir metod olmasına

rağmen verim kısmen düşüktür ayrıca üre gibi bir azot kaynağı, amonyum molibdat ya da borik asit gibi bir katalizör kullanımını da gerektirir.



Şekil 2.9 : Metalli Ftalosiyanın Sentezleri.

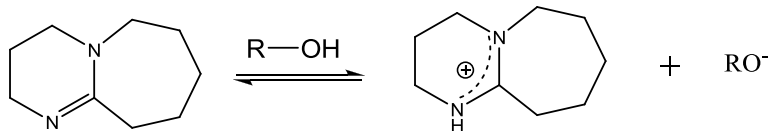
Sübstüientsiz metallsiz (H_2Pc) Pc'ler, Linstead metodu kullanılarak ftalonitrilin lityum, sodyum ya da magnezyum alkoksit çözeltisi içerisinde kaynatılması ve ortama seyreltik asit ilave edilerek metalin çıkarılmasıyla elde edilir [31]. 1980'lerde "Tomada metodu" olarak bilinen, ftalonitrillerin katalitik miktarda DBU yada DBN varlığında ısıtılmasıyla metallsiz Pc'ler %70, metalli Pc'ler % 80 kadar verimle elde edilmiştir [32,33]. DBU ve DBN (Şekil 2.10) gibi kuvvetli organik bazlar, TEA ve piritidin gibi zayıf bazlara nazaran alkoksit iyonunun oluşumunu (Şekil 2.11) kolaylaştırdığından daha basit reaksiyon koşullarında yüksek verimle Pc sentezlenmesini olanaklı kılar.



Şekil 2.10 : Ftalosiyanın sentezlerinde kullanılan yaygın organik bazlar.

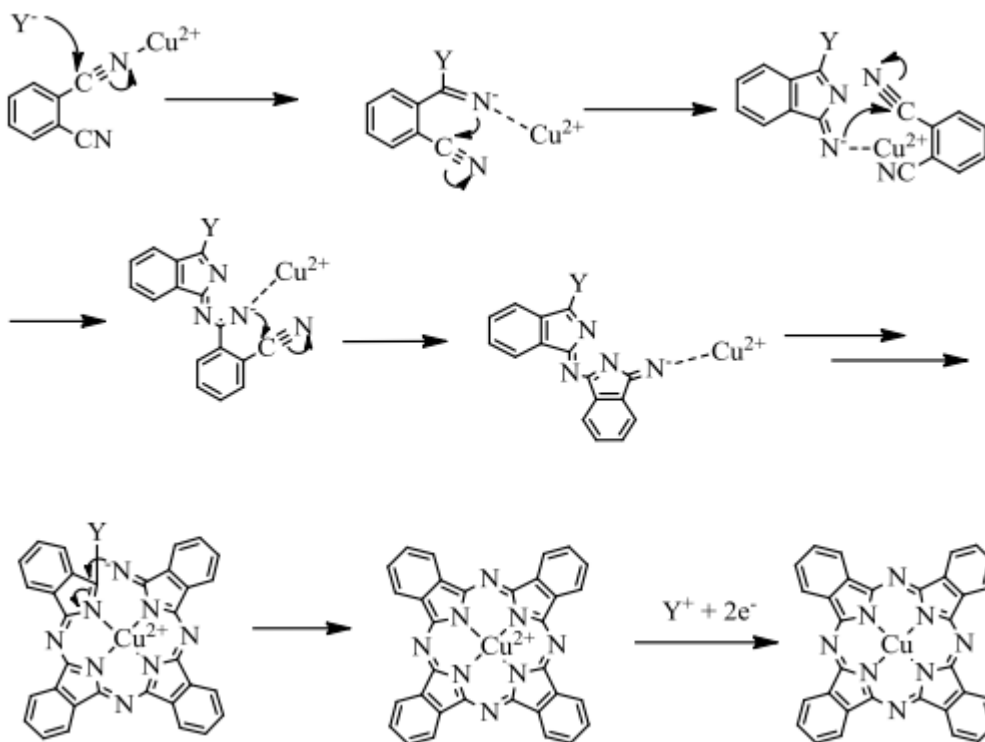
Tomada ve ekibinin önerdiği mekanizmaya göre, proton akseptör olan kuvvetli baz, nükleofil ve indirgeyici araç olarak davranan alkoksit anyonunun (RO^-) oluşumunu

sağlar (Şekil 2.11), alkoksit ftalonitrilin siyano gurubuyla reaksiyona girerek alkoksiizindol reaktif ara ürünü oluşturur [34]. İkinci aşamada ise merkez metal atomunun koordinasyonu ile ortamdaki reaktif türler birleşerek MPc kompleksi oluşur (Şekil 2.12).



Şekil 2.11 : Pc'lerin sentezinde alkoksit (RO^-) anyonunun oluşumu.

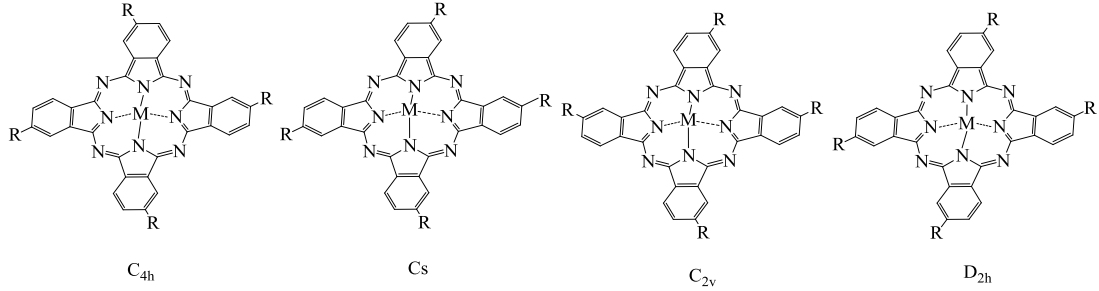
Metalli ftalosiyanimler ayrıca, H_2Pc ya da Li_2Pc 'nin klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerde, metal tuzuyla gerçekleştirilen reaksiyonundan oluşturulabilir. Bu yöntemdeki istisna hacimli metal atomlarının halka boşluğuna eklenememesidir [35].



Şekil 2.12 : Alkoksit anyonu (Y^-) tarafından başlatılan Pc'lerin oluşum mekanizması.

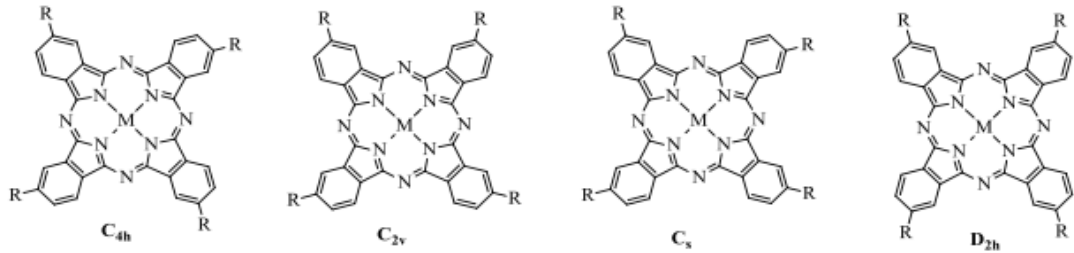
3-süstitüe (non-periferal) ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu sonucunda D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı şeklinde elde edilir (Şekil 2.13) [36]. Ancak süstitüentlerin halkaya yakınlığı göz önüne alındığında, sterik etkili hacimli gruplar seçilerek C_{4h} simetrisindeki ftalosiyanimler bölge seçici olarak sentezlenebilir. Sterik etkinin yanında süstitüentin elektron akseptör yada donör oluşu da C_{4h} izomerinin oluşumunda önemli rol oynar. Örneğin sterik olarak basit bir yapıda olan

3-metoksiftalonitrilden oda sıcaklığında, elektron donör metoksi grubunun *orto* nitrili deaktive ederek nükleofili seçici olarak *meta* nitrile yönlendirmesi sonucu yalnız C_{4h} simetrisinde ürün oluşur [37].



Şekil 2.13 : 3-süstitüe ftalonitrilden elde edilen ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri.

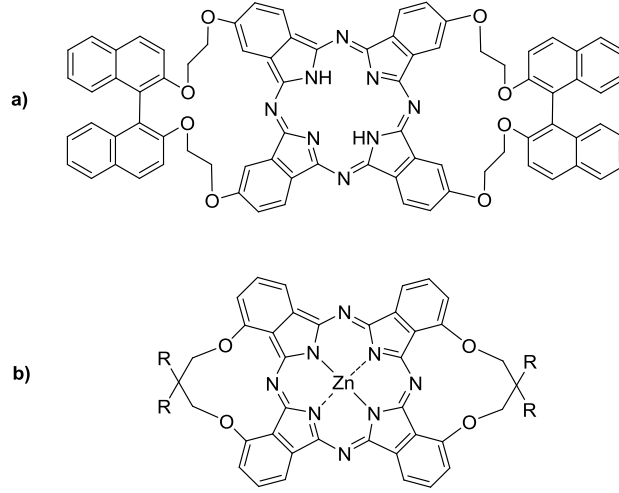
Benzer şekilde 4-süstitüe (periferal) ftalonitrillerin istatistik kurallara göre kondenzasyonu sonucunda D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört yapısal izomer karışımı elde edilir (Şekil 2.14). Bu izomer karışımlarını çözünürlük ve agregasyon özelliklerinin birbirine çok yakın olması nedeni ile ayırmak oldukça güç olmakla beraber kromatografik yöntemler ile ayrılabilir. Süstitüentlerin modifikasyonu yada reaksiyon koşullarının optimizasyonu ile bir ya da iki ana izomerin seçici olarak eldesi mümkündür. 3-süstitüe ftalonitrillerde olduğu gibi sterik etkinin tetramerizasyon üzerinde bir etkisi yoktur. Ancak elektronca zengin alkoks gibi süstitüentler *para* nitrilin reaktivitesini azaltarak nükleofili seçici olarak *meta* nitrile yönlendirerek bölgesel seçiciliği sağlayabilir [38-41].



Şekil 2.14 : 4-süstitüe ftalonitrilden elde edilen ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri.

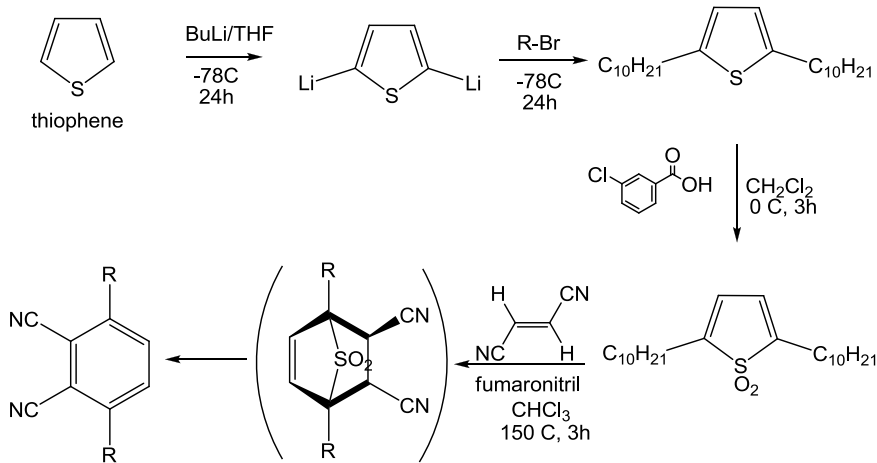
Tek bir yapısal izomerin seçimli sentezinde kullanılan diğer bir yöntem ise direkt yaklaşım metodudur. Bu yöntem, tetramerizasyonda sadece tek bir izomerin oluşumunu sağlayacak özel ftalonitril türevlerinin tasarlanması içermektedir. Bu yöntemde uygun mesafede birbirlerine simetrik olarak bağlanmış iki ftalonitril ünitesinden D_{2h} simetrisindeki izomer sentezlenebilmektedir. Kobayashi ve grubu 4-pozisyonlarında optikçe aktif 2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil grupları taşıyan iki ftalonitrille bağlanmış D_{2h} izomerini sentezlemiştir [42] (Şekil 2.15a). Leznoff ve

grubu da, 3-pozisyonlarında 2,2-disüstitüe propan-1,3-diol grupları taşıyan ftalonitrillerden yine D_{2h} simetrisinde ftalosiyanın sentezlemiştir [43] (Şekil 2.15b).



Şekil 2.15 : D_{2h} Simetrisine Sahip Ftalosiyainler.

Oktasüstitüe ftalosiyainler disüstitüe ftalonitril türevlerinden yola çıkarak sentezlenir. Özellikle oktasüstitüe non-periferal ftalosiyainler organik çözücülerde daha iyi çözüldüğünden, yakın IR bölgede absorpsiyon yaptıklarından ve tek bir izomer şeklinde elde edilebildiklerinden dikkat çekmektedir. Non-periferal süstitüe ftaolonitriller tiyofen, furan yada 3,6-dihidroksi ftalonitril türevlerinden yola çıkarak sentezlenebilir (Şekil 2.16).



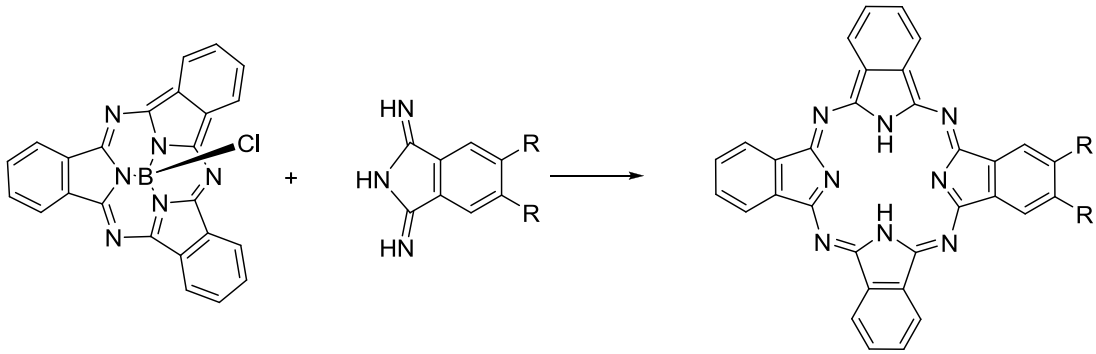
Şekil 2.16 : Tiyofenden Non-periferal Süstitüe Ftalonitril Sentezi.

2.5.2 Asimetrik (Birden fazla başlangıç maddesi içeren) Ftalosiyainlerin Sentezi

Farklı süstitüentler içeren asimetrik ftalosiyainlerin sentezlenmesindeki amaç, makrosiklik halkanın çözünürlük, reaktivite, elektrofiziksel ve elektrokimyasal

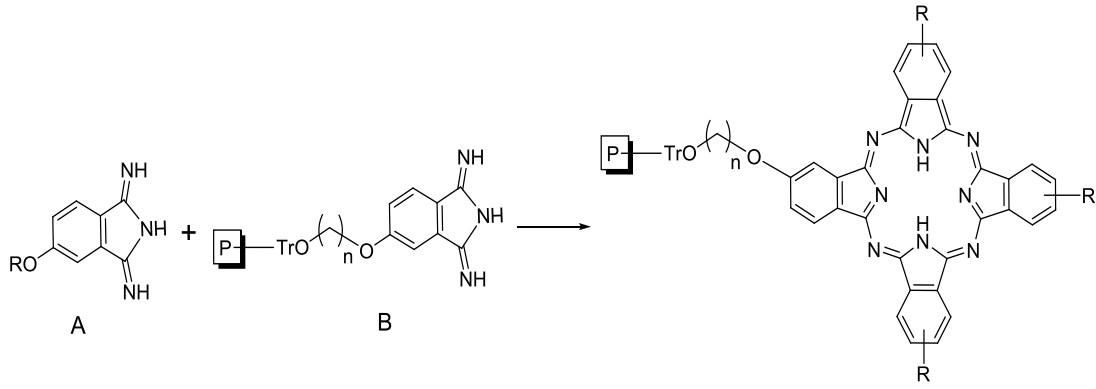
özelliklerinin eş zamanlı olarak geliştirilerek özelliklerinin uygulamaya yönelik olarak şekillendirilmesidir [44, 45]. Asimetrik yapılar genellikle iki farklı izoindol ünitesi (A ve B) içermektedirler. Hedeflenen ürünün türüne göre (A_3B veya A_2B_2) spesifik yaklaşımlar uygulanabilmektedir.

1980'lerin sonunda Kobayashi ve ekibi A_3B yapısındaki Pc'lerin sentezi için subftalosiyanin yöntemini geliştirdiler. Geometrik olarak gergin olan subftalosiyanin çekirdeği diiminoizoindolin (veya süksinimid) türevinin varlığında hızlı bir şekilde açılmakta ve A_3B asimetrik yapısını oluşturmak için diiminoizoindolin ile halka genişlemesi reaksiyonu vermektedir (Şekil 2.17). Halka açılım reaksiyonu başlangıç maddelerinin özellikleri ve ortam koşullarına karşı oldukça hassastır. Subftalosiyanin yaklaşımı ile asimetrik ftalosiyanin sentezinde, en yüksek verim ve en iyi seçicilik, subftalosiyaninin hiçbir süstitüent taşımadığı yada elektron çekici gruplara sahip olduğu ve diiminoizoindolin türevinin elektron verici süstitüentlere sahip olduğu durumunda elde edilmiştir [46,47]. Bu metodun dezavantajı ise çoğu durumda halka açılması reaksiyonunun başlangıç maddesi diiminoizoindolini de içeren altı farklı ürün karışımını oluşacak şekilde gerçekleşmesidir [48, 49].



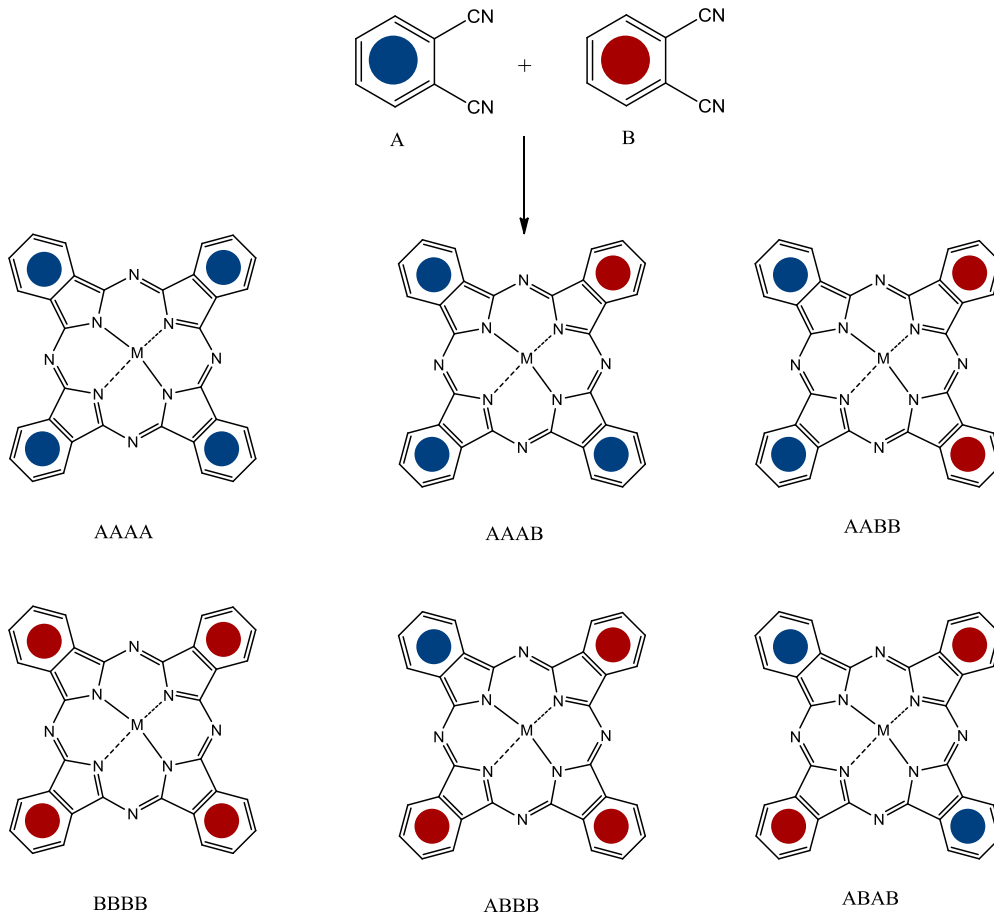
Şekil 2.17 : Subftalosiyanin Yaklaşımı ile Asimetrik Pc (A_3B) Sentezi.

A_3B yapısındaki asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılan bir diğer yöntem 1982 yılında Leznoff ve Hall tarafından geliştirilen polimerik sentez metodudur (Şekil 2.18). Bu metodda, monofonksiyonlu diiminoizoindolin veya ftalonitril (B) çözünmeyen bir polimerik zincire (P) bağlanır ve farklı bir diiminoizoindolin (A) ile kondenzasyonu gerçekleştirilerek hedeflenen asimetrik yapı polimer desteğinden kopartılır, bu metodda verim yaklaşık 20-25 % civarındadır [50, 51].



Şekil 2.18 : Polimer Destek Yöntemiyle Asimetrik Süstitüe Pc (A_3B) Sentezi.

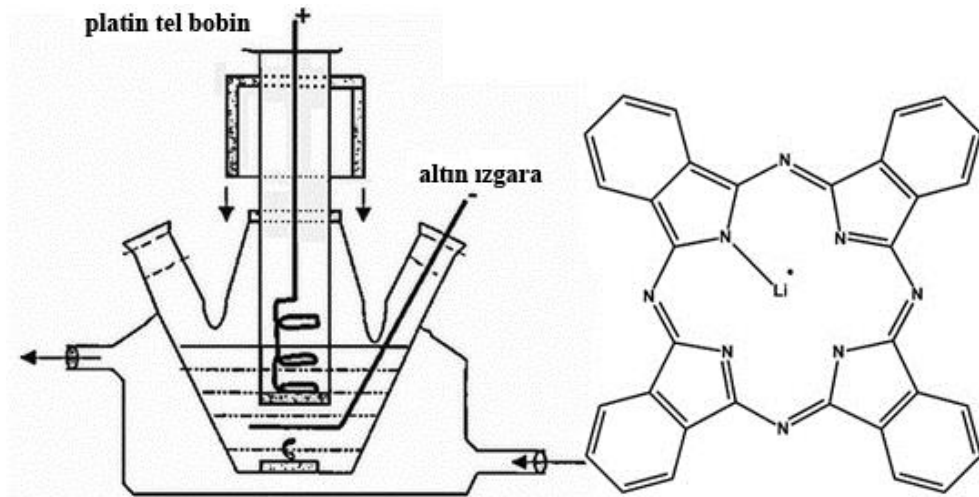
Asimetrik ftalosiyenin sentezinde meşakkatli bir yöntem olmasına karşın sıklıkla başvurulmuş bir başka metod ise istatistik kurallara göre kondenzasyon yapmaktır. Temelde seçiciliği olmayan bu yöntemde altı farklı ürün elde edilmekte, istenilen makrohalkayı ayırmak için kromatografik teknikler gerekmekte ve genellikle ftalosiyenin moleküllerinin agregasyon eğilimleri istatistik kurallara göre oluşan bu tip karışımların birbirinden ayrılmasını güçleştirmektedir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 : İki Farklı Başlangıç Maddesinden Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi.

2.5.3 Diğer Sentez Metodları

Metalli ftalosiyaninler klasik yöntemlerin yanında elektrokimyasal proseslerle de sentezlenebilir. Yang ve Straughan merkez atomu olarak metal tuzlarını ya da elementel Fe ve Cu kullanarak Cu, Ni, Co, Mg ve Pb ftalosiyaninleri sentezleyerek bu metodun uygulanabilirliğini göstermiştir. Bu konuda yapılan bir diğer önemli çalışma Petit ve grubu tarafından moleküler yarı iletken olarak bilinen Li ftalosiyanin radikalinin elektro sentez yöntemiyle sentezlenmesidir (Şekil 2.20) [52].

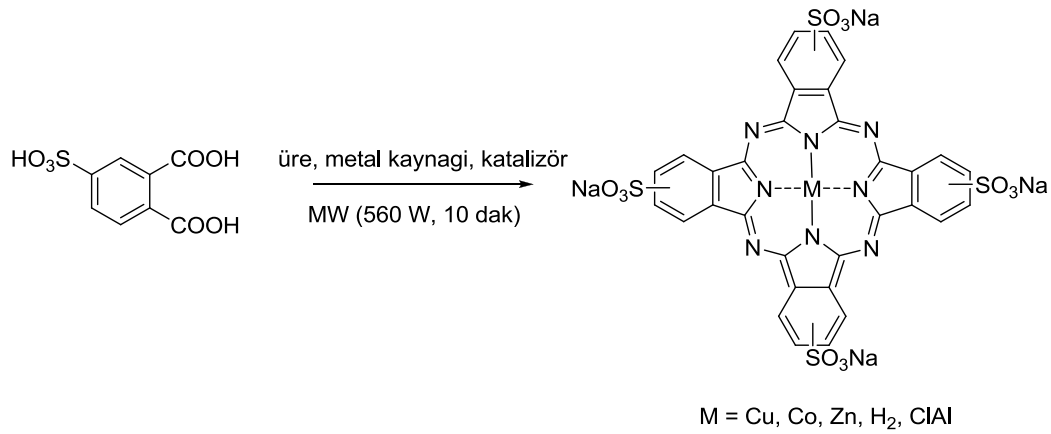


Şekil 2.20 : Ftalosiyanin Sentezi İçin Bölünmüş Elektrokimyasal Hücre ve Li Ftalosiyanin Radikali [52].

Uygulanan yöntem şu şekilde özetlenebilir; 70 C'de, inert gaz altındaki elektroliz ortamı 3 g LiCl içeren saf EtOH (0.1 dm^3) çözeltisiyle karıştırılır. 2.56 g (20 mmol) ftalonitril katot hücresine eklenir ve 66mA lik sabit akım uygulanır. Katot hücresi hızlıca kararır ve PcLi_2 elde edilir. Katot hücresinde oluşan siyah çökelti süzülerek alınır ve Soxhlet aparatında sıcak saf etanol kullanılarak saflaştırılır ve kurutulur. PcLi %70 (1.80 g, 3.55 mmol) verimle elde edilir.

Son yıllarda ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi için bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar hız kazanmaktadır. Daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amacıyla yeni yöntemler araştırılmaktadır. Mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar bu yöntemlerin başında yer almaktadır. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaktadır ve bu şekilde kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli olarak gerçekleştirilmektedir. Ayrıca mikrodalga enerjisinin kullanıldığı

yöntemle reaksiyonlar çözücüsüz ortamda gerçekleştirilebilmekte ve böylece oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu yüzden bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girmektedirler [53-55]. Aleksandra Burczyk ve çalışma arkadaşları tarafında 2005 senesinde bir çalışmada, çözücüsüz ortamda ftalonitrilden ya da ftalik anhidrit ve üreden bakır(II) ve kobalt(II) ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.21) [29]. Klasik yöntemlerle bakır(II) ftalosiyanın bileşiği 15 dakikada %20 verimle sentezlenirken, mikrodalga enerjisinin kullanıldığı yöntemle bakır(II) ftalosiyanın bileşiği aynı sürede %88 verimle elde edilmiştir. Düşük reaksiyon süresi, yüksek verim ve daha kolay prosedür nedeniyle mikrodalga sentez yöntemi klasik yöntemlere göre tercih edilmektedir [56].



Şekil 2.21 : Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanın sentezi.

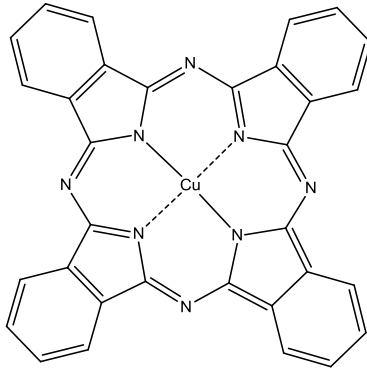
2.6 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

2.6.1 Boyar Madde ve Pigment

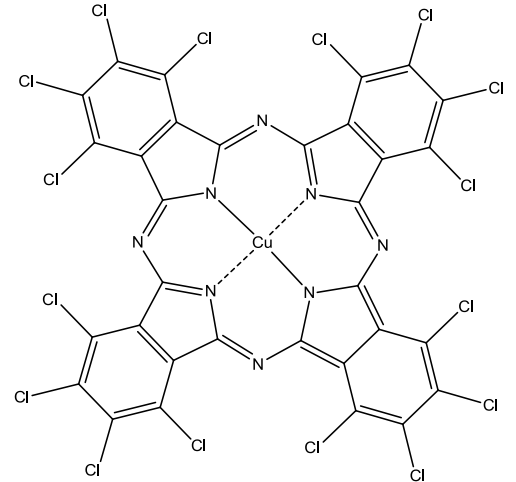
İlk defa 1907 yılında A. Braun ve J.Tcherniac tarafından asetik asit ve ftalimid bileşiklerinden *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. 1928 yılında ise İskoçya’ da Scottish Dyes Ltd. Şirketi’ nin Grangemouth tesislerinde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid üretimi sırasında yeşilimsi mavi renkte bir yan ürün olarak oluştuğu gözlemlenmiştir. Bakır ftalosiyanın bileşiği Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile ilk kez 1930’ların ortalarında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Bakır ftalosiyanınin çözünür olmaması, kararlı bir yapıya sahip olması ve boyamada gösterdiği üstün kaliteden dolayı bulunduğu ilk yıllarda mavi pigment olarak kullanılmıştır. The New York Times’ın 1935 yılındaki bir sayısında bakır

ftalosiyaninin bulunuşu uzun bir aradan sonra yeni bir mavi pigmentin keşfi olarak yorumlanmıştır [57].

Ftalosiyaninlerin bir kısmı pigment ve boyar madde olarak kullanılmaktadırlar. Bunlara örnek olarak, direkt ve reaktif boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan suda çözünen boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan çözücülerde çözünen boyalar, azoreaktif boyalar, reaktif olmayan azo boyaları, sülfür boyaları ve vat boyaları verilebilir. Çeşitli ftalosiyanin pigmentler, boyaları renklendirmede, baskı mürekkeplerinde, plastikler ve tekstil boyalarında kullanılmaktadırlar. Bakır ftalosiyanin sülfonatların türevleri ile difenilguanidin tükenmez kalemmler renklendirici olarak kullanılırlar. Bakır ftalosiyanin pigmentleri, deterjanların, sabunların ve diğer temizleyicilerin renklendirilmesinde, dokunmuş veya dokunmamış cam elyafın üzerine kaplanan polimerlerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır (Şekil 2.22).



Ftalosiyanin Mavisi BN



Ftalosiyanin Yesili G

Şekil 2.22 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri.

Yaklaşık 14 adet klor atomu içeren poliklorlanmış bakır ftalosiyanin olan yeşil ftalosiyaninler Pigment Blue ile hemen hemen aynı uygulama alanlarına sahiptir ve ilave uygulama alanları da mevcuttur. Bunlara örnek olarak, otomobil kaplamaları, boya tabaka oluşturucuları, selüloz, asetat, selüloz nitrat, polietilen, polipropilen kullanım alanları verilebilir.

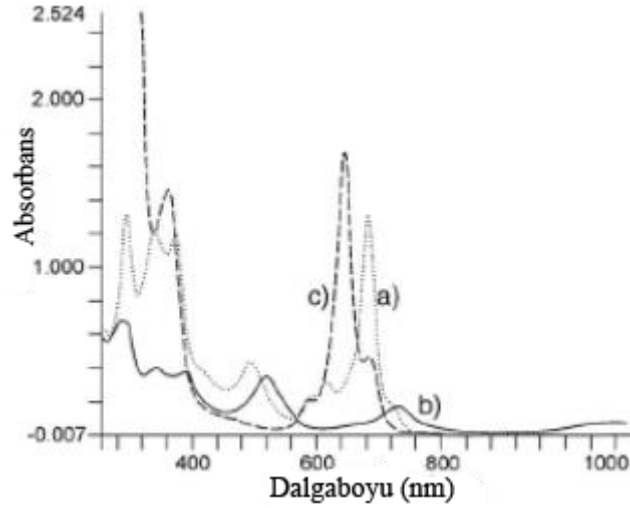
2.6.2 Sensör

Ftalosiyaninlerin elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesiyle sensör olarak kullanımları sağlanmaktadır [58]. Farklı

molekülerin neden olduğu bu değişim farklı metodlarla incelenip kaydedilebilmektedir. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli olan ftalosiyanimler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyanimlerin bu konudaki en büyük avantajıdır. Ftalosiyanimler özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Isıya ve kimyasallara karşı dayanıklılıkları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan başka bir özellikleridir [59-65]. Merkezde bulunan metal atomu veya eksenel pozisyonundaki ligandlar ftalosiyanimlerin kimyasal özelliklerini değiştirebilmektedir. Değişik özelliklere sahip ftalosiyanimlerin sentezlenmesi, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısında artışa neden olmaktadır. Geniş ftalosiyanim ailesi içinde özellikle çift katlı ftalosiyanimler, üstün fizikokimyasal özelliklerinden dolayı bu uygulamalar için oldukça uygun bileşiklerdir. Kendi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişikliği kolaylıkla ölçmesini sağlamaktadır.

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

Ftalosiyanimler elektron veren veya elektron çeken gazlara maruz kaldığında, UV-Vis spektrumları değişmektedir. Ftalosiyanimlerin bu özelliklerinden yararlanarak optik gaz sensörleri geliştirilmiştir. Bis(ftalosiyanim) moleküllerinin nadir toprak elementleri ile oluşturduğu metalli ftalosiyanimlerin optik özelliklerdeki değişim diğer metal ftalosiyanim analoglarına göre daha çarpıcıdır. Bu tür komplekslerin ince filmleri NO_x , SO_2 , CO , Br_2 , Cl_2 ve NH_3 gibi gazlardan belirli şekilde etkilenmektedir. Örneğin NO_x gazı gibi elektron çekici gazlar Q bandının daha yüksek dalga boyuna kaymasına ve ince filmin renginin yeşilden kırmızıya dönmesine sebep olmaktadır. Bu reaksiyon geri dönüşümlüdür birkaç saat sonra madde tekrar geri kazanılabilmektedir. Bununla beraber amonyak gibi elektron donör gazlar ise Q bandının daha kısa dalga boyuna kaymasına ve filmin renginin maviye dönmesine sebep olmaktadır (Şekil 2.23).

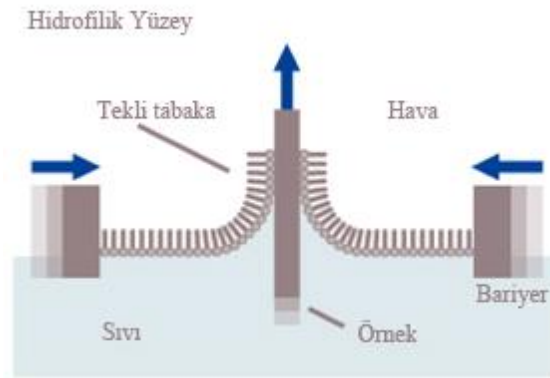


Şekil 2.23 : Bir LnPC_2 'nin UV-vis spektrumu a) nötral yeşil hali b) yükseltgenmiş kırmızı hali c) indirgenmiş mavi hali [19].

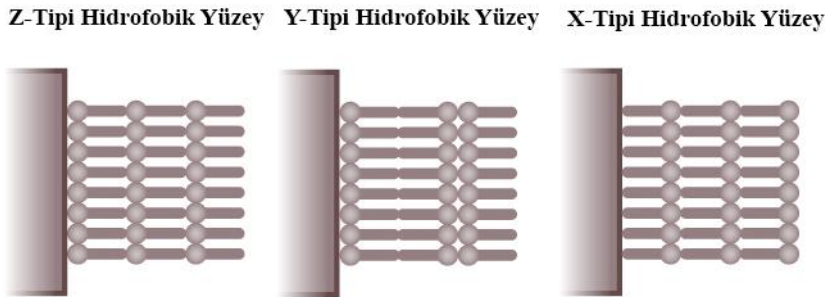
2.6.3 Langmuir-Blodgett (LB) Filmleri

Langmuir-Blodgett terimi, bilim adamı Irving Langmuir ve onun asistanı Katherine Blodgett'in adlarından gelmektedir. Bu iki araştırmacı 1900'lü yılların başında ince filmlerin benzersiz özelliklerini keşfetmişlerdir. Langmuir'in orijinal çalışması tekli tabakaların sıvı fazdan katı faza transferini içermektedir. Birkaç yıl sonra Blodgett, Langmuir'in çalışmalarını genişletmiş ve çoklu tabakalar halinde filmlerin katı üzerine transfer etmeye çalışmıştır. Yağlar, polimerler ve diğer suda çözünmeyen atom veya moleküller hava/su ara yüzeyinde oldukça ince ve düzenli tekli tabakalar oluşturabilmektedirler. Bu filmler katı üzerine düzenli çoklu tabakalar şeklinde transfer edilebilmektedir ve bu yapılar LB filmler denmektedir. Bu şekilde birkaç nanometre kalınlığındaki tekli tabakalardan yüzlercesini içeren çoklu yapılar üretilmektedir. Bu teknikte genellikle amfifilik moleküller içeren çözelti temiz bir su yüzeyine yayılmaktadır. Çözününün uçurulmasının ardından, kalan moleküller bir bariyer kullanılarak sıkıştırılmaktadırlar. Bu sıkıştırma moleküllerin, ara yüzeyde düzenli tekli tabakalar oluşturacak şekilde yönlendirmelerini sağlamaktadır. Oluşan tabakalar, suyun ara yüzeyine dik bir şekilde daldırılan katıya transfer edilmektedirler (Şekil 2.24). LB tekniği moleküler düzeyde yapıyı kontrol eden düzenli tekli tabakaların elde edilmesinde kullanılmaktadır [63,65]. Bu tür filmler çeşitli fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikler göstermektedirler. Hazırlanacak olan LB filmin türüne etki eden değişik parametreler vardır. Yayılan filmin yapısı, arafazın bileşimi ve sıcaklık, kullanılan katının yapısı, katının üzerinde filmin oluşturulma süresi en önemli faktörlerdir. Aynı madde üzerinde farklı türde LB

filmler oluşturulabilmektedir (Şekil 2.25). Bunlardan en yaygın olanı tekli tabakaların katı üzerinde hem aşağı hem de yukarı yönde yönlendiği Y-tipidir. Eğer tekli tabakalar sadece yukarı doğru yönlenmiş ise Z-tipi, aşağı doğru yönlenmiş ise X-tipi olarak adlandırılmaktadırlar. Bu teknikte kullanılacak ftalosiyanın, pek çok organik çözücünde çözünebilmesi ve amfifilik dereceleri oldukça önemlidir. Aksi takdirde hava/su ara yüzeyinde kararlı tekli tabakalar oluşturamazlar. Genellikle süstitüe olmayan ftalosiyanınlar organik çözücülerde çözünmedikleri için LB film yapımında kullanılamazlar. Bu nedenle çözünürlüklerini arttıracak grupların ftalosiyanın halkasına bağlanması gerekmektedir.



Şekil 2.24 : Langmuir-Blodgett Filmi [19] .



Şekil 2.25 : Langmuir-Blodgett Film Türleri [19].

2.6.4 Sıvı Kristal

Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilginin nedeni, bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır (İletken zincirler diskotik mezofaz kolonlarından oluşturulabilirler).

Ftalosiyanınlar çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile süstitüe edilmiş, metal içeren veya metalsiz ftalosiyanın türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler [66].

Pb(II) ve Sn(II) iyonları ftalosiyanın boşluklarına girmezler ve düzlemsel kompleksler oluştururlar. Alkoksi metil ($\text{CH}_2\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$) süstitüe edilmiş ftalosiyaninato kurşun(II) kompleksleri $n=8$ ve 12 olduğunda oda sıcaklığında kararlı olan bir hegzagonal sütunsu mezofaz oluştururlar. Bu nedenle kurşun iyonunun varlığı ciddi bir şekilde sıvı kristal ftalosiyanınların faz geçiş sıcaklıklarını düşürür. X-ışını kırınımı verileri $n=12$ bileşiği için kolonlar arası mesafenin 31 Angström olduğunu gösterir. Bu veriler aynı yan zincire sahip diğer ftalosiyanın komplekslerinde bulunmuş kolonlar arası mesafelerle tam bir uyum içindedir. Benzer Sn(II) kompleksleri kararlı değildir. Bu kompleksler havanın varlığında direkt olarak dihidroksikalay(IV) bileşiğine dönüşürler. Okside edilmiş bu bileşik saf olarak Sn(II) kompleksinin H_2O_2 ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir [67]. Bu bileşik dikdörtgen sütunsu mezofazı ve daha yüksek sıcaklıklarda büyük ihtimalle H_2O kaybına bağlanabilen başka bir faz gösterir. Son olarak polimerik sıvı kristal maddesi oluşturan izotropik sıvı polimerizasyonu meydana gelir. Değişik ftalosiyanın metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken; erime noktaları (kristalden sıvı kristale geçiş) için, $\text{Pb} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Zn}=2\text{H}$ ve berraklaşma noktaları (sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, $\text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Pb} < 2\text{H} < \text{Mn} < \text{Cu}=\text{Zn}$ sıraları tespit edilmiştir.

2.6.5 Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemlerdir. Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde de farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde kullanılmaktadırlar.

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyanınlar, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında da kullanılmaktadırlar. Nadir toprak elementlerinin bis(ftalosiyanın) bileşikleri en çok kullanılan elektrokromik ftalosiyanınlardır. LnPc_2 genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, LnHPc_2 formülü ile gösterilen mavi renkli ürüne geçilebilir. Bis(ftalosiyanınin) indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{LnPc}^{1-}]$ oldukça farklı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki

ftalosiyenin halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır [68].

2.6.6 Moleküler yarı iletken

Ftalosiyanimler yarı iletken malzemelerdir ve optik alanda sahip oldukları potansiyel özelliklerinden dolayı çok geniş bir alanda kullanım alanı bulmaktadırlar. Ftalosiyanimlerin yarı iletken özellikleri, kimyasal yapıları, ftalosiyenin halkasına bağlı bulunan süstitüe gruplar, merkez metal atomu ve konjuge sistemlerine göre değişiklik göstermektedir. Ftalosiyanim molekülleri UV-vis bölgede çok iyi optik absorpsiyon özellik göstermektedirler. Bir çok metal ftalosiyanimin çok iyi optik absorpsiyon göstermesi ve 600-700 nm bölgesinde emisyon spektrumu verdiğinin bulunmasıyla, bu alanda optik genişleme için uygun maddelerdir. Buna ek olarak refraktif indeksdeki değişimler ftalosiyanimlerin kontrollü optik özellikleri için önemlidir [56].

2.6.7 Optik veri depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde önemli bir yapı taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diyot laserlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye yönelik olmuştur [69]. Yüksek kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyot laserleri 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 getirilen ftalosiyanimler malzeme üzerine verilen noktasal laser ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirmektedirler. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemini gerçekleştirmektedir [70].

2.6.8 Katalizör

Özellikle redoks aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanim katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanimin katı fazda olduğu heterojen sistemler katalizörün geri kazanımının kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

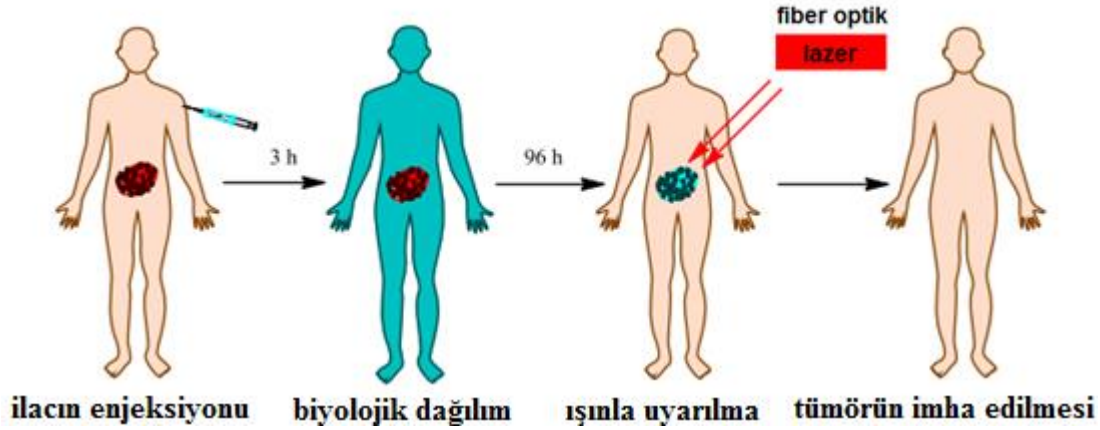
Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanın ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Ftalosiyanın bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanın oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanınlar heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanın bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanınlar özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir.

Kobalt ftalosiyanınli elektrodlar üzerinde yapılan karbon dioksidin önce karbon monokside sonra metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanın ile kükürt dioksidin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin, suda çözünür sülfonik asit süstitüe demir ftalosiyanın kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [71].

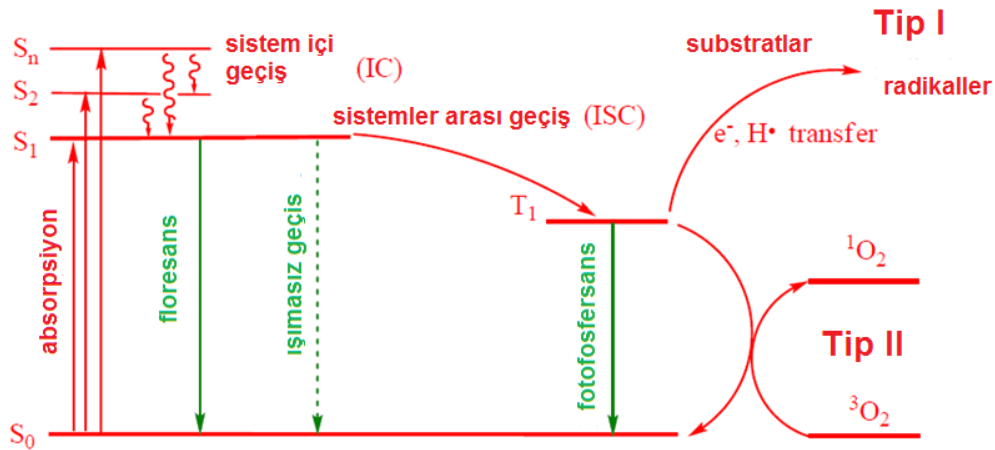
2.6.9 Fotodinamik Terapi

Fotodinamik terapi (PDT) kanser tedavisinde kullanılan nispeten yeni bir yöntemdir. Bu yöntem üç bileşenden oluşmaktadır: fotoalgılayıcı, ışık ve oksijen . Yöntem genel olarak üç aşamadan oluşmaktadır: ilk olarak fotoalgılayıcının vücuda verilmesi, ikinci olarak ilacın doku üzerinde dağılımı için gerekli zamanın tanınması ve son olarak kırmızı veya yakın infrared bölge ışınıyla uyarılması. II. Tip fotoalgılayıcılarla $^1\text{O}_2$ tedavi edilecek alanda üretilir ve aktifleştirilmiş türlerle hastalıklı dokunun yok edilmesi sağlanır [56] (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 : PDT için genel prosedür [56].

Fotodinamik terapi ameliyat, kemoterapi ve radyoterapi gibi bilinen diğer yöntemlere bazı önemli avantajlara sahiptir [68-70]. Fotodinamik terapinin bileşenleri tek başlarına zararsız olmalarına rağmen ışık etkisi ile oluşan singlet oksijen hastalıklı hücrelerin yok edilmesini sağlar. PDT böylece spesifik olarak hasta dokuyu tedavi edebilir. PDT genel olarak hasta tarafından iyi bir şekilde tolere edilebilir, böylece birden fazla defa uygulanabilir ve diğer terapi yöntemleriyle birlikte kullanılabilir [72-74].



Şekil 2.27 : Fotoalgılayıcı ve oksijen molekülü arasındaki enerji transferi (S_0 temel hal, S_1 birinci uyarılmış hal ve T_1 birinci uyarılmış hal) [56].

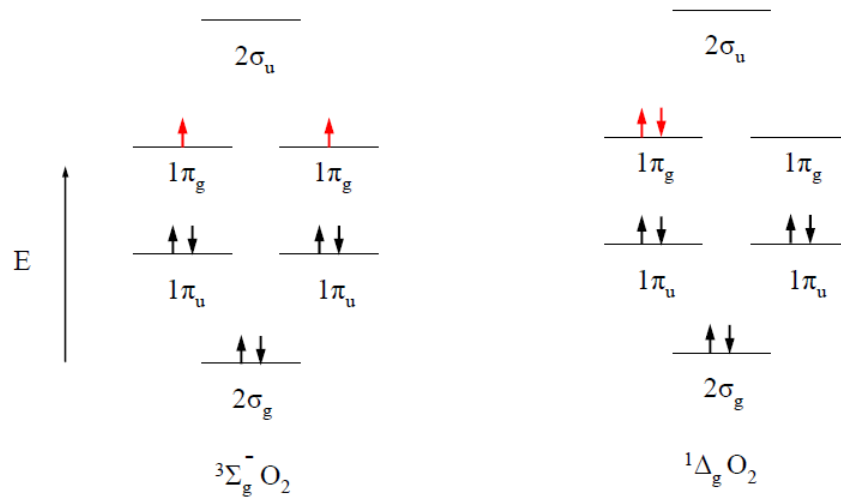
Genel olarak PDT' nin uygulanmasına sebep olan fotokimyasal adımlar şu şekilde sıralanabilir: Fotoalgılayıcının S_0 seviyesinden S_1 seviyesine ve en yüksek seviye olan S_n seviyesine ışık yoluyla uyarılması, en yüksek S_n seviyesinden S_1 seviyesine sistem içi geçişin olması ve daha sonra birinci uyarılmış S_1 halinden T_1 seviyesine sistem içi geçişin olması. Daha sonra T_1 seviyesinden temel hal seviyesine radikallerin kullanıldığı elektron transferinin vasıtasıyla geçişi (Tip I fotoreaksiyon)

veya enerji transferinin singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) üretmek üzere temel hal oksijen ($^3\text{O}_2$) seviyesine transferi (Tip II fotoreaksiyon) şeklinde gerçekleşir (Şekil 2.27). Burada enerji transferi uyarılmış fotoalgılayıcının triplet halinden oksijen molekülünün triplet haline gerçekleşir. Tip I ve Tip II proseslerinin oranı algılayıcının ve substratın cinsine, substratın derişimine ve reaksiyon ortamındaki oksijenin miktarına bağlıdır. Bununla beraber genel olarak hücresel hasarda singlet oksijenin anahtar rol oynadığı normal PDT sırasında Tip II prosedürünün baskın olduğu kabul edilir. Şekil 2.31’de gösterildiği gibi birbiriyle yarışan prosesler (floresans, non-radyatif düşüş ve fosferasans) ilk enerjinin bir kısmını dağıtırlar [56].

Oksijenin dış kabuk orbitallerindeki elektronların bir tanesinin ters spinli olarak dönmesiyle oluşan singlet oksijen oldukça reaktiftir (Şekil 2.28). Singlet oksijen ile biomoleküller arasındaki reaksiyon tümörlü hücreyi doğrudan yok edebilir. Bununla beraber hücre yıkımına sebep olan singlet oksijen damarlarda hasarlara da sebep olabilir [75-77].

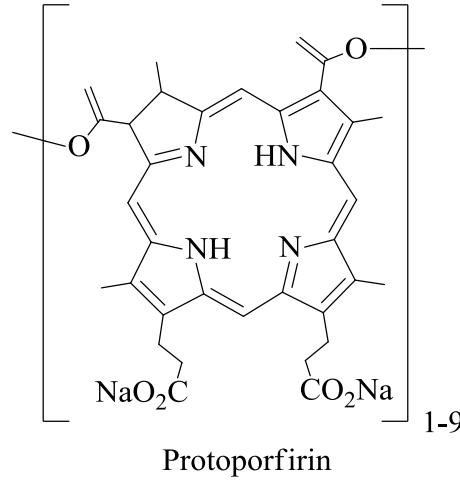
2.6.9.1 Fotoalgılayıcılar

İdeal bir PDT fotoalgılayıcısının şu özelliklere sahip olması gerekmektedir: tek bir türe sahip olmalı; izomer karışımına sahip olmamalıdır; hedeflenen hücreye karşı yüksek seçiciliğe sahip olmalıdır; karanlıkta düşük toksik etki göstermeli, bununla beraber ışıktaki yüksek fototoksosite göstermelidir; kırmızı ve yakın infrared bölgede yüksek absorpsiyona sahip olmalıdır (iyi bir ışık nüfuzu için) [56].



Şekil 2.28 : Triplet ve singlet oksijende moleküler orbital diyagramları ile elektron dağılımının gösterilmesi [56].

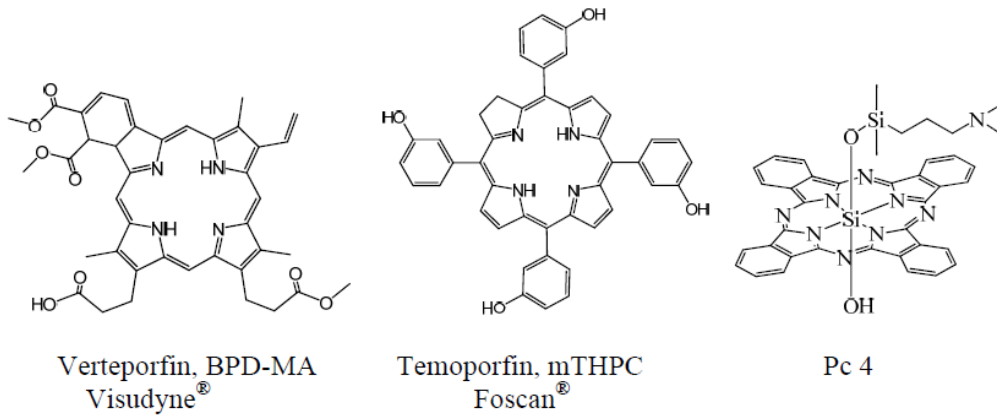
PDT fotoalgılayıcıları ile ilgili çalışmalar son 60 yılda büyük bir gelişim göstermiştir. Hematoporfirin türevi (HpD), bir fotoalgılayıcı olarak 1960'larda izole edilmiştir. Dougherty tarafından 1970 yılında ilaç olarak kullanılabilen HpD hazırlanarak PDT'de büyük bir atılım gerçekleşmiştir. 1998 yılında, HpD'nin saf formu olan Photofrin, U.S. Food and Drug Administration (FDA) tarafından kanserin klinik tedavisinde kullanılabilirliği onaylanmıştır (Şekil 2.29) [78].



Şekil 2.29 : Fotofrin esaslı bileşenler.

Fotofrin etkili bir ilk jenerasyon PDT ilacı olmasına rağmen, iyileştirici dalga boyu bölgesinde düşük şiddetli absorpsiyona sahiptir, bu nedenle ışığa karşı olan hassasiyeti düşüktür. Bu da ikinci nesil PDT ilaçlarının gelişmesini gerekli kılmıştır [79,80].

İkinci nesil PDT fotoalgılayıcıları Visudyne gibi porfirin türevleri, Foscan gibi klorofil türevi ve Pc-4 gibi ftalosiyanın türevlerini içerir (Şekil 2.30).

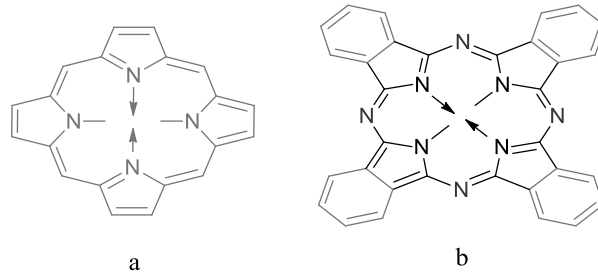


Şekil 2.30 : Bazı ikinci nesil PDT fotoalgılayıcıların moleküler yapıları.

İkinci nesil fotoalgılayıcılar, belirli ve iyi karakterize edilmiş yapılarının olması, terapinin yapıldığı dalga boyu bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapması ve düşük toksik etki göstermeleri nedeniyle daha iyi özellikler göstermektedir.

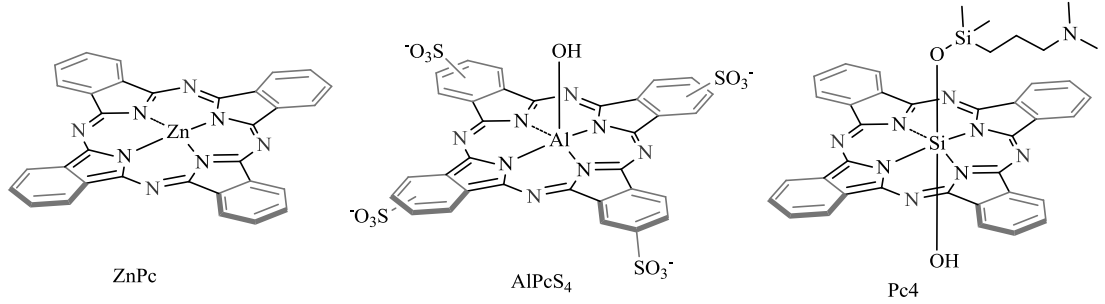
2.6.9.2 Ftalosiyanın fotoalgılayıcılar

Ftalosiyanınlar ikinci nesil fotoalgılayıcıların içinde en yaygın sentezlenenlerdir [81]. Ftalosiyanınlar, porfirinlerden farklı olarak her bir pirol ünitesinde ilave benzen halkasına sahip oldukları için daha çok kırmızıya doğru kayma gösterirler (Şekil 2.31).



Şekil 2.31 : a) Porfirin halkasının b) Ftalosiyanın halkasının yapısı

1980'lerin ortalarından itibaren ftalosiyanınlar potansiyel PDT algılayıcıları olarak kullanılmaya başlanmıştır [82]. ZnPc (CGP55847), AlPcS₄ (Photosense®) and Pc4 kilinik denemelerde halihazırda kullanılmaktadır (Şekil 2.32) [83-85].



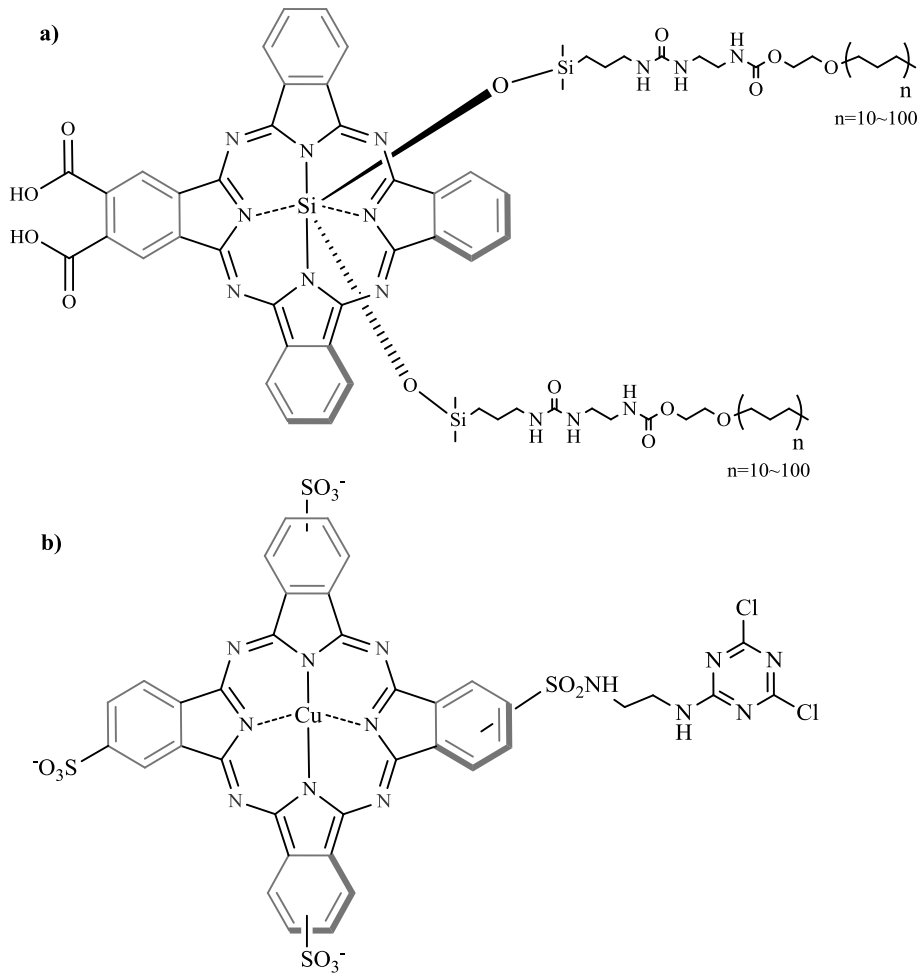
Şekil 2.32 : PDT uygulamalarında çalışılan ftalosiyanınların moleküler yapıları.

Pc-4 olarak adlandırılan HOSiPcSi(CH₃)₂(CH₂)₃N(CH₃)₂ silisyum ftalosiyanın üzerindeki çalışmalar molekülün umut vaadeden bir fotoalgılayıcı olduğunu göstermektedir. University Hospitals Case Medical Center'da kırk beş hastanın katıldığı bir denemede faz 1 (toksitite gibi) klinik çalışmaları başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu deneme deri kanserini iyileştirmede özellikle CTCL tipi hücre kanserini iyileştirmede başarılı sonuçlar vermiştir. Bu denemede, Pc-4 kanserli hücrelere enjekte edilmiş ve bu bölge kırmızı ışıkla radyasyona tabi tutularak terapi gerçekleştirmiştir (Şekil 2.26) [86].

2.7 Biogörüntüleme Uygulamaları

Boyar madde ve pigment olarak kullanılmasına rağmen ftalosiyanınların biogörüntüleme uygulamalarında kullanılmasına yönelik yapılan çalışmalar fazla değildir. Ftalosiyanınlar genelde hidrofobiktir ve sulu ortamda agregasyon eğilimi gösterirler yada biyo-bağlanma için fonksiyonel grup içermezler. La Jolla Blue ticari olarak bu amaçla kullanılan ilk ftalosiyanın boyasıdır (Şekil 2.33). Biyo-bağlanma için aksiyel pozisyonlarda polietilen glikol ve serbest karboksilik asit birimleri içerir. Aksiyel glikol birimleri molekülün suda çözünürlüğünü sağlar. Peptid ve protein gibi farklı moleküller ftalosiyanın halkasına bağlanabildiğinden biyo-görüntüleme ve biyoanalitik uygulamalarda kullanılabilir [87,88].

Bu amaçla kullanılan bir diğer metalli ftalosiyanın türevi Renzoni ve arkadaşları tarafından sentezlenen, aksiyel konumlar yerine doğrudan benzen halkasına bağlı suda çözünürlüğü sağlayan sülfat grupları içeren bakır ftalosiyanıdır [89].

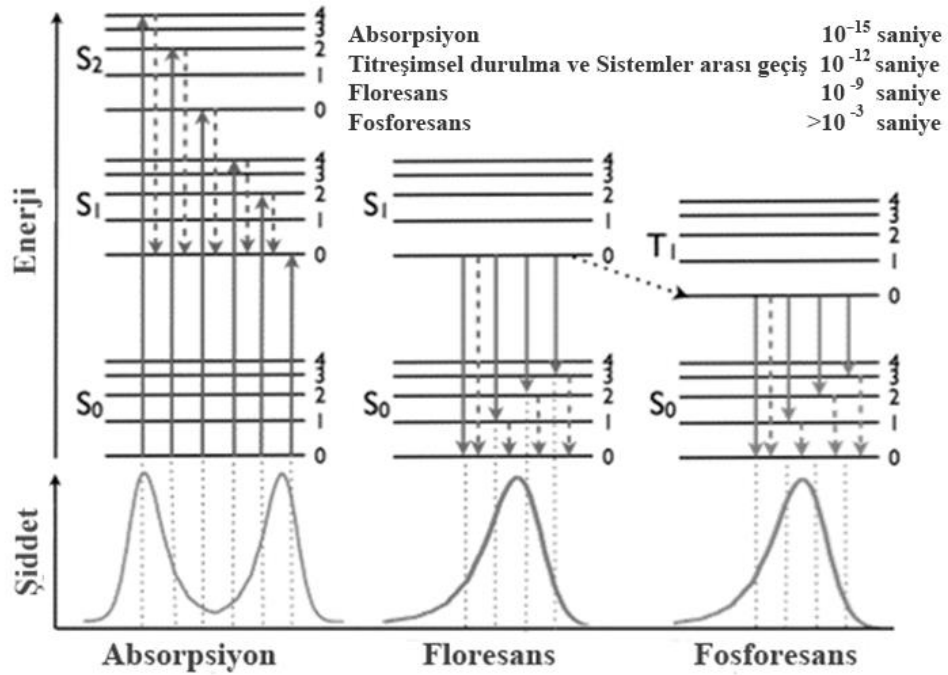


Şekil 2.33 : La Jolla Blue (a) ve Bakır sülfotalosiyanın (b) boyaları.

2.8 Ftalosiyanın Bileşiklerinin Floresans Özellikleri

Biyolojik moleküllerin fonksiyonları ve yapısal dinamiklerindeki ufak değişimlere karşı duyarlılığı ve yüksek hassasiyeti, çok düşük konsantrasyonlarda yüksek tayin limiti gibi özellikleriyle floresans spektroskopisi kimya ve biyokimya alanında kullanılan öncelikli analitik yöntemlerden biridir. Hücresel tanımlamalarda, DNA zincirlerinin belirlenmesinde son yıllarda sıklıkla kullanılan bir spektroskopik yöntemdir.

Floresans soğuk cisimlerde moleküler fotonun soğurulmasının daha uzun bir dalga boyunda diğer bir fotonun yayılmasını tetiklemesiyle gerçekleşen ışıma olayıdır. Soğurulan ve yayılan fotonlar arasındaki enerji farkı moleküler titreşimler ya da ısı olarak ortaya çıkar. Molekül tarafından bir foton soğurulduğunda bir elektron daha yüksek enerji seviyeli bir orbitale çıkar. Bir foton soğurmuş molekül uyarılmış durumdadır ve genellikle artık kararlı değildir. Uyarılmış molekülde daha yüksek enerjili orbitallere taşınan elektronlar genellikle kendi düşük enerjili orbitallerine geri dönerler. Uyarılmış molekülün eski durumuna dönmesiyle salınan ışık floresans olarak adlandırılır (Şekil 2.34). Floresans ışıma, daima soğurulan dalga boyundan daha uzun dalga boylu, yani daha düşük enerjilidir ve uyarıcı ışın kesildiği anda kendiliğinden ışıma olayı hemen durur. Emisyon olayı oldukça hızlıdır yaklaşık 10^8 s^{-1} de gerçekleşir.



Şekil 2.34 : Jablonski Diyagramı [900].

2.8.1 Floresans Kuantum Verimi ve Floresans Ömrü

Ftalosiyanin komplekslerinin floresans kuantum verimleri (ϕ_F) denklem 2.1 kullanılarak süstitüentsiz ZnPc referans alınarak kıyaslama yöntemiyle hesaplanabilmektedir [91].

$$\phi_F = \phi_F^{Std} \frac{F_{Std} A \eta^2}{F_{Std} A \eta_{Std}^2} \quad (2.1)$$

Denklemden F ve F_{Std} sırasıyla komplekslerin ve referansın floresans eğrileri altındaki alanı, A ve A_{Std} uyarılma dalga boyundaki absorbanlarını göstermektedir. η^2 ve η_{Std}^2 ise örnek ve standart için kullanılan çözücülerin kırılma indisleridir. Standart ve örnekler aynı dalga boyunda uyarılmaktadır. Standart olarak kullanılan süstitüentsiz çinko ftalosiyinin DMSO içinde hesaplanan floresans kuantum verimi 0.18'dir [92].

Photochem-Cad yazılımı kullanılarak Strickler-Berg denkleminde hesaplanan doğal ışımaya ömrü (τ_0) kullanılarak floresans ömrü (τ_F) denklem 2.1' den türetilmektedir [93].

$$\phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \quad (2.2)$$

2.8.2 Benzokinon varlığında Floresans Sönümlenme Çalışması

Sönümlenme (quenching) çalışması sabit konsantrasyondaki ftalosiyinin kompleksine artan konsantrasyonda benzokinon eklenerek alınan emisyon spektrumlarından elde edilen verilerin, Stern-Volmer denklemine göre (Denklem 2.3) analiz edilmesiyle gerçekleştirilir [94].

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[Q] \quad (2.3)$$

Denklemden I_0 ve I benzokinon (BQ) eklenmeden önceki ve sonraki floresans şiddetini, [Q] sönümleyici konsantrasyonunu, K_{SV} ise Stern-Volmer sabitini göstermektedir.

Denklem 2.3 göre (I_0/I) oranının benzokinon konsantrasyonuna karşı çizilen Stern-Volmer grafiğinin eğiminden K_{SV} değeri hesaplanır.

Molekülün floresans ömrü (τ_F) denklem 2.4' de yerine konularak bimoleküler sönümlenme sabiti (k_q) hesaplanır.

$$K_{SV} = k_q \cdot \tau_F \quad (2.4)$$

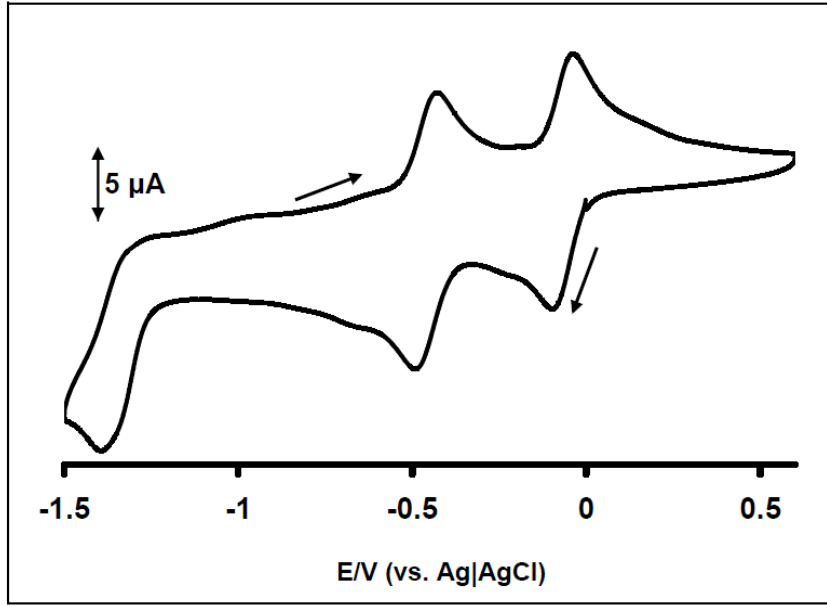
2.9 Ftalosiyaninlerin Elektrokimyası

Ftalosiyaninlerin elektrokimyasal özellikleri temelde merkezdeki metal iyonu ile 18π -elektron sistemi arasındaki etkileşimlerden ve farklı süstitüentlerin bu etkileşimlere olan etkilerinden kaynaklanmaktadır. 18π -elektron sistemine sahip olan ftalosiyanin komplekslerinde, halka sistemi -2 oksidasyon basamağında iken (Pc^{2-}), merkezdeki metal iyonu ise genellikle +2 yüklüdür (M^{2+}). Ftalosiyanin halkasında meydana gelen ard arda bir elektronlu elektron transfer reaksiyonları sonucunda indirgenme ile $Pc(-3)$, $Pc(-4)$, $Pc(-5)$ ve $Pc(-6)$, yükseltgenme ile de $Pc(-1)$ ve $Pc(0)$ türleri oluşabilmektedir. Diğer taraftan, merkezdeki bazı geçiş metalleri [$Fe(II)$, $Co(II)$ ve $Mn(II)$ gibi] redoks reaksiyonları verirken, bazıları ise [$Ni(II)$, $Zn(II)$ ve $Cu(II)$ gibi] redoks reaksiyonları vermezler. Ftalosiyanin halkasının indirgenme reaksiyonu genellikle elektrokimyasal olarak tersinirdir, yükseltgenme reaksiyonları ise genellikle elektrokimyasal olarak tersinir değildir.

Redoks aktif metal merkezi içermeyen ftalosiyaninler için birinci indirgenme potansiyeli ile birinci yükseltgenme potansiyeli arasındaki fark yaklaşık olarak 1.5 V'dir. Bu değer en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkından kaynaklanmaktadır.

Birçok ftalosiyanin kompleksi, suda ve organik fazda az veya çok kümelenmektedir. Bu kümelenmeyi (agregasyon); pH, iyonik şiddet, sıcaklık, çözeltideki elektrolit miktarı gibi değişik faktörler önemli derecede etkilemektedir. Agregasyon ayrıca, metal ftalosiyanin üzerindeki net yükten de etkilenmektedir. Altı kordinasyonlu metal ftalosiyanin türlerinde, moleküller eksenel olarak bağlı ligandların etkisiyle birbirinden uzak olduğundan agregasyon genellikle gözlenmez. Agregasyon, redoks potansiyellerini ve davranışlarını da önemli derecede etkilemektedir [95].

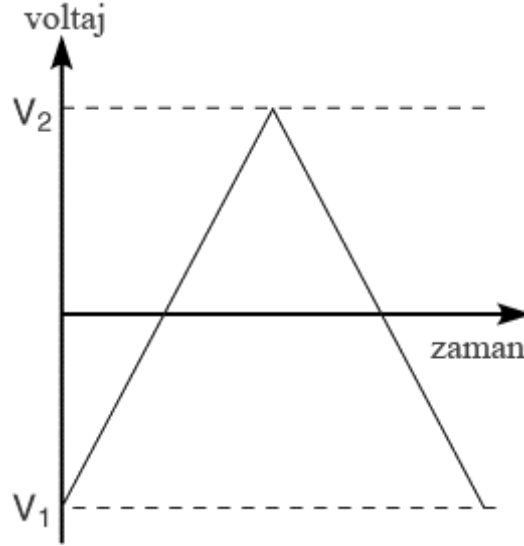
Döngülü voltametri (CV) tekniği kullanılarak, yeni sentezlenen ftalosiyaninlerin, metal ve halka odaklı redoks potansiyelleri, eksenel ligandların ve halkaya katılan grupların ftalosiyaninin elektro kimyası üzerine olan etkilerini tespit edilebilir. Şekil 2.35'da hem metal hem de halka odaklı redoks prosesi gösteren MPC komplekslerinin tipik CV diyagramları gösterilmektedir.



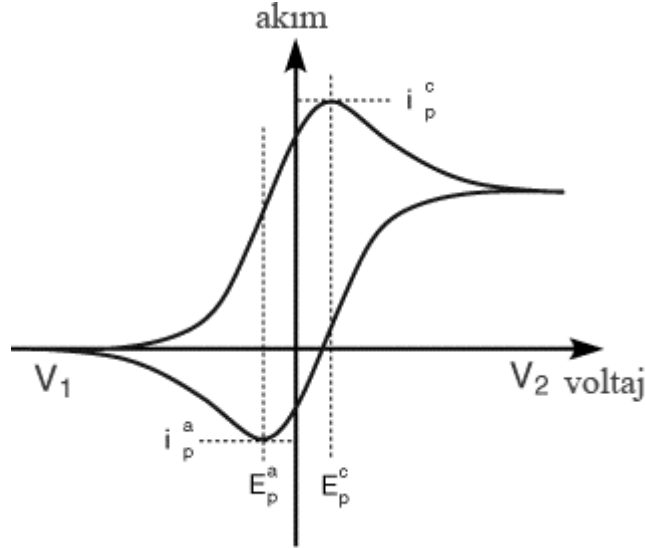
Şekil 2.35 : Metal ve halka odaklı redoks prosesi gösteren MPc kompleksleri için tipik CV diyagramı [96].

2.9.1 Döngülü Voltametri

Döngülü voltametri (CV) fotokimyasal ölçümlerde en çok kullanılan kimyasal tekniktir. Bu teknik, sistemin kısmi indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin kinetik ve tersinir olup olmadığı üzerine bilgiler elde etmek için ve reaksiyondaki elektron transfer mekanizmaları üzerine yapılan incelemelerde kullanılmaktadır. Döngülü voltametri tekniğinde; çalışma elektroduna uygulanan gerilim taraması belirli yönde (pozitif veya negatif) belirli bir potansiyel değerine kadar uygulanır ve aynı tarama hızında potansiyel tarama yönü tersine çevrilir. İleri ve geri yöndeki tarama hızları genellikle aynı tutulur, fakat istenildiğinde farklı tarama hızlarında da ölçümler alınabilir. Hücrede oluşan akımın potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrilerine döngülü voltammogram denir. Döngülü voltametrinde önemli parametreler, katodik pik potansiyeli (E_{p_c}), anodik pik potansiyeli (E_{p_a}), katodik pik akımı (I_{p_c}) ve anodik pik akımı (I_{p_a})'dır [95]. Şekil 2.36'te döngülü voltametrinde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi ve Şekil 2.37'da akım-potansiyel eğrisi (döngülü voltammogram) gösterilmiştir.



Şekil 2.36 : Döngülü voltametri için uyarma sinyalinin dalga şekli [95]..



Şekil 2.37 : Tersinir prosesler için tipik bir CV diyagramı [95]..

Pik akımının oluştuğu potansiyel, pik potansiyeli “ E_p ” olarak bilinir. Pik akımının oluştuğu potansiyelde, yükseltgenme türlerindeki elektronlar yüzeyde tüketilir ve akımın yayılma miktarı sınırlıdır. Faradayik akımın büyüklüğü, I_{pa} (anyonik yük akımı) veya I_{pc} (katyonik yük akımı), elektrot ve redoks türlerinin arasında meydana gelen elektron transferinin hızına bağlıdır. Döngülü voltametrik proses, tersinir, yarı-tersinir veya tersinmez mekanizmalar üzerinden gerçekleşebilir [96].

Döngülü voltametri tekniği ile bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiği, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığı ve indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı anlaşılır.

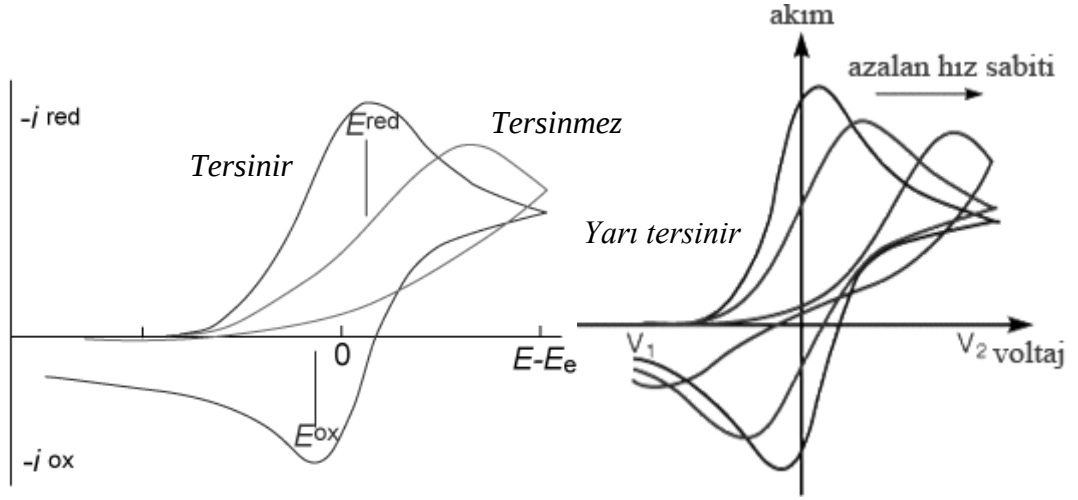
Tersinir bir elektrokimyasal tepkimede, anodik potansiyel taraması sırasında bir yükseltgenme olduğunda, tarama tersine çevrildiğinde yükseltgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden indirgenmesi söz konusudur, böylece bu yönde de bir pik gözlenir. Katodik potansiyel taraması sırasında gözlenen tersinir bir indirgenme reaksiyonu için de aynı durum söz konusudur. Tersinir ve kimyasal reaksiyonların eşlik etmediği bir elektrokimyasal tepkimede anodik pik gerilimi (E_{p_a}) ile katodik pik gerilimi (E_{p_c}) arasında $59/n$ mV'lık bir gerilim farkı olmakta (n , aktarılan elektron sayısıdır) ve aynı zamanda anodik pik akımı (I_{p_a}) ile katodik pik akımı (I_{p_c}) şiddetleri birbirine eşit olmaktadır. Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça anodik ve katodik pikler birbirinden daha uzak potansiyellerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde ise anodik ve katodik pikler birbirinden çok fazla uzaklaşmıştır ve hiçbir bölümü birbiriyle karşı karşıya gelmez (yani simetrisini tamamen kaybetmiştir) ya da geri taramada pik gözlenmez ve tamamen kaybolur. Şekil 2.38'de tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemler için döngülü voltammogramlar görülmektedir [95].

25 °C'de tersinir proseslerdeki pik akımını hesaplamak için, Randles-Sevcik denklemi (2.5) kullanılır. Bu denklem de I_p = pik akımı (A), A = elektrot alanı (cm^2), D = difüzyon katsayısı (cm^2s^{-1}), v =tarama hızı (V.s^{-1})'dir.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.5)$$

Randles-Sevcik denklemi kullanılarak, elektrot yüzeyinde meydana gelen düzlemsel difüzyon için, I_p , V_s , V_{12} değerleri içeren doğrusal bir grafik elde edilebilir. Doğrusallıktan sapma, indirgen-yükseltgen veya her iki türü ayrı ayrı içeren kimyasal reaksiyonun gerçekleştiğini işaret eder.

Tersinmez bir prosesde ise, sadece kuvvetli bir yükseltgenme veya indirgenme piki ve zayıf bir tersinir pik gözlemlenir. Bu proses genellikle elektrodun yüzeyinde meydana gelen yavaş elektron değişimi veya yavaş kimyasal reaksiyonlar sebebiyle meydana gelir.



Şekil 2.38 : Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemlerin CV voltammogramları [95].

Tersinmez proseslerde Nerst eşitsizliği uygulanamaz. Çünkü bu proses sırasında meydana gelen elektron transfer hızı, yüzey dengesini sürdürmek bakımından yetersiz kalmaktadır. Bu durumda, yükseltgenen ve indirgenen türlerin konsantrasyonu eşit olmamaktadır.

Tersinmez prosesler için pik akımı, I_p , denklem 2.6' e göre hesaplanabilir.

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (2.6)$$

Bu denklem de I_p = pik akımı (A), A = elektrot alanı (cm^2), D = difüzyon katsayısı (cm^2s^{-1}), v =tarama hızı (V.s^{-1}), α = elektron transfer hızı, n = transfer olan elektron sayısı, c = aktif türlerin konsantrasyonu (mol/cm^3)'dur.

Yarı-tersinir proses ise, tersinir ve tersinmez proses arasında kalan bir durumdur. Yarı-tersinir proseste oluşan akım, hem kütle transferi, hem de yük transfer kinetiği tarafından kontrol edilir. Yarı-tersinir proses, kütle transferiyle beraber, göreceli bir hıza sahip elektron transferinin gerçekleşmesi durumunda oluşur. Bu sebepten yarı-tersinir proseste elektrot yüzey dengesini bozulmakta ve Nerst eşitliğine uymamaktadır. Yarı-tersinir proses de pik akımı (I_p), $v^{1/2}$ değerinin artması ile artar. Ama bu artış doğrusal bir artış değildir.

CV ölçümlerinde referans elektroda karşı kullanılan elektrotlar, altın, platin veya camsı karbon olabilir. Referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (SCE) veya gümüş tel/gümüş klorür (Ag/AgCl) kullanılmaktadır. Karşıt elektrot olarak platin tel kullanılabilir. CV ölçümü boyunca çözelti iyonlarının elektrot yüzeyinden

mekanik yollarla hareket etmesini engellemek açısından, çözelti sabit tutulmalı ve karıştırılmamalıdır [96].

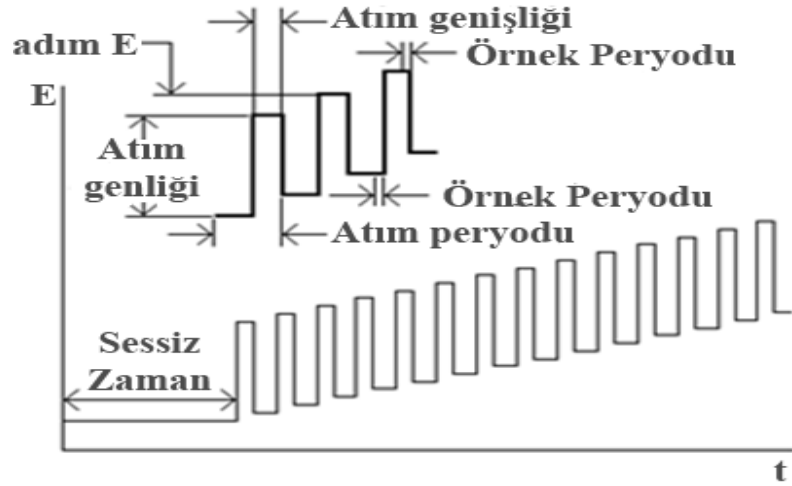
2.9.2 Diferansiyel Atımlı Voltametri (DPV)

Atımlı voltametri, ölçümlerin hassasiyetini arttırmak için kullanılmaktadır. Faradayik ve faradayik olmayan akımların oranını büyük ölçüde değiştirerek 10^{-8} M altındaki konsantrasyonlarda bile algılama olanağı sağlamaktadır. Farklı atım teknikleri, genelde akım veya potansiyeldeki kademeli değişimlere dayanmaktadır. Çalışma elektroduna, belirli sürede ardışık olarak kademeli potansiyel değişimi uygulanmaktadır. Potansiyel anlık olarak belli bir adım arttırıldığında, faradayik akım yavaş azalırken, faradayik olmayan çalışma elektrodu yükleme akımı (charging current) aniden üssel olarak azalmaktadır. Böylece, atım süresince kaydedilen faradayik akım faradayik olmayan akımdan önemli miktarda ayrılmış olacaktır. Farklı atım teknikleri arasındaki en önemli fark uygulanan uyarı sinyallerinin ve akım kaydetme yöntemlerinin farklı oluşudur.

Diferansiyel atımlı voltametri (DPV), organik veya inorganik türlerin az miktarlarının tayininde kullanılan oldukça kullanışlı bir atım tekniğidir. Bu teknikte, sabit değerdeki potansiyel atım lineer potansiyel artışı üzerine eklenerek çalışma elektroduna belirli bir sürede uygulanır (Şekil 2.39). Çalışma elektrodu üzerinden geçen akım atımdan önce ve sonra kaydedilerek birinci akım ikinciden çıkarılır ve uygulanan potansiyele karşı grafiği çizilir. Bir DPV diyagramındaki piklerin pik akımı analiz edilen maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır [91].

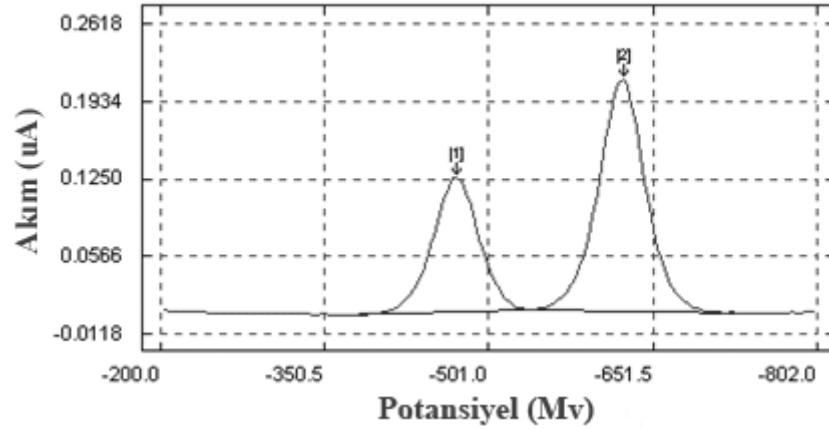
DPV tekniğinde, faradayik olmayan akımın faradayik akıma katkısı asgariye indirildiğinden artık akımın etkileri oldukça azdır. Böylelikle, bu tekniğin algılama limiti 10^{-8} M (yaklaşık 1 $\mu\text{g/L}$) değerinin bile altındadır. Bu teknikle redoks potansiyelleri birbirine çok yakın olan türlerin dahi ayırt edilmesi mümkündür. Çünkü atım genişliği değiştirilerek tekniğin çözünürlüğünü artırılabilir. Küçük atımlı genişliklerinde daha keskin ve birbirinden ayrılmış pikler kolaylıkla elde edilebilmektedir. DPV’de pik genişliklerinin analizinden denklem 2.7 ile aktarılan elektron sayıları tespit edilebilmektedir.

$$W_{1/2} = \frac{3.52RT}{nF} \quad (2.7)$$



Şekil 2.39 : DPV'de potansiyel dalga sinyali [95].

Bir elektron aktarımı için $W_{1/2} = 30.1 \text{ mV}$ (25°C) değerini alır. Örnek bir diferansiyel atım voltamogramı Şekil 2.40'de gösterilmiştir. Puls genişliği ve tarama hızı seçimi istenen hassasiyete, çözünürlüğe ve hıza bağlıdır. Örneğin geniş puls genliklerinde pikler geniş kaydedilir. En ideal parametreler 25–50 mV puls genliği ve 5mV/s tarama hızıdır. Tersinmez pikler tersinir olanlara nazaran küçük ve yayvan kaydedilirler. Hassasiyeti artırarak ortamdaki kimyasal türleri bile tahmin etmek mümkündür [95].

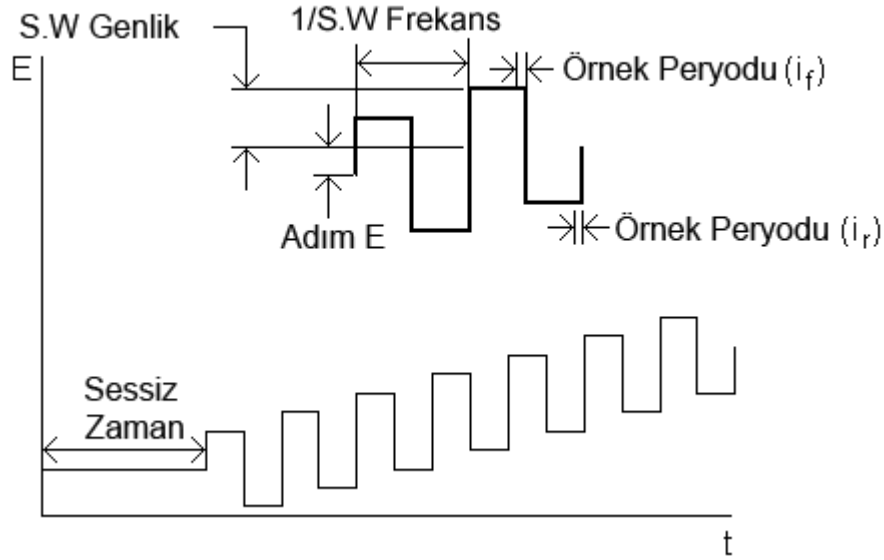


Şekil 2.40 : Örnek bir diferansiyel puls voltamogramı [95].

2.9.3 Kare Dalga Voltametri (SWV)

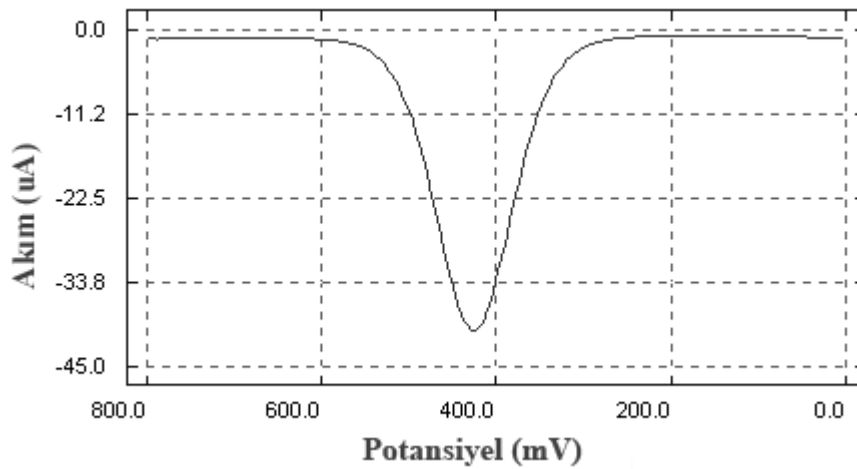
Kare dalga polarografide kullanılan potansiyel rampası Şekil 2.41'de görüldüğü gibi bir DC rampasına bindirilmiş küçük genlikli kare dalgalardır. Şekildeki noktali çizgiler basamakları göstermektedir. Basamaklı rampadaki her bir basamağın yüksekliği ΔE , 10 mV kadardır. Kare dalganın genliği E_{kd} , 50/nmV dolayında

tutulur. Yani, incelenen maddenin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sırasında bir elektron kullanılıyorsa; E_{kd} 50 mV, iki elektronlu bir olayda ise 25 mV olmalıdır. Basamaklar üzerindeki her bir basamağın periyodu τ , kare dalga pulsun uygulama süresinin (t_p) iki katıdır.



Şekil 2.41 : Kare dalga voltametriye puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli [95].

Akım; t_1 anında her bir kare dalga pulsun sonunda ve t_2 anında bir sonraki puls uygulamadan hemen önce ölçülür. Bir puls programı, her puls sırasında uygulanan ortalama potansiyelin bir fonksiyonu olarak iki ölçüm arasındaki ($i_{t1} - i_{t2}$) Δi akımındaki değişimin grafiğidir. Diferansiyel puls polarografi de olduğu gibi polarogram, klasik polarogramın birinci türevinin şekline benzer (Şekil 2.42).



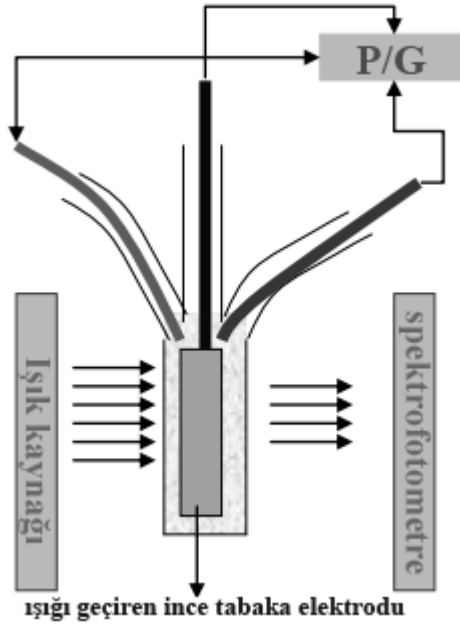
Şekil 2.42 : Bir kare dalga Voltomogramı [95]..

Puls polarografi ve diferansiyel puls polarografiden farklı olarak, tüm tarama, kare dalga polarografi sırasında tek bir damla üzerinde elde edilir. Çalışmalarda 5s ya da daha uzun bir damla ömrü kullanılır. Damla ömrünü kontrol etmek için bir damla düşürücü kullanılır ve cihaz bilgisayar kontrollüdür. Tarama hızı, kare dalganın frekansı ve bir basamağın ΔE değeriyle kontrollüdür. Kare dalga frekansı genellikle 100-1000 Hz arasında değişir. Tipik değer ise 200 Hz lik bir dalga uygulanarak indikatör elektrot potansiyeli 1 V'luk potansiyel aralığında taranır, tarama 0.50 s olarak bulunur.

SWV'de net akım (ΔI) hem ileri hem de geri puls akımlarından daha büyüktür. Bu nedenle, voltametik pik kolay okunmaktadır. Bu da, yöntemin doğruluğunu arttırmakta ve diferansiyel puls voltametrisinden daha yüksek duyarlılığın elde edilmesini sağlamaktadır. Böylece, $1,0 \times 10^{-8}$ M'a yakın çok düşük tayin sınırlarına inilebilmektedir.

2.9.4 Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimya incelemeleri, spektroskopik ve elektrokimyasal tekniklerin birleşimidir. Bu incelemelerde elektrokimyasal proses UV-Vis gibi spektroskopik teknikler kullanılarak takip edilmektedir. Bu yöntemde genellikle optik geçirgen elektrot (OTES) kullanılır. Optik geçirgen elektrot olarak iç içe geçmiş ince altın, platin ve gümüş teller ve aşılınmış kalay oksit gibi yarı-iletken ince filmler kullanılmaktadır. Optik geçirgen ince film elektrot (OTTLE) hücreleri bu tip elektrotlar içermektedir. Optik geçirgen ince film elektrot hücreleri 30-50 μL arasında çok küçük hacimlerden oluşur. Böylece elektroliz çok kısa bir sürede gerçekleşir. Bu teknikte içerisine üçlü elektrot sistemi yerleştirilmiş ince tabaka kuvars bir hücre elektrokimyasal hücre olarak kullanılır. Çalışma elektrodu ve çözelti ışık geçişini sağlayacak şekilde geçirgen olmalıdır (Şekil 2.41).



Şekil 2.43 : Spektroelektrokimyasal analiz deney düzeneği [95].

Redoks prosesi boyunca transfer olan elektronların sayısı (n) denklem 2.8’de verilen Faraday kanunu kullanılarak tespit edilir.

$$n = Q/FVc \quad (2.8)$$

Bu denklemde Q = geçen yük miktarı (C), V = OTTLE hücresinin hacmi (L), F = faraday sabiti, c = analitin molar konsantrasyonudur.

Bu teknik, metalloftalosiyenin elektrokimyasal dönüşümü boyunca oluşan türlerin tespiti açısından oldukça yararlıdır. Ayrıca bu teknik kullanılarak, transfer olan elektron sayısı da çıkartılabilir [96].

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Sentetik bir tetrapirel türevi olan ftalosiyanimler dört izoindol biriminin 1,3-konumlarından aza köprüleriyle birbirine bağlanmasıyla oluşan 18- π elektronlu düzlemsel aromatik makrosiklik bileşiklerdir. 1907’de Braun ve Tcherniac tarafından tesadüfen bir yan ürün olarak sentezlenmesinden beri ftalosiyanimler tekstil, polimer ve boya endüstrisinde pigment olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır. Parlaklık, solmazlık, ısı, ışık gibi çevresel etkenlere karşı dayanıklılık gibi kendine has özelliklere sahiptirler.

Son yıllarda malzeme bilimindeki birçok araştırmaya konu olan bu çok yönlü makrosiklik bileşikler bugün birçok alanda kendine uygulama alanı bulmaktadır. Bunlara sıvı kristal malzemeler, Langmuir-Blodgett filmleri, moleküler ve organik yarı iletkenler, gaz sensörler, non lineer optik malzemeler, yakıt pilleri, foto/elektrokimyasal piller, fotovoltaj piller, optik bilgi depolama ve son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı olan fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotohassaslaştırıcı olarak kullanılmaları örnek olarak verilebilir.

Bu çalışmada, floresans etkinliğini arttırdığı bilinen çinko atomu ile halka ve metal temelli tersinir/yarı tersinir redoks prosesleri veren kobalt atomu merkez atomu olarak seçilmiştir. Sübstitüent olarak ise güçlü absorpsiyon ve floresans özelliği gösteren piren gruplarıyla türevlendirilmiş, hidroksitiyofenol grupları kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında 3-nitroftalonitril (**1**) ve 4-nitroftalonitril (**2**) bileşiklerinin potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında, DMF içerisinde azot atmosferi altında 4-hidroksitiyofenol ile reaksiyonu sonucu 3-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (**3**) ve 4-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (**4**) bileşikler sentezlendi. Daha sonra **3** ve **4** bileşiklerinin K_2CO_3 varlığında 1-(bromoasetil)piren ile aseton içerisinde kaynatılmasıyla 3-(4-(2-okso-2-(pirenil)etoksi)feniltiyo)ftalonitril (**3a**) ve 4-(4-(2-okso-2-(pirenil)etoksi)feniltiyo)ftalonitril (**4a**) bileşikler sentezlendi. **3** ve **4** bileşiklerinin azot atmosferi altında DBU varlığında, 140°C sıcaklıkta, metal tuzu varlığında ($Zn(OAc)_2$ ve $CoCl_2$) DMF içerisindeki siklotetramerizasyonu sonucu

tetra sübstütie non-periferal (5,7) ve periferal (6,8) çinko ve kobalt(II) ftalosiyanin türevleri sentezlendi.

Çalışmanın ikinci kısmında piren sübstütie ftalosiyanin türevleri (9-12) uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesi için ftalosiyanin üzeri doğrudan fonksiyonlandırma ve başlangıç ligandlarından siklotetramerizasyon yöntemiyle olmak üzere iki farklı metodla sentezlendi.

Hedeflenen bileşikler (9-12) ilk yöntemde hidroksitiyofenol sübstütie (5-8) ftalosiyanin komplekslerinin K_2CO_3 varlığında 1-bromoasetilpiren ile DMF içerisinde eterleşmesi ile, ikinci metoddaki piren sübstütie ftalonitril türevlerinin (3a,4a) ilgili metal tuzlarıyla (çinko asetat ve kobalt(II) klorür) azot atmosferi altında DMF içerisinde DBU varlığında kaynama sıcaklığında ısıtılmasıyla sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR ve MALDI-TOF ve EI-GC-MS teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen çinko ftalosiyaninlerin agregasyon eğilimleri, floresans özellikleri (kuantum verimi, floresans ömrü) ve benzokinon varlığında floresans emisyon şiddetindeki değişimleri, Co(II) ftalosiyaninlerin elektokimyasal özellikleri sübstütient konumunun (periferal ya da non-periferal) bu özellikler üzerindeki etkisi dikkate alınarak incelenmiştir.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Kızılötesi Spektrometresi	:	Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Morötesi-görünür bölge. Spektrofotometresi	:	Scinco UV/ Vis spektrometre
^1H NMR ve ^{13}C NMR Spektrometresi	:	Varian Unity Inova 500 MHz
Elementel Analiz	:	Carlo-Erba 1106
Kütle Spektrometresi	:	Ultima Fourier Transform, Varian 711 spek.
Kütle Spektrometresi	:	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS spek.
Floresans Spektrofotometresi	:	Varian Cary Eclipse
Potansiyostat/galvanostat (CV, DPV, SWV)	:	Gamry Reference 600 potentiostat/galvanostat

4.2 Kullanılan Maddeler

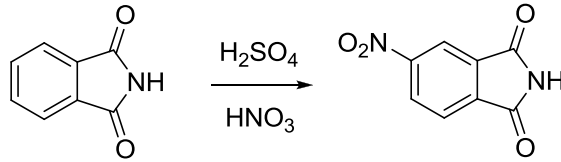
Sülfürik asit (H_2SO_4), dumanlı nitrik asit (HNO_3), ftalimid, tiyonil klorür (SOCl_2), % 32' lik amonyak, sodyum bikarbonat (NaHCO_3), kalsiyum klorür (CaCl_2), potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum sülfat (Na_2SO_4), magnezyum sülfat (MgSO_4), etanol, metanol, N,N-dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), kloroform (CHCl_3), diklorometan (CH_2Cl_2), çinko asetat, kobalt(II) klorür, tetrahidrofuran (THF), aseton, etil asetat, hidroklorik asit (HCl), 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undec-7-en (DBU), 3-nitroftalonitril, 1-bromoasetilpiren, 4-hidroksitiyofenol, benzokinon.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Başlangıç Maddeleri ve Ligandların Sentezi

5.1.1 4-Nitroftalimid

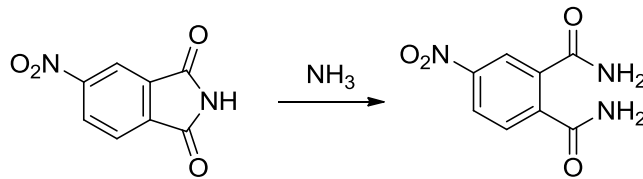
200 mL sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda 0 °C'ye soğutulur 40 g (272 mmol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. 1/2 saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0 °C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 L buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitroftalimid çöker, süzülür, çökelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 850-900 mL etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 °C de kurutulur [97]. $C_8H_4N_2O_4$ Verim: 36,5 g (% 70) E.N. 195 °C



Şekil 5.1 : 4-Nitroftalimid Sentezi.

5.1.2 4-Nitroftalamid

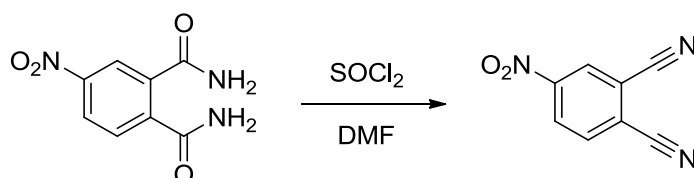
30 g 4-nitroftalimid 168 ml %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon süresince 4-nitroftalimidin rengi sarı iken 4-nitroftalamid oluşukça renk beyazlaşır. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzülür, nötralleşinceye kadar soğuk saf su ve THF ile yıkanır [97]. $C_8H_7N_2O_3$ Verim: 24 g (% 73) E.N. 197 °C



Şekil 5.2 : 4-Nitroftalamid Sentezi.

5.1.3 4-Nitroftalonitril (2)

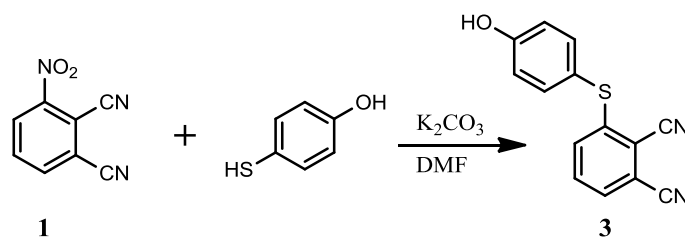
70 mL kuru dimetil formamid üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0 °C ye soğutulur ve 7,3 mL tiyonil klorür iç sıcaklık 5 °C yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 10 g (48 mmol) 4-nitroftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında bu karışıma katılır. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce suyla sonra 250 mL %5 lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120 °C deki vakum etüvünde kurutulur [97]. $C_8H_3N_3O_2$ Verim: 7,4 g (% 90) E.N. 141 °C.



Şekil 5.3 : 4-Nitroftalonitril Sentezi.

5.1.4 3-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (3)

1,26 g (10 mmol) 4-hidroksitiyofenol bileşiği 4,15 g (30 mmol) potasyum karbonat varlığında kuru DMF (25 mL) içersinde azot atmosferi altında oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır. Daha sonra karışıma 1,75 g (0.01 mmol) 3-nitroftalonitril (1) bileşiği eklenerek reaksiyon 90 °C sıcaklıkta 16 saat sürdürülür. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1 M HCl (100 mL) çözeltisine dökülür. Çökelti süzülerek nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve etil asetat (4 x 50 mL) ile ekstrakte edilir. Organik faz sodyum sülfat ilavesi ile kurutulur. Vakum altında solvent uçurularak portakal rengi ürün izole edilir [98]. $C_{14}H_8N_2OS$: Verim: 1,73 g, (68%); E.N: 162-164°C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, EI-GC-MS spektrumları ekteedir.



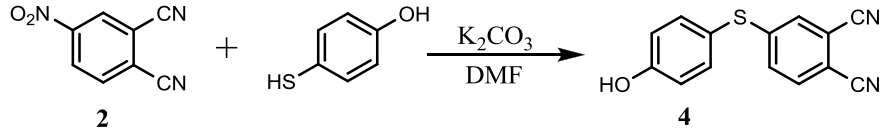
Şekil 5.4 : 3-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril Sentezi.

Çizelge 5.1 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	66,65	3,20	11,10
Pratik	66,56	3,09	11,08

5.1.5 4-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (4)

1,26 g (10 mmol) 4-hidroksitiyofenol bileşiği 4,15 g (30 mmol) potasyum karbonat varlığında kuru DMF (25 mL) içersinde azot atmosferi altında oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır. Daha sonra karışıma 1,75 g (10 mmol) 4-nitroftalonitril bileşiği eklenerek reaksiyon 90 °C sıcaklıkta 16 saat sürdürülür. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1M HCl (100 mL) çözeltisine dökülür. Oluşan çökelti süzülerek nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve etil asetat (4 x 50 mL) ile ekstrakte edilir. Organik faz sodyum sülfat ilavesi ile kurutulur. Vakum altında solvent uçurularak sarı-kahverengi ürün izole edilir [98]. C₁₄H₈N₂OS: Verim: 1,60 g, (63%); E.N: 165-167°C. Bileşiğe ait FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, EI-GC-MS spektrumları ektedir.



Şekil 5.5 : 4-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril Sentezi.

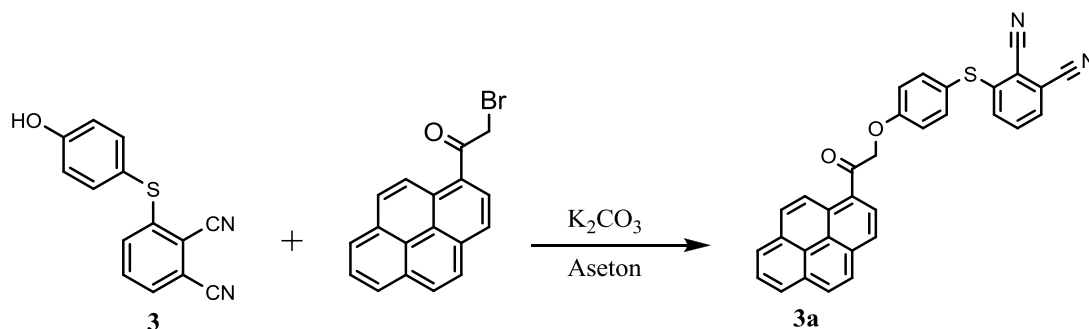
Çizelge 5.2 : 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	66,65	3,20	11,10
Pratik	66,60	3,13	11,02

5.1.6 3-(4-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo)ftalonitril (3a)

0,5 g (1,98 mmol) 3-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (3) ve 0,80 g (2,48 mmol) 1-(bromoasetil)piren karışımı 0,82 g (5,95 mmol) potasyum karbonat varlığında 30 mL aseton içerisinde 4 saat kaynatılır. Solvent uçurulduktan sonra, ham ürün kloroformda (30 mL) çözülerek alınır. Çözelti suyla yıkanarak magnezyum sülfat ile kurutulduktan sonra çözücüsü uzaklaştırılır. Madde silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak kloroform/etil asetat (3:1) karışımı kullanılarak

saflaştırılır. $C_{32}H_{18}N_2O_2S$: Verim: 0,62 g (63%) ; E.N: 183-185 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR ve EI-GC-MS spektrumları ektedir.



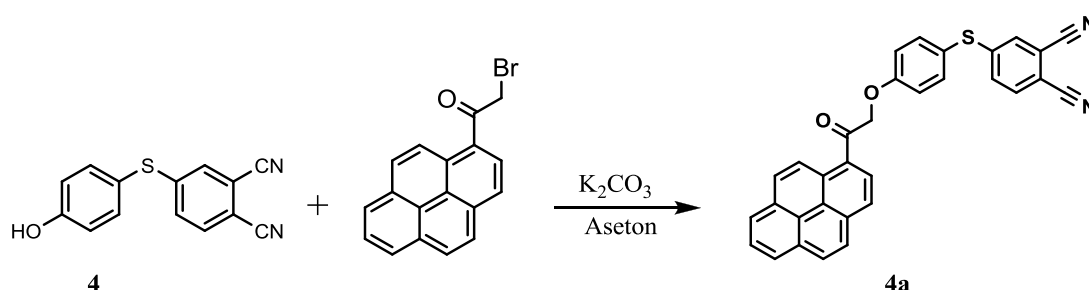
Şekil 5.6 : 3a Bileşiğinin Sentezi.

Çizelge 5.3 : 3a bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	77,71	3,67	5,66
Pratik	77,43	3,62	5,54

5.1.7 4-(4-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo)ftalonitril (4a)

0,5 g (1,98 mmol) 4-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (**4**) ve 0,80 g (2,48 mmol) 1-(bromoasetil)piren karışımı, 0,82 g (5,95 mmol) potasyum karbonat varlığında 30 mL aseton içerisinde 4 saat kaynatılır. Solvent uçurulduktan sonra, ham ürün kloroform (3 x 30 mL) ile ekstrakte edilip magnezyum sülfat üzerinde kurutulduktan sonra çözelti vakum altında uzaklaştırılır. Ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak 3:1 kloroform ve etil asetat kullanılarak izole edilir. $C_{32}H_{18}N_2O_2S$: Verim: 0,56 g, (57 %); E.N: 181-183 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR ve EI-GC-MS spektrumları ektedir.



Şekil 5.7 : 4a Bileşiğinin Sentezi.

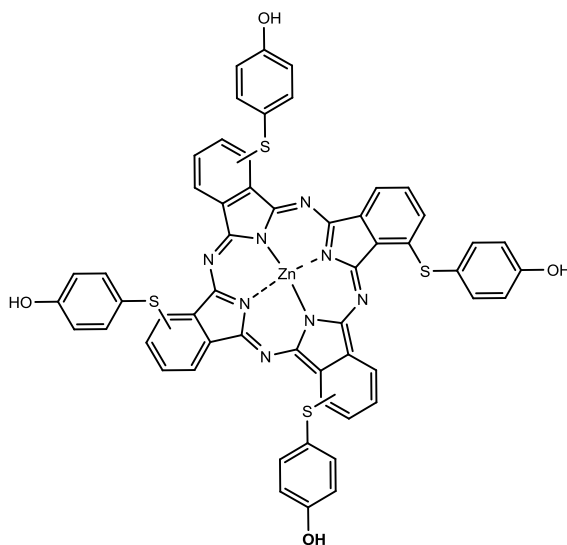
Çizelge 5.4 : 4a bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	77,71	3,67	5,66
Pratik	77,51	3,58	5,61

5.2 Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi

5.2.1 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis(4-hidroksifeniltiyo)ftalosiyaninato çinko(II) (5)

0,2 g (0,8 mmol) 3-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (3) ve 0,036 g (0,2 mmol) susuz $Zn(OAc)_2$ karışımı 3 damla DBU eklenerek 2 mL DMF içerisinde kapalı bir tüpte azot atmosferi altında $140^{\circ}C$ 'de 16 saat karıştırılır. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suya dökülür. Süzülen edilen çökelti etil asetat ile yıkanarak vakum altında kurutulur. Yeşil renkli ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak sırasıyla diklorometan ve metanol kullanılarak saflaştırılır. $C_{56}H_{32}N_8O_4S_4Zn$ (1074,57 g/mol). Verim: 0,045 g (21 %); E.N: $> 200^{\circ}C$. Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, 1H NMR ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.



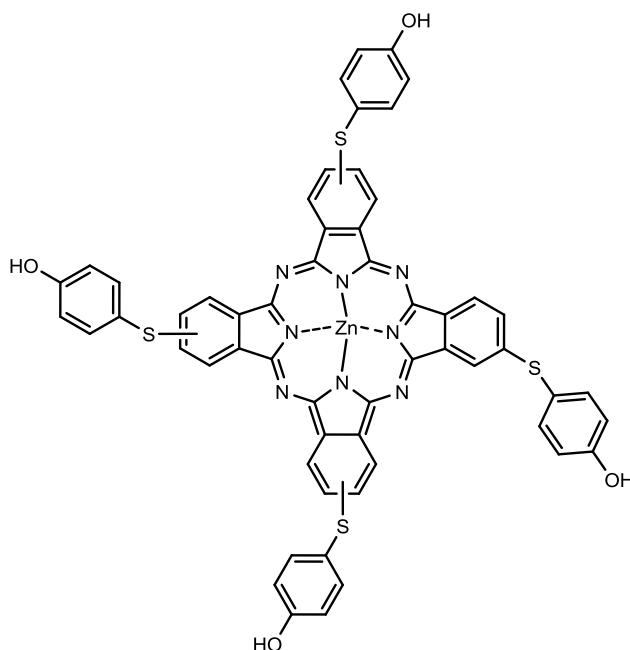
Şekil 5.8 : 5 bileşiğinin molekül yapısı.

Çizelge 5.5 : 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	62,59	3,00	10,43
Pratik	62,43	2,94	10,37

5.2.2 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-hidroksifeniltiyo)ftalosiyanimato inko(II) (6)

0,125 g (0,5 mmol) 4-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (4) ve 0,023 g (0,125 mmol) susuz Zn(OAc)₂ karışımı 3 damla DBU eklenerek 2 ml DMF içerisinde kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 140°C’de 16 saat reaksiyona sokulur. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suya dökülür. Filtre edilen çökelti etil asetat ile yıkanarak vakum altında kurutulur. Yeşil renkli ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak sırasıyla diklorometan ve THF kullanılarak saflaştırılır. C₅₆H₃₂N₈O₄S₄Zn (1074,57 g/mol). Verim: 0,035 g (26 %). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, ¹H NMR ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.



Şekil 5.9 : 6 bileşiğinin molekül yapısı.

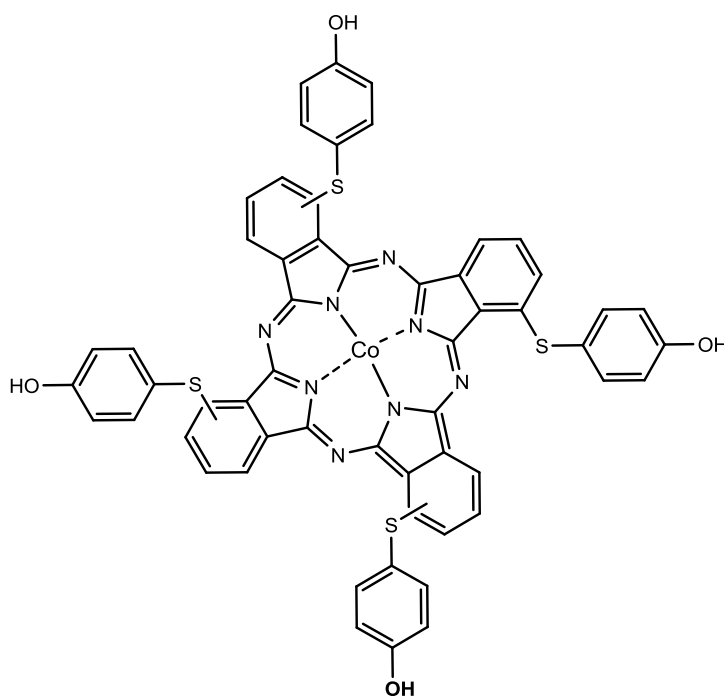
Çizelge 5.6 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	62,59	3,00	10,43
Pratik	62,35	2,93	10,23

5.2.3 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis(4-hidroksifeniltiyo)ftalosiyanimato kobalt (II) (7)

0,2 g (0,8 mmol) 3-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (3) ve 0,026 g (0,2 mmol) susuz CoCl₂ karışımı 3 damla DBU eklenerek 2 mL DMF içerisinde kapalı bir tüpte azot

atmosferi altında 140°C’de 16 saat karıştırılır. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suya dökülür. Süzülen edilen çökelti etil asetat ile yıkanarak vakum altında kurutulur. Yeşil renkli ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak sırasıyla diklorometan ve metanol kullanılarak saflaştırılır. C₅₆H₃₂N₈O₄S₄Co (1068,10 g/mol). Verim: 0,051 g (24 %). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.



Şekil 5.10 : 7 bileşiğinin moleküler yapısı.

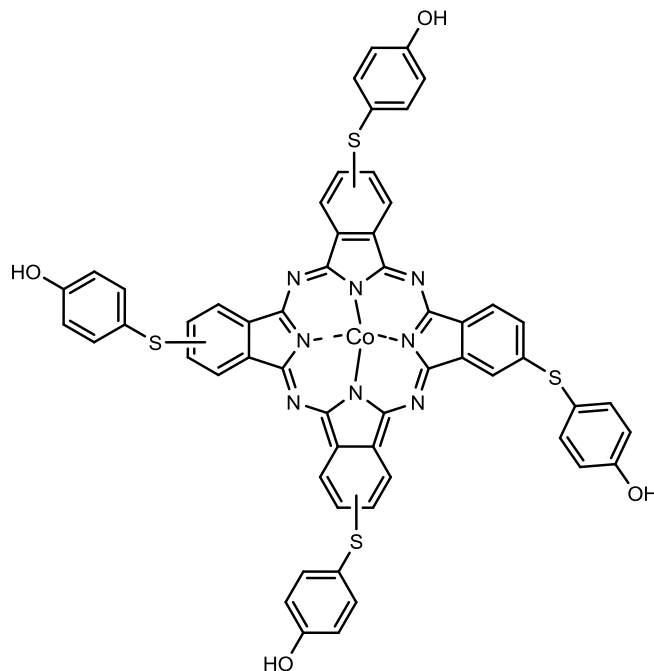
Çizelge 5.7 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	62,97	3,02	10,49
Pratik	62,69	2,95	10,39

5.2.4 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-hidroksifeniltiyo)ftalosiyonato kobalt (II) (8)

0,200 g (0,8 mmol) 4-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (**4**) ve 0,026 g (0,2 mmol) susuz CoCl₂ karışımı 3 damla DBU eklenerek 2 mL DMF içerisinde kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 140°C’de 16 saat karıştırılır. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suya dökülür. Süzülen edilen çökelti etil asetat ile yıkanarak vakum altında kurutulur. Yeşil renkli ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak sırasıyla diklorometan ve THF kullanılarak

saflaştırılır. $C_{56}H_{32}N_8O_4S_4Co$ (1068,10 g/mol). Verim: 0,059 g (27 %). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.



Şekil 5.11 : 8 bileşiğinin moleküler yapısı.

Çizelge 5.8 : 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

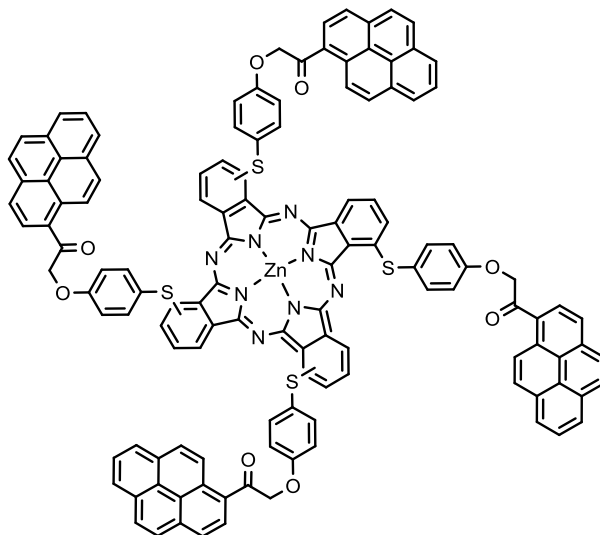
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	62,97	3,02	10,49
Pratik	62,74	2,93	10,43

5.2.5 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis(3-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo)ftalosiyanoçinko(II) (9)

Metod I: 0,100 g (0,093 mmol) 5 bileşiği, 0,10 g (0,73 mmol) K_2CO_3 ve 0,180 g (0,56 mmol) 1-bromoasetilpiren karışımı 5 mL kuru DMF içerisinde $80^\circ C$ ' de azot atmosferi altında 6 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışım buzlu suya dökülerek çöktürülür. Çökelti süzülerek alınır ve bir kaç kez su, kloroform ve diklorometan ile yıkanarak safsızlıklar ve reaksiyona girmemiş reaktanlar temizlenerek vakum etüvünde kurutulur. $C_{128}H_{72}N_8O_8S_4Zn$ (2043,66 g/mol). Verim: 0.094 g (49 %)

Metod II: 0,100 g (0,2 mmol) 3-(4-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo)ftalonitril (3a) ve 0,009 g (0,05 mmol) susuz $Zn(OAc)_2$ karışımına 3 damla DBU eklenerek 3 mL DMF içerisinde kapalı bir tüpte azot atmosferi altında $140^\circ C$ 'de 18 saat

kariştırılır. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buz-su karişımına dökölür. Süzölen çökelti kloroform ve diklorometan ile yıkanarak vakum altında kurutulur. Yeşil renkli ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütöcü olarak metanol kullanılarak saflaştırılır. Verim: 0,017 g (16 %). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, ¹H NMR ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.



şekil 5.12 : 9 Bileşiğinin moleköl yapısı.

Çizelge 5.9 : 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

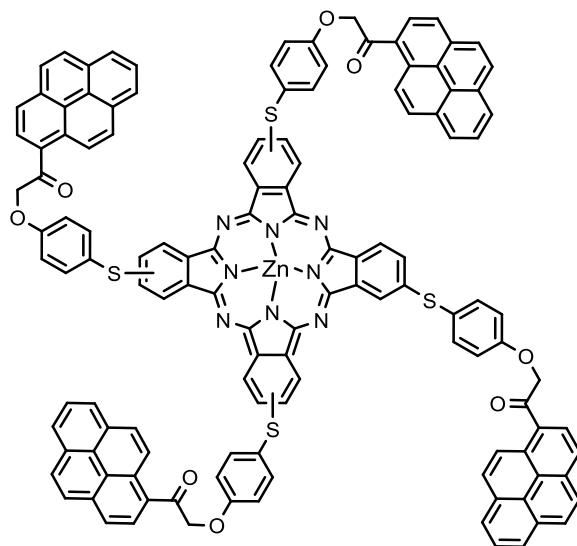
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	75,23	3,55	5,48
Pratik	75,06	3,34	5,32

5.2.6 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo)ftalosiyaninatoçinko(II) (10)

Metod I: 0,100 g (0,093 mmol) 6 bileşiği, 0,10 g (0,73 mmol) K₂CO₃ ve 0,180 g (0,56 mmol) 1-bromoasetilpiren karişımı 5 mL kuru DMF içerisinde 80°C’ de azot atmosferi altında 6 saat kariştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karişım buzlu suya dökölerek çöktürölür. Çökelti filtrelenerek alınır ve bir kaç kez su, kloroform ve diklorometan ile yıkanarak safsızlıklar ve reaksiyona girmemiş reaktanlar temizlenerek vakum etövünde kurutulur. C₁₂₈H₇₂N₈O₈S₄Zn (2043,66 g/mol). Verim: 0.106 g (56 %)

Metod II: 0,100 g (0,2 mmol) 4-(4-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo)ftalonitril (4a) ve 0,009 g (0,05 mmol) susuz Zn(OAc)₂ karişımına 3 damla DBU eklenerek 1.5

mL DMF içerisinde kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 140°C’de 18 saat karıştırılır. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buz-su karışımına dökülür. Filtre edilen çökelti kloroform ve diklorometan ile yıkanarak vakum altında kurutulur. Yeşil renkli ürün silikajel dolgulı kolon kromatografisi ile yürütücü olarak THF kullanılarak saflaştırılır. C₁₂₈H₇₂N₈O₈S₄Zn (2043,66 g/mol). Verim: 0,02 g (19 %). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, ¹H NMR ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.



Şekil 5.13 : 10 Bileşiğinin molekül yapısı.

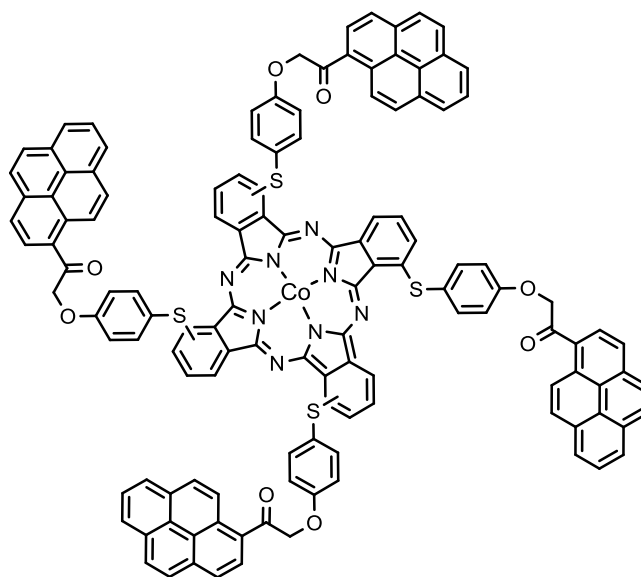
Çizelge 5.10 : 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	75,23	3,55	5,48
Pratik	75,11	3,46	5,39

5.2.7 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis(3-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo)ftalosiyaninatokobalt (II) (11)

Metod I: 0,075 g (0,07mmol) 7 bileşiği, 0,08 g (0.55 mmol) K₂CO₃ ve 0,14 g (0,4 mmol) 1-bromoasetilpiren karışımı 4 mL kuru DMF içerisinde 80°C’ de azot atmosferi altında 6 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışım buzlu suya dökülerek çöktürülür. Çökelti süzülerek alınır ve bir kaç kez su, kloroform ve diklorometan ile yıkanarak safsızlıklar ve reaksiyona girmemiş reaktanlar temizlenerek vakum etüvünde kurutulur. C₁₂₈H₇₂N₈O₈S₄Co (2037,18 g/mol). Verim: 0.064 g (45 %).

Metod II: 0,150 g (0,3 mmol) 3-(4-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo)ftalonitril (**3a**) ve 0,01 g (0,08 mmol) susuz CoCl₂ karışımına 3 damla DBU eklenerek 3 mL DMF içerisinde kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 140°C’de 18 saat karıştırılır. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buz-su karışımına dökülür. Filtre edilen çökelti kloroform ve diklorometan ile yıkanarak vakum altında kurutulur. Yeşil renkli ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak metanol kullanılarak saflaştırılır. C₁₂₈H₇₂N₈O₈S₄Co (2037,18 g/mol). Verim: 0,025 g (16 %). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.



Şekil 5.14 : 11 Bileşiğinin molekül yapısı.

Çizelge 5.11 : 11 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

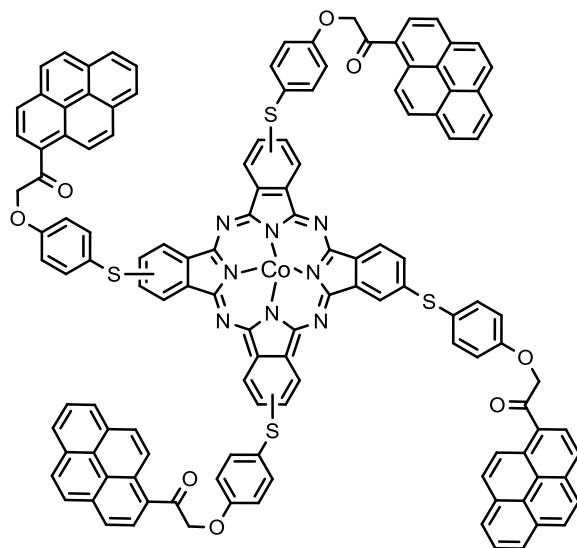
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	75,47	3,56	5,50
Pratik	75,41	3,48	5,41

5.2.8 2, 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(3-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo)ftalosiyaniminatokobalt (II) (12)

Metod I: 0,075 g (0,07mmol) **8** bileşiği, 0,08 g (0,55 mmol) K₂CO₃ ve 0,14 g (0,4 mmol) 1-bromoasetilpiren karışımı 4 mL kuru DMF içerisinde 80°C’ de azot atmosferi altında 6 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışım buzlu suya dökülerek çöktürülür. Çökelti süzülerek alınır ve bir kaç kez su, kloroform ve diklorometan ile yıkanarak safsızlıklar ve reaksiyona girmemiş reaktanlar

temizlenerek vakum etüvünde kurutulur. $C_{128}H_{72}N_8O_8S_4Co$ (2037,18 g/mol). Verim: 0.070 g (49 %)

Metod II: 0,150 g (0,3 mmol) 4-(4-(2-okso-2-(piren-1-il)etoksi)feniltiyo)ftalonitril (**4a**) ve 0,01 g (0,08 mmol) susuz $CoCl_2$ karışımına 3 damla DBU eklenerek 1.5 mL DMF içerisinde kapalı bir tüpte azot atmosferi altında $140^\circ C$ 'de 18 saat karıştırılır. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 150 mL buz-su karışımına dökülür. Süzülen çökelti kloroform ve diklorometan ile yıkanarak vakum altında kurutulur. Yeşil renkli ürün silikajel dolgu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak THF kullanılarak saflaştırılır. $C_{128}H_{72}N_8O_8S_4Co$ (2037,18g/mol). Verim: 0,029 g (19 %). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.



Şekil 5.15 : 12 Bileşiğinin molekül yapısı.

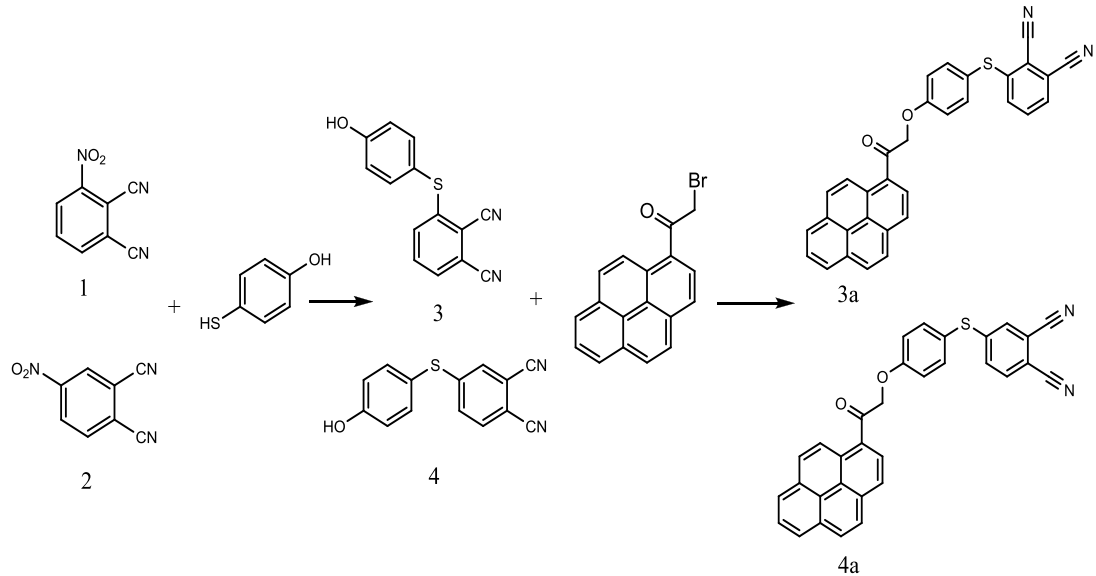
Çizelge 5.12 : 12 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	75,47	3,56	5,50
Pratik	75,40	3,45	5,42

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

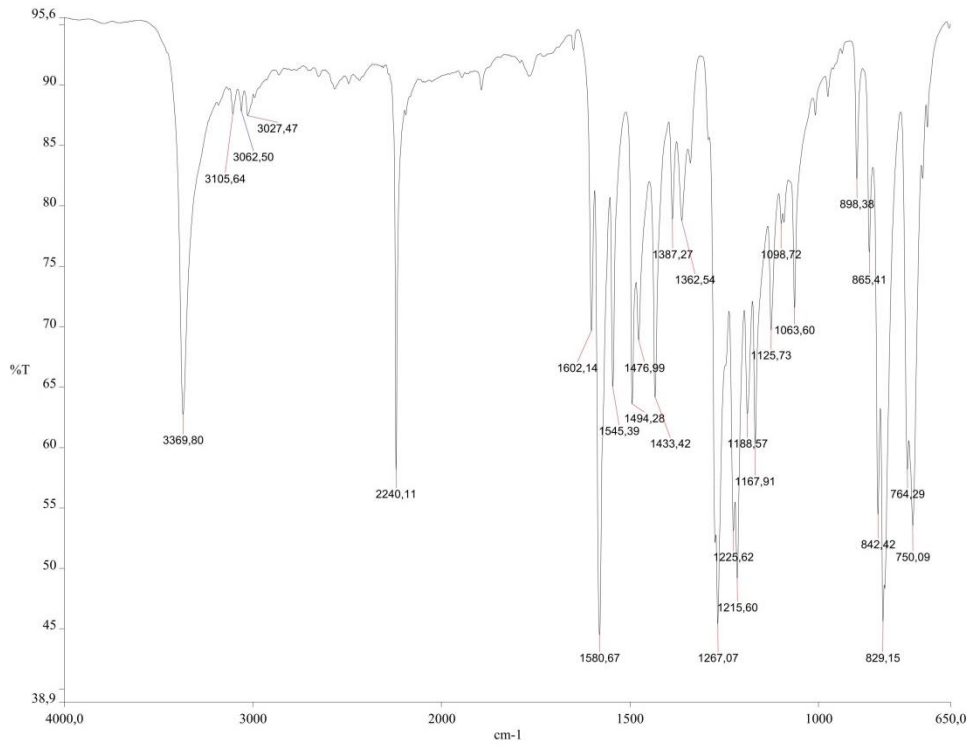
6.1 Başlangıç Ligandlarının Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışmanın ilk kısmında 3-nitroftalonitril (**1**) ve 4-nitroftalonitril (**2**) bileşiklerinin nitro gruplarının potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında azot atmosferi altında DMF içerisinde 4-hidroksitiyofenol bileşiğinin –SH grubu ile seçici nükleofilik aromatik süstitüston reaksiyonuyla sırasıyla 3-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (**3**) ve 4-(4-hidroksifeniltiyo)ftalonitril (**4**) bileşikleri sentezlenmiştir. Sonraki aşamada **3** ve **4** bileşiklerinin K_2CO_3 varlığında 1-(bromoasetil)piren ile eterleşmesi sonucunda 3-(4-(2-okso-2-(pirenil)etoksi)feniltiyo)ftalonitril (**3a**) ve 4-(4-(2-okso-2-(pirenil)etoksi)feniltiyo)ftalonitril (**4a**) bileşikleri sentezlendi (Şekil 6.1). Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve MALDI-TOF MS, EI-GC/MS gibi farklı spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.

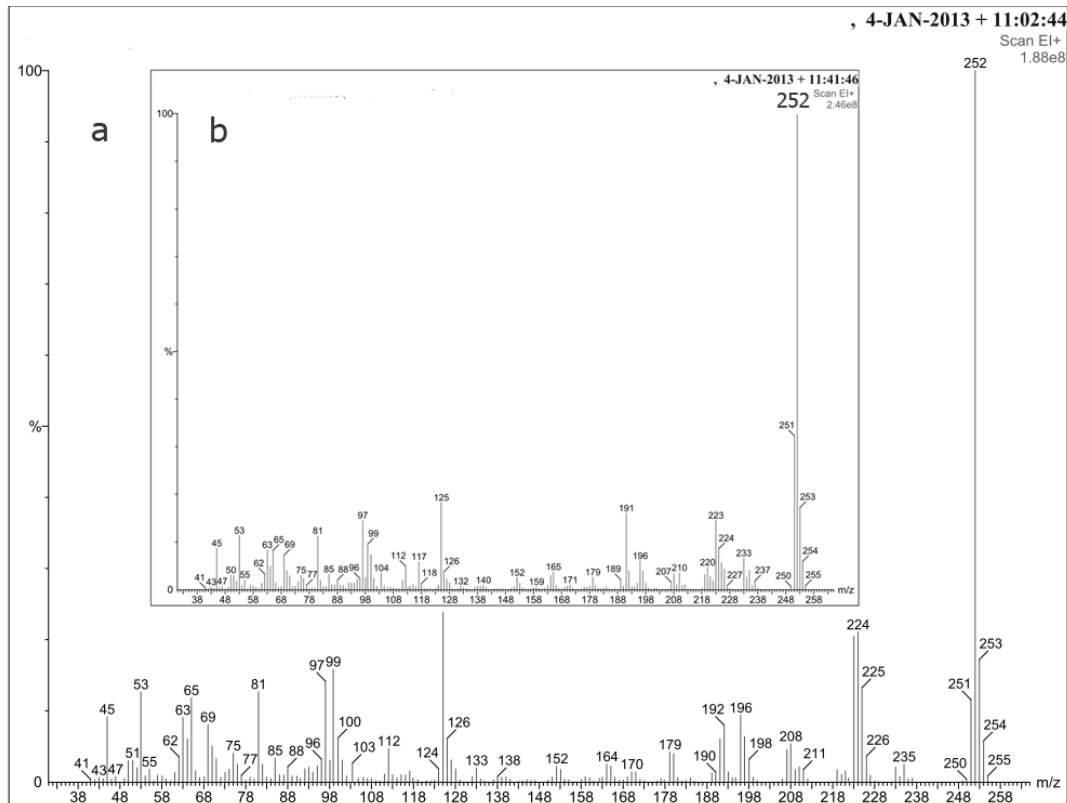


Şekil 6.1 : Ftalonitril Türevlerinin Sentezi.

3, **4** bileşiklerinin FT-IR spektrumunda bileşiklere ait karakteristik $C\equiv N$ gerilmesi $\sim 2240\text{ cm}^{-1}$ de tek pik halinde gözlenmiştir. Ar–OH gerilmeleri sırasıyla 3403 cm^{-1} ve 3369 cm^{-1} de, aromatik C–H gerilmeleri $3105\text{--}3027\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir (Şekil 6.2). Bu bileşiklerin EI-GC/MS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon $[M]^+$ piki 252 de gözlenmiştir (Şekil 6.2).



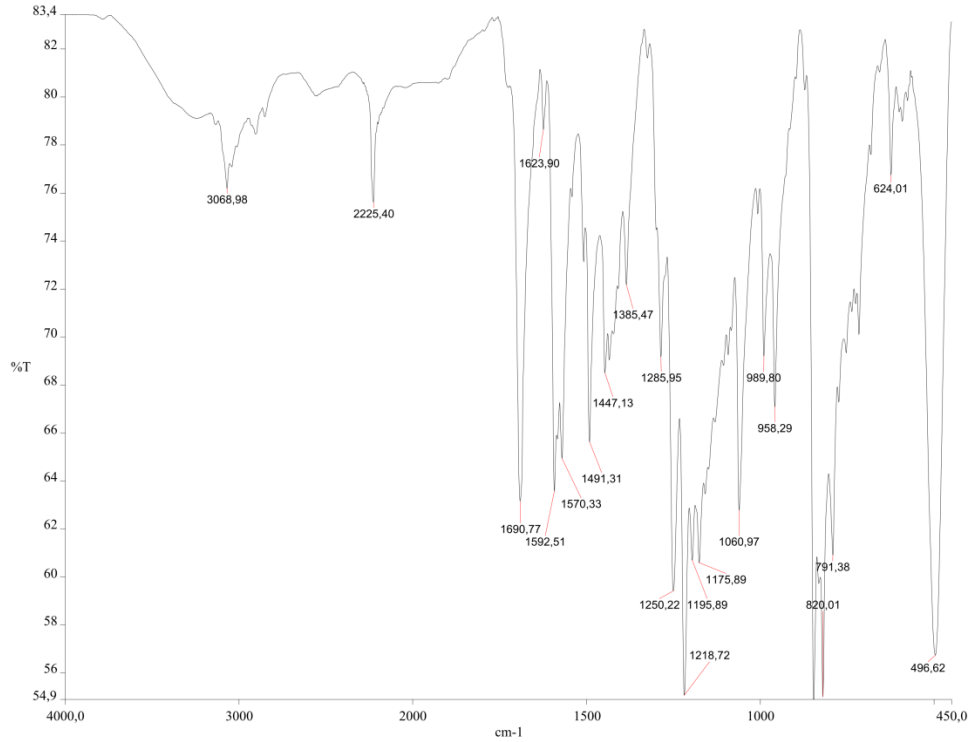
Şekil 6.2 : 4 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 6.3 : 3 (a) ve 4 (b) bileşiklerinin EI-GC/MS Spektrumları.

3a, 4a bileşiklerinin FT-IR spektrumunda bileşiklere ait karakteristik $C\equiv N$ gerilmesi $\sim 2225\text{ cm}^{-1}$ de gözlenirken aromatik C-H gerilmeleri $3097\text{-}3062\text{ cm}^{-1}$ aralığında,

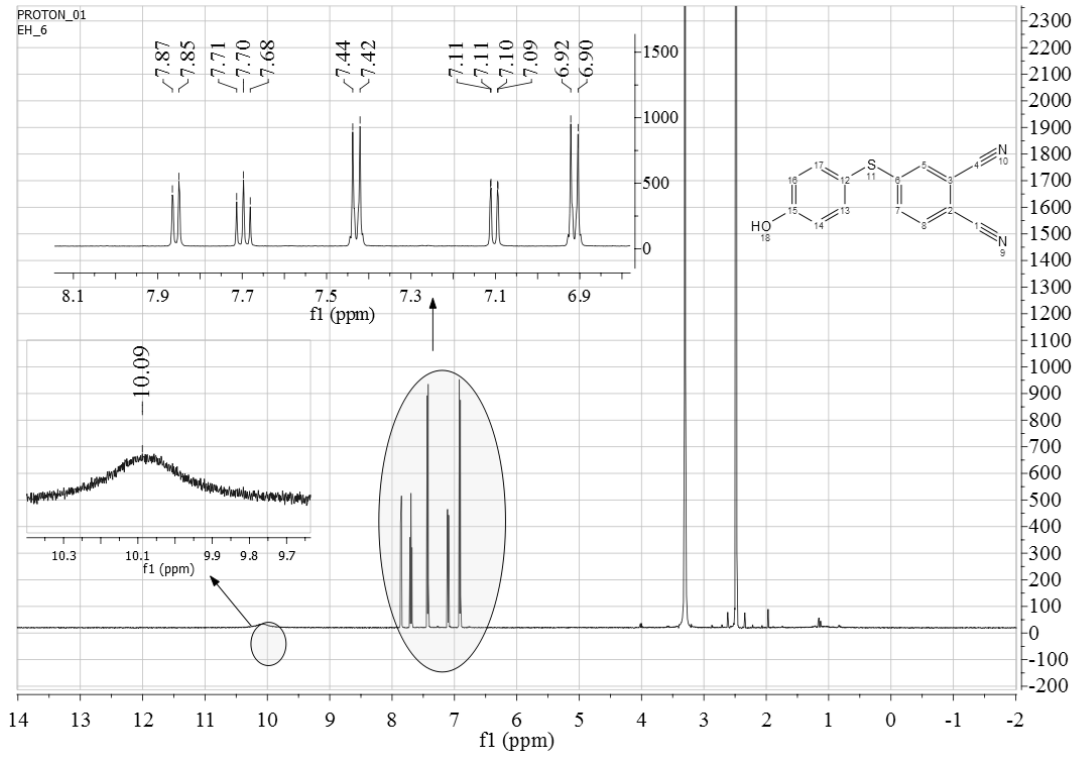
alifatik C-H gerilmeleri ise sırasıyla 2846 cm^{-1} ve 2915 cm^{-1} de gözlenmiştir. **3** ve **4** bileşiklerinde görülen Ar-OH gerilmesine ait pikler kaybolurken karbonil (C=O) gurubuna ait pikler sırasıyla 1691 cm^{-1} ve 1685 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır (Şekil 6.4). C-O-C bağına ait titreşim pikleri ise $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir.



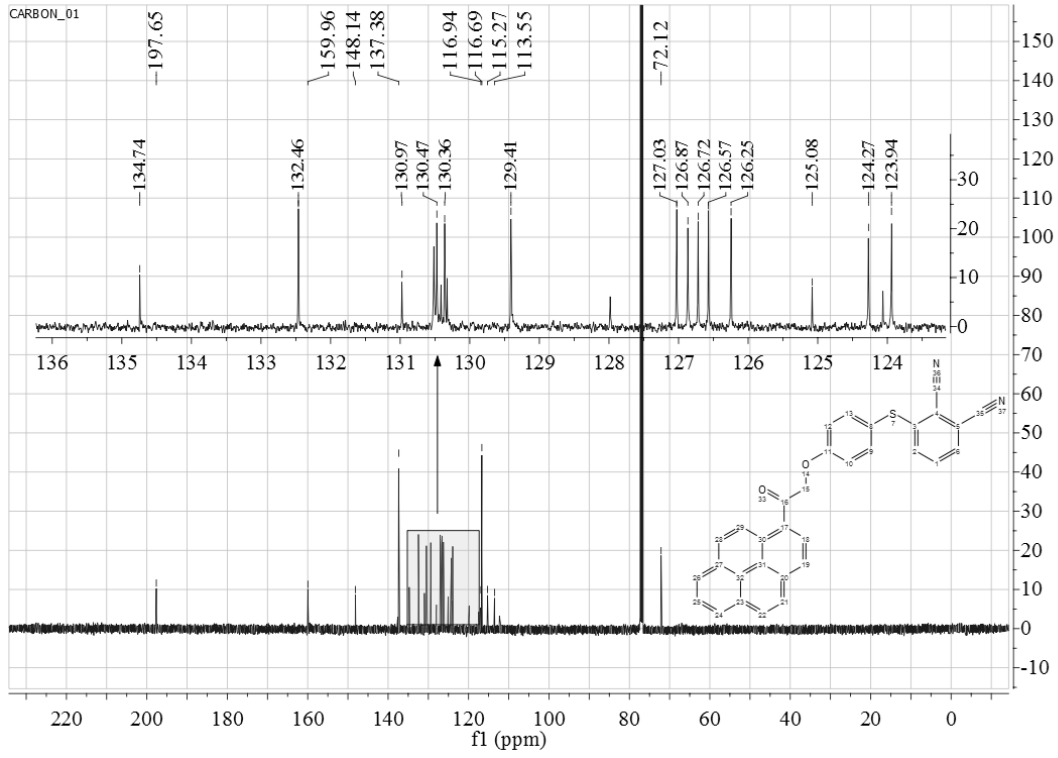
Şekil 6.4 : 3a Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

3, 4 bileşiklerinin $\text{d}_6\text{-DMSO}$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ 7,86-6,90 (7H, Ar-H) ppm aralığında gözlenmiştir. Ar-OH protonlarına ait kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla δ 10,18 ve δ 10,09 ppm' de singlet olarak görülmektedir (Şekil 6.5).

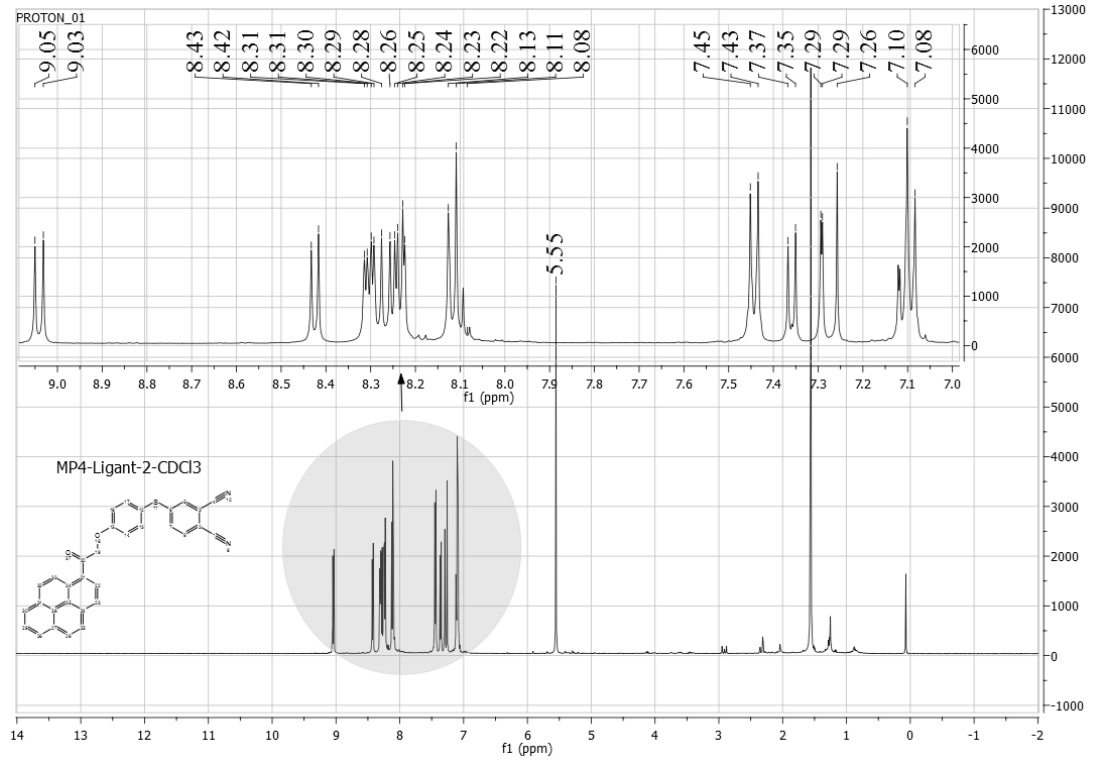
3a, 4a bileşiklerinin ^1H NMR spektrumunda ise aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ 9,04-6,93 (16H, Ar-H) ppm aralığında gözlenmiştir. **3, 4** bileşiklerinde görülen Ar-OH protonlarına ait pikler kaybolurken, $-\text{CH}_2$ (s, 2H, $-\text{O}=\text{CH}_2$) grubuna ait protonlar singlet olarak $\sim \delta$ 5,55 ppm' de görülmektedir. 3a ve 4a bileşiklerinin $\text{d}_6\text{-DMSO}$ içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda **3, 4** bileşiklerinde görülmeyen karbonil (C=O) karbonuna ait kimyasal kaymalar $\sim \delta$ 197 ppm'de, karbonile komşu karbona ($-\text{O}=\text{CCH}_2$) ait kimyasal kaymalar ise $\sim \delta$ 72 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 6.6-6.8).



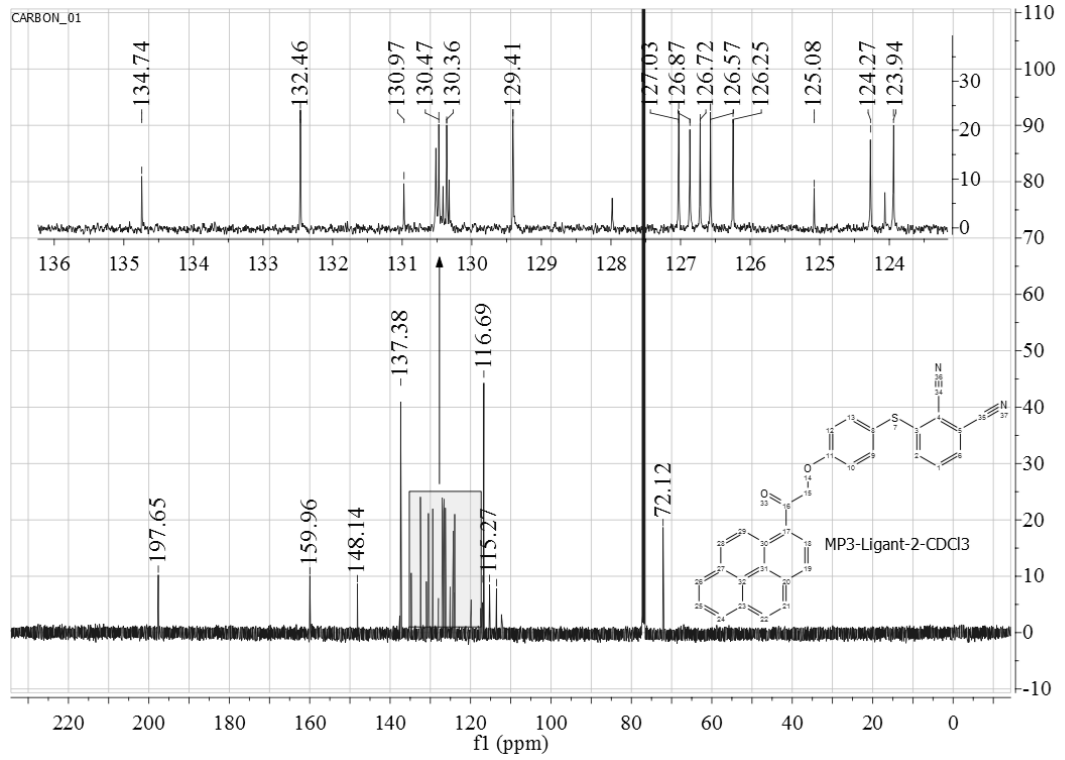
Şekil 6.5 : 4 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6).



Şekil 6.6 : 3 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6).



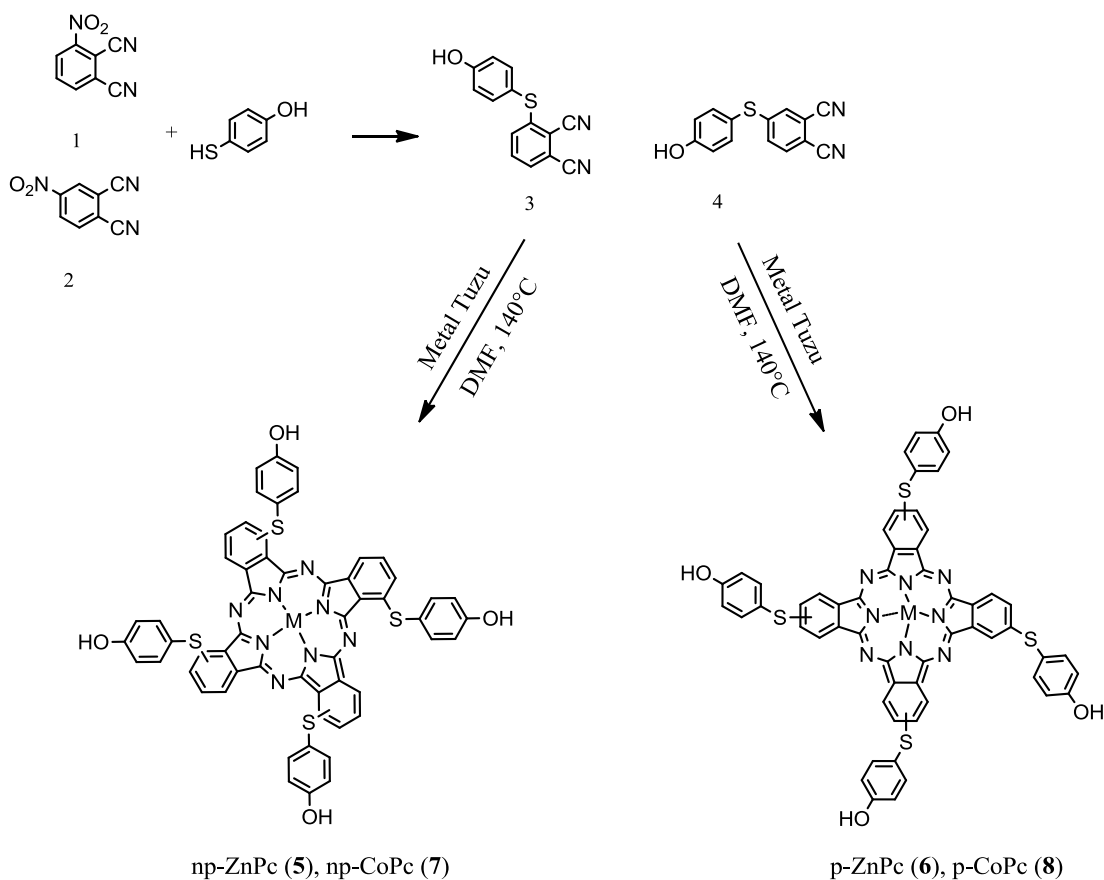
Şekil 6.7 : 4a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 6.8 : 3a bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

6.2 Hidroksitiyofenol Grubu İçeren Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu

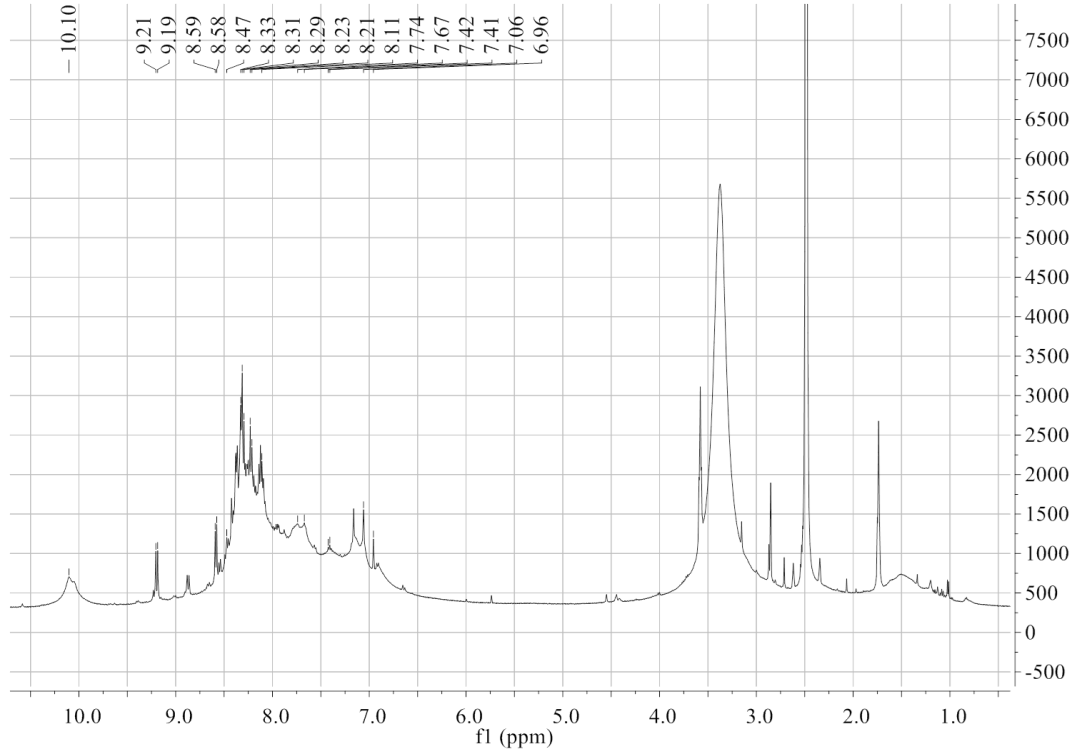
Metalli ftalosiyaninler, genellikle ftalonitril bileşiğinin yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin gibi) ve uygun metal tuzunun varlığında sentezlenmektedirler. Bu çalışmada sentezlenen ftalonitril türevlerinin (**3**, **4**) ilgili metal tuzlarıyla (çinko asetat ve kobalt(II) klorür) azot atmosferi altında DMF içerisinde DBU varlığında 140 °C’de kaynatılmasıyla periferel ve non-periferel pozisyonda dört adet hidroksitiyofenol grubu ihtiva eden np-ZnPc (**5**) , p-ZnPc (**6**), np-CoPc (**7**) ve p-CoPc (**8**) metalloftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir (Şekil 6.9). Bu bileşiklerin FT-IR spektrumları genel olarak ilgili başlangıç ligandlarına benzemekle beraber, temel farklılık 2240 cm⁻¹ de gözlenen C≡N grubuna ait titreşim pikinin kaybolması şeklinde ortaya çıkmaktadır. Komplekslerin Ar-OH pikleri sırasıyla 3287, 3160, 3254 ve 3241 cm⁻¹ de Ar-H pikleri ise 3059, 3041, 3059 ve 3040 cm⁻¹ de ortaya çıkmıştır.



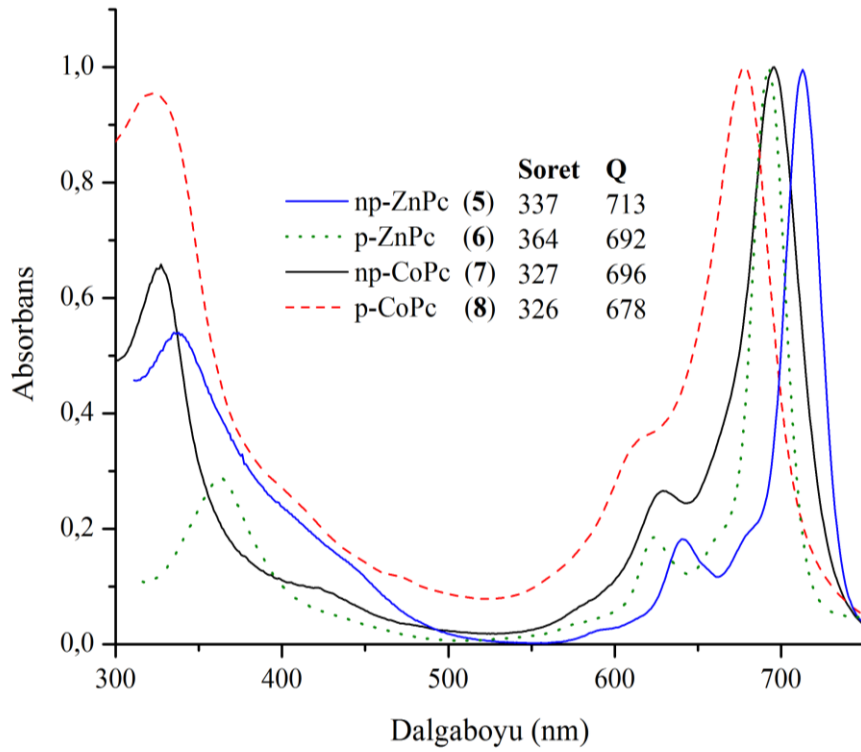
Şekil 6.9 : Hidroksitiyofenol Süstitüe Ftalosiyanın (**5-8**) Sentezi.

Non-periferal (5) ve periferal (6) çinko komplekslerinin d_6 -DMSO içerisinde alınan 1H NMR spektrumlarında, aromatik protonlar sırasıyla δ 9,21-6,97 ve δ 9,46-6,91 ppm aralığında geniş yayvan bir pik olarak, -OH protonları ise δ 10,10 ve δ 10,07 ppm'de tek pik olarak gözlenmiştir (Şekil 6.10). 1H -NMR spektrumları ftalositril türevleriyle karşılaştırıldığında aromatik protonlara ait kimyasal kayma piklerinin yayvan olarak gözlenmesinin nedeni reaksiyondan elde edilen ürünlerin birbirinden nisbeten farklı kimyasal kayma gösteren pozisyon izomerlerinin karışımı olarak elde edilmesidir.

Başka bileşiklerin yapı analizinde çok az katkı sağladığı bilinen UV-Vis spektrumları, ftalosiyanın analizinde en önemli araçlardan biri olmuştur. Ftalosiyanınlar için 300-400 nm aralığında gözlenen B bandı ve 600-700 nm aralığında gözlenen Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Q bandı molekülün simetrisine bağlı olarak D_{4h} yapısındaki metallo ftalosiyanınlerde tek bir tane absorpsiyon piki şeklinde gözlenirken, D_{2h} simetrisindeki metallsiz ftalosiyanınler aynı aralıkta eşit şiddette iki pik şeklinde gözlenmektedir. 5-8 bileşiklerinin DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarında Q bantları sırası ile 713, 692, 696 ve 678 nm' de gözlenirken B bantları ise 337, 364, 327 ve 326 nm' de gözlenmiştir (Şekil 6.11).

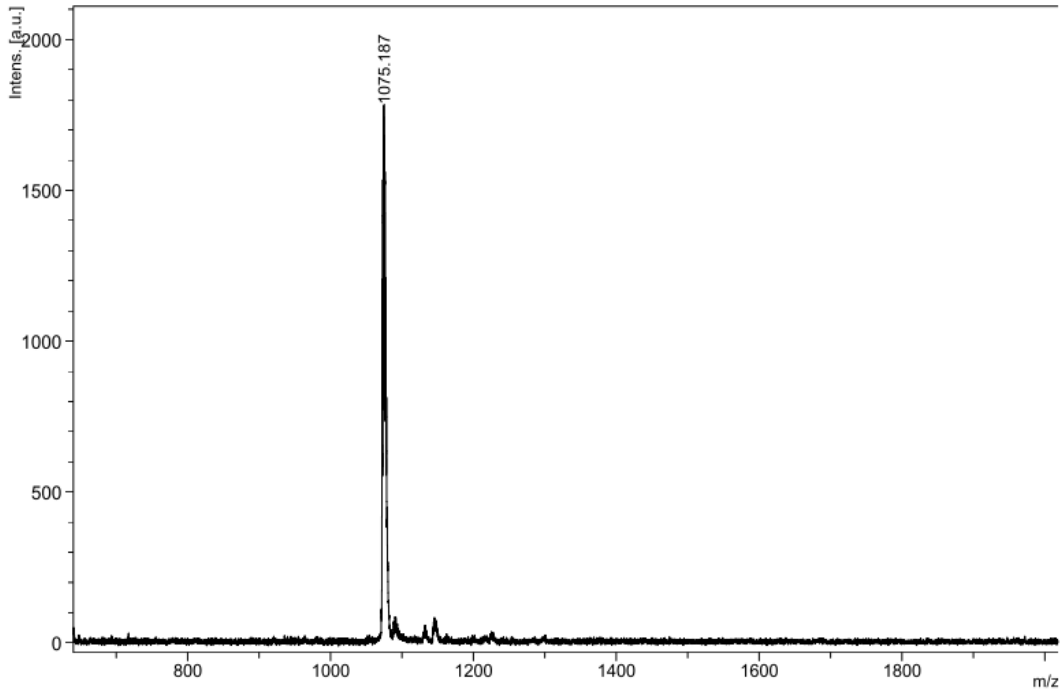


Şekil 6.10 : 5 Bileşiğinin 1H NMR Spektrumu (DMSO- d_6).



Şekil 6.11 : 5-8 Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları.

Bu bileşiklerin MALDI-TOF-MS yöntemiyle elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon pikleri 1075.396 $[M+H]^+$ (5), 1075.187 $[M+H]^+$ (6), 1068.323 $[M+H]^+$ (7) ve 1068.515 $[M+H]^+$ (8) de belirgin şekilde gözlenmiştir (Şekil 6.12).



Şekil 6.12 : 6 bileşiğinin MALDI-TOF Kütle Spektrumu.

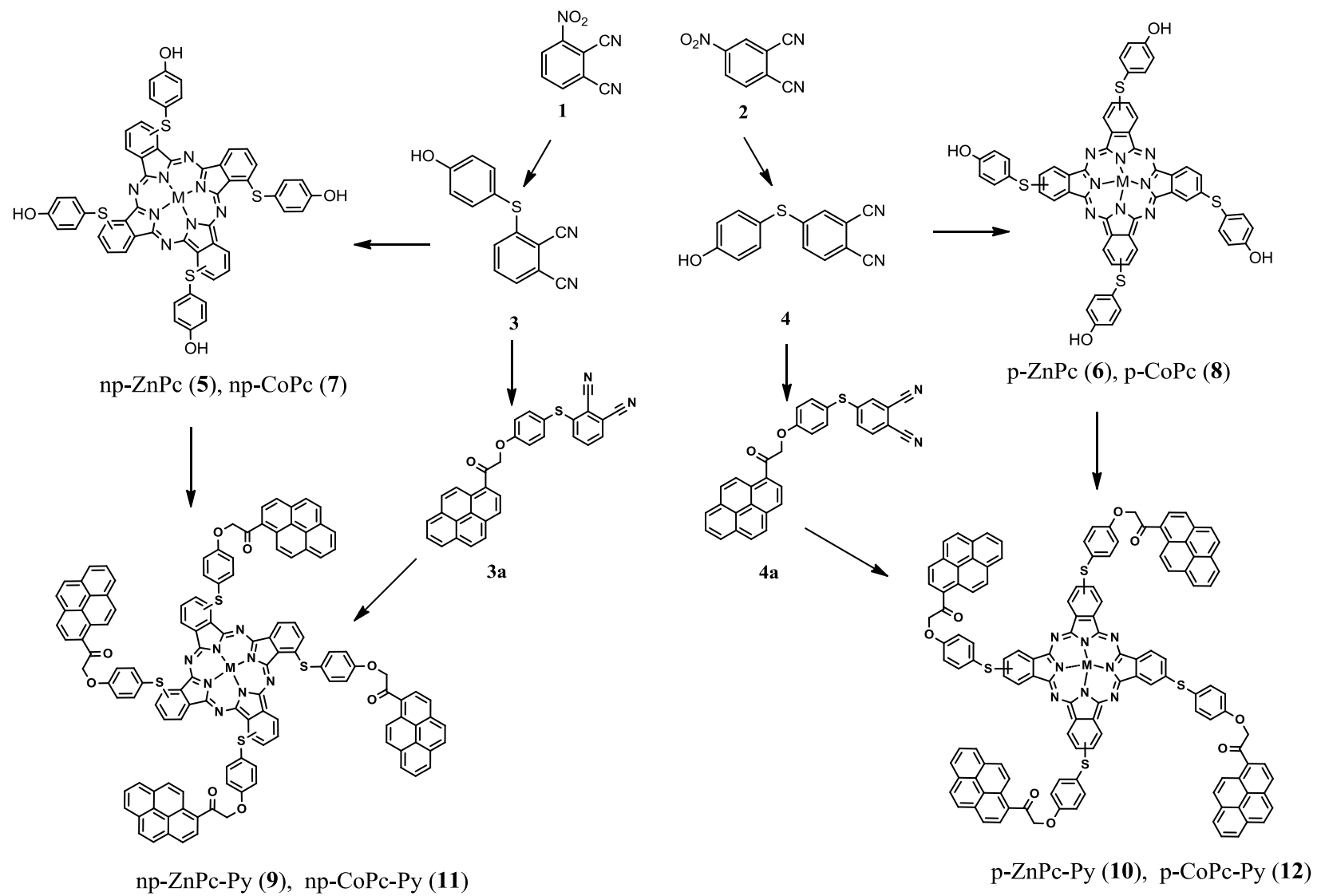
6.3 Piren Grubu İçeren Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu

Piren grupları içeren ftalosiyanın türevleri (**9-12**) iki farklı sentez metodu izlenerek elde edildi. İlk yöntemde hedeflenen kompleksler, periferel ve non-periferel hidroksifeniltiyo süstitüe ftalosiyanın türevlerinin 1-bromoasetilpiren ile DMF içerisinde baz katalizli (K_2CO_3) nükleofilik aromatik yerdeğıştirme reaksiyonuyla sentezlendi. İkinci metodda ise ftalosiyanın kompleksleri (**9-12**) klasik yöntemle, piren süstitüe ftalonitril türevlerinin (**3a, 4a**) ilgili metal tuzlarıyla (çinkoasetat ve kobalt klorür) azot atmosferi altında DMF içerisinde DBU varlığında 140 °C de kaynatılmasıyla sentezlendi (Şekil 6.13).

Ftalosiyanın komplekslerinin daha yüksek verimle ve nispeten daha yumuşak reaksiyon koşullarında eldesi için iki farklı sentez yöntemi kullanıldı. Her iki yöntemle elde edilen ortalama verimlerin, periferel ve non-periferel süstitüe ftalosiyanınlerde birbirine çok yakın olduğu görüldü. Analitik ve spektral veriler, bileşiklerin, tercih edilen yoldan bağımsız olarak birbiriyle tamamen aynı olduğunu gösterdi.

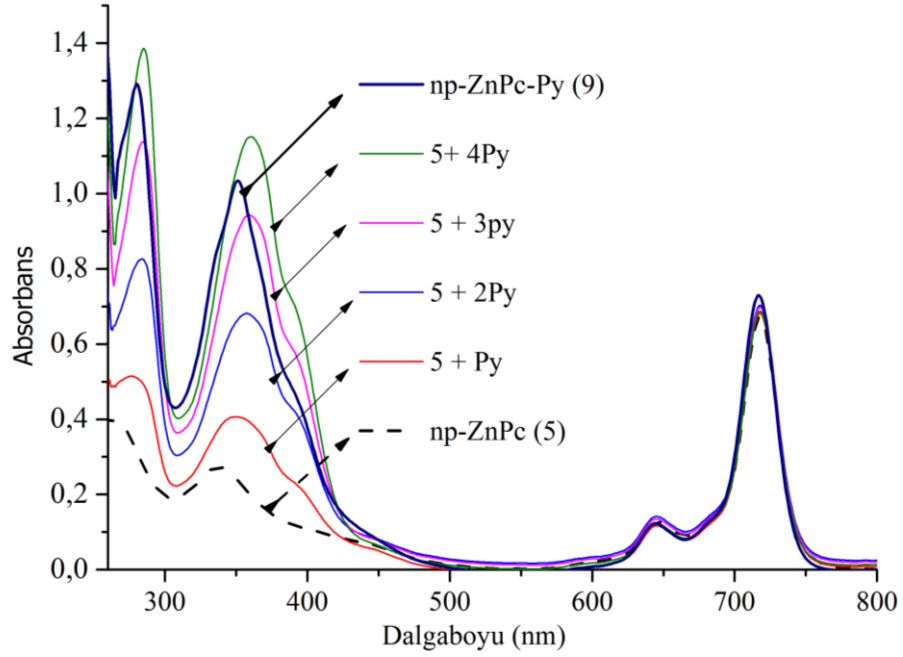
Ftalosiyanınler üzerinden doğrudan fonksiyonlandırma yapılan, birinci yöntemle sentezlenen bileşiklerde tüm fenoksi gruplarının pirenmetileter grubuna dönüştüğünü doğrulamak için basit ve pratik bir test kullanıldı. Bu amaçla, **9** bileşiğı ile **5** bileşiğı ve 1-bromoasetilpiren bileşiğinin 1:0, 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 mol oranlarındaki (Şekil 6.14) karışımlarının DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumları birbiriyle karşılaştırıldı. Buradan açıkça görüldüğü gibi **5** ve **9** bileşikleri için Q bant soğurmasında hiçbir kayma görülmemektedir. Bileşik **9'** da 350 nm'deki piren grubu soğurması **5** bileşiğı ile 1-bromoasetilpiren bileşiğı arasındaki oran 1:4 olduğunda aynı şiddette olmaktadır. Bu gözleme göre doğrudan aril alkimleme yönteminde izole edilen bileşiğın her molekül için dört piren birimine sahip olduğunu anlaşılmaktadır.

İyi bilindiğı gibi, mono-süstitüe ftalonitriller tetra-süstitüe ftalosiyanınlerin dört yapısal izomerinin bir karışımını oluşturur. Bu moleküllerin simetri nokta grubu D_{2h} , C_{2v} , C_{4h} ve C_s olarak verilmektedir [99]. Çalışmamızda non-periferel süstitüe



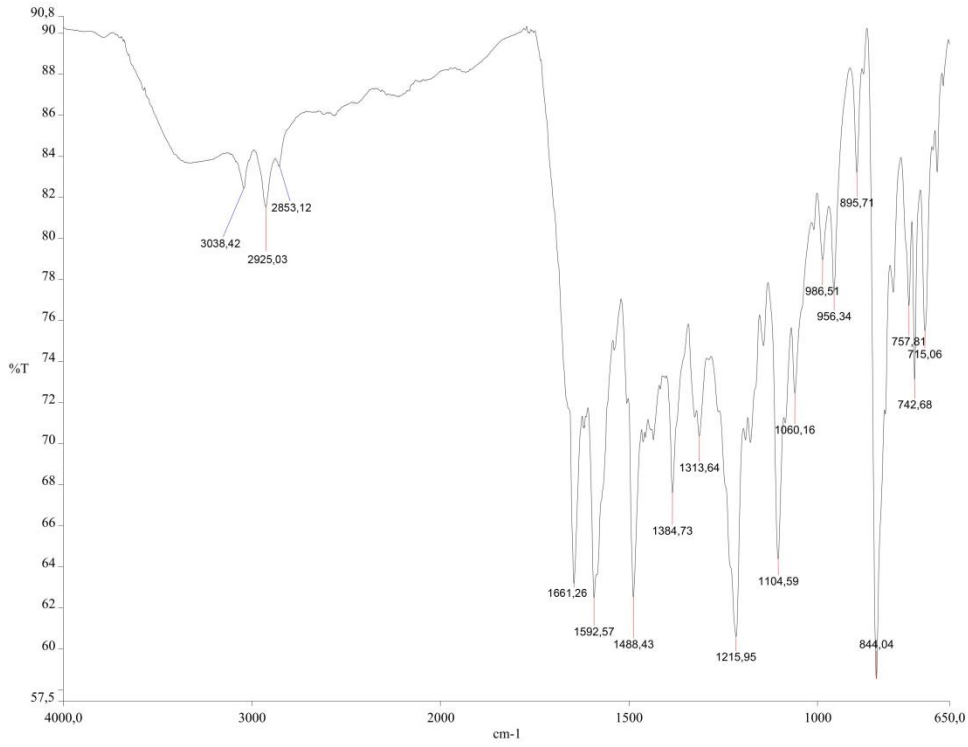
Şekil 6.13 : Piren sübtitüe ftalosiyanınların sentezi.

komplekslerde hacimli piren süstitüentlerinin sterik etkisi sebebiyle C_{4h} simetrisinin baskın olacağı düşünülmektedir. Ancak, bu izomerlerden birinin başarılı bir şekilde izole edilmesi son derece zordur ve sıradan kolon kromatografisinden daha karmaşık ayırma yöntemlerine ihtiyaç duyulur. Bu sebeple, komplekslerin yapısal izomerlerinin ayrılması veya incelenmesi için herhangi bir çaba gösterilmemiştir, çünkü saf bir izomer elde etmek çalışmanın amaçları arasında değildir.



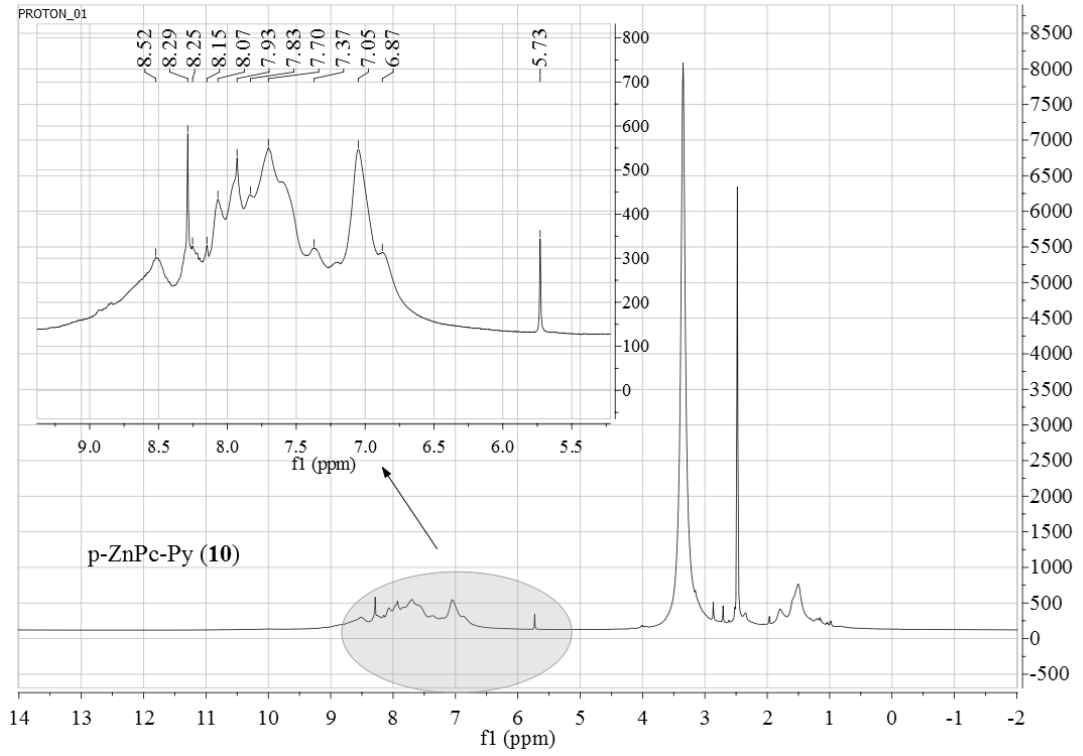
Şekil 6.14 : 9 bileşiği ve 5/1-bromoasetilpiren karışımının UV-Vis Spektrumu.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, 1H -NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS gibi farklı spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır. **9-12** bileşiklerin FT-IR spektrumlarında **5-8** bileşiklerinde görülen Ar-OH gerilmesine ait pikler kaybolurken, karakteristik karbonil titreşimleri ($-C=O$) 1650 cm^{-1} civarında, aromatik C-O-C gerilme bantları sırasıyla 1215 , 1263 , 1228 ve 1217 cm^{-1} de görülmektedir (Şekil 6.15).



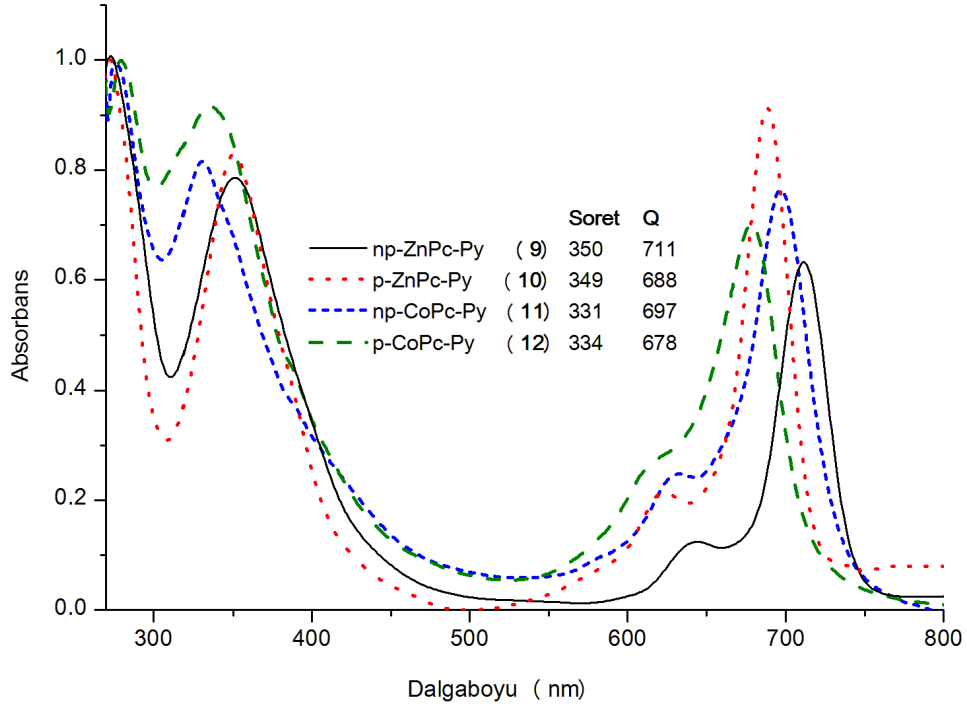
Şekil 6.15 : 9 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Non-periferal (**9**) ve periferal (**10**) piren süstitüe çinko(II) komplekslerinin d_6 -DMSO içerisinde alınan 1H NMR spektrumlarında, aromatik protonlar sırasıyla δ 8,63-7,14 (br, 64H, Ar-H), δ 8,54-7,05 (br, 64H, Ar-H) ppm aralığında geniş yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. **5**, **6** bileşiklerinde görülen Ar-OH protonlarına ait pikler kaybolurken metilen grubuna ait protonlar sırasıyla δ 5,77 (s, 8H, -O=CCH₂) ve δ 5,73 (s, 8H, -O=CCH₂) ppm' de singlet olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 6.16).



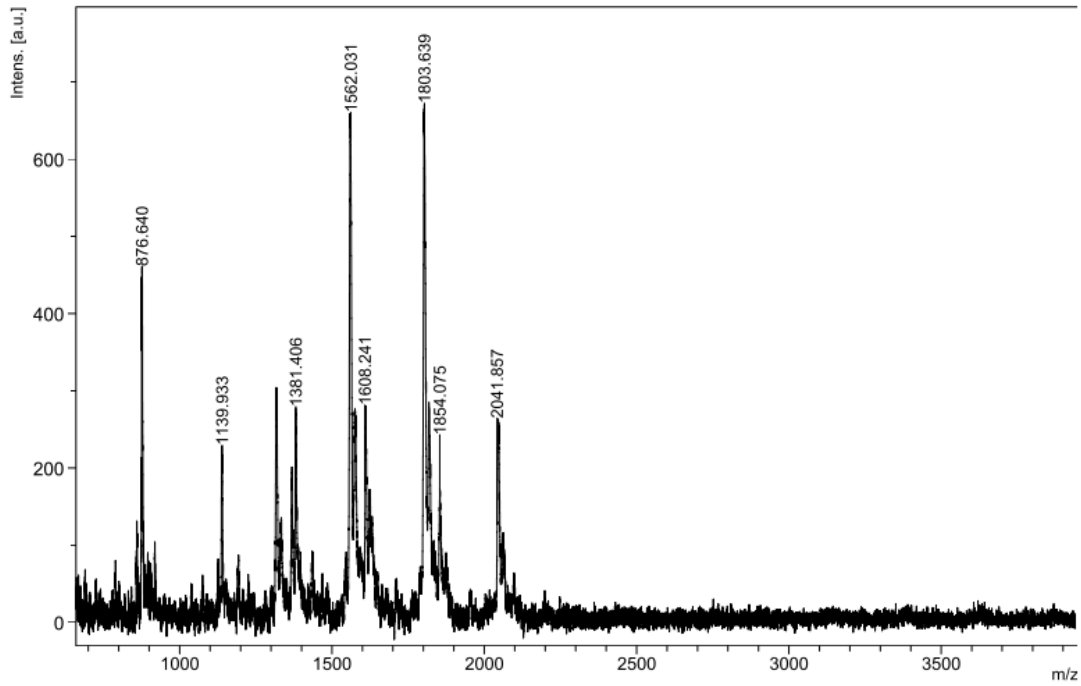
Şekil 6.16 : 10 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

Komplekslerin UV-Vis spektrumu incelendiğinde, piren grubunun 280 ve 360 nm civarında görülen karakteristik absorpsiyon piklerinin 350 nm civarında Pc komplekslerinin Soret bandıyla çakıştığı görülmektedir. **9-12** bileşiklerinin DMF içinde alınan UV-Vis spektrumlarında Q bantları sırası ile 711, 688, 697 ve 678 nm’ de gözlenirken B bantları ise piren gruplarından dolayı 350, 349, 331 ve 334 nm’ de gözlenmiştir (Şekil 6.17).



Şekil 6.17 : 9-12 Komplekslerinin DMF içindeki UV-Vis Spektrumları.

Bu bileşiklerin MALDI TOF-MS yöntemiyle elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon pikleri 2041,85 $[M]^+$ (9), 2041,47 $[M]^+$ (10), 2036,52 $[M]^+$ (11) ve 2036,73 $[M]^+$ (12) gözlenmiştir (Şekil 6.18).



Şekil 6.18 : 9 Bileşiğinin MALDI-TOF Kütle Spektrumu.

6.4 Çinko Ftalosiyeninlerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Bilindiği gibi kobalt iyonu floresans etkinliğini azaltırken, çinko iyonu floresans etkinliğini arttırmaktadır. Bu sebeple çalışmanın bu kısmında sadece çinko ftalosiyeninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiş, komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumları, floresans kuantum verimleri, floresans ömürleri ve benzokinon varlığında floresans söndürme çalışması periferel ve non-periferel süstitüyonun etkileri dikkate alınarak irdelenmiştir.

6.4.1 Temel hal elektronik absorpsiyon ve Floresans emisyon spektrumu

Çinko ftalosiyeninlerin (5, 6, 9, 10) DMF içersinde alınan absorpsiyon spektrumlarında Soret bantları 337-364 nm, şiddetli Q bantları ise 692-713 nm aralığında gözlendi (Şekil 6.16). Q bantlarının keskin oluşu DMF içersinde komplekslerin monomerik yapıda olduğuna işaret etmektedir. Non-periferel süstitüe (5, 9) ftalosiyeninlerin maksimum absorpsiyon dalga boyu (λ_{mak}) a_{1u} orbitalinin (HOMO) destabilizasyonu nedeniyle periferel süstitüe türevlerine (6, 10) göre yaklaşık 20 nm kırmızıya kaymaktadır [100].

Piren grubunun seyreltik çözeltide alınan absorpsiyon spektrumunda 280 ve 360 nm’ de iki temel pik görölmektedir. Ftalosiyeninler piren grubuyla süstitüe edildiğinde 360 nm deki absorpsiyon bandı Pc’ nin soret bandı ile 350 nm civarında çakışmaktadır (Şekil 6.19).

Komplekslerin agregasyon davranışı DMSO içersinde farklı konsantrasyonlarda incelenmiş ve konsantrasyon azaldıkça, paralel olarak Q band absorpsiyon şiddetinde de azalma olduğ u ve agregasyon türlerinden ötürü yeni bir bandın oluşmadığı gözlenmiştir. Çalışılan konsantrasyon aralığında ($1,4 \times 10^{-5} - 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) komplekslerin agregasyona uğramamış moleküller için karakteristik olan Beer-Lambert kanununa uyduğı tespit edilmiştir (Şekil 6.20).

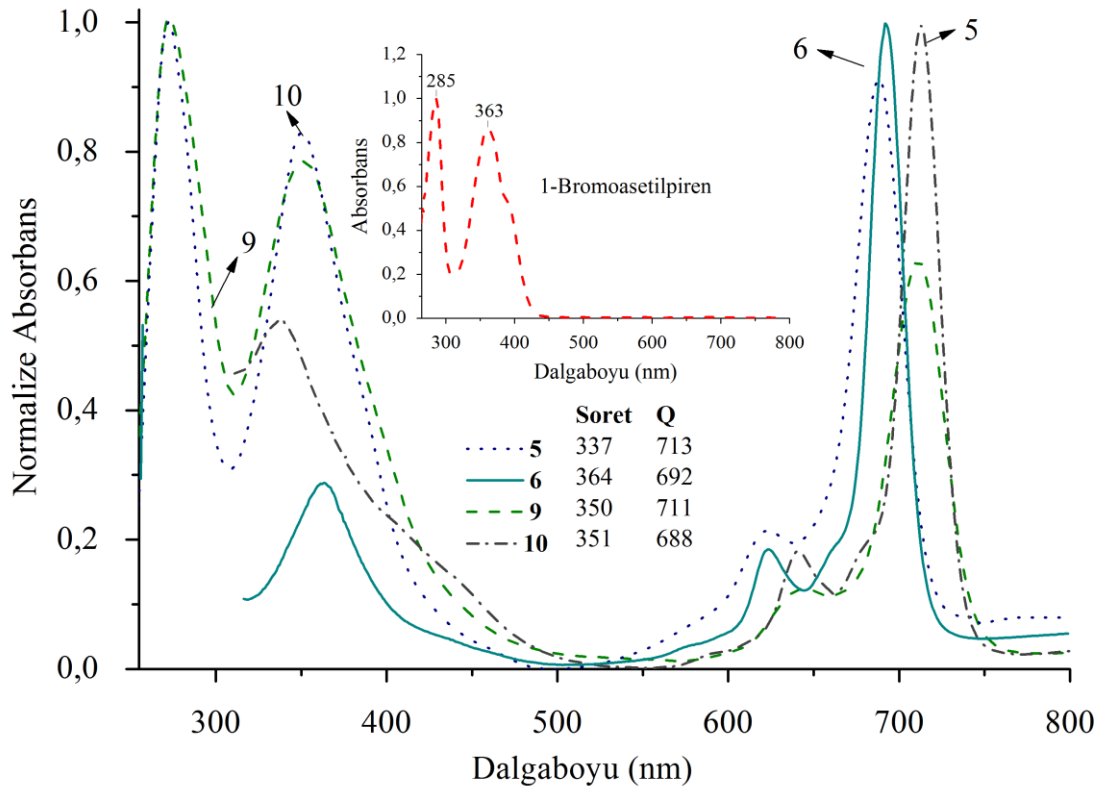
Çinko ftalosiyeninlerin aynı koşullarda DMSO içersinde oda sıcaklığında alınan emisyon spektrumlarının benzer olduğ u görölmektedir (Şekil 6.21). Komplekslerin “Stokes kayması” diye bilinen maksimum emisyon ve absorpsiyon dalga boyları arasındaki fark 7-12 nm arasında değışmekte olup literatürdeki ftalosiyenin kompleksleri için gözlenen değ erlerle uyumludur. (Çizelge 6.1). Uyarılma ve

absorpsiyon spektrumlarının benzer olması temel hal ve uyarılmış halde çekirdek konfigürasyonunun uyarımdan etkilenmediğini göstermektedir [101].

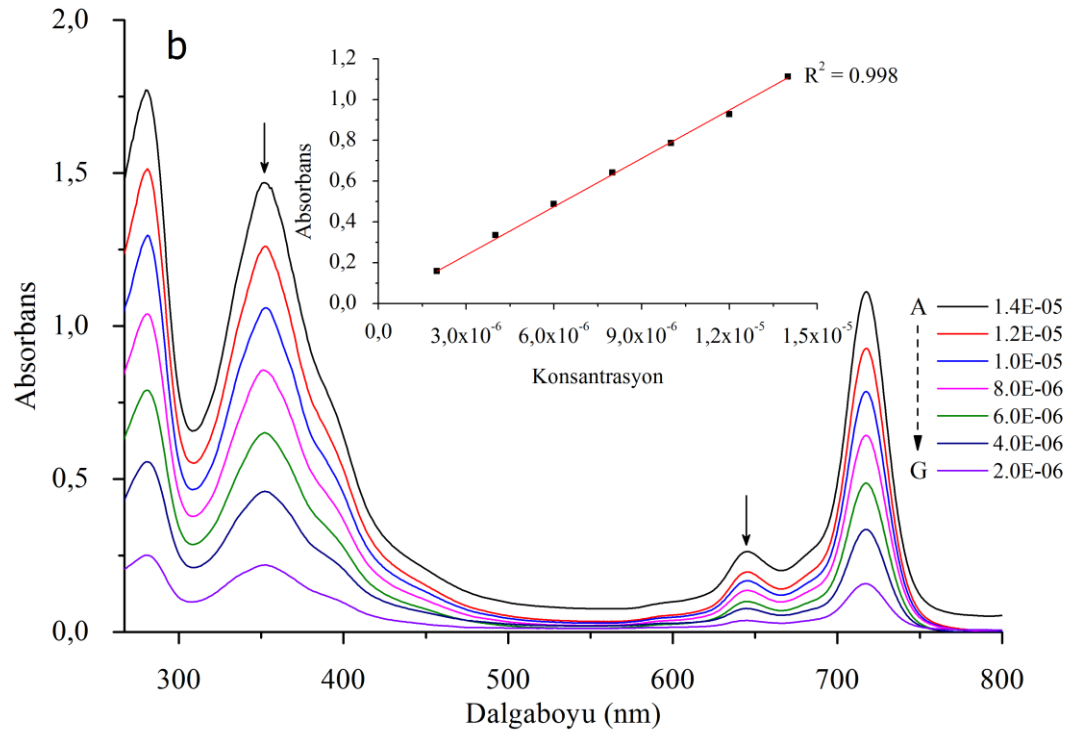
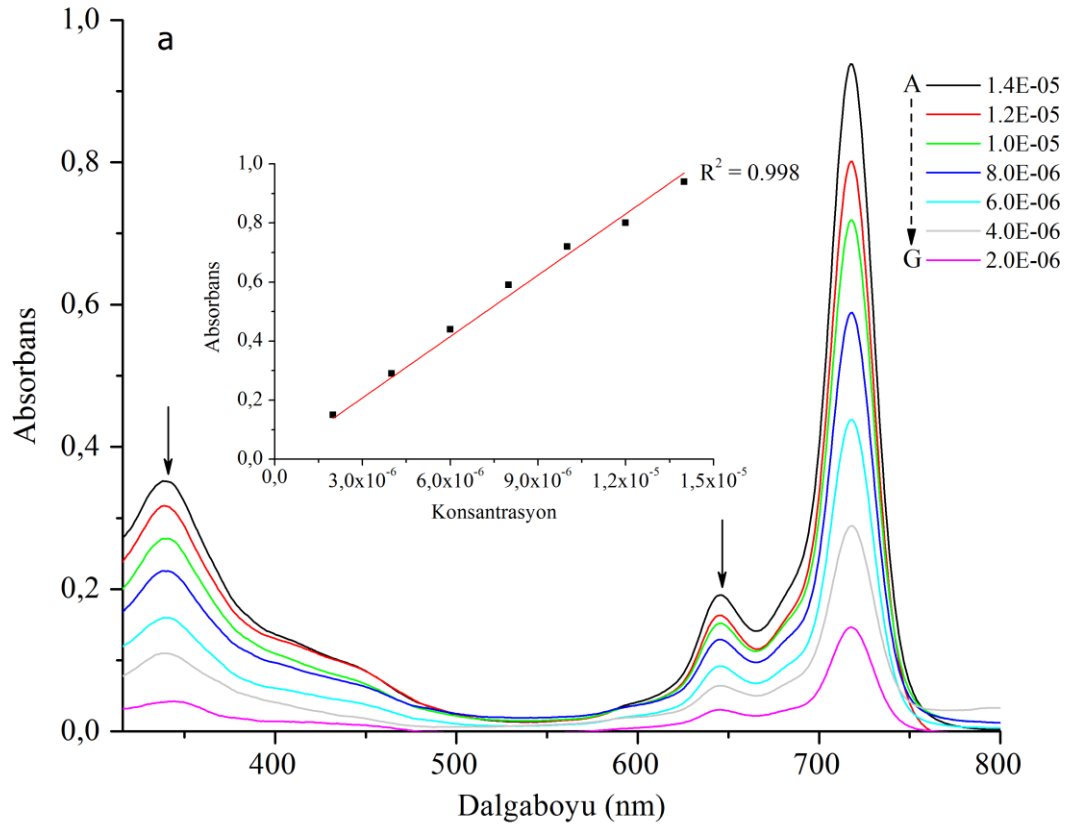
Çizelge 6.1: Sübstitüe çinko ftalosiyanınların absorpsiyon, uyarılma ve emisyon spektrumlarına ait veriler (DMSO).

Kompleks	Q band $\lambda_{\max}$, (nm)	$\log(\epsilon)$	Uyarılma λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes kayması Δ_{Stokes} , (nm)
5	718	4,86	717	729	11
6	698	4,80	695	705	07
7	717	4,97	716	729	12
8	698	4,92	696	709	11
ZnPc	672 ^a	5,14 ^a	672 ^a	682 ^a	10 ^a

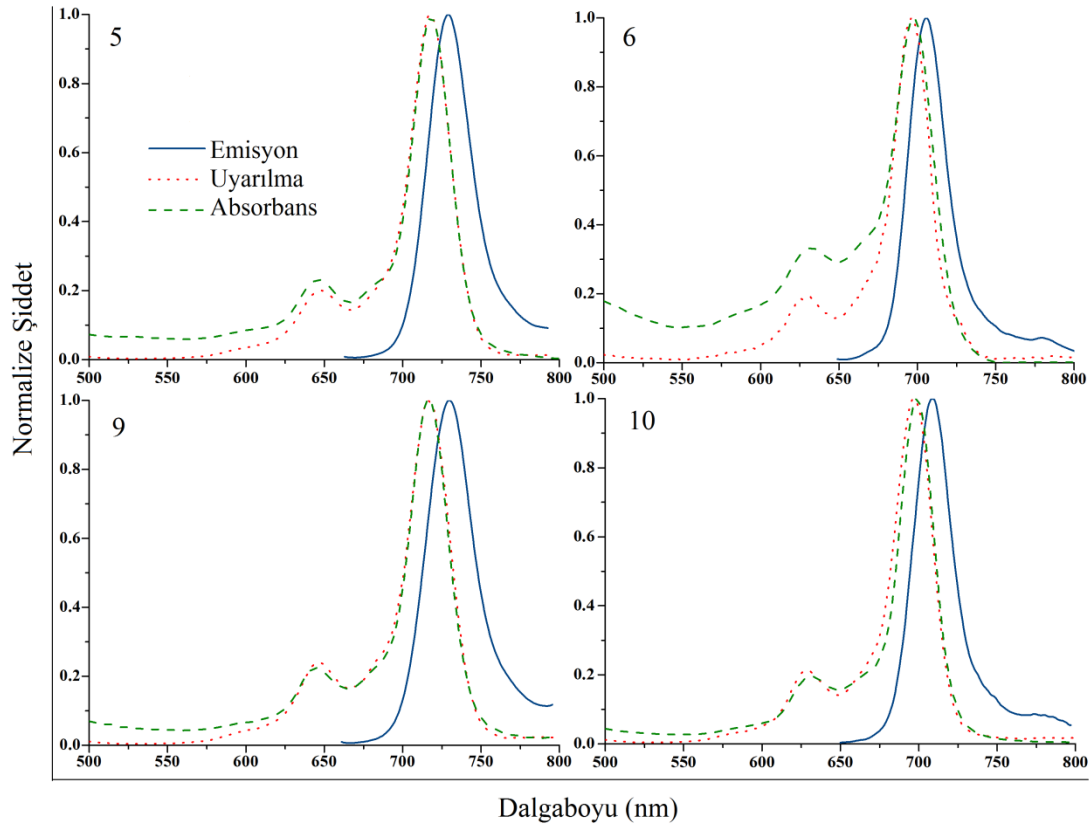
^a Ref. [91].



Şekil 6.19 : 5, 6, 9, 10 Bileşiklerinin DMF içerisindeki UV-Vis spektrumları.



Şekil 6.20 : DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda **5** (a) ve **9** (b) bileşiklerinin absorpsiyon şiddetinin değişimi.



Şekil 6.21 : Absorpsiyon, uyarılma ve emisyon spektrumları.

6.4.2 Floresans kuantum verimi ve floresans ömrü

Çinko ftalosiyanınların süstitüentsiz ZnPc standart olarak kullanılarak hesaplanan floresans kuantum verimleri (ϕ_F) 0.08-0.15 aralığında değişmektedir (Çizelge 6.2). Referansla kıyaslandığında **5-8** kompleklerinin verimlerinin nispeten düşük olmasından hidroksitiyofenol ve piren fonksiyonel gruplarının ZnPc halkasının floresans emisyon şiddetini azalttığı anlaşılmaktadır. Periferel ve non-periferel ftalosiyanınlar kendi arasında kıyaslandığında p-süstitüe komplekslerin (**6**, **10**) kuantum verimlerin np-süstitüe (**5**, **9**) analoglarına göre nisbeten daha yüksek olduğu görülmektedir. Verimdeki bu azalma non-periferel süstitüsyonda, sterik etkiden dolayı fonksiyonel grupların Pc halkasıyla etkileşimin görece olarak daha fazla olması sebebiyle floresans söndürme etkisinin artmasından kaynaklanmaktadır [102].

Çizelge 6.2: Süstitüe çinko ftalosiyeninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri (DMSO).

Kompleks	ϕ_F	τ_F (ns)	τ_0 (ns)	k_f (s ⁻¹) (x 10 ⁸) ^a
5	0,08	0,52	6,51	1,54
6	0,13	0,71	5,47	1,83
9	0,11	0,62	5,60	1,78
10	0,15	0,82	5,50	1,82
ZnPc	0,18 ^b	1,22 ^b	6,80 ^b	1,47 ^b

^a k_F floresans için hız sabiti ($k_F = \phi_F/\tau_F$)

^b Ref [91].

Floresans ömürleri (τ_F) ve doğal ışıma ömürleri(τ_0) deneysel olarak hesaplanan floresans kuantum verimlerinden PhotoChemCad yazılımı kullanılarak “Strickler-Berg” denkleminde türetilmiştir. “Strickler-Berg” denklemi agregasyona uğramayan moleküller için deneysel hesaplamalara oldukça yakın sonuçlar vermektedir [103]. Daha önce ifade ettiğimiz gibi çalışılan konsantrasyon aralığında ftalosiyenin bileşikleri (**5**, **6**, **9**, **10**) agregasyon göstermediğinden türetilen sonuçların gerçeğe yakın değerler olduğunu düşünüyoruz [104].

Elde edilen sonuçlara göre floresans ömürlerinin (τ_F) standart ZnPc den daha düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 6.2).

Doğal ışıma ömürleri(τ_0) ve floresans için hız sabiti değerleri (k_F) Çizelge 6.2’ de verilmiştir. Periferel süstitüe ftalosiyeninlerin 6.1 denklemine göre hesaplanan (k_F) değerleri non-periferel türevlerine göre daha yüksek çıkmıştır.

$$k_F = \phi_F/\tau_F \quad (6.1)$$

6.4.3 Floresans Sönümleme Çalışması

“Floresans sönümleme” molekülün floresans emisyon şiddetini azaltan bir prosestir. Sönümleme sonucunda çeşitli moleküler etkileşimler meydana gelebilir. Bu etkileşimler uyarılmış hal reaksiyonları, moleküler yeniden düzenlenme, enerji transferi, temel hal kompleks oluşumu ve çarpışmadan dolayı sönümleme (collisional quenching) olabilir.

Çinko ftalosiyeninlerin (**5**, **6**, **9**, **10**) benzokinon varlığında gerçekleştirilen floresans sönümleme çalışmasıyla Stern-Volmer denklemine göre sönümleme sabitleri (K_{SV}) hesaplandı. Komplekslerin floresans emisyon şiddetleri Şekil 6.22 ve 6.23’ de

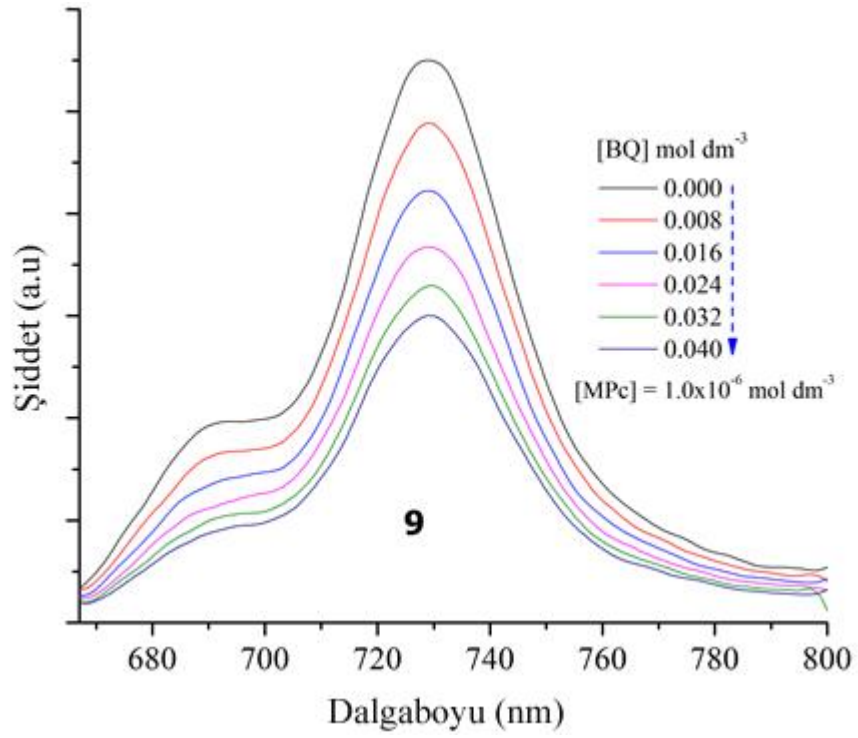
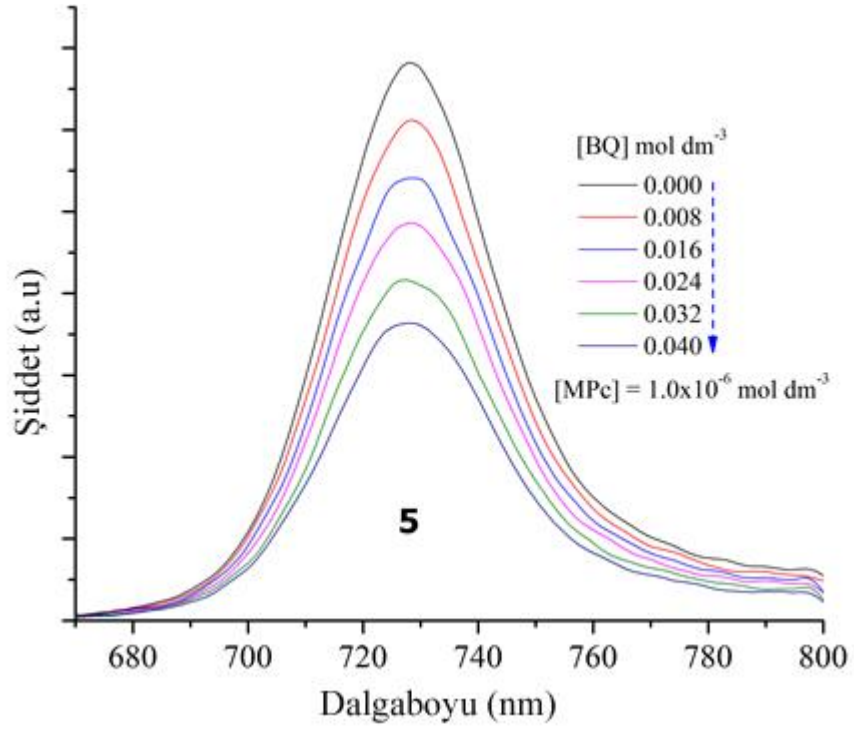
görüldüğü gibi artan benzokinon konsantrasyonuna paralel olarak azalma gösterdi. (I_0/I) oranının benzokinon konsantrasyonuna karşı çizilen Stern-Volmer grafiğinin doğrusal olması tek tip sönmüleme mekanizmasının baskın olduğuna işaret etmektedir (6.24).

Tetra süstitüe periferel ve non-periferel ftalosiyeninlerin (**5**, **6**, **9**, **10**) Stern-Volmer eğrisinin (Şekil 6.24) eğiminden hesaplanan K_{SV} değerleri, referansla (ZnPc) kıyaslandığında Zn(II) kompleksiyle süstitüsyonun K_{SV} değerini düşürdüğü görülmektedir. Kompleksler kendi aralarında kıyaslandığında (p-ZnPc-Py > np-ZnPc-Py > p-ZnPc > np-ZnPc) periferel süstitüsyonun ve piren gruplarının K_{SV} değerini arttırdığı görülmektedir (Çizelge 6.3). Komplekslerin DMSO içerisinde ölçülen bimoleküler sönmüleme sabitlerinin (k_q) diffüzyon kontrol sınırı olan $\sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ yakın çıktığı görüldü [105,106]. Elde edilen veriler ışığında non-periferel süstitüsyonun k_q değerini arttırdığı, piren grubu ile süstitüsyonun ise azaltıcı etki yaptığı belirlendi (Çizelge 6.3).

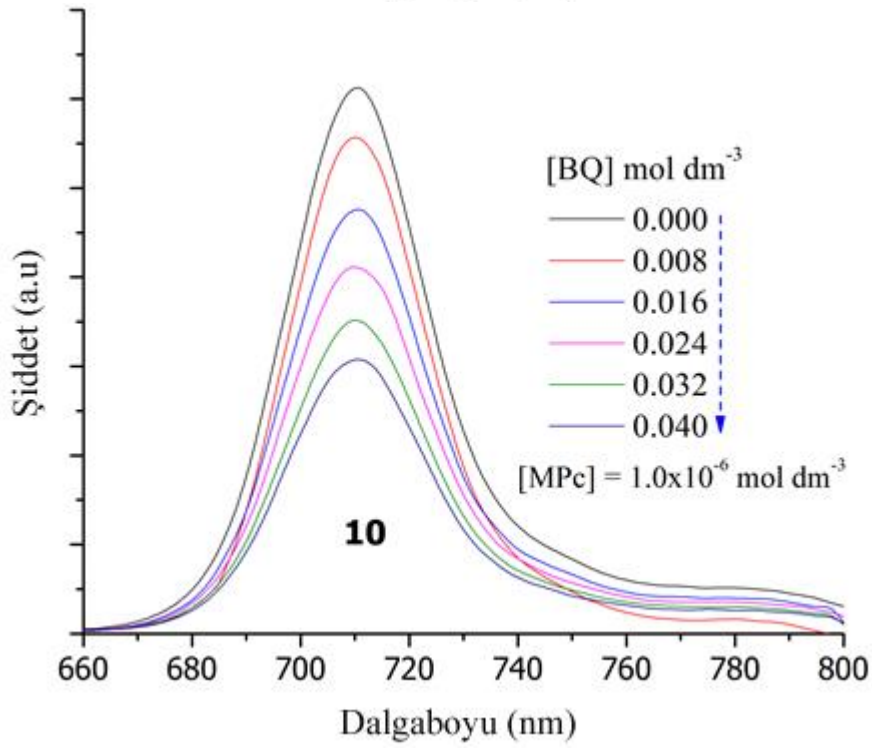
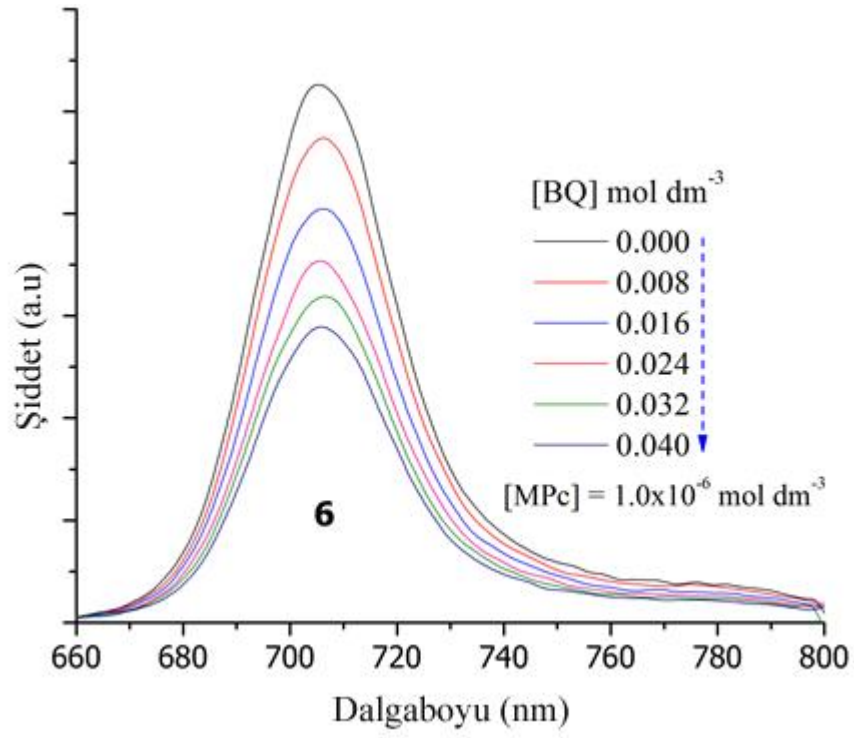
Çizelge 6.3: Süstitüe çinko ftalosiyeninlerin floresans sönmüleme parametreleri (DMSO).

Kompleks	$K_{SV} (\text{M}^{-1})$	$k_q/ (1.00 \times 10^{10} \text{ s}^{-1})$
5	18,751	3,60
6	20,073	2,82
9	22,138	3,57
10	22,323	2,72
ZnPc	31,90 ^a	2,61 ^a

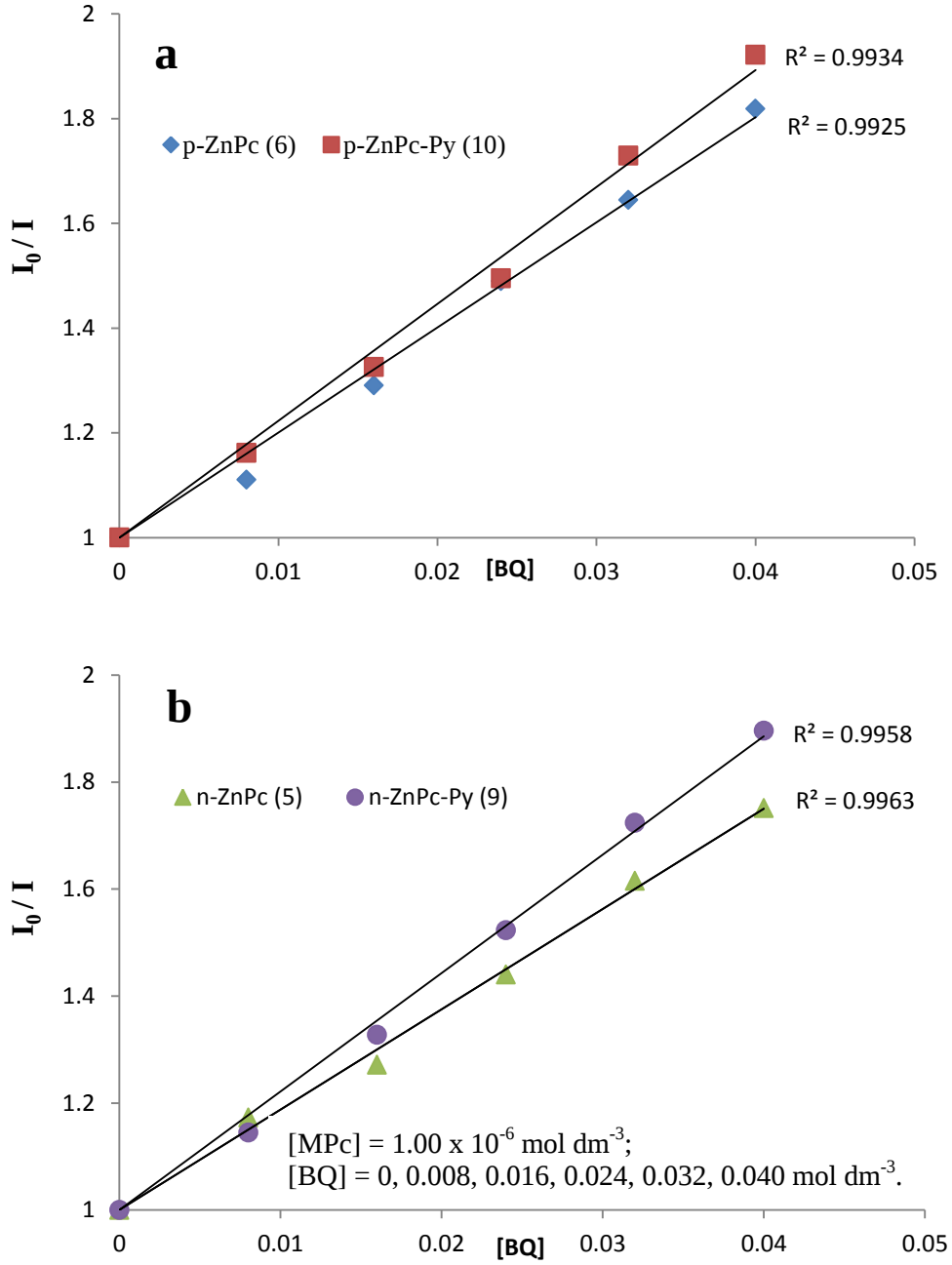
^a Ref. [91].



Şekil 6.22 : np-ZnPc (**5**) ve np-ZnPc-Py (**9**) komplekslerinin floresans emisyon şiddetinin benzokinon konsantrasyonuyla değişimi (DMSO).



Şekil 6.23 : p-ZnPc (**6**) ve p-ZnPc-Py (**10**) komplekslerinin floresans emisyon şiddetinin benzokinon konsantrasyonu ile değişimi (DMSO).



Şekil 6.24 : Ftalosiyenin komplekslerinin Stern–Volmer grafikleri (DMSO).

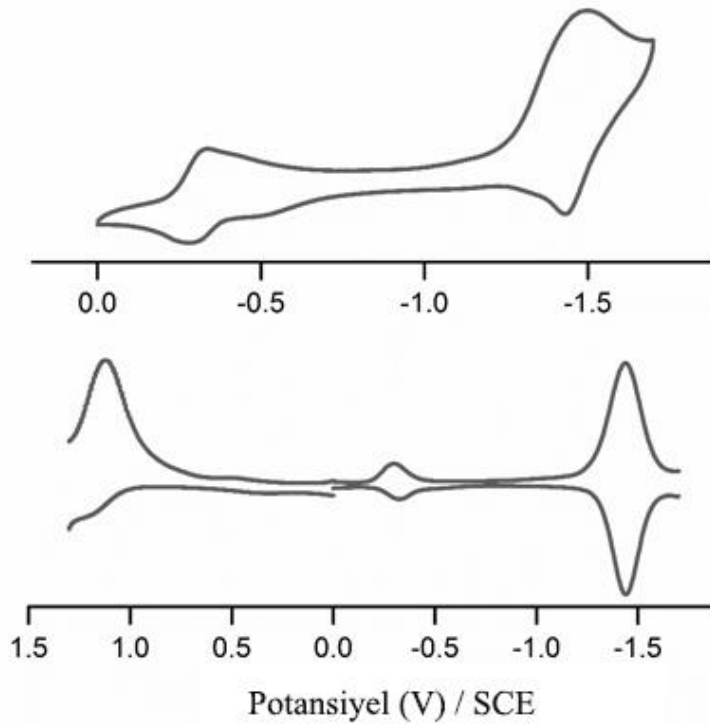
6.5 Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal ve Spektroeletrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Voltametrik ve spektroeletrokimyasal çalışmalar, H_2Pc , $ZnPc$ ve $NiPc$ bileşiklerinin halka temelli, diffüzyon kontrollü, çok elektronlu ve tersinir/yarı tersinir redoks prosesleri verirlerken, $CoPc$ bileşiklerinin ise hem metal temelli hem de halka temelli, diffüzyon kontrollü, çok elektronlu ve tersinir/yarı tersinir redoks prosesleri verdiklerini göstermiştir [96].

6.5.1 CV ve SWV Ölçümleri

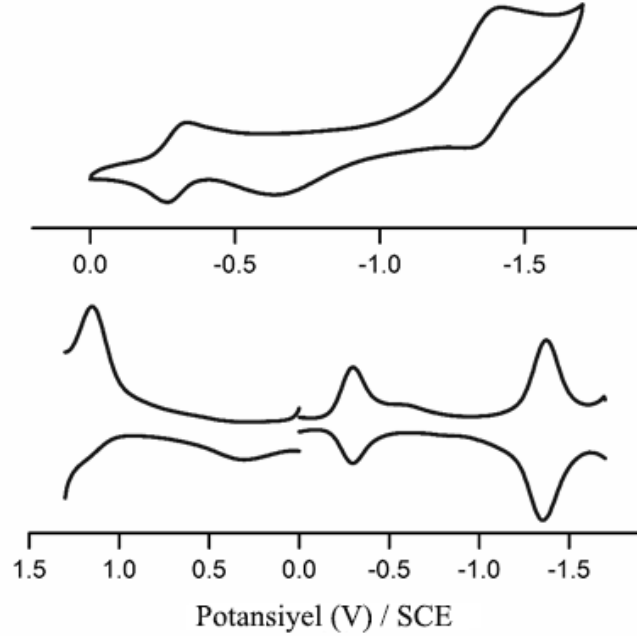
Döngülü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) ölçümleri için yüzey alanı $0,071 \text{ cm}^2$ olan platin disk çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrotu olarakta doygun kalomel elektrot kullanılmıştır. Doygun kalomel elektrot çift köprülü bir sistemle ayrı bir çözeltide tutulmuştur.

7 numaralı CoPc bileşiğinin DMF/TBAP çözücü sisteminde alınan CV ve SWV diyagramlarında bir adet tek elektronlu tersinmez yükseltgenme ve iki adet tek elektronlu tersinir indirgenme çifti gözlenmektedir. Bu bileşiğin ilk indirgenmesi merkez metali olan kobalt kaynaklı olup ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$) $-0,29 \text{ V}$ 'da gerçekleşmektedir ve $-1,43 \text{ V}$ 'da gerçekleşen diğer indirgenme çifti ise literatürde bilinen CoPc halkasına ait bilgilere uygun olduğu görülmektedir [107-109]. Tersinmez yükseltgenme ise $1,12 \text{ V}$ 'da gözlenmektedir (Şekil 6.25).



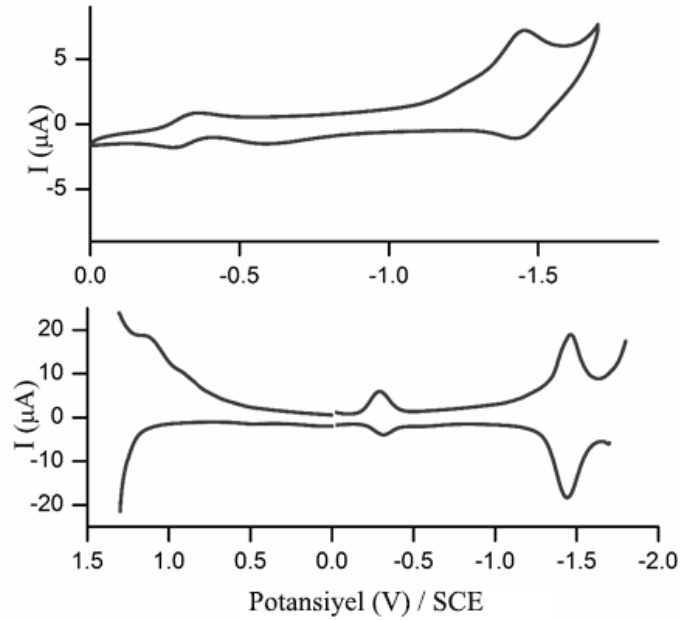
Şekil 6.25 : 7 numaralı n-CoPc bileşiğinin CV ve SWV diyagramları.

Periferal süstitüe 8 numaralı p-CoPc bileşiğinin DMF/TBAP çözücü sisteminde alınan CV ve SWV diyagramlarında bir adet tek-elektronlu tersinmez yükseltgenme ve iki adet tek-elektronlu tersinir indirgenme çifti gözlenmektedir. Bu bileşiğin ilk indirgenmesi $-0,3 \text{ V}$ 'da gerçekleşmektedir ve $-1,35 \text{ V}$ 'da halka kaynaklı indirgenme gözlenmektedir. $1,15 \text{ V}$ 'da ise yükseltgenme gözlenmektedir (Şekil 6.26).



Şekil 6.26 : 8 numaralı p-CoPc bileşiğinin CV ve SWV diyagramları.

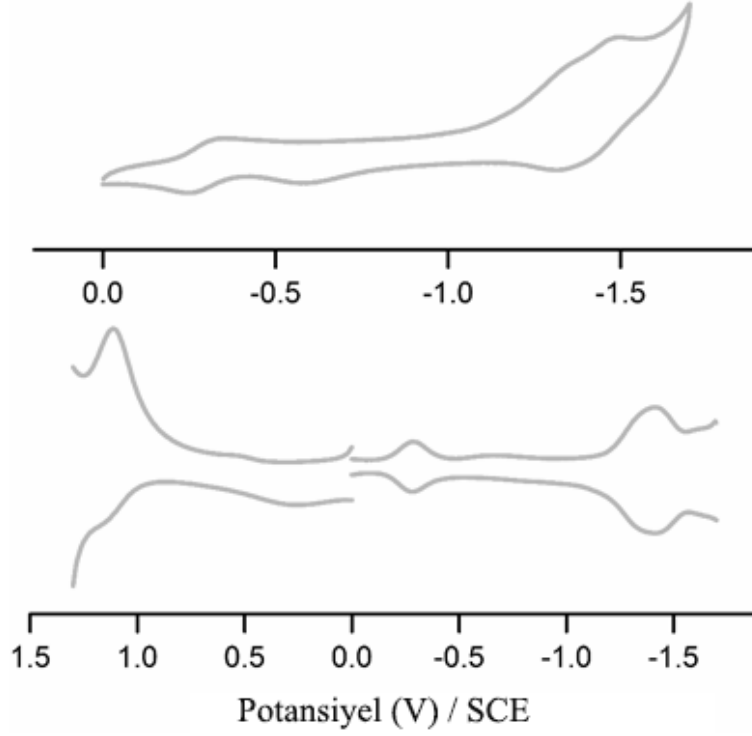
11 numaralı np-CoPc-Py bileşiğinin DMF/TBAP çözücü sisteminde alınan CV ve SWV diyagramlarında benzer şekilde bir adet tek-elektronlu tersinmez yükseltgenme ve iki adet tek-elektronlu tersinir indirgenme çifti gözlenmektedir. Bu bileşiğin ilk indirgenmesi -0,28 V'da gerçekleşmektedir ve -1,46V'da halka kaynaklı indirgenme gözlenmektedir. Yükseltgenme ise 1,11V'da gözlenmektedir (Şekil 6.27).



Şekil 6.27 : 11 numaralı np-CoPc-Py bileşiğinin CV ve SWV diyagramları.

12 numaralı p-CoPc-Py bileşiğinin DMF/TBAP çözücü sisteminde alınan CV ve SWV diyagramlarında bir adet tek-elektronlu tersinmez yükseltgenme ve iki adet

tek-elektronlu tersinir indirgenme çifti gözlenmektedir. Bu bileşiğin ilk indirgenmesi -0,27 V'da gerçekleşmektedir ve -1,40V'da halka kaynaklı indirgenme gözlenmektedir. 1,11 V'da ise yükseltgenme gözlenmektedir (Şekil 6.28).



Şekil 6.28 : 12 numaralı p-CoPc bileşiğinin CV ve SWV diyagramları.

KAYNAKLAR

- [1] **Leznoff, C.C. ve Lever, A. B. P.** (Eds). (1993). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Cilt 1– 4, Weinheim: VCH.
- [2] **Ince, M., Martinez-Diaz, M.V., Barbera, J. ve Torres, T.** (2012). Liquid crystalline phthalocyanine-fullerene dyads. *J Mater Chem*, 21, 1531-1536. doi: 10.1039/C0JM02420A.
- [3] **Simmendinger, W., Oprea, A., Barsan, N. and Weimar, U.** (2013). Nonconventional phthalocyanines for field effect gas detection. *Sensor Actuat B-Chem*, 179, 54-60. doi: 10.1016/j.snb.2012.10.064.
- [4] **Hori, T., Masuda, T., Fukuoka, N., Hayashi, T., Miyake, Y., Kamikado, T.** (2012). Non-peripheral octahexylphthalocyanine doping effects in bulk heterojunction polymer solar cells. *Org. Electron.*, 13, 335-340. doi: 10.1016/j.orgel.2011.11.029.
- [5] **Rodriguez-Mendez, M.L. ve de Saja, J.A.** (2009). Nanostructured thin films based on phthalocyanines: electrochromic displays and sensors. *J Porphyr. Phthalocya.*, 13, 606-615. doi: 10.1142/S1088424609000814.
- [6] **Cicoira, F., Coppede, N., Iannotta, S. ve Martel, R.** (2011). Ambipolar copper phthalocyanine transistors with carbon nanotube array electrodes. *Appl Phys Lett*, 98, 183303-1 – 183303-3. doi: 10.1063/1.3585658.
- [7] **Shirk, J.S., Pong, R.G.S., Flom, S.R., Heckmann, H. ve Hanack, M.** (2000). Effect of axial substitution on the optical limiting properties of indium phthalocyanines. *J. Phys. Chem. A*, 104, 1438-1449. doi: 10.1021/jp993254j.
- [8] **Boyle, R.W., Leznoff, C.C. ve Van Lier, J.E.** (1993). Biological-Activities of Phthalocyanines--XVI. Tetrahydroxy- and Tetraalkylhydroxy Zinc Phthalocyanines - Effect of Alkyl Chain-Length on In vitro and In vivo Photodynamic Activities, *Br. J. Cancer*, 67, 1177-1181.
- [9] **Varelaa, H., Brunoa, R.L. ve Torresi, R.M.** (2003). Ionic transport in conducting polymers/nickel tetrasulfonated phthalocyanine modified electrodes, *Polymer*, 44(18), 5369-5379. doi:10.1016/S0032-3861(03)00526-3.
- [10] **Arslanoglu, Y., Hayran, E. ve Hamuryudan, E.** (2013). Synthesis, electrochemical and photophysical studies of axially substituted quarternizable titanyl phthalocyanines. *Dyes Pigm.*, 97, 340-346. doi: 10.1016/j.dyepig.2012.12.022.
- [11] **Sener, M.K., Koca, A., Gül, A., Koçak, M.B.** (2007). Synthesis and electrochemical characterization of biphenyl-malonic ester substituted

cobalt, copper, and palladium phthalocyanines. *Polyhedron*, 26, 1070-6. doi: 10.1016/j.poly.2006.09.082.

- [12] **Hamuryudan, E.** (2006). Synthesis and solution properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers. *Dyes Pigm.*, 68, 151-157. doi: 10.1016/j.dyepig.2005.01.018.
- [13] **Güzel, E., Atsay, A., Nalbantoğlu, S., Saki, N., Doğan, A.L. ve Gül, A.**, (2013). Synthesis, characterization and photodynamic activity of a new amphiphilic zinc phthalocyanine. *Dyes Pigm.*, 97, 238-243. doi: 10.1016/j.dyepig.2012.12.027.
- [14] **Arslanoğlu, Y., Koca, A. ve Hamuryudan, E.** (2011). The synthesis and electrochemical study of novel phthalocyanines substituted with a crown ether and alkyl chains. *Dyes Pigm.*, 88, 135-142. doi: 10.1016/j.dyepig.2010.05.013.
- [15] **Arslanoğlu, Y., Koca, A. ve Hamuryudan, E.** (2007). Synthesis of novel unsymmetrical phthalocyanines substituted with crown ether and nitro groups. *Polyhedron*, 26, 891-896. doi: 10.1016/j.poly.2006.09.006.
- [16] **Özçesmeci, M., Özçesmeci, İ. ve Hamuryudan, E.** (2010). Synthesis and characterization of new polyfluorinated dendrimeric phthalocyanines. *Polyhedron*, 29, 2710-2715. doi: 10.1016/j.poly.2010.06.023.
- [17] **Özçesmeci, M., Ecevit, Ö.B., Sürgün, S. ve Hamuryudan E.** (2013). Tetracationic fluorinated zinc(ii) phthalocyanine: synthesis, characterization and DNA-binding properties. *Dyes Pigm.*, 96, 52-58. doi: 10.1016/j.dyepig.2012.06.018
- [18] **Koca, A., Özkaya, A.R., Selçukoğlu, M. ve Hamuryudan, E.** (2007). Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of the phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituents. *Electrochim Acta*, 52, 2683-2690. doi: 10.1016/j.electacta.2006.09.025.
- [19] **Kalkan, A.** (2007). *Bifenil Sübstitüentler içeren Ftalosiyeninler*, (Doktora Tezi), İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] **Linstead, R.P.** (1934). Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Colouring Matters, *J. Chem. Soc.*, 28, 1016-1017. doi: 10.1039/JR9340001016.
- [21] **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. doi: 10.1039/JR9350000615.
- [22] **Leznoff C.C. ve Lever A.B.P.** (Eds.) (1993). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Cilt 3., VCH Publishers, Weinheim.
- [23] **Orti E., Bredas J.L. ve Clarisse C.** (1990). Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, *J. Chem. Phys.*, 92, 1228. doi: 10.1063/1.458131.
- [24] **Kalkan, A.** (2003). *Yeni bir Ftalosiyenin Porfirazin Hibrit Bileşiğinin Sentezi*, (Yüksek Lisans Tezi), İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [25] **Matsuzawa, Y., Seki, T. ve Ichimura, K.** (1997). Spontaneous aggregation of octaalkoxyphthalocyanine metal complexes at an air–water interface.

Thin Solid Films, 301, 162-168. doi: 10.1016/S0040-6090(97)00006-0.

- [26] **Snow, A.W.N. ve Jarvis, L.** (1984). Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanine compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4706-4711. doi: 10.1021/ja00329a012.
- [27] **Sakamoto, K. ve Ohno, E.** (1998). Electrochemical characterization of soluble cobalt phthalocyanine derivative. *Dyes Pigm.*, 37, 291-306. doi: 10.1016/S0143-7208(97)00083-1.
- [28] **Tian, H., Ali, H. ve van Lier, J.E.** (2000). Synthesis of water soluble trisulfonated phthalocyanines via palladium-catalysed cross coupling reactions. *Tetrahedron Letters*, 41, 8435-8438. doi: 10.1016/S0040-4039(00)01531-8.
- [29] **Hush, N.S. ve Woolsey, I.S.** (1971). The Electronic Absorption Spectra of Phthalocyanine Monomers and Dimers, *Mol. Phys.*, 21, 465-474. doi: 10.1080/00268977100101641.
- [30] **P. Yiru, H. Fenghua, L. Zhipeng, C. Naisheng and H. Jinling.** (2004). Synthesis and characterization of an unsymmetrical diimide-disulfonato phthalocyaninatozinc dipotassium salt, *Inorg. Chem. Commun*, 7, 967-970. doi: 10.1016/j.inoche.2004.06.010.
- [31] **Barrett, P.A., Linstead, R.P. ve Tuey, G.A.P.** (1939). Phthalocyanines and related compounds. Part XV. Tetrabenztriazaporphin : its preparation from phthalonitrile and a proof of its structure. With a note on a preliminary X-ray investigation. *J. Chem., Soc.* 1939, 1809-1820. doi: 10.1039/JR9390001809.
- [32] **Tomoda, H., Saito, S., Ogawa, S. ve Shiraishi, S.** (1980). Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases. *Chem. Lett.* 9, 1277-1280. doi: 10.1246/cl.1980.1277.
- [33] **Tomoda, H., Saito, S. ve Shiraishi, S.** (1983). Synthesis of metallophthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases. *Chem. Lett.* 12, 313-316.
- [34] **Christie, R.M. ve Deans, D.D.** (1989). An investigation into the mechanism of the phthalonitrile route to copper phthalocyanines using differential scanning calorimetry. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 193-198. doi: 10.1039/P29890000193.
- [35] **Britton, J., Litwinski, C., Durmuş, M., Chauke, V. ve Nyokong, T.** (2011). Optical limiting behavior of ring substituted zinc, indium and gallium phthalocyanines in the presence of quantum dots. *J. Porphyr. Phthalocyanines* 15, 1239-1249. doi: 10.1142/S1088424611004142.
- [36] **McKeown, N. B.** (2003). *The Porphyrin Handbook*. (Cilt 15, Sf. 61-124). Academic Press, Boston.
- [37] **Leznoff, C.C., Hu, M.G. ve Nolan, K.J.M.** (1996). The synthesis of phthalocyanines at room temperature. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 10, 1245-1246. doi: 10.1039/CC9960001245.
- [38] **Rodriguez-Morgade, M.S., de la Torre, G. ve Torres, T.** (2003). *The Porphyrin Handbook*. (Cilt 15, Sf. 125-160). Academic Press: Boston.

- [39] **Giuntini, F., Nistri, D., Chiti, G., Fantetti, L., Jori, G. ve Roncucci, G.** (2003). Synthesis of trimethylammoniumphenylthio-substituted phthalocyanines with different pattern of substitution. *Tetrahedron Lett.* 44, 515-517. doi: 10.1016/S0040-4039(02)02597-2.
- [40] **Brykina, G.D., Uvarova, M.I., Koval, Y.N. ve Shpigun, O.A.** (2001). High-Performance Liquid Chromatography of Metal Tetra-4-tert-Butylphthalocyanines. *J. Anal. Chem.* 56, 940-944. doi: 10.1023/A:1012313512797.
- [41] **Uvarova, M.I., Brykina, G.D. ve Shpigun, O.A.J.** (2000). Porphyrins and phthalocyanines in high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.* 55, 910-925. doi: 10.1007/BBF02756080.
- [42] **Kobayashi, N., Kobayashi, Y. ve Osa, T.** (1993). Optically-Active Phthalocyanines and Their Circular-Dichroism, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 10994-10995. doi: 10.1021/ja00076a069.
- [43] **Drew, D.M. ve Leznoff, C.C.** (1994). The Synthesis of Pure 1,11,15,25-Tetrasubstituted Phthalocyanines as Single Isomers Using Bisphthalonitriles, *Synlett*, 8, 623-624. doi: 10.1055/s-1994-22949.
- [44] **Fernandez-Lazaro, F., Maya, E.M., Nicolau, M. ve Torres, T.** (1999). *Advances in Porphyrin Chemistry*. (Sf. 279-299) ISUCT Press, St. Petersburg.
- [45] **de la Torre, G., Claessens, C. ve Torres, T.** (2000). Phthalocyanines: The Need for Selective Synthetic Approaches, *Eur. J. Org. Chem.* 16, 2821-2830. doi: 10.1002/1099-0690(200008)2000:16<2821::AID-EJOC2821>3.0.CO;2-2.
- [46] **Sharman, W.M. ve van Lier, J.E.** (2005). Synthesis and Photodynamic Activity of Novel Asymmetrically Substituted Fluorinated Phthalocyanines, *Bioconj. Chem.* 16, 1166-1175. doi: 10.1021/bc0500241.
- [47] **Weitemeyer, A., Kliesch, H. ve Wöhrle, D.J.** (1995). Unsymmetrically Substituted Phthalocyanine Derivatives via a Modified Ring Enlargement Reaction of Unsubstituted Subphthalocyanine. *Org. Chem.*, 60, 4900-4904. doi: 10.1021/jo00120a038.
- [48] **Sastre, A., del Rey, B. ve Torres, T.** (1996). Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines. *J. Org. Chem.*, 61, 8591-8597. doi: 10.1021/jo961018o.
- [49] **Sastre, A., Torres, T. ve Hanack, M.** (1995). Synthesis of novel unsymmetrical monoaminated phthalocyanines. *Tetrahedron Lett.*, 36, 8501-8504. doi: 10.1016/0040-4039(95)01781-C.
- [50] **Leznoff, C.C.** (2000). From Early Developments in Multi-Step Organic Synthesis on Solid Phase to Multi-Nuclear Phthalocyanines. *Can. J. Chem.* 78, 167-183. doi: 10.1139/v00-007.
- [51] **Leznoff, C.C. ve Hall, T.W.** (1982). The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. *Tetra. Lett.* 23, 3023-3026. doi: 10.1016/S0040-4039(00)87523-1.

- [52] **Garnovskii, A.D. ve Kharisov, B.I.** (2003). *Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry: Synthesis of Selected Groups of Coordination Compounds*, Marcel Dekker Inc., Newyork.
- [53] **Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L. ve Rousell, J.** (1986). The use of microwave-ovens for rapid organic-synthesis, *Tetrahedron Letters*, 27, 3, 279-282. doi: 10.1016/S0040-4039(00)83996-9.
- [54] **Valencia, C.U., Lemp, E. ve Zanocco, A.L.** (2003). Quantum yields of singlet molecular oxygen, O-2((1)Delta(g)), produced by antimalaric drugs in organic solvents, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 48, 4, 17-21. doi: 10.4067/S0717-97072003000400003.
- [55] **Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D. ve Petit, A.** (2005). Improvement in the synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation, *Tetrahedron*, 61, 1, 179-188. doi: 10.1016/j.tet.2004.10.042.
- [56] **Pekbelgin Karaoğlu, H.R.** (2012). *Dietilaminofenoksi Grupları İçeren Oktasüstitüe Ftalosiyeninler*, (Doktora Tezi), İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [57] **Thomas, A.L.** (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [58] **Rodriguez-Mendez, M.L.** (2006). In Grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. (Eds). *Encyclopedia of Sensors*. America Scientific Publishers, New York.
- [59] **Souto, J., De Saja, J.A., Gobernadomitre, M.I., Rodriguez, M.L. ve Aroca, R.** (1993). NO(x) gas-detection with langmuir-blodgett monolayers of tetra-tert-butyl phthalocyanine complexes, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 16, 1-3, 306-311. doi: 10.1016/0925-4005(93)85200-T.
- [60] **Souto, J., Aroca, R. ve de Saja, J.A.** (1994). Gas-adsorption and electrical-conductivity of langmuir-blodgett-films of terbium bisphthalocyanine, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 36, 8998-9001. doi: 10.1021/j100087a030.
- [61] **Campbell, D. ve Collins, R. A.** (1995). Spectral response of monoclinic and triclinic lead phthalocyanine to nitrogen-dioxide, *Thin Solid Films*, 261, 1-2, 311-316. doi: 10.1016/S0040-6090(95)06521-0.
- [62] **Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P. and Valli, L.** (1999). Gas sensitivity measurements on NO₂ sensors based on copper(II) tetrakis(n-butylaminocarbonyl)phthalocyanine LB films, *Langmuir*, 15, 5, 1748-1753. doi: 10.1021/la980608+.
- [63] **Roberts, G.G.** (1990). *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York.
- [64] **Mukhopadhyay, S., Hogarth, C.A.** (1994). Gas-sensing properties of phthalocyanine langmuir-blodgett-films, *Adv. Mater.*, 6, 2, 162-164. doi: 10.1002/adma.19940060216.
- [65] **Petty, M.C.** (1996). *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*, Cambridge University Press, Cambridge.

- [66] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D. ve Weber, P.,** (1982). Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, 104(19), 5245-5247. doi: 10.1021/ja00383a050.
- [67] **Selçukoğlu, M.** (2005). *Florlu Gruplar İçeren Ftalosiyanimler*, (Yüksek Lisans Tezi), İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [68] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J. and Weiss, R.** (1988). Synthesis, structure, and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, 27, 7, 1287-1291. doi: 10.1021/ic00280a040.
- [69] **Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollmann, H. W.** (1989). Materials for optical-data storage, *Angew. Chem.-Int. Ed. Eng.*, 28, 11, 1445-1471. doi: 10.1002/anie.198914453.
- [70] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J. ve Weiss, R.** (1988). Synthesis, structure, and spectroscopic properties of the reduced and reduced-protonated forms of lutetium diphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 27, 7, 1287-1291. doi: 10.1021/ic00280a040.
- [71] **Thomas, A.L.** (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*. CRC, Boca Raton, Florida.
- [72] **Dougherty, T.J., Gomer, C.J., Henderson, B.W., Jori, G., Kessel, D., Korbelik, M., Moan, J. ve Peng, Q.** (1998). Photodynamic therapy, *J. Nat. Cancer Inst.*, 90, 12, 889-905. doi: 10.1093/jnci/90.12.889.
- [73] **Miller, J.D., Nancy, O., Scull, H.M., Hsia, A., Cooper, K.D. ve Baron, E.D.** (2006). Phase I clinical trial using topical silicon phthalocyanine Pc 4-photodynamic therapy for the treatment of malignant and pre-malignant skin conditions: an update, *J. Investig. Dermatol.*, 126, 46-46., WOS # 000242891500274.
- [74] **Miller, J.D., Baron, E.D., Scull, H., Hsia, A., Berlin, J.C., McConnick, T., Colussi, V., Kenney, M.E., Cooper, K.D. ve Oleinick, N.L.** (2007). Photodynamic therapy with the phthalocyanine photosensitizer Pc 4: The case experience with preclinical mechanistic and early clinical-translational studies, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 224, 3, 290-299. doi: 10.1016/j.taap.2007.01.025.
- [75] **Chen, Y.W., Xu, S.J., Li, L., Zhang, M.H., Shen, J.Q. ve Shen, T.** (2001). Active oxygen generation and photo-oxygenation involving temporfin (m-THPC), *Dyes Pigm.*, 51, 2-3, 63-69. doi: 10.1016/S0143-7208(01)00071-7.
- [76] **MacDonald, I.J. ve Dougherty, T.J.** (2001). Basic principles of photodynamic therapy, *J. Porph. Phthaloc.*, 5, 2, 105-129. doi: 10.1002/jpp.328.
- [77] **Dolmans, D., Fukumura, D. ve Jain, R.K.** (2003). Photodynamic therapy for cancer, *Nature Reviews Cancer*, 3, 5, 380-387. doi: 10.1038/nrc1071.
- [78] **Huang, Z.** (2005). A review of progress in clinical photodynamic therapy, *Technology in Cancer Research & Treatment*, 4, 3, 283-293. WOS # 000229787600008

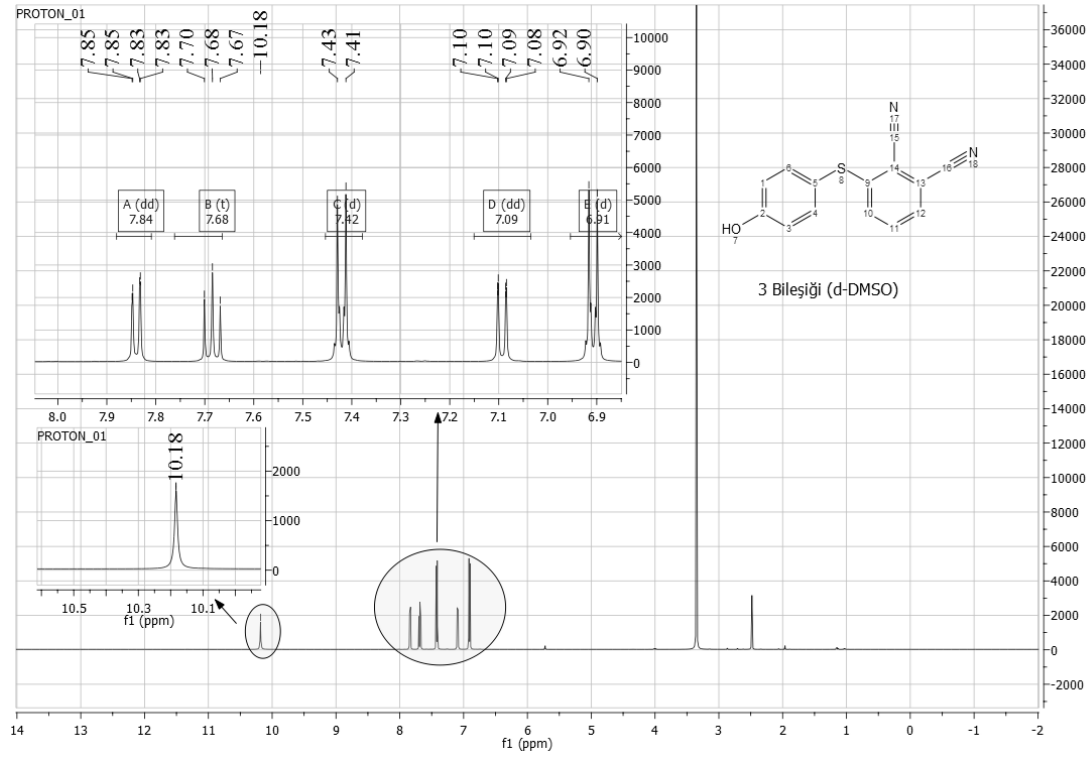
- [79] **Ackroyd, R., Kelty, C., Brown, N. ve Reed, M.** (2001). The history of photodetection and photodynamic therapy, *Photochemistry and Photobiology*, 74, 5, 656-669. doi: 10.1562/0031-8655(2001)074<0656:THOPAP>2.0.CO;2.
- [80] **Oleinick, N.L., Morris, R.L. ve Belichenko, T.** (2002). The role of apoptosis in response to photodynamic therapy: what, where, why, and how, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 1, 1, 1-21. doi: 10.1039/b108586g.
- [81] **Taquet, J.-P., Frochot, C., Manneville, V. ve Barberi-Heyob, M.** (2007). Phthalocyanines covalently bound to biomolecules for a targeted photodynamic therapy, *Curr. Med. Chem.*, 14, 15, 1673-1687. doi: 10.2174/092986707780830970.
- [82] **Benhur, E. ve Rosenthal, I.** (1985). The phthalocyanines - a new class of mammalian-cells photosensitizers with a potential for cancer phototherapy, *Int. J. Rad. Biol.*, 47, 2, 145-147. doi: 10.1080/09553008514550211.
- [83] **Oleinick, N.L., Antunez, A.R., Clay, M.E., Rihter, B.D. ve Kenney, M.E.** (1993). New phthalocyanine photosensitizers for photodynamic therapy, *Photochem. Photobiol.*, 57, 2, 242-247. doi: 10.1111/j.1751-1097.1993.tb02282.x.
- [84] **Baron, E.D., Hanneman, K., Scull, H.M., Hsia, A., McCormick, T., Oleinick, N.L., Kenney, M. ve Cooper, K.D.** (2005). Silicon phthalocyanine (Pc 4) photodynamic therapy for the treatment of pre-malignant and malignant skin conditions: an update, *J. Invest. Dermatol.*, 125, 1, A7-A7. WOS #000230342000060.
- [85] **George, J. E., Ahmad, Y., Varghai, D., Li, X. L., Berlin, J., Jackowe, D., Jungermann, M., Wolfe, M. S., Lilge, L., Totonchi, A., Morris, R. L., Peterson, A., Lust, W. D., Kenney, M. E., Hoppel, C. L., Sun, J. Y., Oleinick, N. L. ve Dean, D.** (2005). Pc 4 photodynamic therapy of U87-derived human glioma in the nude rat, *Lasers in Surgery and Medicine*, 36, 5, 383-389. doi: 10.1002/lsm.20185.
- [86] **Liu, Y.** (2010). *Phthalocyanines for photodynamic therapy*, (Doktora Tezi), Case Western Reserve University, Department of Chemistry, ABD.
- [87] **Devlin, R.F., Dandliker, W.B. ve Arrhenius, P.O.G.** (2000). *U.S. Patent*, no. 6,060,598.
- [88] **Walker, G. T., Nadeau, J. G. Linn, C. P., Devlin, R. F. ve Dandliker, W. B.** (1996). Strand displacement amplification (SDA) and transient-state fluorescence polarization detection of Mycobacterium tuberculosis DNA. *Clin. Chem.* 42, 9-13. WOS #A1996TR04000004.
- [89] **Schindele, D.C., Pepich, B.V., Renzoni, G.E., Fearon, K.L., Andersen, N.H. ve Stanton, T.H.** (1996). *U.S. Patent* no. 5,494,793.
- [90] **Aleksander, J.** (1933). Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes, *Nature*, 131, 839-841. doi:10.1038/131839b0.
- [91] **Fery-Forgues, S. ve Lavabre, D.** (1999). Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationery products. *J Chem Educ* 76, 1260-4. WOS #000082149300035.

- [92] **Gürol, I., Durmus, M., Ahsen, V. ve Nyokong, T.** (2007). Synthesis, photophysical and photochemical properties of substituted zinc phthalocyanines. *Dalton Trans* 34, 3782-91. doi: 10.1039/b704345g.
- [93] **Du, H., Fuh R.C.A., Li, J.Z., Corkan, L.A., Lindsey, J.S.** (1998). PhotochemCAD: A computer-aided design and research tool in photochemistry. *Photochem Photobiol* 68, 141-2. doi: 10.1111/j.1751-1097.1998.tb02480.x.
- [94] **Rose J.** (1964). *Advanced physico-chemical experiments*. Sir Isaac Pitman & Sons Ltd, London.
- [95] **Koç, İ.** (2012). *Değişik Metal Merkezli Ftalosiyanın Kompleklerinin Redoks Davranışlarının ve Oksijen İndirgenmesindeki Katalitik Aktivitelerinin Elektroanalitik Yöntemlerle İncelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Marmarara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [96] **Özçesmeci, İ.** (2010). Tetrakis(hidroksietiltiyo)Ftalosiyaninden Yeni Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu, (Doktora Tezi), İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [97] **Young, J.G. ve Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines. *J. Org. Chem.*, 55, 2155-2159. doi: 10.1021/jo00294a032.
- [98] **Mayukh, M., Lu, C.W., Hernandez, E. ve McGrath, D.V.** (2011). Peripheral Substitution of a Near-IR-Absorbing Soluble Phthalocyanine Using "Click" Chemistry. *Chem Eur J*, 17, 8472-8478. doi: 10.1002/chem.201001427.
- [99] **Gorlach, B., Dachtler, M., Glaser, T., Albert, K. ve Hanack, M.** (2001). Synthesis and separation of structural isomers of 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrasubstituted phthalocyanines. *Chem. Eur. J.*, 7, 2459-2465. doi: 10.1002/1521-3765(20010601)7:11<2459::AID-CHEM24590>3.0.CO;2-4.
- [100] **Erdogmus, A. ve Nyokong, T.** (2009). New soluble methylenedioxy-phenoxy-substituted zinc phthalocyanine derivatives: Synthesis, photophysical and photochemical studies. *Polyhedron*, 28, 2855-62. doi: 10.1016/j.poly.2009.06.019.
- [101] **Zorlu, Y., Dumoulin, F., Durmus, M. ve Ahsen, V.** (2010). Comparative studies of photophysical and photochemical properties of solketal substituted platinum(II) and zinc(II) phthalocyanine sets. *Tetrahedron*, 66, 3248-3258. doi: 10.1016/j.tet.2010.02.079.
- [102] **Erdogmus, A., Ogunsipe, A. ve Nyokong, T.** (2009). Synthesis, photophysics and photochemistry of novel tetra(quinoxaliny)phthalocyaninato zinc(II) complexes. *J Photochem. Photobiol A. Chem.*, 205, 12-18. doi: 10.1016/j.jphotochem.2009.04.007.
- [103] **Maree, M.D., Nyokong, T., Suhling, K. ve Phillips, D.** (2002). Effects of axial ligands on the photophysical properties of silicon octaphenoxypthalocyanine. *J. Porph. Phthaloc.*, 6, 373-6. WOS #000181625100001.

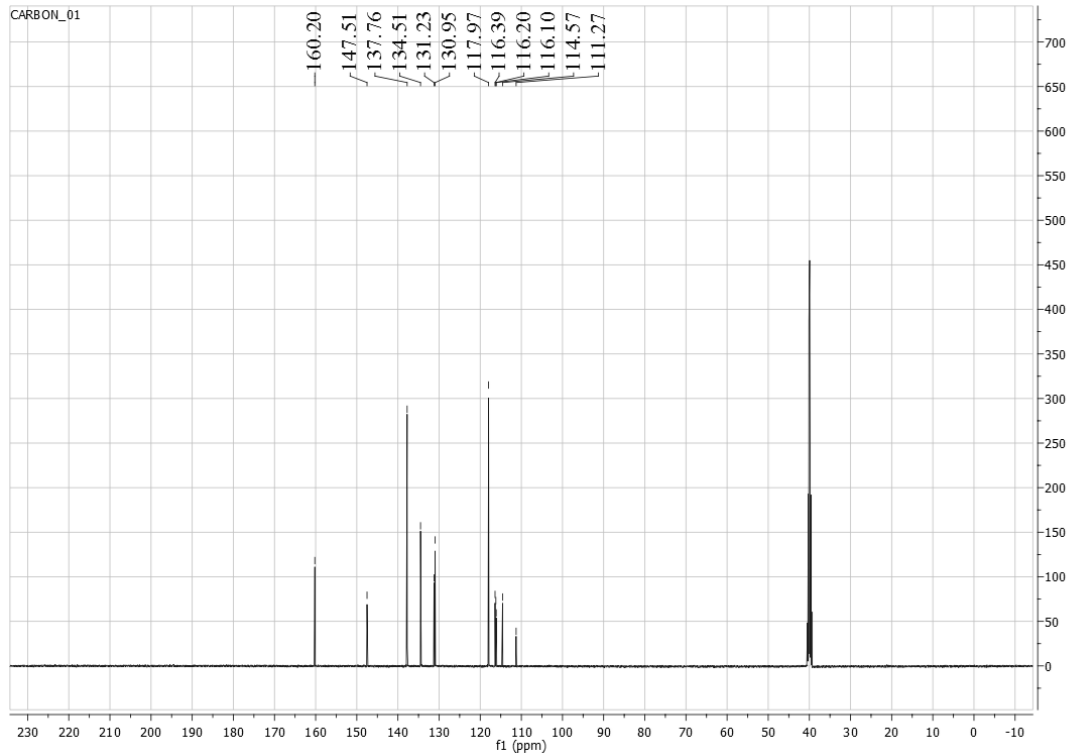
- [104] **Idowu, M. ve Nyokong, T.** (2009). Photophysical and fluorescence quenching studies of tetra- and octa-carboxy substituted silicon and germanium phthalocyanines. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 204, 63-68. doi: 10.1016/j.jphotochem.2009.02.002.
- [105] **Dutt, G.B. ve Periasamy, N.** (1991). Electron-Transfer Distance in Intermolecular Diffusion-Limited Reactions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87, 3815-3820. doi: 10.1039/ft9918703815.
- [106] **Gumrukcu, G., Karaoglan, G.K., Erdogan, A., Gul, A., Avciata, U.** (2012). A novel phthalocyanine conjugated with four salicylideneimino complexes: Photophysics and fluorescence quenching studies. *Dyes Pigm.*, 95, 280-9. doi: 10.1016/j.dyepig.2012.05.005.
- [107] **Erdogan, A., Koca, A., Ugur, A.L. ve Erden, I.** (2011). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of highly soluble tetra substituted phthalocyanines with [4-(thiophen-3-yl)-phenoxy]: *Synth. Met.*, 161, 1319– 1329. doi: 10.1016/j.synthmet.2011.04.030.
- [108] **Esenpinar, A.A, Ozkaya, A.R ve Bulut, M.** (2009). Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarin-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives: *Polyhedron*, 28, 33-42. doi: 10.1016/j.poly.2008.09.021.
- [109] **Altun S, Ozkaya A.R, Bulut M.** (2012). Peripheral octa-substituted metal-free, cobalt(II) and zinc(II) phthalocyanines bearing coumarin and chloro groups: Synthesis, characterization, spectral and electrochemical properties: *Polyhedron*, 48, 31–42. doi: 10.1016/j.poly.2012.08.080.

EKLER

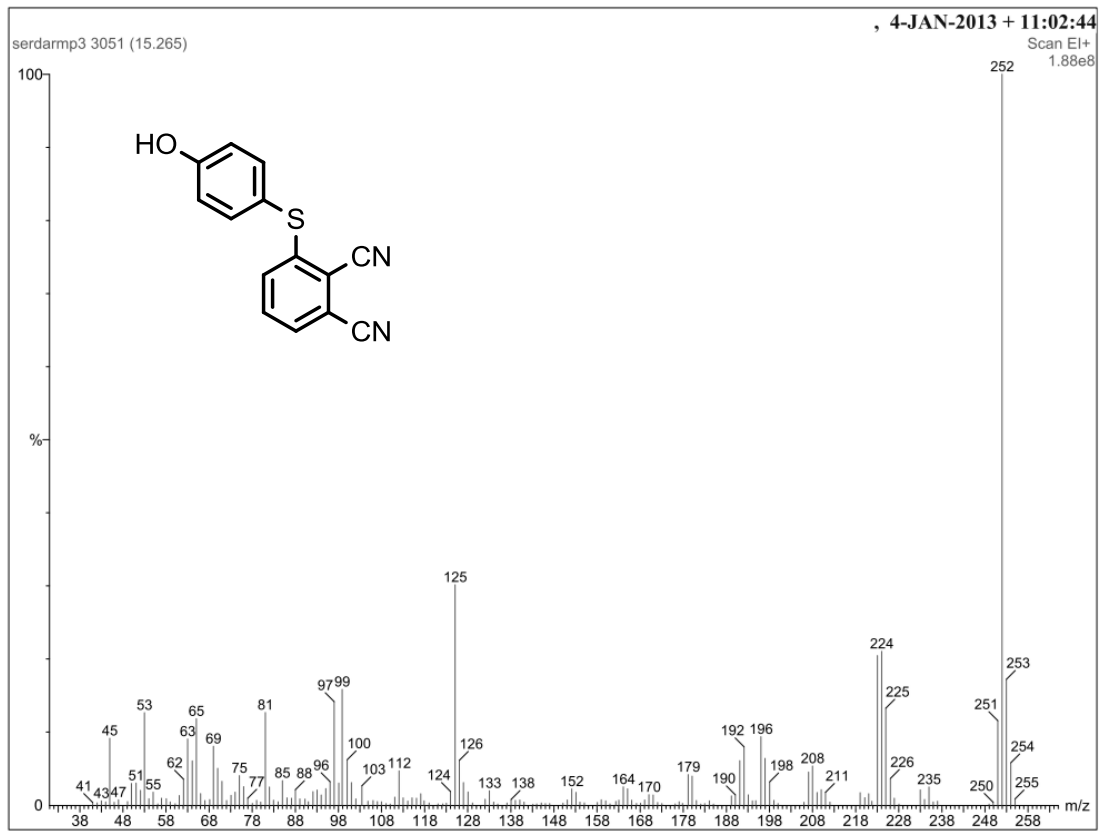
EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları.



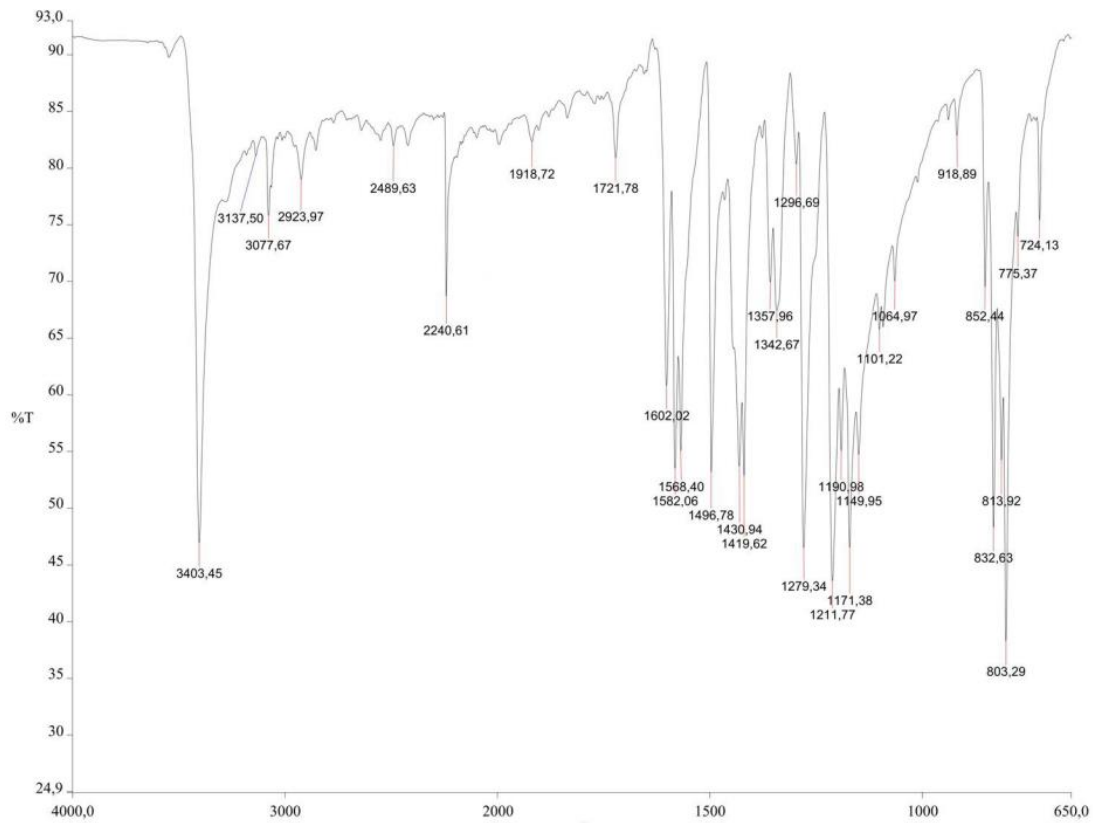
Şekil A.1 : 3 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).



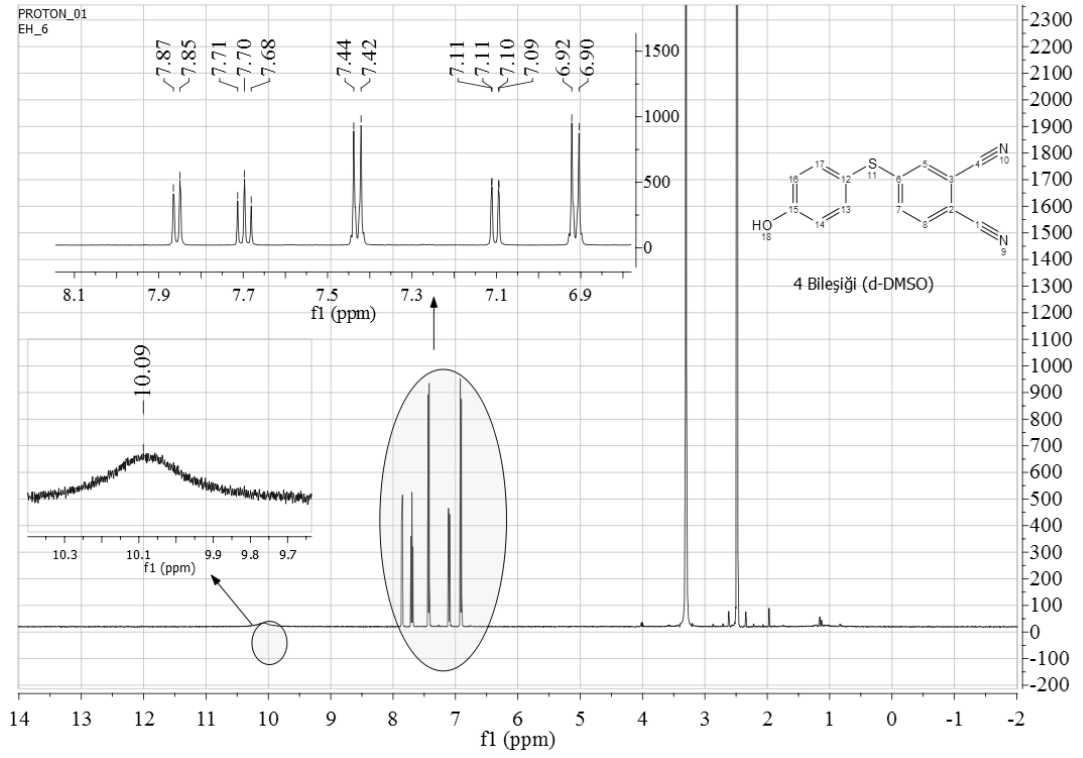
Şekil A.2 : 3 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).



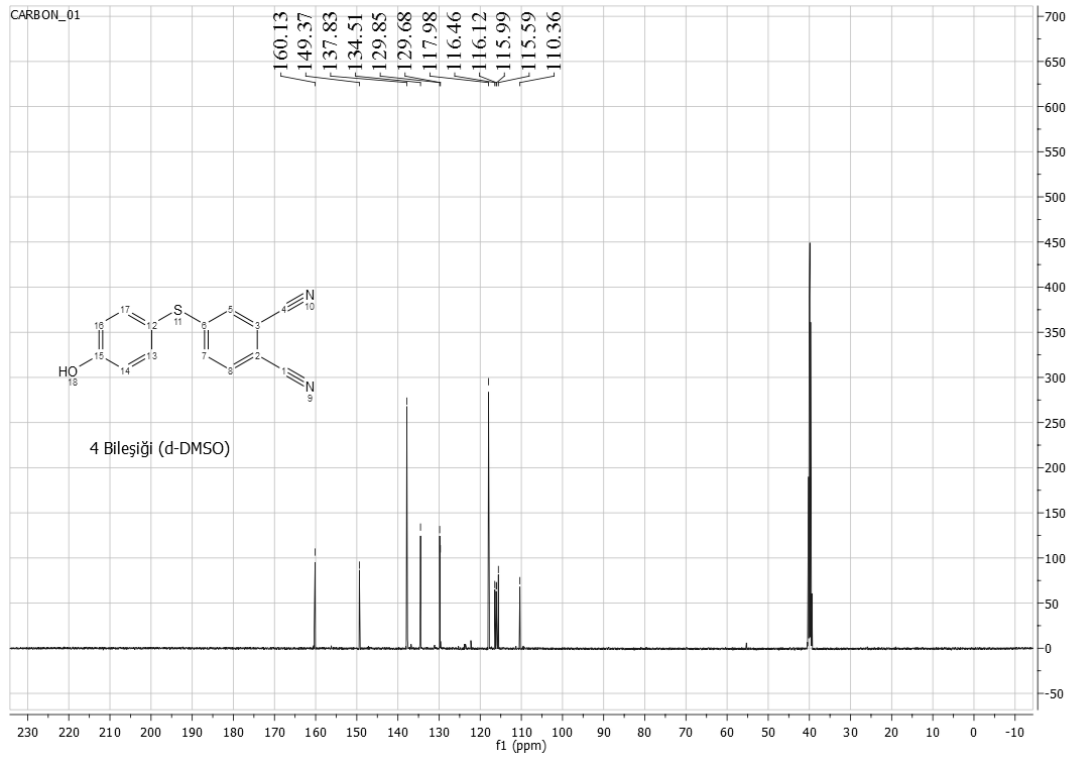
Şekil A.3 : 3 bileşiğine ait EI-GC/MS spektrumu.



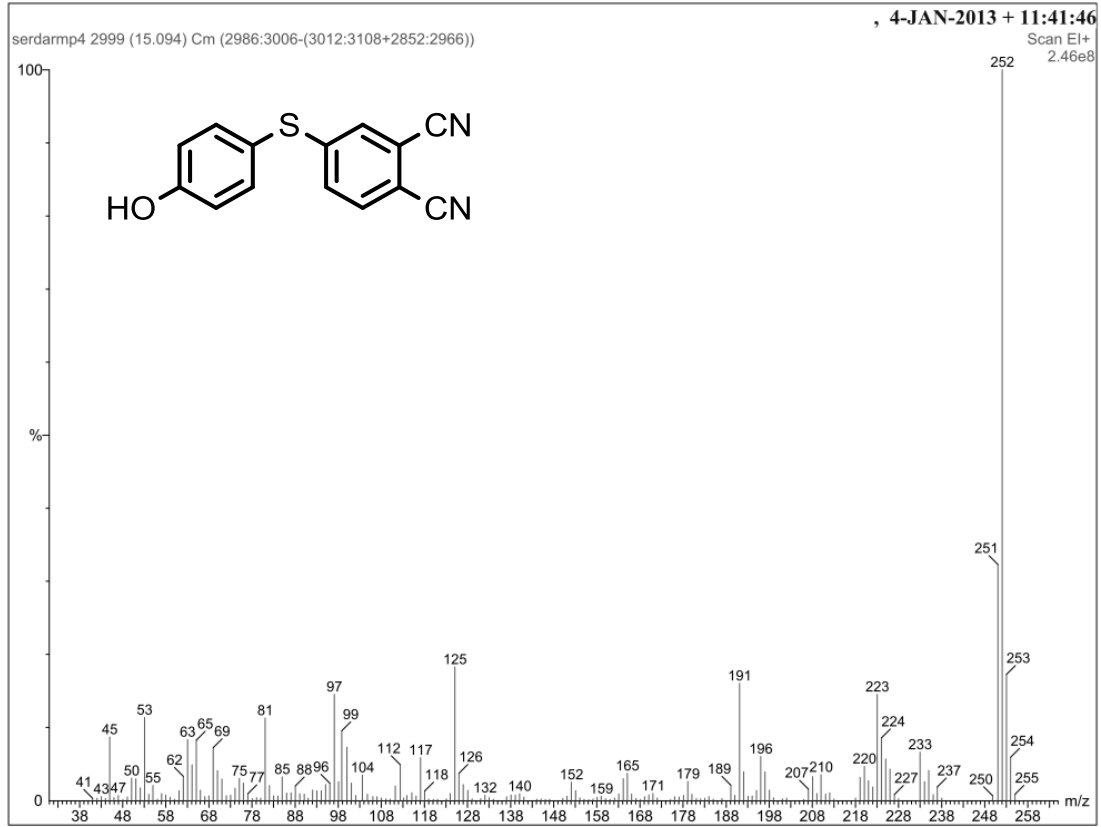
Şekil A.4 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



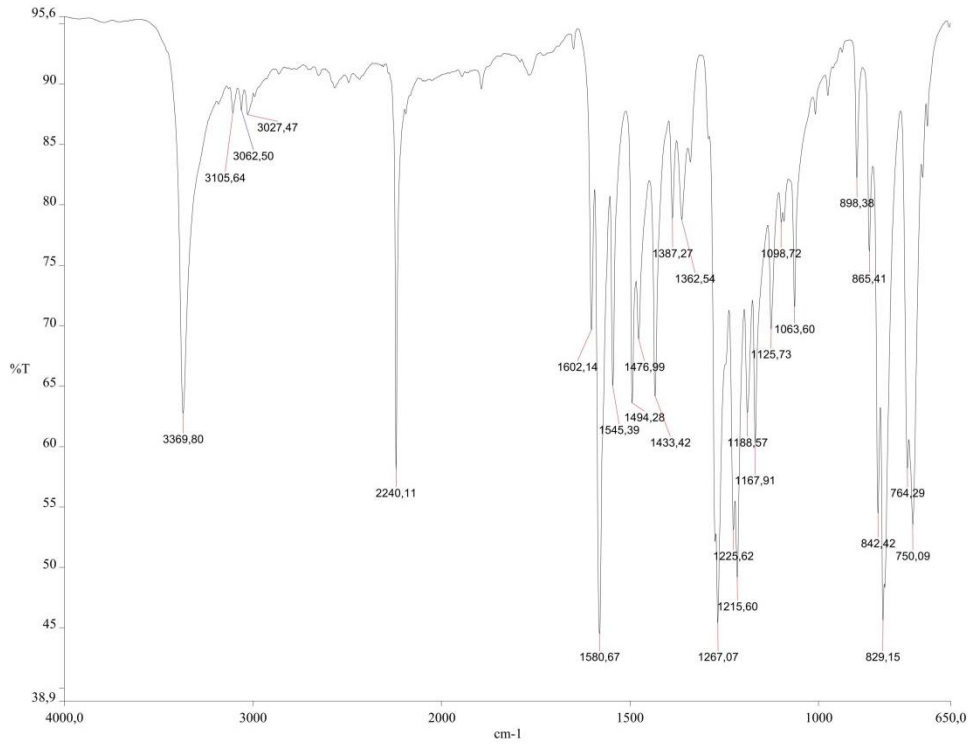
Şekil A.5 : 4 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).



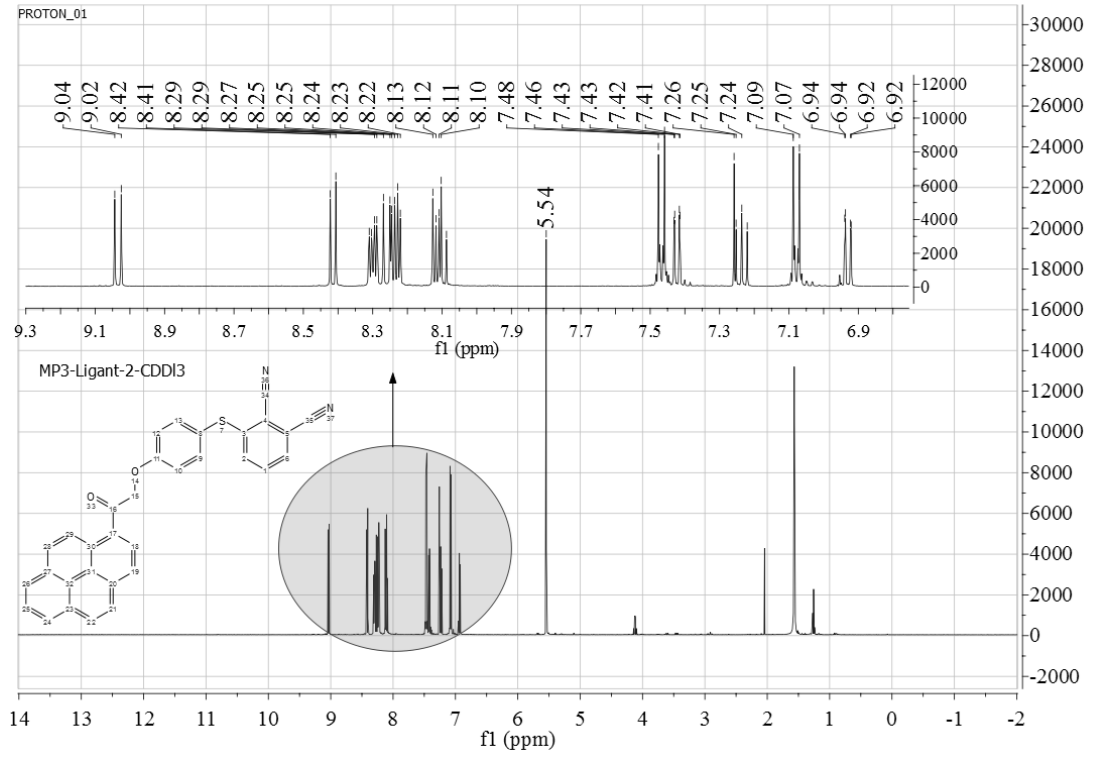
Şekil A.6 : 4 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).



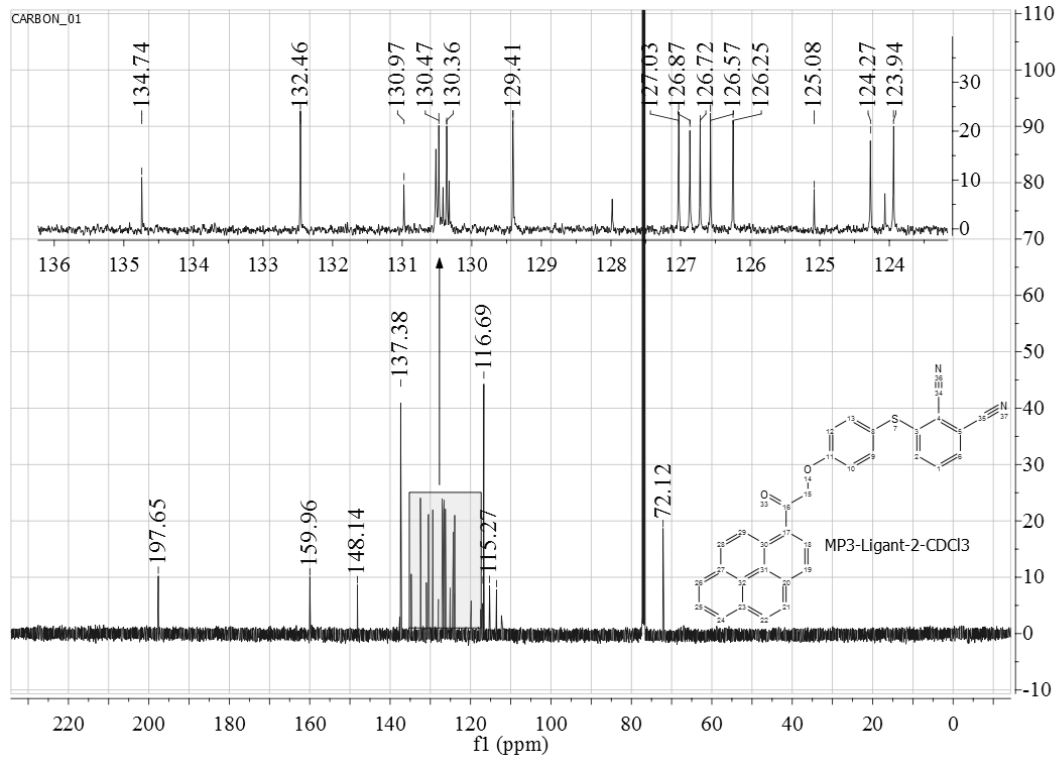
Şekil A.7 : 4 bileşiğine ait EI-GC/MS spektrumu.



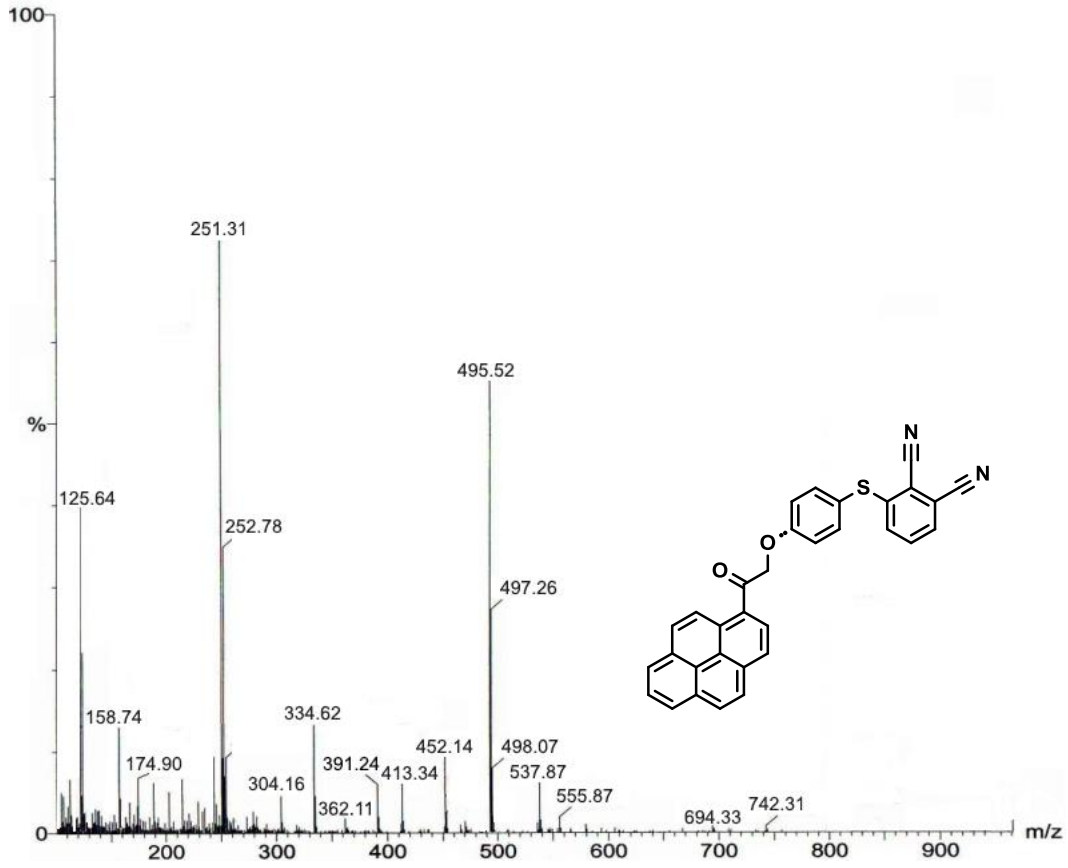
Şekil A.8 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



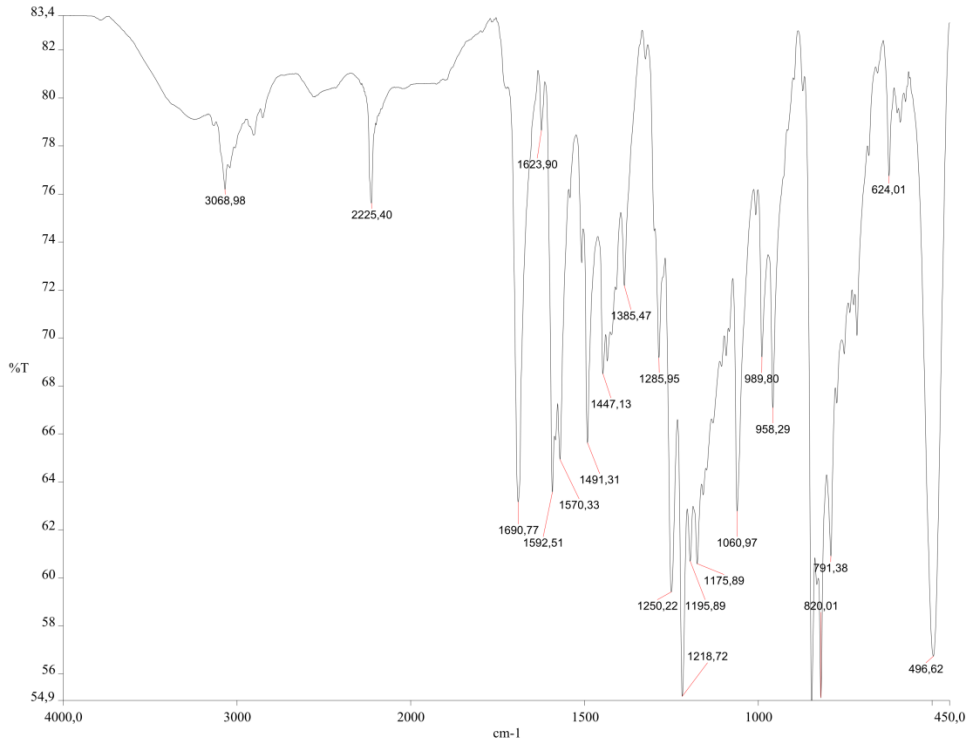
Şekil A.9 : 3a bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



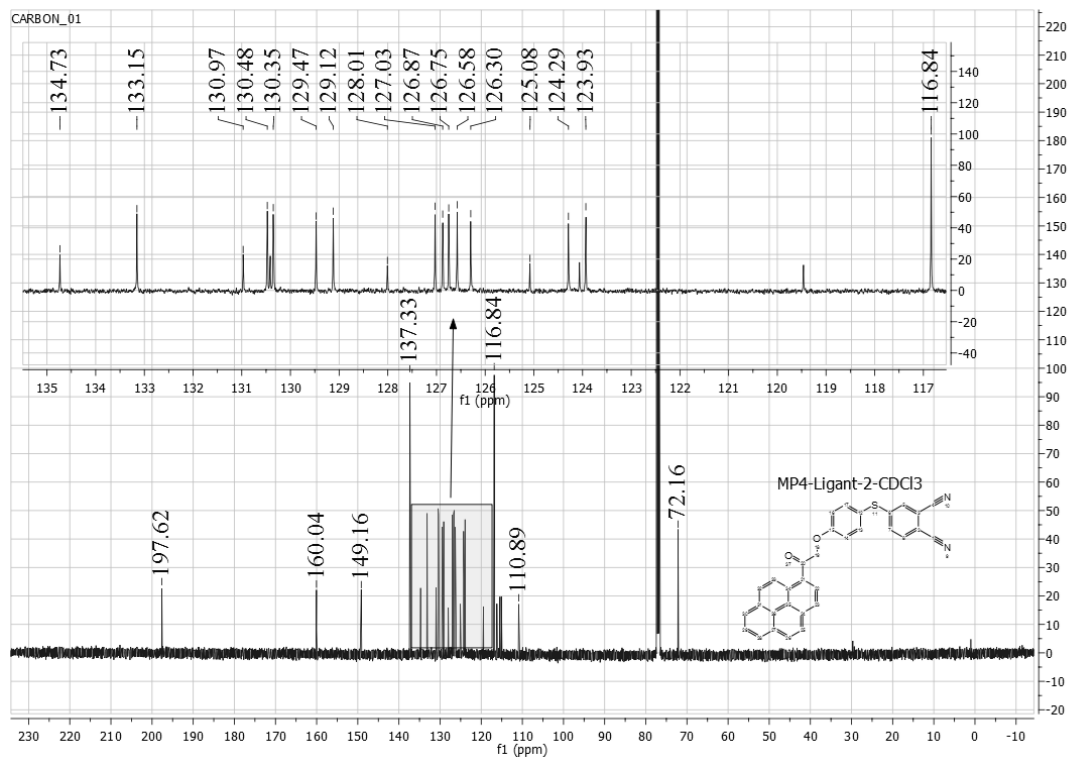
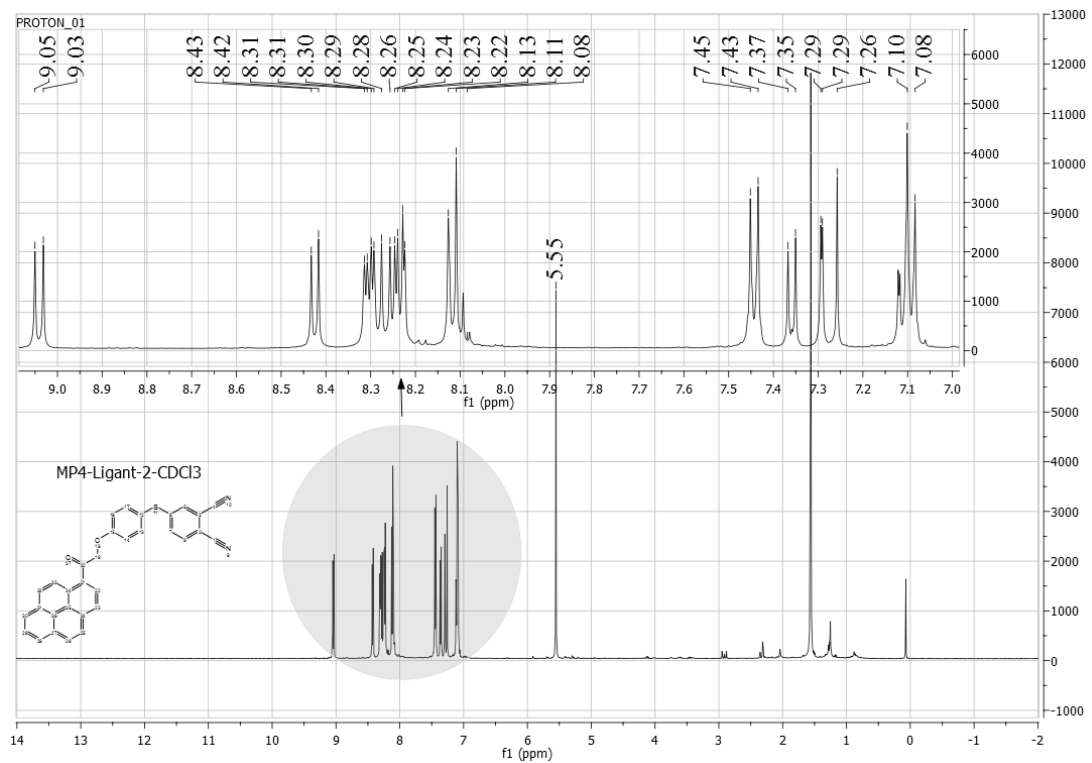
Şekil A.10 : 3a bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

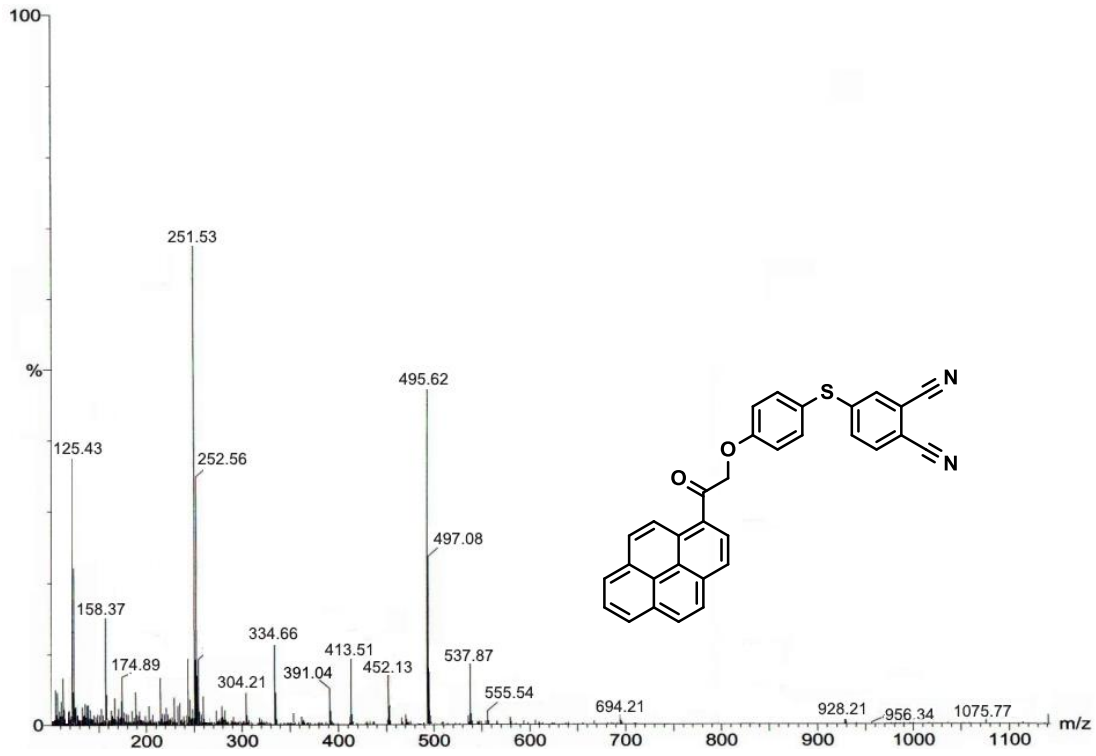


Şekil A.11 : 3a bileşiğine ait ES-MS spektrumu.

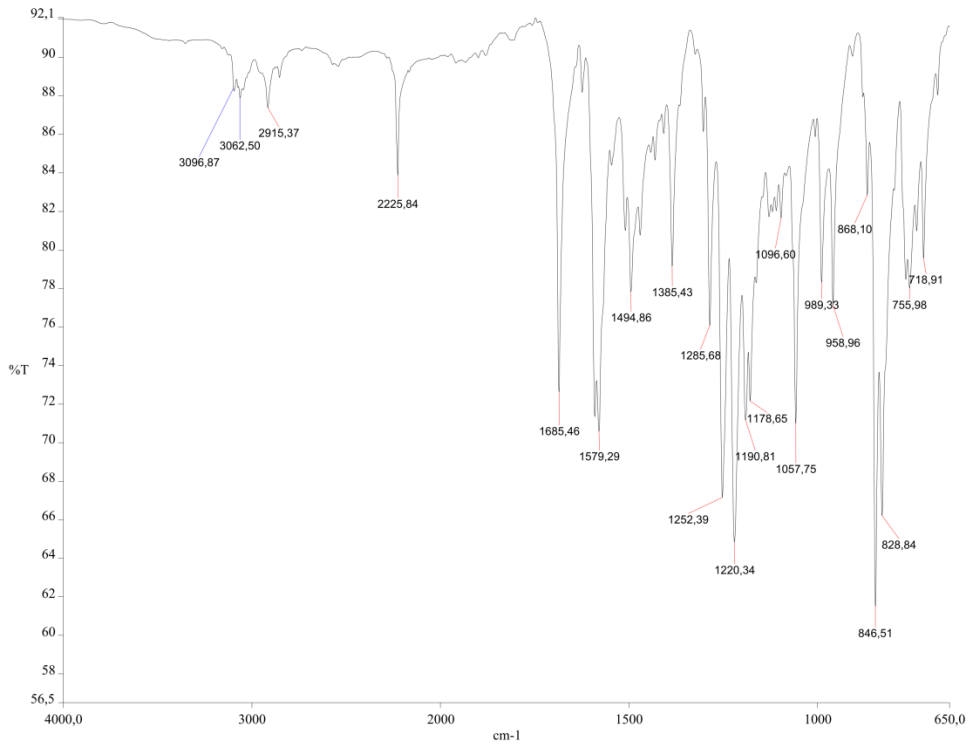


Şekil A.12 : 3a bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

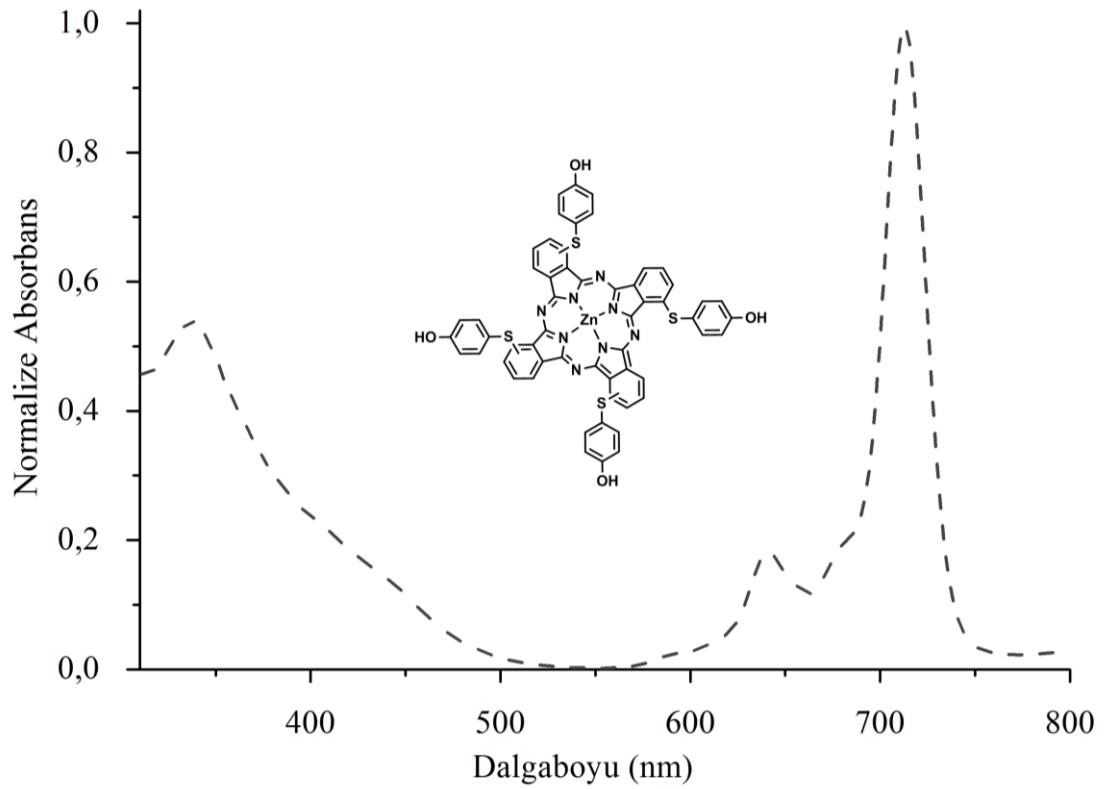




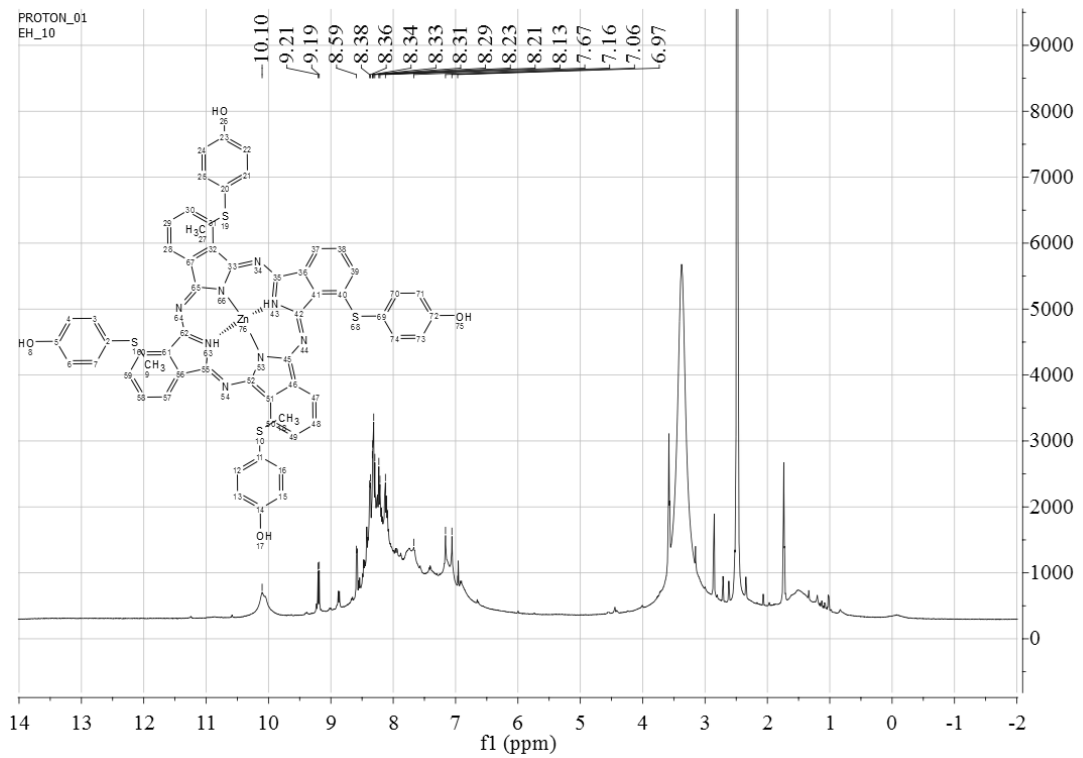
Şekil A.15 : 4a bileşiğine ait ESI-GC/MS spektrumu.



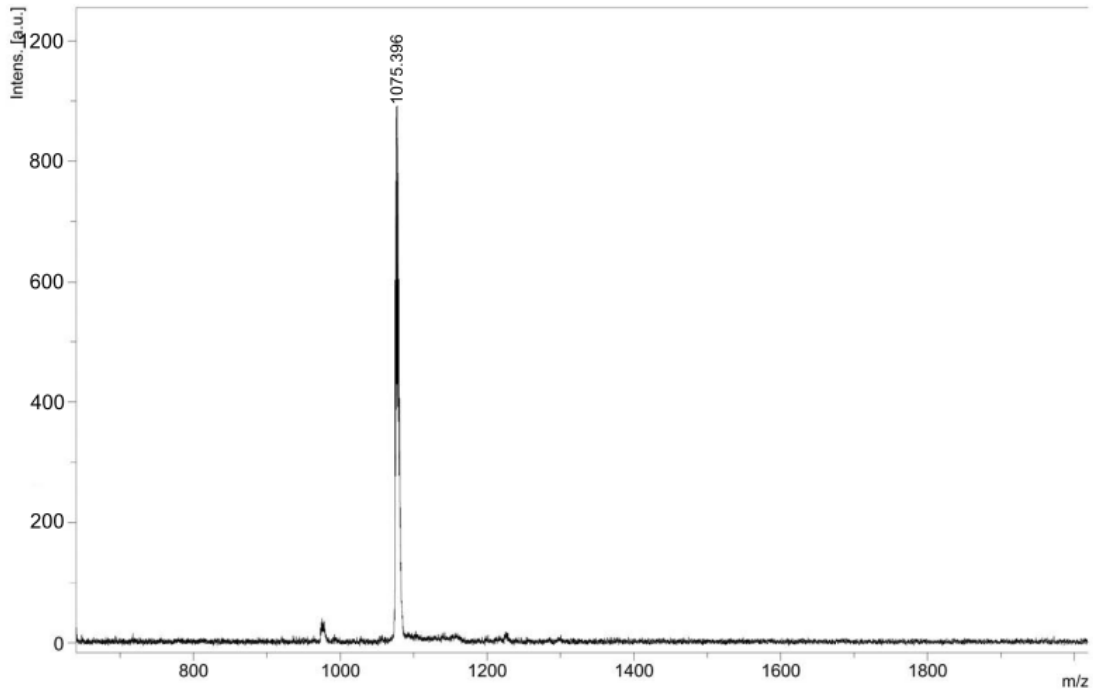
Şekil A.16 : 4a bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



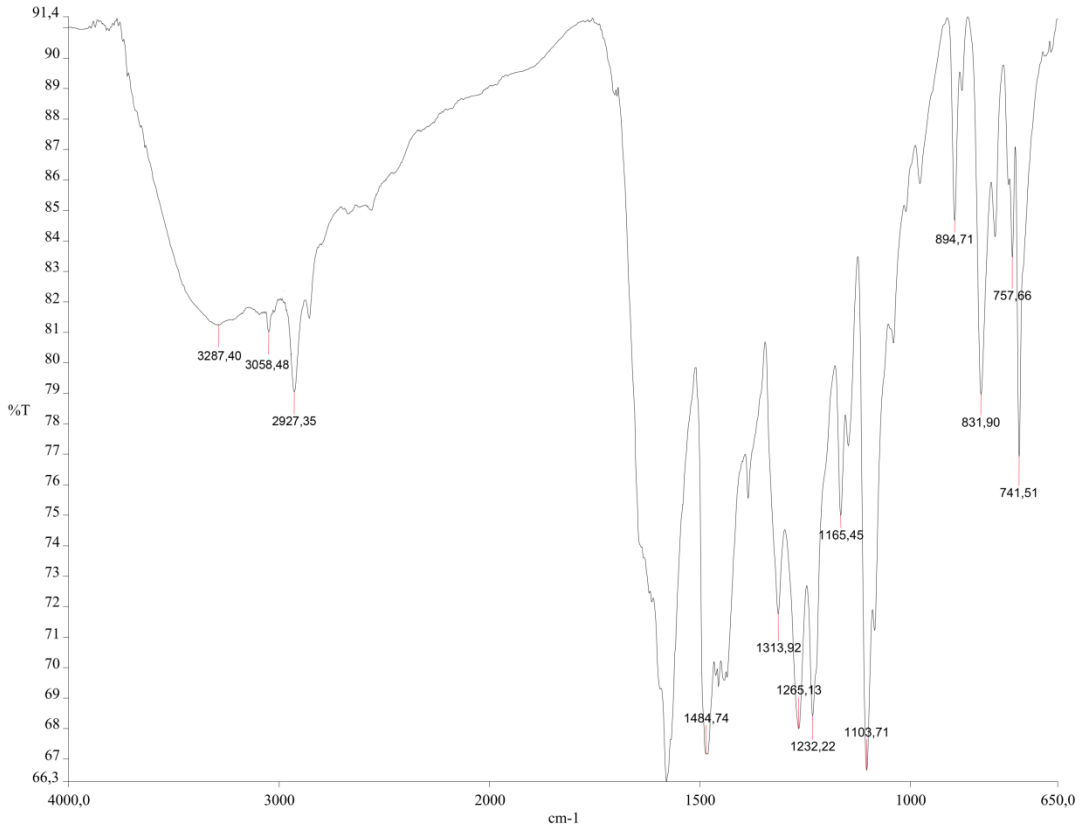
Şekil A.17 : 5 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).



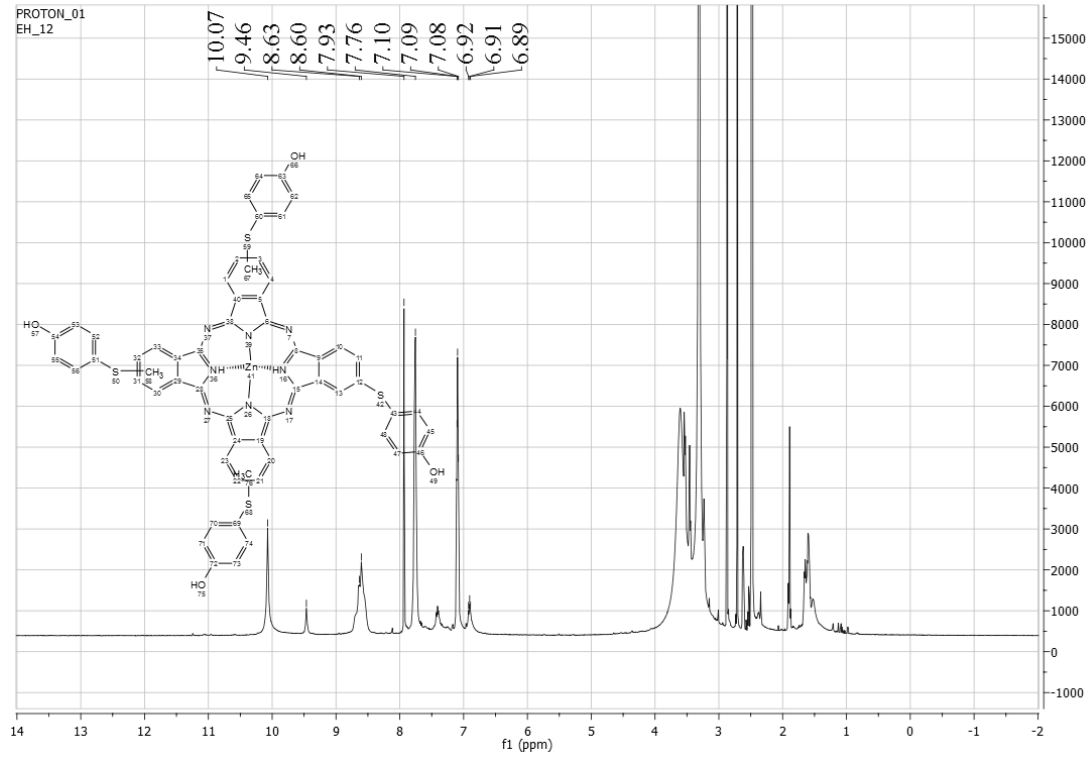
Şekil A.18 : 5 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).



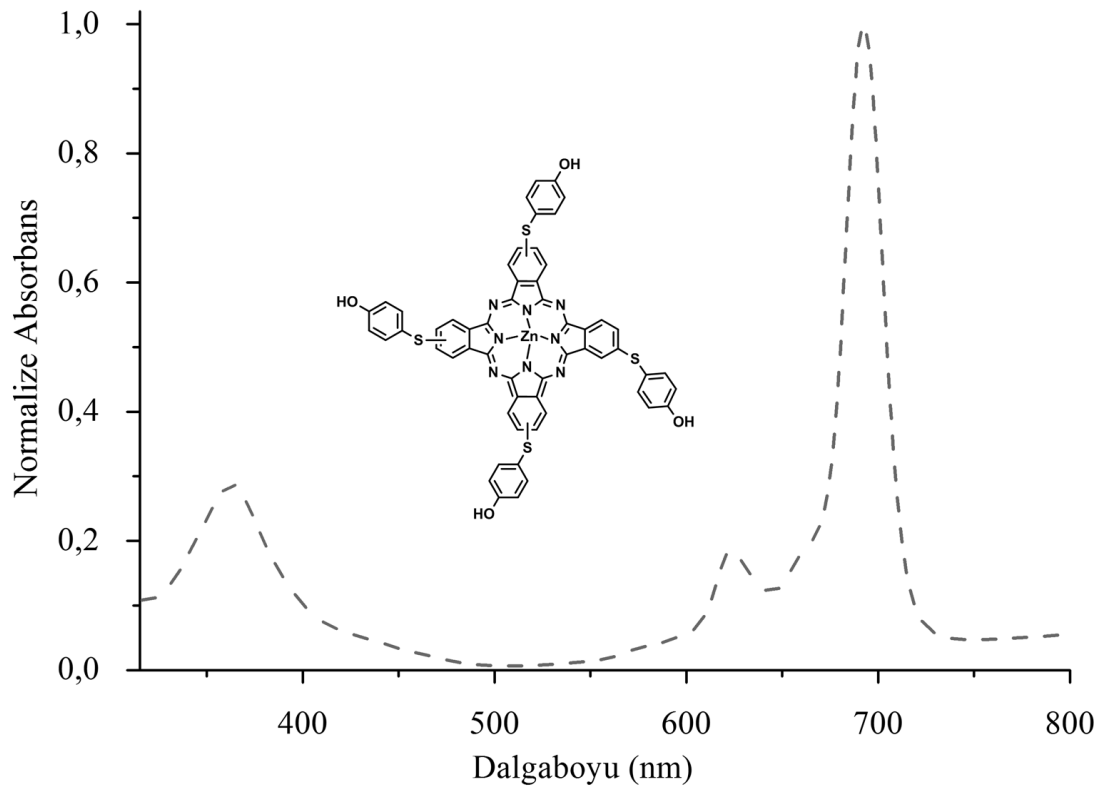
Şekil A.19 : 5 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



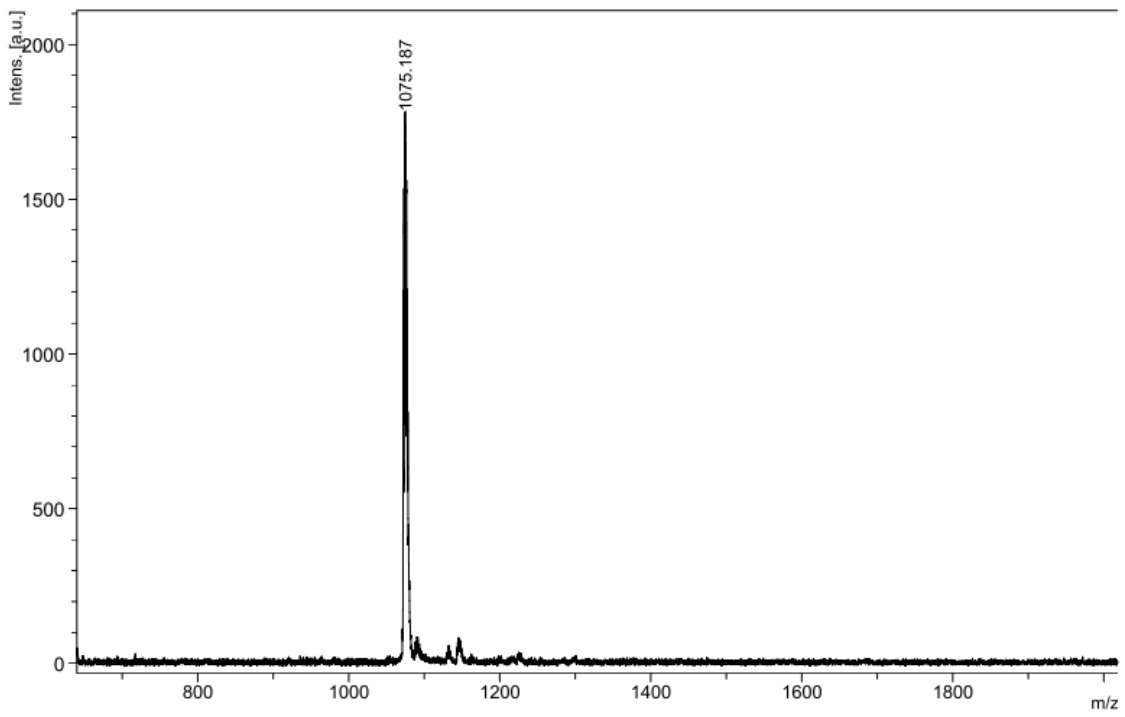
Şekil A.20 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



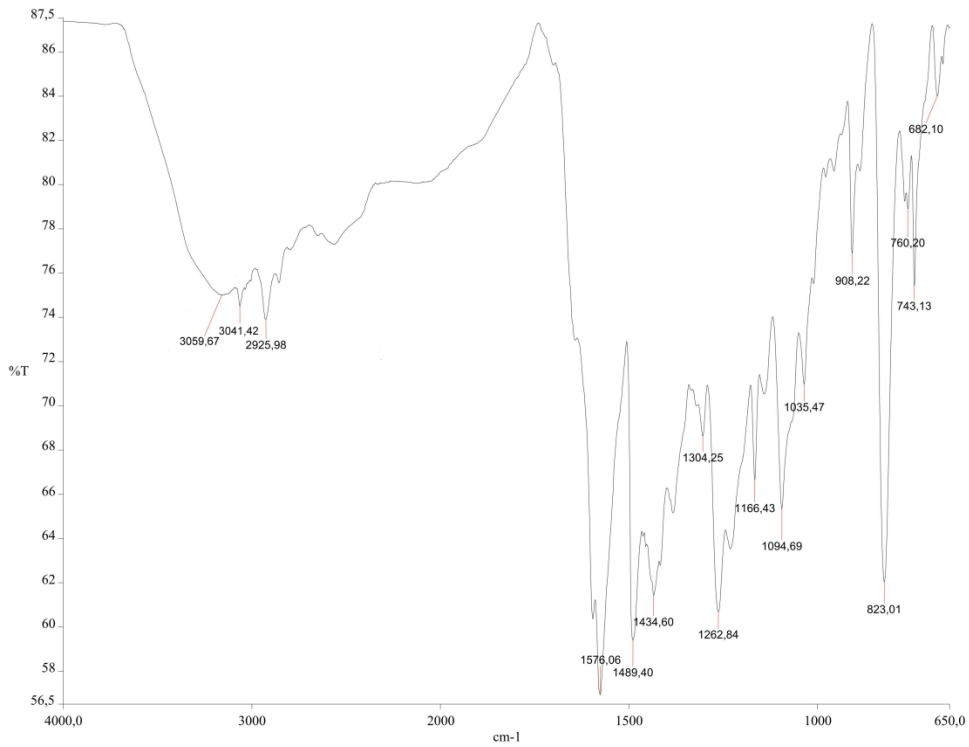
Şekil A.21 : 6 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).



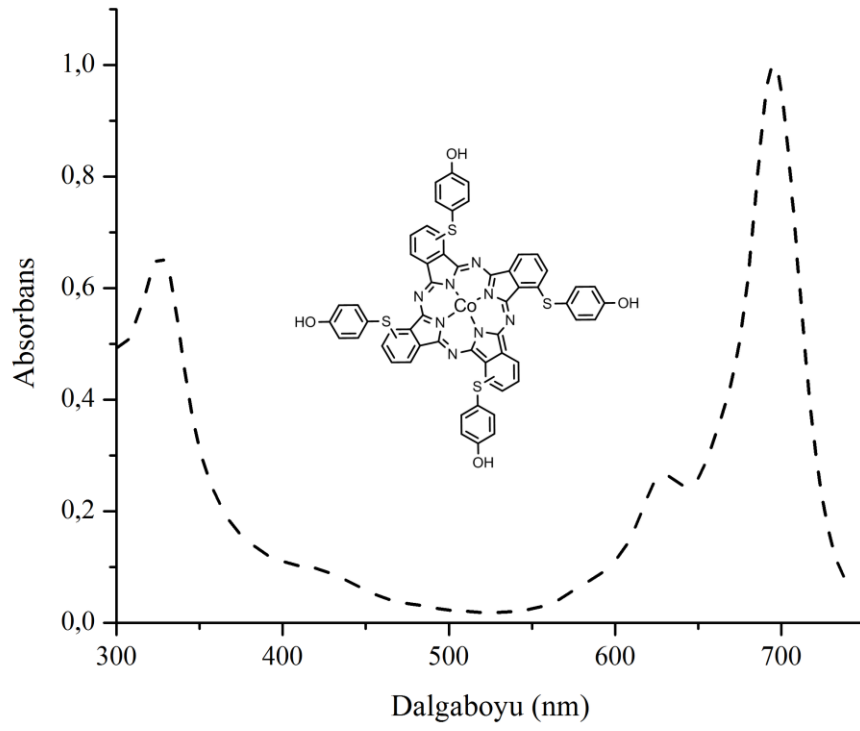
Şekil A.22 : 6 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).



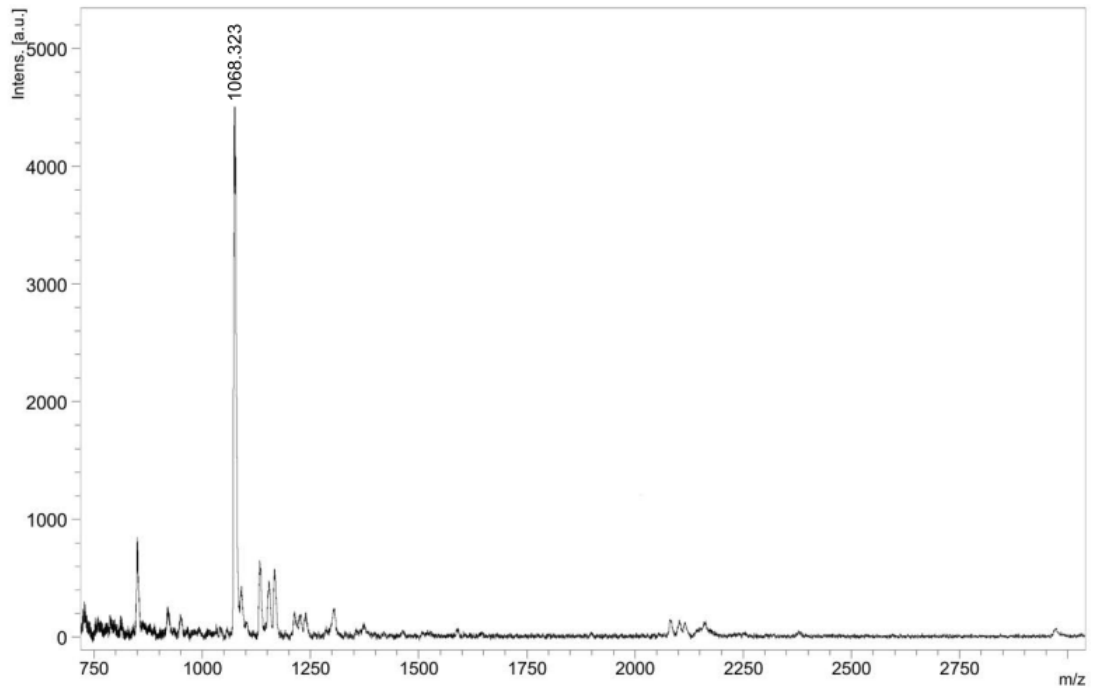
Şekil A.23 : 6 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.

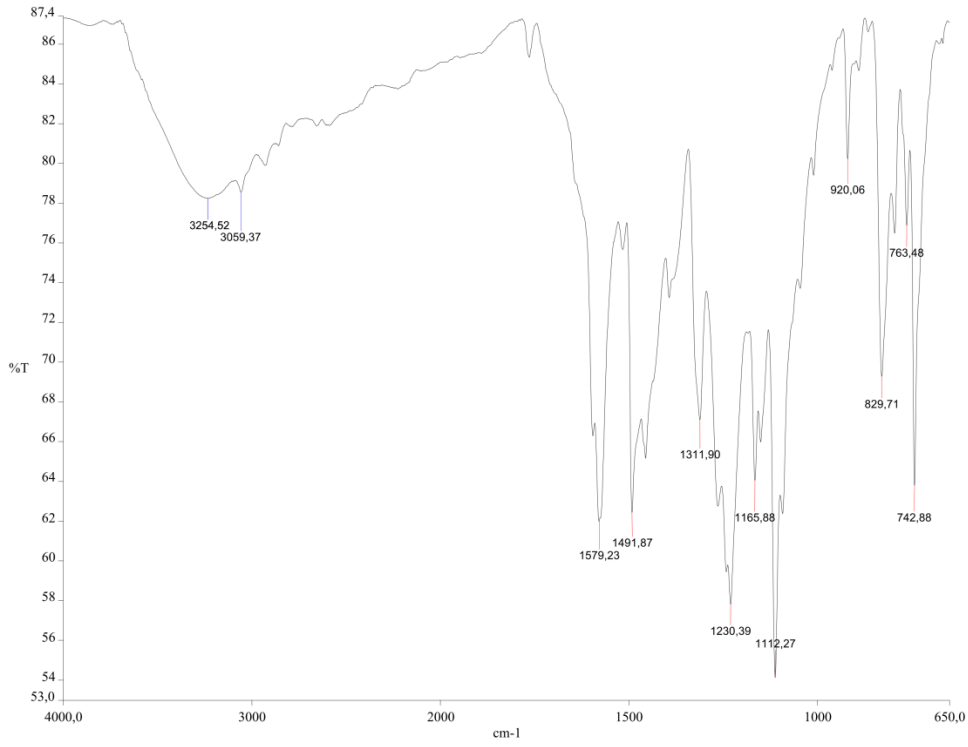


Şekil A.24 : 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

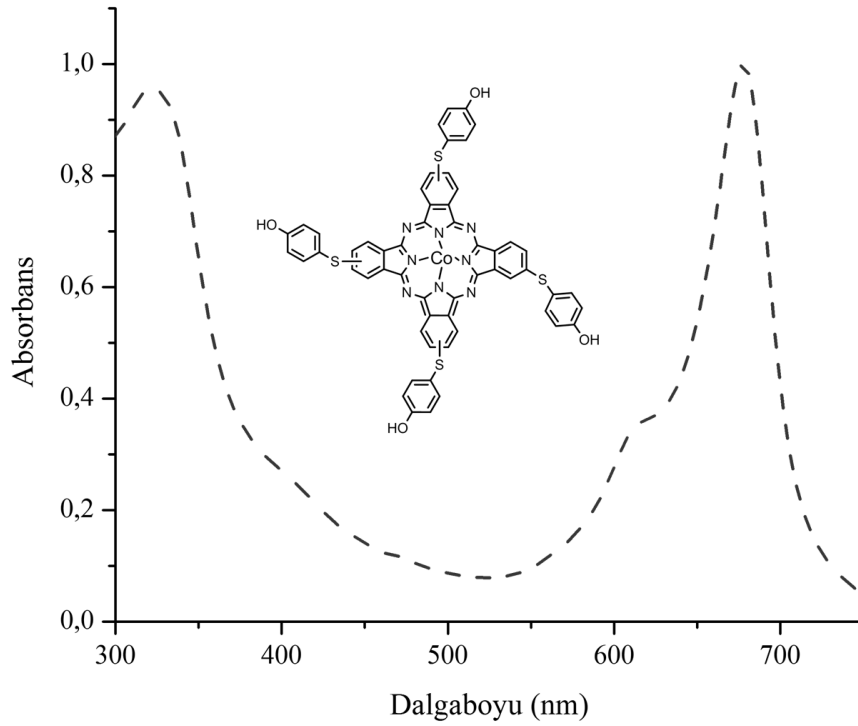


MP3_Co_DHB

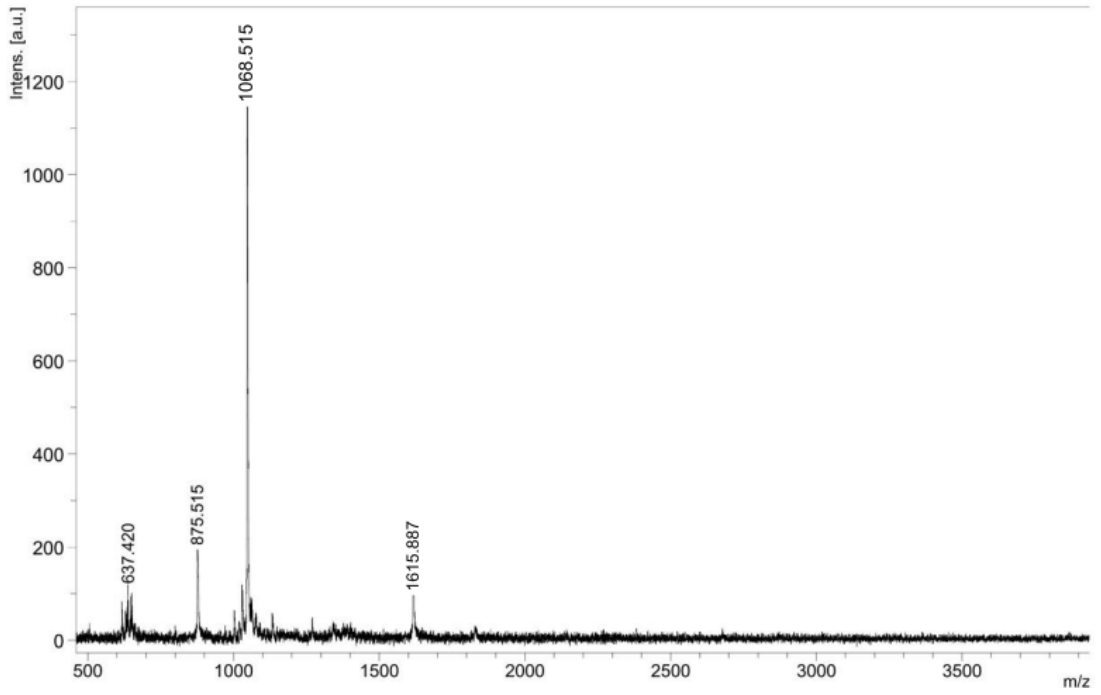




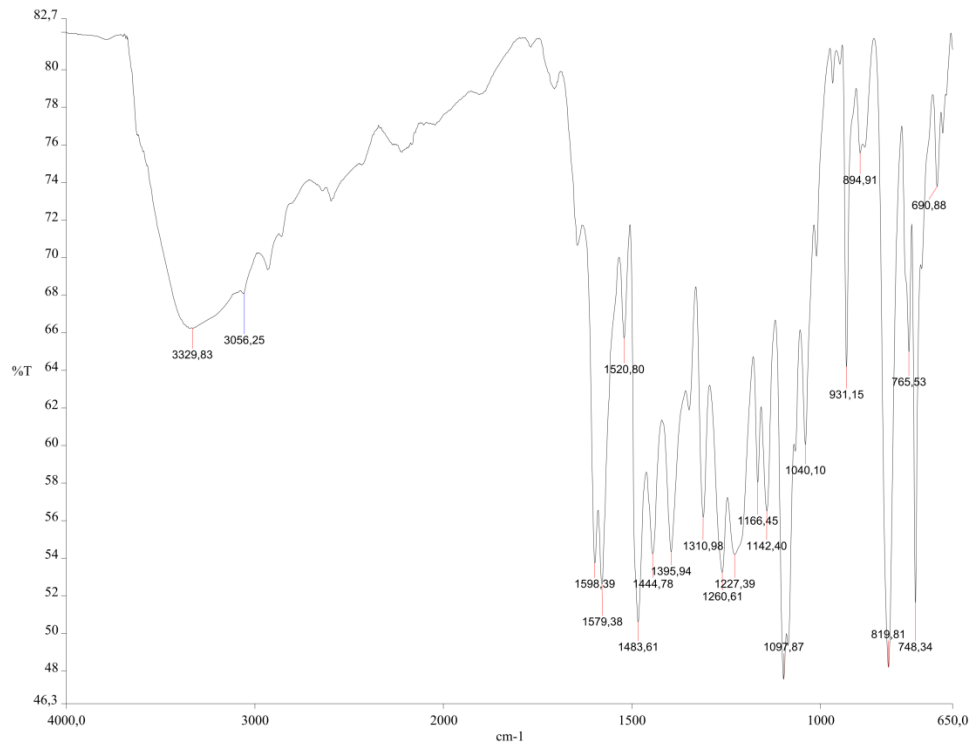
Şekil A.27 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



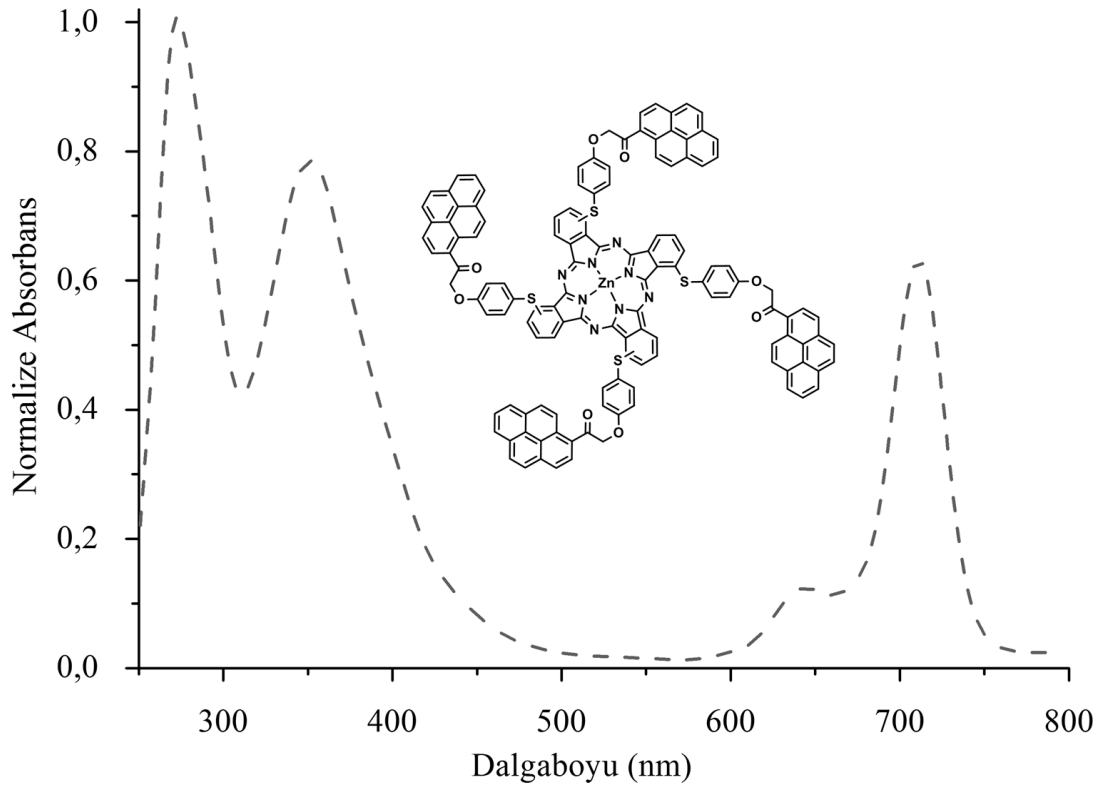
Şekil A.28 : 8 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).



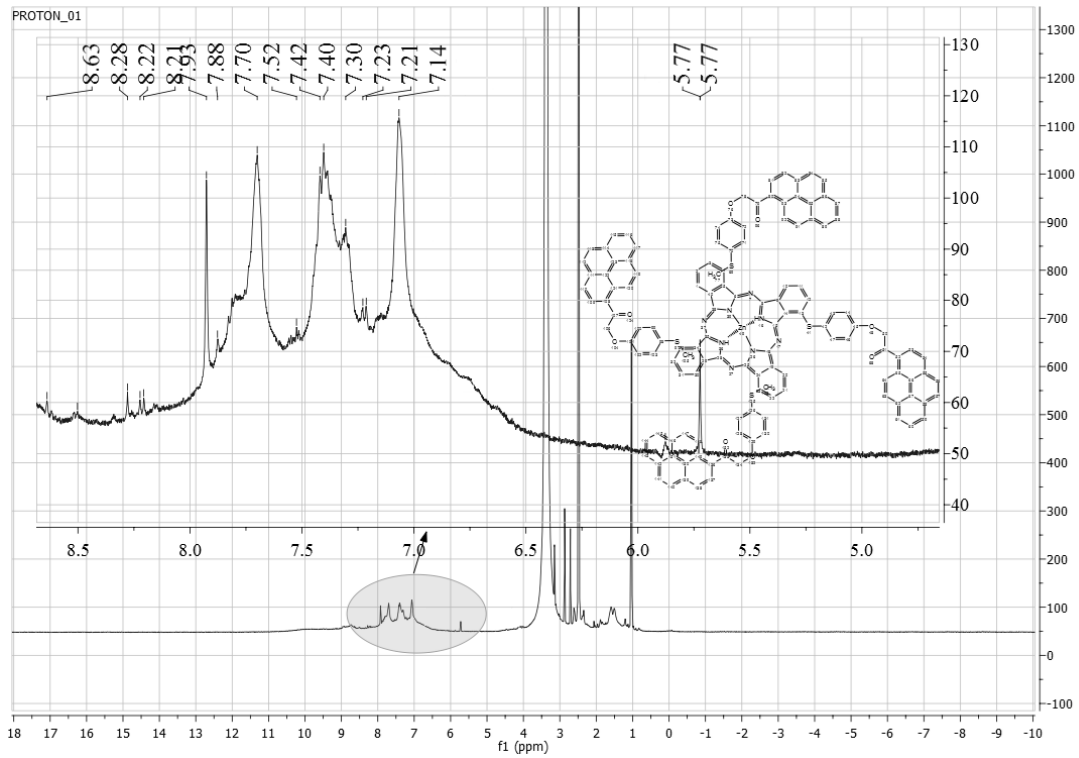
Şekil A.29 : 8 bileşiğine ait MALDI-TOF spektrumu.



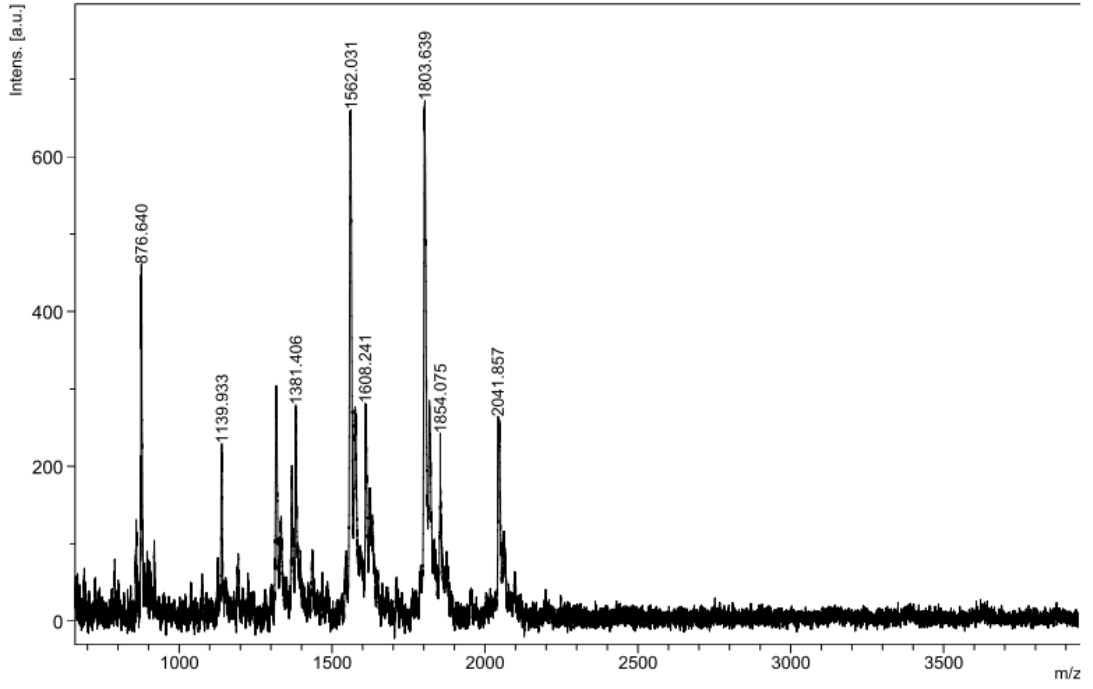
Şekil A.30 : 8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



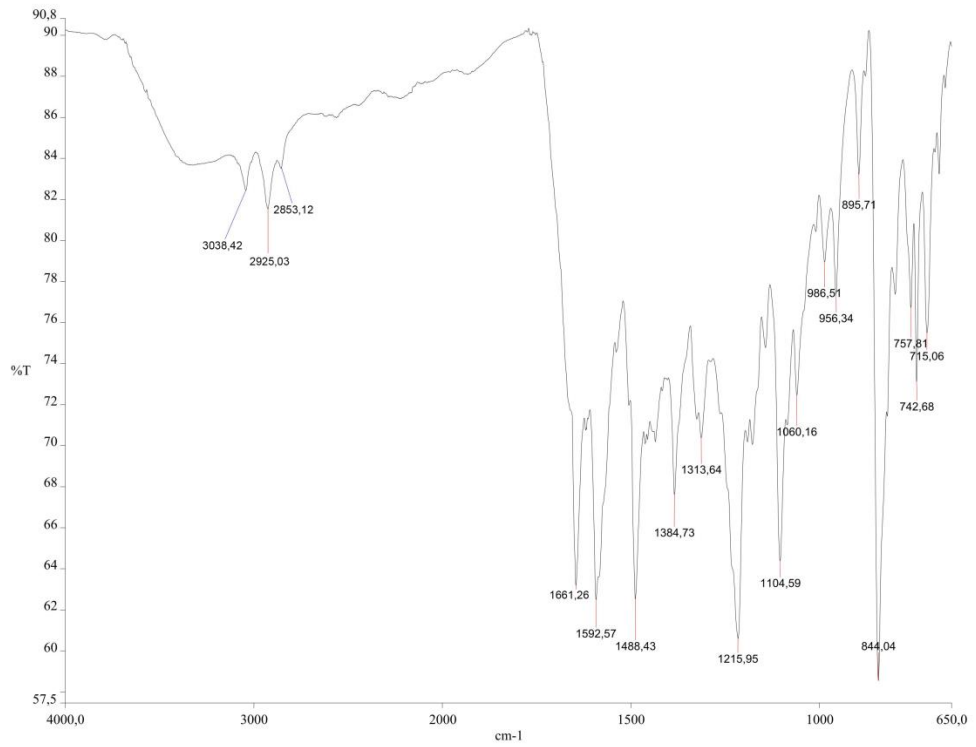
Şekil A.31 : 9 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).



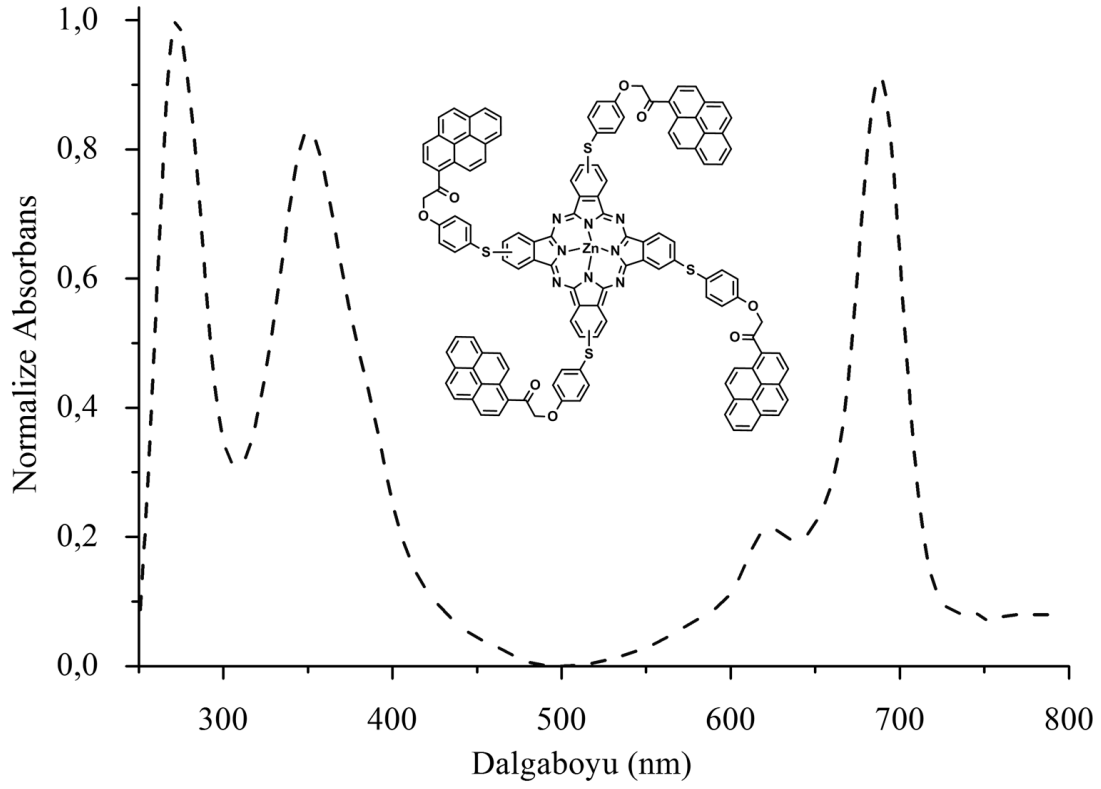
Şekil A.32 : 9 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).



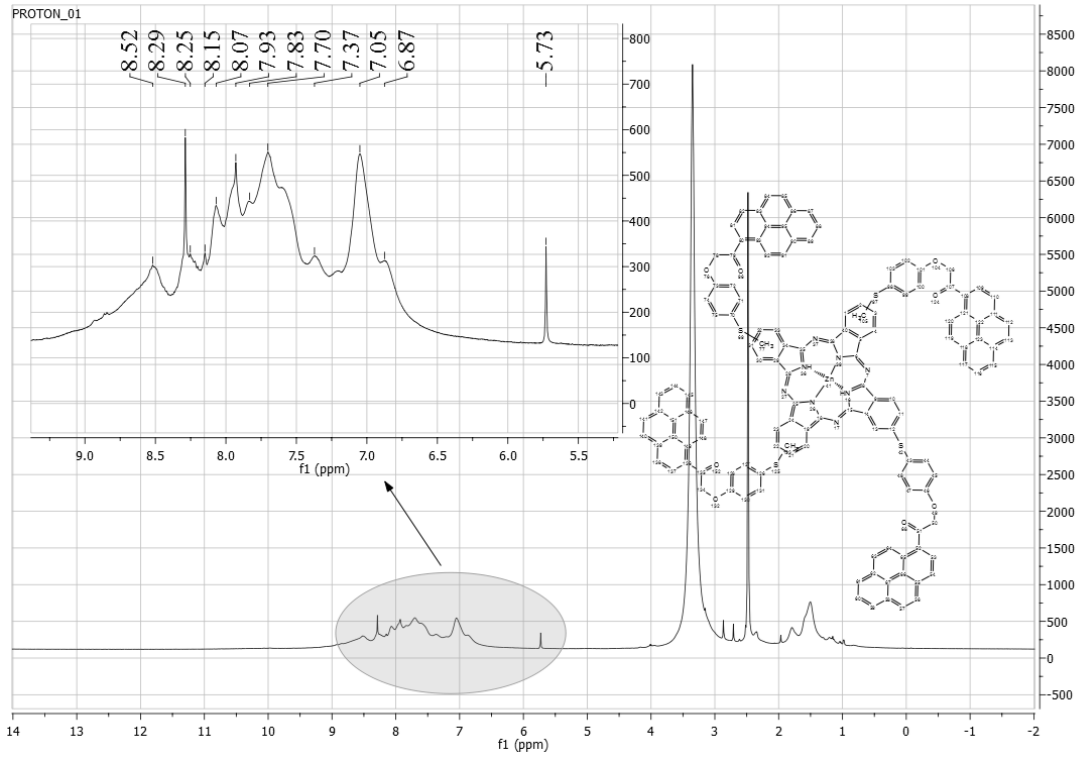
Şekil A.33 : 9 bileşiğine ait MALDI-TOF spektrumu.



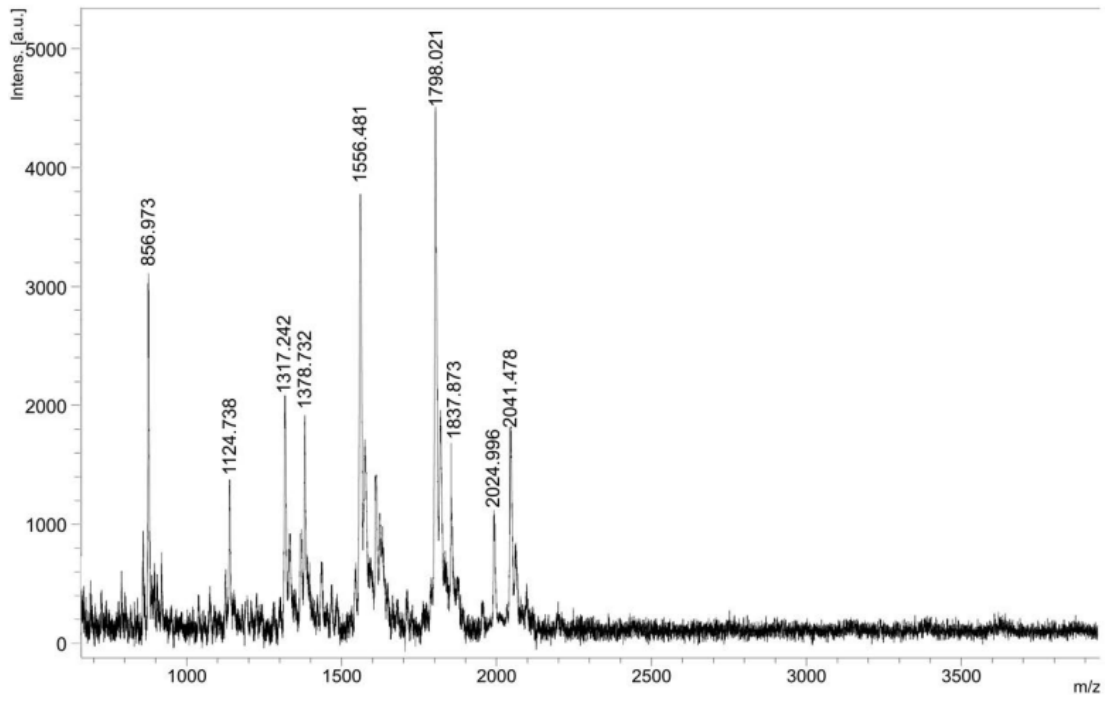
Şekil A.34 : 9 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



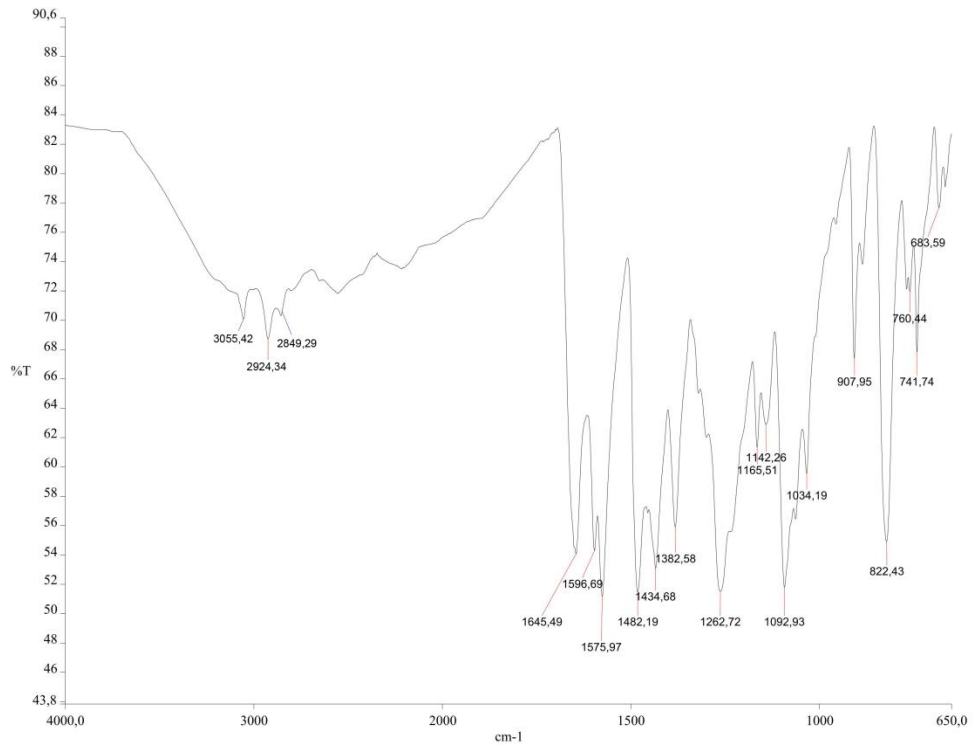
Şekil A.35 : 10 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).



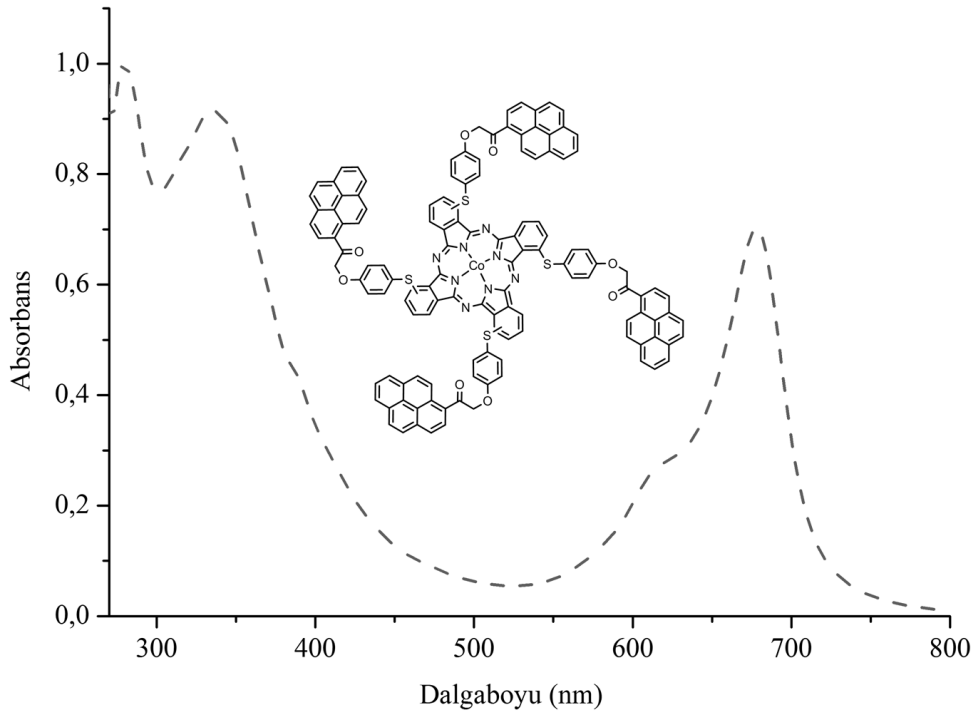
Şekil A.36 : 10 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$).



Şekil A.37 : 10 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.

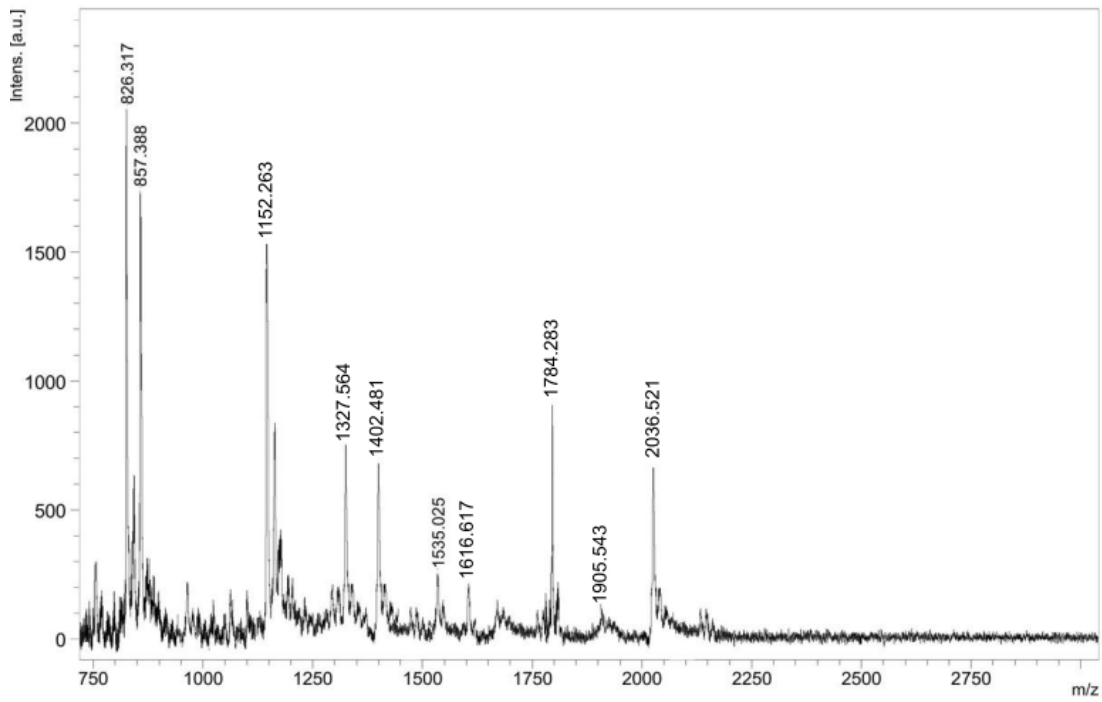


Şekil A.38 : 10 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

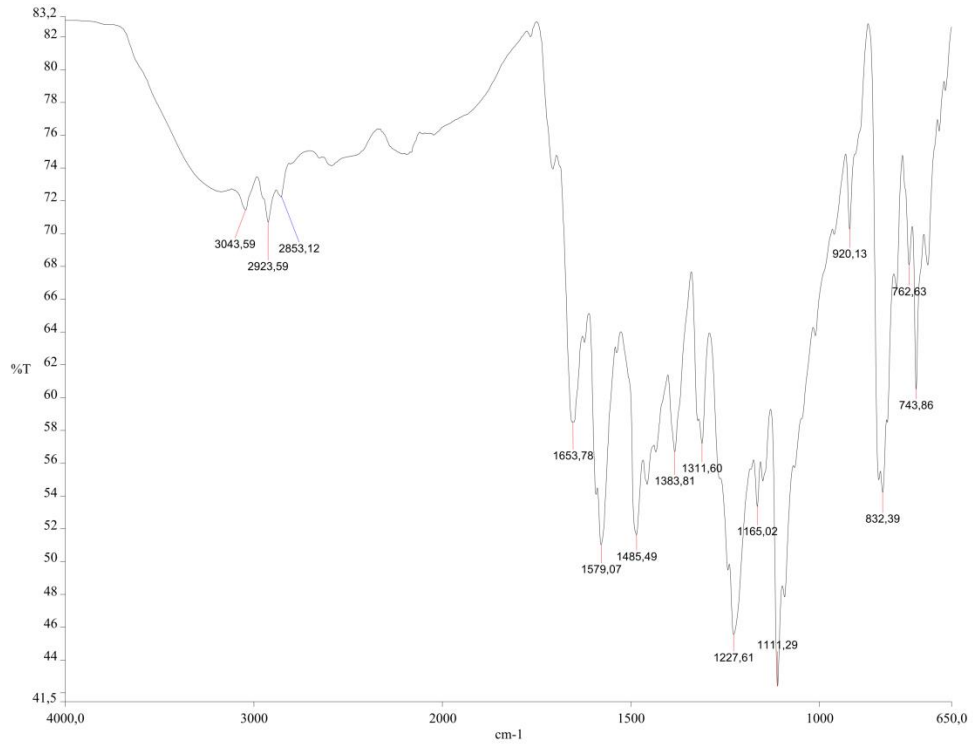


Şekil A.39 : 11 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).

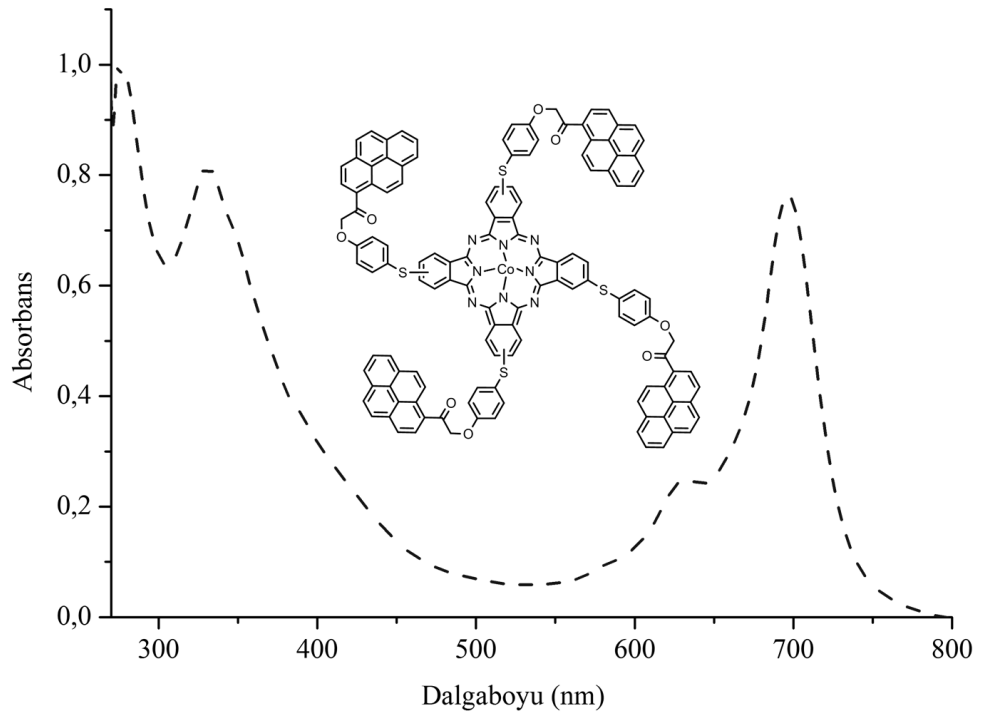
MP3Co_ANTRA



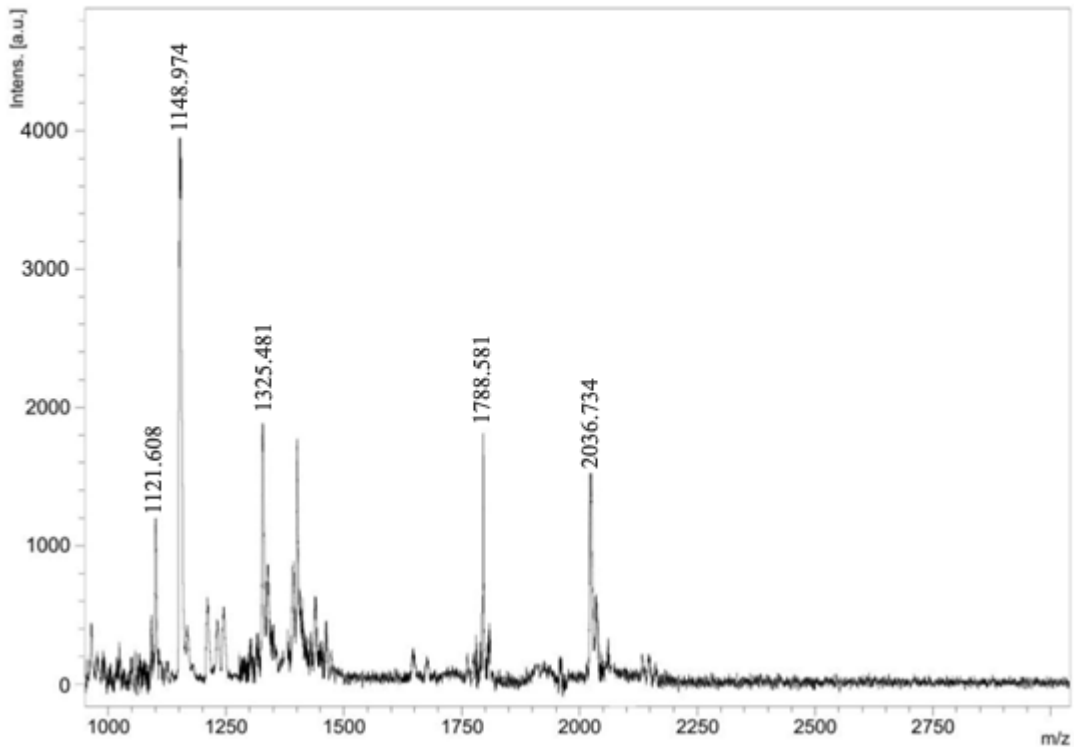
Şekil A.40 : 11 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



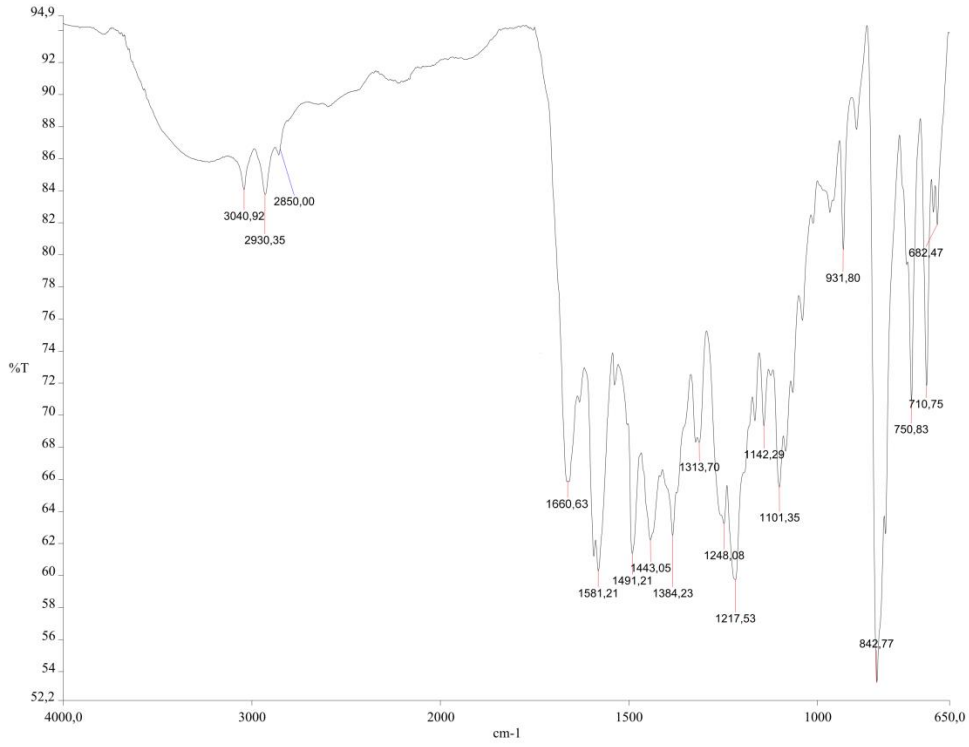
Şekil A.41 : 11 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



Şekil A.42 : 12 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).



Şekil A.43 : 12 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



Şekil A.44 : 12 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Serdar SÜRGÜN
Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 1982
E-Posta: surguns@gmail.com
Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü, 2006.
Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı, 2008

Yayın Listesi:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Sürgün S**, Arslanoğlu Y, Hamuryudan E., (2014). Synthesis of non-peripherally and peripherally substituted zinc (II) phthalocyanines bearing pyrene groups via different routes and their photophysical properties. *Dyes Pigm.*, **100**, 32-40.
- **Sürgün S**, Arslanoğlu Y, Hamuryudan E., 2013: Synthesis and Properties of Non-peripheral and Peripheral Substituted Phthalocyanines. *44th IUPAC World Chemistry Congress*, August 11-16, 2013, Istanbul-Turkey.
- Arslanoğlu Y, **Sürgün S**, Hamuryudan E., 2013: Preparation and photophysical studies of tetra substituted phthalocyanines containing mercaptophenoxy groups, *ESOC 18th European Symposium on Organic Chemistry*, July 7-12, 2013, Marseille, France