

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PERİFERAL TETRAETİLENGLİKOLMETİLETER SÜBSTİTÜE
METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Berkay AKKOÇ

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PERİFERAL TETRAETİLENGLİKOLMETİLETER SÜBSTİTÜE
METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Berkay AKKOÇ
509161263**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN

HAZİRAN 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509161263 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Berkay AKKOÇ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “PERİFERAL TETRAETİLENGLİKOLMETİLETER SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN 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. Ali ERDOĞMUŞ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 3 Mayıs 2019
Savunma Tarihi : 13 Haziran 2019





Kardeşim Gökay AKKOÇ'a,



ÖNSÖZ

Lisans eğitimimde olduğu gibi yüksek lisans eğitimimde de bana güvenerek yanında çalışmalar yapmama izin veren, eğitimciliğini insani değerleriyle harmanlayan bu çatı altındaki ender insanlardan olan ve en önemlisi bu değerlerinden hiçbir zaman ödün vermeyen, sadece tezimle ilgili değil her konuda desteğini hissettiren, hem karakteri hem de başarılarıyla örnek aldığım, öğrencisi olmaktan büyük mutluluk duyduğum, çok değerli danışmanım, güzel insan Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a .

2017 yılından bu yana lisans tezimde olduğu gibi yüksek lisans eğitimimde tez çalışmalarımda başından sonuna kadar yardımlarını benden esirgemeyen laboratuvar tecrübemi borçlu olduğum, kendisiyle çalışmaktan büyük keyif aldığım sevgili hocam Doç. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ'ye

Kapılarını çalmaktan hiç çekinmediğim ve yardım isteğimde çözüm için üstün çaba gösteren değerli hocalarım Doç.Dr. Ayfer KALKAN BURAT, Doç.Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ ve Barbaros AKKURT'a

Bende her zaman ayrı bir yeri olan öğretmenim, arkadaşım, ablam ve kuzenim İTÜ Kimya kariyerimin en başından itibaren bana destek olan Ebru ÖZKAN GARİP'e sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans hayatımın en kötü zamanlarını yaşarken her zaman bana destek olan düzlüğe çıkmama yardım edip asla vazgeçmemem gerektiğini bana sürekli vurgulayan kelimenin tam anlamıyla bana güvenen ve birlikte çok güzel zamanlar yaşayacağıma inandığım dostum, sevgilim Ece TÜKENMEZ'e

Her zaman en büyük destekçim olan annem Neriman AKKOÇ, babam İbrahim AKKOÇ ve özellikle bende apayrı bir yeri olan arkadaşım, kardeşim Gökay AKKOÇ'a sonsuz teşekkürler.

İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (BAP) yüksek lisans tez projesinin gerçekleşmesi için (BAP Proje Numarası: 42153) yaptıkları desteklerden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2019

Berkay AKKOÇ
Kimyager



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY.....	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Ftalosiyanimler	5
2.2 Ftalosiyanimlerin Saflaştırılması.....	10
2.3 Ftalosiyanimlerin Adlandırılması.....	10
2.4 Ftalosiyanim Türleri	11
2.4.1 Sandviç ftalosiyanimler (LnPc ₂)	11
2.4.2 Subftalosiyanimler (SubPc)	12
2.4.3 Naftalosiyanimler (NPc)	13
2.4.4 Süperftalosiyanimler (SüperPc)	13
2.4.5 Makro halkalı ftalosiyanimler	14
2.5 Kullanım Alanları.....	14
2.5.1 Boya ve pigment.....	14
2.5.2 Fotodinamik terapi (PDT).....	16
2.5.3 Optik veri depolama	18
2.5.4 Kimyasal sensör	19
2.5.5 Elektrokromik görüntüleme	20
3. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ	21
3.1 Metallsiz Ftalosiyanim Sentezi	22
3.1.1 Ftalonitril ve baz kullanarak metallsiz ftalosiyanim sentezi (I)	22
3.1.2 Metal iyonlarının sonradan çıkarılmasıyla ftalonitrilden metallsiz ftalosiyanim sentezi (II).....	23
3.1.3 İndirgen kullanarak ftalonitrilden metallsiz ftalosiyanim sentezi (III).....	23
3.1.4 Diiminoisindolin başlangıç maddesinden metallsiz ftalosiyanim sentezi (IV).....	24
3.2 Metalli Ftalosiyanimlerin Sentezi	24
3.2.1 Bulk reaksiyonu ile ftalonitrilden metalli ftalosiyanim sentezi (V)	25
3.2.2 Solvent ortamında ftalonitrilden metalli ftalosiyanim sentezi (VI).....	25
3.2.3 Ftalonitril ve baz kullanarak metalli ftalosiyanim sentezi (VII)	25
3.2.4 Ftalimid, ftalikasit, veya ftalikanhidrit kullanılarak metalli ftalosiyanim sentezi (VIII).....	26
3.2.5 Diiminoisindolin kullanarak metalli ftalosiyanim sentezi (IX).....	26

3.2.6 1,2Dibromobenzen kullanarak bakır(II) ftalosiyanın sentezi (X).....	27
3.2.7 2-Siyanobenzamid kullanarak MPc sentezi (XI)	27
3.2.8 Metalsiz ftalosiyandan metalloftalosiyanın (MPc) eldesi (XII)	27
3.2.9 Metal iyonu değiştirme yöntemiyle metalli ftalosiyanın sentezi (XIII)....	28
3.3 Eterik Gruplarla Sübstitüe Ftalosiyanın Örnekleri	28
4. ÇALIşMANIN AMACI VE KAPSAMI.....	31
5. DENEYSEL KISIM.....	33
5.1 Kullanılan Maddeler.....	33
5.2 Kullanılan Cihazlar	33
5.3 Başlangıç Bileşiğinin Sentezi	33
5.3.1 4-(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi)ftalonitril (1)	33
5.4 Ftalosiyanınlerin Sentezleri	34
5.4.1 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyanın (2)	34
5.4.2 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyanınatobakır(II) (3)	35
5.4.3 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyanınatoçinko(II) (4).....	36
5.4.4 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyanınatokobalt(II) (5).....	36
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR	39
7. KAYNAKLAR.....	43
8. EKLER	47
9. ÖZGEÇMİş.....	57

KISALTMALAR

¹³C NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
CD	: Kompakt (Compact) Disk
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en
Di	: Diiminoisindolin
DMAE	: 2-(N,N-dimetilamino)etanol
DMF	: Dimetilformamid
FDA	: Food and Drug Administration
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
¹H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LnPc₂	: Sandviç Ftalosiyenin
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
MeOH	: Metanol
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
NPc	: Naftalosiyeninler
Onp	: Okta Nonperiferal
Op	: Okta Periferal
P	: Porfirin
Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik Terapi
PEG	: Polietilenglikol
Pn	: Ftalonitril
Pz	: Porfirazin
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Süper Ftalosiyenin
THF	: Tetrahidrofur
UV-Vis	: Morötesi-Görünür Bölge Spektrofotometresi
VPO	: Buhar Basıncı Osmometri



SEMBOLLER

°C : Santigrat

Δ : Ist





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Agregasyonda metal etkisini gösteren VPO analizi.9





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Alfred Werner (sol) ve Sophus Mads Jorgensen (sağ).	1
Şekil 1.2 : Porfirin (P), porfirazin (Pz) ve ftalosiyanın (Pc) gösterimleri.	2
Şekil 2.1 : Metalsiz (A) ve metalli (B) ftalosiyanın gösterimi.	5
Şekil 2.2 : Ftalosiyanın merkez atom olarak kullanılabilen metallerin periyodik tablodaki gösterimi.	6
Şekil 2.3 : Porfirin (sol) ve ftalosiyanın (sağ) yapılarının gösterimi.	7
Şekil 2.4 : Metalsiz (a) ve Metalli (b) ftalosiyanın UV-vis spektrumları.	7
Şekil 2.5 : Ftalosiyanın isimlendirme şeması.	11
Şekil 2.6 : Sandviç ftalosiyanın molekül yapısı.	12
Şekil 2.7 : Subftalosiyanın molekül yapısının 2 ve 3 boyutlu gösterimi.	12
Şekil 2.8 : Naftalofalosiyanın molekül yapısı.	13
Şekil 2.9 : Superftalosiyanın molekül yapısı.	13
Şekil 2.10 : Makro halkalı ftalosiyanın örneği.	14
Şekil 2.11 : Farklı renklere sahip ftalosiyanın örnekleri.	14
Şekil 2.12 : Kodak Pc ve CuPc UV-Vis spektrumu.	15
Şekil 2.13 : KODAK firmasının sentezlediği AlPc.	16
Şekil 2.14 : Fotodinamik terapi ile kanser tedavisinin şematik gösterimi.	17
Şekil 2.15 : Kompakt Diskler (CD).	18
Şekil 2.16 : CD kesiti. Pc'nin bulunduğu pozisyon.	19
Şekil 2.17 : Kimyasal sensörlerin çalışma prensibini gösteren şema.	19
Şekil 2.18 : Elektrokromik görüntüleme en çok kullanılan bisftalosiyanın gösterimi.	20
Şekil 2.19 : Bir LnPc ₂ bileşiğinin elektrokromik dönüşümleri.	20
Şekil 3.1 : Ftalosiyanın sentezinde kullanıma uygun başlangıç bileşikler.	21
Şekil 3.2 : Ftalosiyanın sentezine uygun olmayan başlangıç bileşikler.	22
Şekil 3.3 : Metalsiz ftalosiyanın sentez şeması.	22
Şekil 3.4 : Pn kullanılarak H ₂ Pc sentezi (I).	23
Şekil 3.5 : Pn kullanılarak H ₂ Pc sentezi (II).	23
Şekil 3.6 : Pn kullanılarak H ₂ Pc sentezi (III).	24
Şekil 3.7 : Di kullanılarak H ₂ Pc sentezi (IV).	24
Şekil 3.8 : MPc genel sentez şeması.	24
Şekil 3.9 : Bulk reaksiyonu ile MPc sentezi (V).	25
Şekil 3.10 : Solvent ortamında MPc sentezi (VI).	25
Şekil 3.11 : Pn ve baz kullanarak MPc sentezi (VII).	25
Şekil 3.12 : Ftalimid, ftalik asit, veya ftalik anhidrit kullanılarak metalli ftalosiyanın sentezi (VIII).	26
Şekil 3.13 : Diiminoisindolin kullanarak MPc sentezi (IX).	26
Şekil 3.14 : 1,2Dibromobenzen kullanarak bakır(II) ftalosiyanın sentezi (X).	27
Şekil 3.15 : Siyanobenzamid kullanarak MPc sentezi (XI).	27
Şekil 3.16 : H ₂ Pc kullanılarak MPc sentezi (XII).	27
Şekil 3.17 : Metal iyonu değiştirme yöntemiyle MPc sentezi(XIII).	28
Şekil 3.18 : Robert P. Hammer ve grubunun sentezlediği ligandlar.	28

Şekil 3.19 : Robert P. Hammer ve grubunun sentezledikleri ftalosiyanın yapıları. ..	29
Şekil 3.20 : Peptit bağlarıyla modifiye edilmiş sübstitüe ZnPc sentezi.	30
Şekil 3.21 : Q. Chen ve ekibinin sentezledikleri ftalosiyanın (Pc) örneği.	30
Şekil 4.1 : 4-(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi)ftalonitril bileşiğinin (1) sentezi.	34
Şekil 4.2 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyanın bileşiği (2).	34
Şekil 4.3 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyanınatobakır(II) bileşiği (3).	35
Şekil 4.4 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyanınatoçinko(II) bileşiği (4).	36
Şekil 4.5 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyanınatokobalt(II) bileşiği (5).	37
Şekil A.1 : 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	48
Şekil A.2 : 1 bileşiğinin CDCl ₃ içindeki ¹ H NMR spektrumu.	48
Şekil A.3 : 1 bileşiğinin CDCl ₃ içindeki ¹³ C NMR spektrumu.	49
Şekil A.4 : 1 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.	49
Şekil A.5 : 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	50
Şekil A.6 : 2 bileşiğinin d ₆ -DMSO içindeki ¹ H NMR spektrumu.	50
Şekil A.7 : 2 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.	51
Şekil A.8 : 2 bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumu.	51
Şekil A.9 : 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	52
Şekil A.10 : 3 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.	52
Şekil A.11 : 3 bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumu.	53
Şekil A.12 : 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	53
Şekil A.13 : 4 bileşiğinin d ₆ -DMSO içindeki ¹ H NMR spektrumu.	54
Şekil A.14 : 4 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.	54
Şekil A.15 : 4 bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumu.	55
Şekil A.16 : 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	55
Şekil A.17 : 5 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.	56
Şekil A.18 : 5 bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumu.	56

PERİFERAL TETRAETİLENGLİKOLMETİLETER SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

ÖZET

İlk defa 1907 yılında tesadüfen sentezlenen ftalosiyanın yapısının aydınlatılması için ise yaklaşık 20 yıl geçmesi gerekmektedir. 1933 yılında isimlendirilen yapı Yunancada *naphtha* (mineral yağı) ve *cyanine* (koyu mavi) kelimelerinin birleşiminden oluşmaktadır. Endüstrideki ilk uygulaması boyar madde olarak sentezlenen manastır mavisi ismindeki bir tür bakır ftalosiyanın yapısıdır. 70'ten fazla metal atomu ile etkileşebilen ftalosiyanın halkası, etrafında bulunan periferel ve nonperiferel pozisyonlara eklenen sübstitüentlerle birlikte çok fazla sayıda kombinasyonla değişik kullanım alanlarına hitap edebilen yapılar sentezlenebilir. İlk yıllarından itibaren pigment ve boya olarak renklendirme amaçlı kullanılan ftalosiyanınler aynı zamanda katalizör olarak da kullanılabilirler bunun yanında kimyasal sensör, bir tür kanser tedavi yöntemi olan fotodinamik terapide (PDT) ftohissedici görevinde, güneş enerjisini kullanarak elektrik enerjisi üreten fotovoltaik hücrelerde ayrıca elektrofotografi, sıvı kristal ve elektrokromik görüntüleme gibi alanlarda kullanılan ftalosiyanınler 100 yıl önce sentezlenmesine rağmen hala günümüz teknolojisinde kendine yer bulabilmekte ve bu sayede bilim çevrelerinde ve endüstride üzerindeki ilgi artarak devam etmektedir.

Dört iminoizindolin biriminden oluşan ftalosiyanınler, düzlemsel ve simetrik bir geometride olmaları yanı sıra sahip oldukları aromatik gruplardan dolayı π -elektronları bakımından oldukça zengindirler. Halkada bulunan 18 π elektronun tüm halkayı çevreleyecek şekilde π konjugasyonu yapması ftalosiyanın bileşiklerinin kimyasal ve termal kararlılıklarını üst derecelere taşımışlardır. Böylelikle, kuvvetli asit ve bazlara karşı daha dayanıklıdırlar. Ftalosiyanın halkası yalnızca nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli yükseltgenlerle etkileştiğinde bozunur. Merkezde tercih edilen metal atomunun koordinasyon özelliklerine göre değişebilen ftalosiyanın halkasının geometrisi, dört koordinasyonlu kare düzlem geometride bulunabildiği gibi beş koordinasyonlu kare piramit ve altı koordinasyon sayısına sahip oktahedral

geometrilere de bulunabilir. Merkezinde bulunan bor atomu sayesinde, üç izoindol birimine sahip ftalosiyanın örneği olan subftalosiyanınlar (SubPc), beş izoindol birimi içeren merkezinde uranyum metali olan süperftalosiyanınlar, sandviç kompleksi olarak da isimlendirilen ve merkezinde lantanit metali bulunduran bisftalosiyanınlar ve makro halkada bulunan benzen birimleri yerine daha fazla π konjugasyonuna sahip birimler içeren naftalosiyanınlar ve fenantroftalosiyanınlar gibi çeşitli yapılarda sentezlenen ftalosiyanın kompleksleri farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduklarından farklı kullanım alanlarında kullanılmaktadırlar.

Süstitüent içermeyen ftalosiyanınlar organik çözücülerde hiç çözünmezken, süstitüent ilavesinde (süstitüente bağlı olarak) çözünürlüğü arttırılabilmektedir. Genellikle suda çözünmeyen ftalosiyanınların fotodinamik terapi gibi biyoloji ve tıp alanında kullanılabilmesinin asıl sebebi yapıda bulunan iyonik veya iyonik olmayan karakterde suda çözünebilir süstitüentler içermesidir. Çözünürlüğü zayıf olan ftalosiyanınlar kolaylıkla agregasyona uğrayıp üst üste istiflenerek herhangi bir kimyasal bağ oluşmadan dimer ve oligomer formlara dönüşebilirler. Agregasyon, çözünürlüğü arttırarak yani halkaya hacimli süstitüentler eklenerek veya oktahedral koordinasyon şekli kazandırılarak engellenebilir.

Sahip oldukları özellikler sayesinde birçok ileri teknolojik alanda kendine yer bulan ftalosiyanınlar pigment boyar maddeden gaz ve kimyasal sensörlere, optik veri depolamadan fotodinamik terapi (PDT) gibi daha birçok alanda kullanılmaktadırlar. Fotodinamik terapide fotoalgılayıcı olarak kullanılan ftalosiyanınlar sahip oldukları özellikler sayesinde uygun dalga boyundaki ışıkla aktifleşerek singlet oksijen oluşturabilmektedir. Daha sonra singlet oksijen halinden normal hal düzeyine dönüşürken etrafa saçılan enerji tümörlü dokuyu parçalayarak uzaklaştırılması prensibine dayanır. Vücut içerisinde gerçekleşen bu yöntem için kullanılacak ftalosiyanın türevinin suda çözünebilir olması çok önemlidir ayrıca bu özellikte ftalosiyanınların sentezlenmesi PDT de olduğu gibi diğer biyolojik uygulamalar açısından da oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, periferik konumlarında tetraetilenglikolmetileter grupları içeren tetra süstitüent yeni suda çözünür metaller ve metaller ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk kısmında ticari olarak satın alınan 4-nitroftalonitril kullanılarak 4-(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi)ftalonitril (1) bileşiği elde edilmiş, daha sonra 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(2-(2-(2-

(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyenin (2) türevi sentezlenmiştir. Metalsiz olarak sentezlenen (2) numaralı ftalosiyenin bileşigi istenilen metal tuzlarıyla etkileştirilerek bakır (3), çinko (4) ve kobalt (5) merkez atomlarına sahip metalli ftalosiyenin kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen başlangıç maddeleri ve ftalosiyeninler (H_2Pc , $CuPc$, $ZnPc$, $CoPc$) spektroskopik yöntemler (FT-IR, UV-Vis, NMR) kullanılarak karakterize edilerek literatüre yeni bileşikler kazandırılmıştır.





SYNTHESIS OF PERIPHERAL TETRAETHYLENEGLYCOLMETHYLEETHER SUBSTITUTED METALLOPHTHALOCYANINES

SUMMARY

Coordination chemistry which is a part of inorganic chemistry deals with the physical and chemical properties, synthesis and structures of coordination compounds, as well as the interaction of organic and inorganic ligands with metal centers. The main feature of the coordination compounds is that the coordination bonds form between the electron donor groups which called as ligand and the electron acceptor groups in other words metal ions. The number of donor groups connected to the metal in the center is called the coordination number. Although there are structures with coordination number like 3, 5, 7 or 8, the complexes usually have 2, 4 and 6 coordination numbers.

Structures with donor groups forming the coordination compounds can be produced synthetically, but such structures can also be found in nature. Porphyrins, which are one of the main examples of these structures in nature, are the structures composed of four pyrroles connected by methylenidene bridges from alpha carbons. The simplest of these rings called as porphyrin. If it reacts with any metal ion such as Mg, Fe, Zn, Ni, Cu, Co, etc. it called as metalloporphyrin. The most widely known examples include iron and magnesium ions. Examples of iron-containing porphyrins are hemoglobin, which gives the blood red color, myoglobin giving red to muscles, cytochromes in the inner membranes of mitochondria, cytochrome oxidase, catalase and peroxidases. Chlorophyll which is known to give green color to plants is an example of a magnesium porphyrin compound.

Another example of tetrapyrrole macrocyclic structures is phthalocyanines which are also structural tetraazatetrabenzo analog to the porphyrins. Phthalocyanines are not naturally occurring products such as porphyrins, they are synthetic materials and they synthesize under laboratory conditions.

The word of phthalocyanine, which has a Greek origin and is derived from the words naphtha (cyanine) and cyanine (dark blue), firstly used by Professor Reginald P.

Linstead at the Imperial College of Science and Technology in 1933. There are two main forms of phthalocyanines metallic phthalocyanine and metal-free phthalocyanine. Metal-free phthalocyanines' two hydrogen atoms in the center can be replaced by metals in all groups in the periodic table, interacting with more than 70 metals and forming metallophthalocyanines. In addition, it is possible to produce more than 5000 different Pc structures with modified ligands as required.

The phthalocyanine structure was first discovered in 1907 by Braun and Tcherniac, working in the South Metropolitan Gas Company in London, by heating o-cyanobenzamide. 20 years after this discovery, Diesbach and von der Weid, a researchers at the University of Friborg in Friborg, Switzerland, used o-dibromobenzene and copper cyanide to synthesize the nitrile substituted benzene structure. They notice a blue product during the reaction but could not identify it.

Workers at Scottish Dyes Ltd, a company in Scotland in 1928, wanted to synthesize phthalimide using phthalic anhydride and ammonia. When they investigate the cause, they realize that the formed phthalimide passes through the crack in the reactor and reacts with the iron surface, and the impurity formed or, in other words, phthalocyanine.

The true structure of phthalocyanine was discovered in 1929 by Robertson and his colleagues after X-ray studies with metallic (nickel, copper and platinum) and metal-free phthalocyanines. Along with these studies, metal-free Pc was observed in the D_{2h} symmetry group and planar structure. The main reason for being in different symmetry according to porphyrins is the angle of nitrogen bonds which are in meso positions.

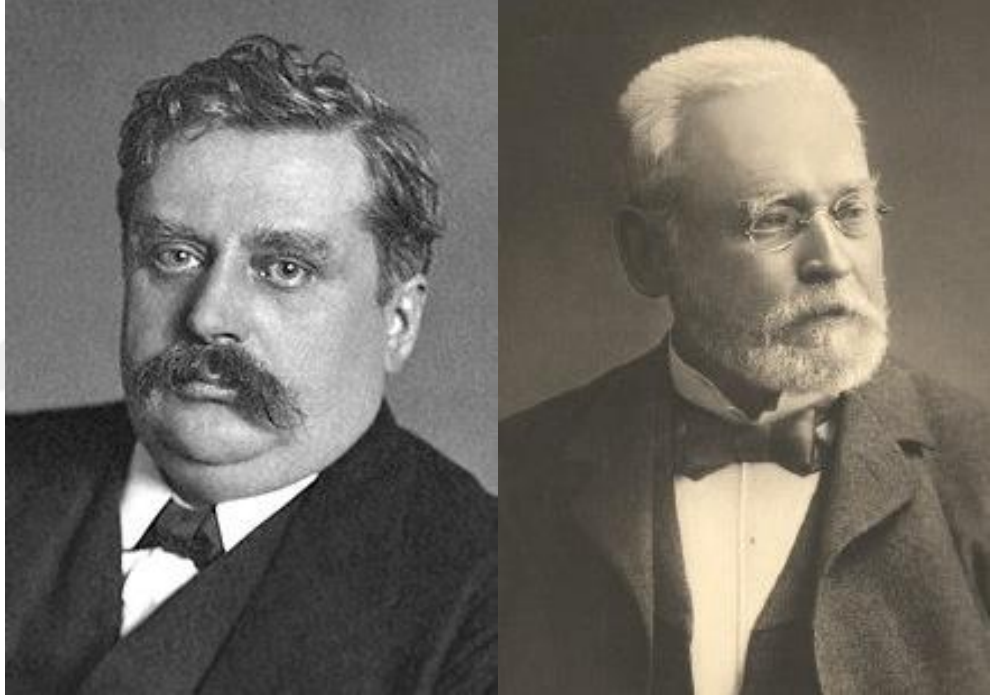
The phthalocyanines are rich in π -electrons due to the aromatic groups they have, so they have two original peaks in the UV-visible spectrum. These peaks, which are observed by means of $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions, carries important information about the structure, such as does the structure has metal ion in the center or not. The Q band gives information about the molecular symmetry, and if a single peak is observed in this region, the structure is D_{4h} symmetry. If the double peak is observed in the Q band, the structure has the D_{2h} symmetry. Therefore, metal-free phthalocyanines, which have D_{2h} symmetrical group, gives double peak in the Q band when metallophthalocyanines give strong and single peak.

Thanks to their properties, phthalocyanines, which have many advanced technological fields, are used in various fields such as pigment dyestuffs, gas and chemical sensors, optical data storage, photodynamic therapy (PDT) and much more. Phthalocyanines, which are used as photosensitizers in photodynamic therapy, it can be activated by a suitable wavelength then it activates singlet oxygen. When the oxygen's energy level turns to the normal state from the singlet oxygen state, the energy is radiated around the tumor tissue. After that radiation the necrotize happens on the tumor tissue. It is very important that the phthalocyanine derivative to be used for this method in the body has a water-soluble property. In addition, the synthesis of phthalocyanines is also significant for other biological applications.

In this study, we aim to produce peripheral tetraethyleneglycolmethylether substituted phthalocyanines which are new for the literature. To realize that goal we use the phthalonitrile compound (**1**), which was used as the starting material in the synthesis of the targeted phthalocyanine complexes, was synthesized. Then metal-free phthalocyanine compound (**2**) with 2-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy groups in the peripheral positions was synthesized. That phthalocyanine compound was first synthesized by our group. The metal-free phthalocyanine compound and the metallic phthalocyanine varieties with copper, zinc and cobalt central atoms were synthesized and the synthesized materials (H₂Pc, CuPc, ZnPC, CoPc) are characterized by spectroscopic methods (FT-IR, UV-Vis, NMR).

1. GİRİŞ

Birinci Koordinasyon bileşikleri veya kompleks bileşikler olarak da bilinen koordinasyon kimyası 20.yy başlarında Alfred Werner (1866-1919) ve Sophus Mads Jorgensen (1837-1914) tarafından temelleri atılmış (Şekil 1.1) ve takip eden yıllarda anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı olmuştur (Bowman-James, 2005; Ernst ve diğ, 2011; Zwisler, 2014).

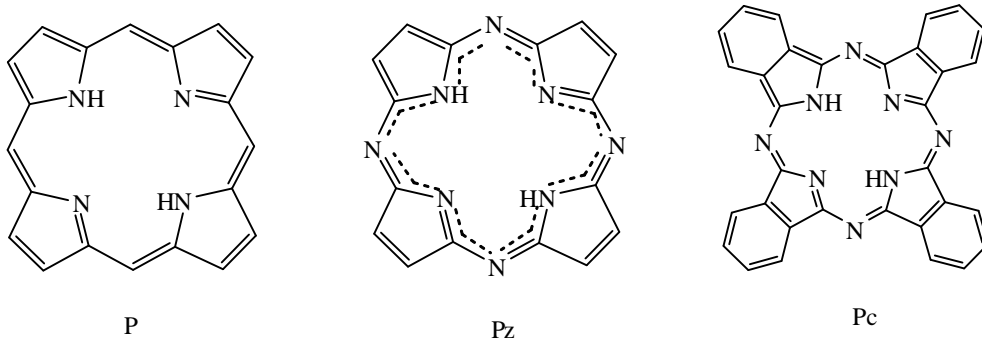


Şekil 1.1 : Alfred Werner (sol) ve Sophus Mads Jorgensen (sağ).

Koordinasyon Kimyası, organik ve anorganik ligandların metal merkezleriyle etkileşiminin yanısıra koordinasyon bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, sentezleri ve yapılarıyla ilgilenmektedir (Bailar, 1967). Koordinasyon bileşiklerinin temel özelliği, koordinasyon bağlarının ligand olarak bilinen elektron çifti sunan (donör) gruplarla, elektron çifti kabul eden (akseptör), metal iyonlarının arasında oluşmasıdır. Bu şekilde oluşan bir veya birden fazla halkalı yapıdaki bileşiklere “Metal Şelat”, merkezde bulunan metale bağlanan donör grupların sayısına koordinasyon sayısı denir. 3, 5, 7, 8 gibi koordinasyon sayısına sahip yapılar olsa da kompleksler ağırlıklı olarak 2, 4 ve 6 koordinasyon sayısına sahiptirler (Coates, 2003).

Koordinasyon bileşiklerini oluşturan donör gruplarına sahip yapılar sentetik olarak üretilebileceği gibi bu gibi yapılara doğada da rastlamak mümkündür. Bunlara örnek olarak, başlıca porfirinleri söyleyebiliriz. Porfirinler, alfa karbonlarından metiliden köprüleriyle (=CH-) birbirlerine bağlanmış dört pirolden oluşan yapılardır (Lee, Hong, ve Jang, 2018). En basit haline porfin adı verilen bu halka şeklindeki yapıların azot atomlarına Mg, Fe, Zn, Ni, Cu, Co gibi metallerin iyonlarının bağlanmasıyla *metalloporfirin* yapıları oluşur. En yaygın olarak bilinen örnekler demir ve magnezyum iyonlarını içermektedir. Demir içeren porfirinlere kana kırmızı rengini veren hemoglobin, kaslara kırmızı rengini veren miyoglobin, mitokondrilerin iç membranlarında bulunan sitokromlar, sitokrom oksidaz, katalaz ve peroksidazlar (Kepp, 2017) örnek olarak verilirken, bitkilere yeşil rengini veren klorofil ise bir magnezyum porfirin bileşiğine örnektir (Borah ve Bhuyan, 2017). Sentetik olarak elde edilen metalloporfirinlerin, alkenlerin siklopropasyonunda katalizör olarak (Maxwell ve diğ, 1992) ve florür, klorür, sülfat ve fosfat gibi anyonlar ile çinko, bakır, kadmiyum gibi katyonların belirlenmesinde kullanılan örnekleri mevcuttur (Lee ve diğ, 2018).

Tetrapirel makrohalkalı yapıların bir diğer üyesi ise ftalosiyaninlerdir (Pc). Porfirinlerin yapısal tetraazatetrabenzo analogu olan ftalosiyaninler, porfirinler gibi doğal olarak bulunan veya orijinal sentetik ürünler değil, laboratuvar koşullarında elde edilen sentetik malzemelerdir. Ftalosiyaninler, porfirin iskeletindeki CH gruplarının yerine pirol halkalarının birbirlerine azot atomları ile bağlandığı porfirazin (Pz) türü bir merkeze sahiptirler. (Şekil 1.2)



Şekil 1.2 : Porfirin (P), porfirazin (Pz) ve ftalosiyanin (Pc) gösterimleri.

1928 yılında İskoçya’da “Imperial Chemical Industry” isimli bir boya fabrikasında ftalik anhidrit kullanarak ftalimid sentezlenirken tesadüf eseri keşfedilen ftalosiyaninler, sahip oldukları kimyasal özellikler (yüksek termal stabilite, yoğun

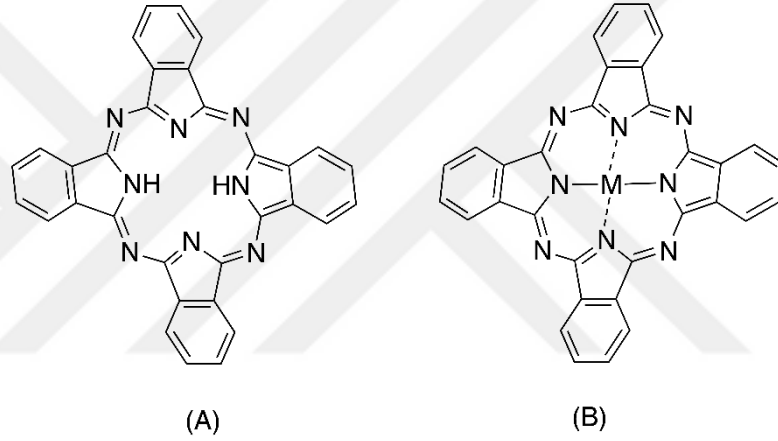
renk, yüksek inertlik ve düşük çözünürlük) sayesinde pigment olarak; tekstil, baskı ve boya endüstrilerinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca yine boyar madde olarak plastik, metal endüstrilerinde de yaygın bir kullanımı mevcuttur. Günümüzde de pek çok kimyager, farklı türlerdeki metalli ftalosiyanınlerin potansiyel endüstriyel uygulamaları için araştırmalar yapmaktadırlar (Wong, Lo ve Ng, 2019). Makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücüde çözünürlüklerinin olmaması, kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır. Bu durum periferik pozisyonlara ilave edilen süstitüentler yardımıyla ftalosiyanınlerin konjuge 18- π elektron sistemleri arasındaki mesafenin artırılmasıyla giderilmektedir. Böylelikle, son yıllarda kimya biliminde yaşanan gelişmeler sayesinde ftalosiyanınler birçok yüksek teknolojik alanda kendine yer bulmuştur. Örneğin; moleküler elektronikler (Gsänger ve diğ, 2016), fotonikler (Venugopal Rao, 2010), fotovoltajlar (Martín-Gomis ve diğ, 2014), elektrofotografi (Weiss, 2016), elektro kataliz (Zagal ve diğ, 2010), pigment (Özçesmeci ve diğ, 2018), organik alan etkili transistörler (OFET) (Nar ve diğ, 2018) ve sensör (Gürek ve diğ, 2009) alanlarında uygulamaları vardır. Bununla birlikte, ftalosiyanınlerin biyoloji alanında da birçok uygulaması bulunmaktadır. Biyoanaliz ve biyogörüntüleme floresans probu olarak (Hermann ve diğ, 2016), ftohissedici olarak fotodinamik terapide (PDT) (Lo ve diğ, 2016), nörolojik rahatsızlıkların tedavisinde (Valiente-Gabioud ve diğ, 2016) kullanılmakta olup daha birçok örnekleri bulunmaktadır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

İlk kez Imperial College of Science and Technology üniversitesinde görevli olan Prof. Reginald P. Linstead tarafından 1933'te kullanılan "phthalocyanine" kelimesi, yunanca kökenli olup *naphtha* (mineral yağı) ve *cyanine* (koyu mavi) kelimelerinden türetilmiştir. Metalli ftalosiyanin (MPc) ve metallsiz (H₂Pc) ftalosiyanin olmak üzere iki türüdür (Şekil 2.1) (Moser ve Thomas, 1983).



Şekil 2.1 : Metallsiz (A) ve metalli (B) ftalosiyanin gösterimi.

Merkezde bulunan iki hidrojen atomu neredeyse periyodik tablodaki tüm gruplardaki metallerle yer değiştirerek 70'ten fazla elementle (Şekil 2.2) etkileşip, metalloftalosiyaninler oluşturulabilir. Ayrıca, ihtiyaca göre modifiye edilmiş ligandlarla birlikte 5000'in üzerinde farklı Pc yapısı üretmek mümkündür (Moser ve Thomas, 1983).

Sonraki bölümlerde daha detaylı bir şekilde değineceğimiz kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından birçok kullanım alanı olan ftalosiyanin yapısı ilk defa, 1907 yılında Londra'da bulunan "South Metropolitan Gas Company" şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından o-siyanobenzamid'in ısıtılması sonucu keşfedilmiştir. 20 yıl sonra İsviçre'nin Fribourg kentinde bulunan "University of Fribourg" üniversitesinde personel olan Diesbach ve von der Weid, nitril sübtitüe benzen yapısı sentezlemek için o-dibromobenzen ve bakır siyanit kullanmışlardır. Reaksiyon

sırasında fark edilen mavi renkli safsızlığın bakır ftalosiyanın olduğunu tanımlanmıştır (Thomas, 1990).

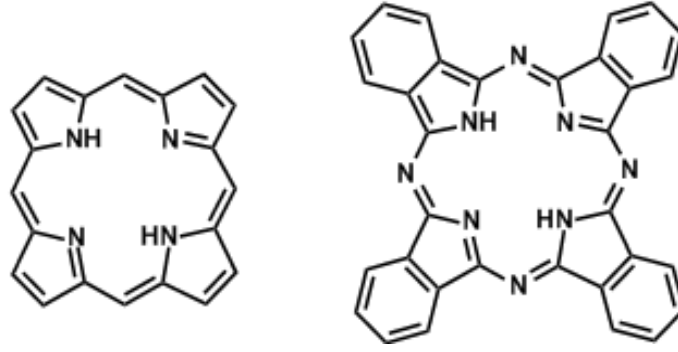
1928 yılına gelindiğinde, İskoçya, Grangemouth’da bulunan “Scottish Dyes Ltd.” isimli şirketteki çalışanlar, ftalik anhidrit ve amonyak kullanarak ftalimid sentezlemek isterken reaktörde mavi safsızlıklar görüyorlar. Daha sonra yaptıkları araştırmada, oluşan ftalimid’in reaktördeki çatlaktan geçip demir yüzeyle reaksiyona girdiğini ve oluşan safsızlığın aslında demir ftalosiyanın olduğunu fark etmişlerdir. Daha sonra yine aynı şirkette çalışan Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından 1929 yılında “British Patent” kurumundan patent alınmıştır (Dandridge ve diğ., 1929).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

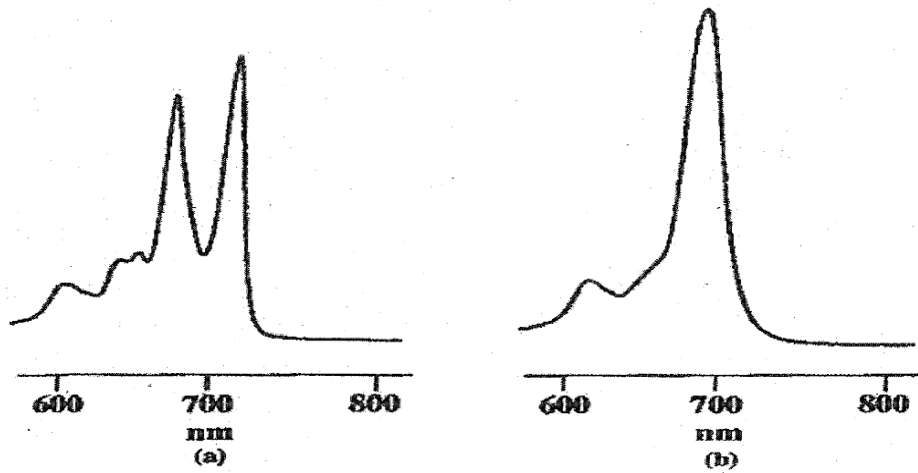
Şekil 2.2 : Ftalosiyaninlerde merkez atom olarak kullanılabilen metallerin periyodik tablodaki gösterimi.

Gerçek yapısı ise 1929 yılında Prof. J. Monteath Robertson ve ekip arkadaşlarının X-ışını kullanarak çeşitli metalli (nikel, bakır ve platin) ve metalsiz yaptıkları çalışmalar sonrasında keşfedilmiştir. Bu çalışmalarla birlikte metalsiz Pc’nin D_{2h} simetri grubunda ve düzlemsel olduğu gözlenmiştir (Thomas, 1990). Yapısal analogu olan porfirinlere göre farklı simetride olmasının nedeni ise mezo pozisyonlarında bulunan azot atomlarının farklı bağ açısıyla yapıya bağlanmasındandır (Şekil 2.3). Bu bağ açılarından dolayı 16 üyesi bulunan ve iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirindekine göre daha kısadır, bu da merkezdeki boşluğun porfirine göre daha küçük olmasına sebep olmaktadır. Sonuç olarak, ftalosiyanın yapısının iç kısmı 1,35 Å, kalınlığı ise 3,4 Å olmaktadır (Ishii ve Kobayashi, 2012).



Şekil 2.3 : Porfirin (sol) ve ftalosiyanın (sağ) yapılarının gösterimi.

Ftalosiyanimler sahip oldukları aromatik gruplar sayesinde π -elektronlarınca zengindirler, bu sayede UV-visible spektrumunda iki adet özgün pikleri bulunmaktadır. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sayesinde gözlenen bu pikler yapı hakkında önemli bilgiler taşımaktadır, reaksiyon takibi yapılabildiği gibi yapının metalli veya metalsiz olduğuna dair kanıt niteliği taşımaktadır. 350 nm civarında yani Soret (B) bandında ilk pik ve 650-700 nm civarında bulunan Q bandı bölgesinde de ikinci pik gözlenir. Q bandı molekül simetrisi hakkında bilgi vermektedir, eğer bu bölgede tek bir pik gözleniyorsa yapı D_{4h} simetrisinde, eğer çift pik gözleniyorsa da yapı D_{2h} simetrisine sahiptir denilir. Dolayısıyla, metalsiz ftalosiyanimler D_{2h} simetri grubunda olduklarından Q bandında çift pik verirken, metalli ftalosiyanimler şiddetli ve tek bir pik verirler . Bu farkın da sebebi, D_{4h} simetri grubundan D_{2h} simetri grubuna geçişlerde simetrinin azalmasından dolayı ve LUMO'da gerçekleşen dejenerasyon sonucunda metalsiz ftalosiyanimlerde bu bölgede yarılma gözlenmesidir (Şekil 2.4) (Mack ve Stillman, 2012).



Şekil 2.4 : Metalsiz (a) ve Metalli (b) ftalosiyanimlerin UV-vis spektrumları.

Dört iminoizoindol biriminden oluşan ftalosiyanimler molekül yapısı olarak oldukça gergindir. Molekülün merkezinde bulunan hidrojen atomları metal iyonlarıyla yer değiştirerek metalli ftalosiyanim oluşur. Metal iyonunun template etkisinden dolayı, metalli ftalosiyanimlerin verimi metallsiz ftalosiyanimlerin verimine göre kıyasla daha fazladır. Ftalosiyanimlerin kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkileyen metal iyonu, yapıya kararlılık vermesi için çapının molekül boşluğunun çapına (1,35 Å) uygun olması gerekmektedir. Aksi takdirde, daha büyük veya daha küçük olduğu durumlarda, metal iyonları ftalosiyanim yapısından kolaylıkla ayrılır.

Kovalent ve elektrovalent olmak üzere iki gruba ayrılan metalloftalosiyanimler farklı davranışlar sergilemektedirler. Elektrovalent Pc'ler, genel olarak alkali ve toprak alkali metallere oluşurlar ve organik solventlerde çözünürler. Template etkisinden faydalanıp ardından metallsiz ftalosiyanim sentezlemek daha yüksek verimde olacağından elektrovalent ftalosiyanimler, seyreltik inorganik asit, su, sulu alkol çözeltileriyle girdikleri tepkime sonucunda yapıdaki metal iyonu ayrılarak metallsiz ftalosiyanim elde edilir. Fakat toprak alkali metallere olan lityum (Li) daha farklı bir davranış sergiler. Metal tuzlarıyla alkol içerisinde etkileştirildiğinde (oda sıcaklığında alkol ile çözüldüğünden dolayı), Li ile tuzun metal katyonu kolaylıkla yer değiştirir ve yepyeni bir metalloftalosiyanim (MPc) oluşur. Metal ile ftalosiyanim arasındaki bağın oldukça güçlü olması ve moleküldeki aromatik karakter taşıyan yapıların bolca olması kovalent Pc'leri elektrovalent analoglarına göre daha kararlı kılmaktadır. Substitüe olmamış ftalosiyanimler inorganik asitlerden etkilenmez (nitrik asit hariç), yapılarında herhangi bir değişiklik oluşmaz.

Kuvvetli oksitleyicilerle yükseltme ürünü olan ftalamid oluşturan ftalosiyanimler, aynı zamanda katalizör olarak da kullanılabilirler. Ftalosiyanimler ile katalizlenen reaksiyonlara örnek olarak, hidrojenasyon, dehidrojenasyon, polimerizasyon, izomerizasyon, redüktif dehalojenasyon, hidrojenatif termal cracking (kırma), otooksidasyon, epoksidasyon, dekarboksilasyon ve Fischer-Tropsch sentezi verilebilir.

Ftalosiyanim araştırmalarının daha yeni başladığı dönemde ftalosiyanim bileşikleri aslında kristalize yapıda ve çözünmeyen (LiPc ve MgPc hariç) ya da kristalize olmayan ve çözünen formdaydılar. Ftalosiyanim bileşiğinin moleküler ağırlığı ilk kez Linstead'ın laboratuvarında yaptığı çalışmalar sonucu hesaplanmıştır. İlk çözünebilen ftalosiyanimler periferik pozisyonlarından sülfürik asitle substitüe edilmiştir.

Çözünebilen ftalosiyanimler üzerinde spektroskopik çalışmalar yapılmaya kadar agregasyon hiç fark edilmemiştir (Snow, 2012).

Düzlemsel yapısından dolayı ftalosiyanimler, polar ortamlarda kendi kendilerine kümelenmeye müsaittir (McKeown, 2012). Polar ortamda ftalosiyanim yapısının çözünürlükleri azalır ve fotokimyasal özelliklerini doğrudan etkiler (Ribeiro ve diğ., 2015). Aromatik pozisyona yakın süstitüentler ftalosiyanimlerin hacim, polarite, yük ve bunların toplamı olarak agregasyona direkt etkisi olur (De Oliveira ve diğ., 2009).

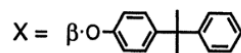
Pc halkalarında kimyasal bağlar oluşmadan Pc halkalarının üst üste istiflenmesiyle oluşan agregasyon, absorpsiyon spektrumunda Q bandında hipsokromik kayma (maviye kayma) şeklinde gözlenirken aynı zamanda band yarılr ve genişler. Altı koordinasyona sahip metalloftalosiyanimlerin sahip olduğu aksiyel pozisyonlardaki ligantlar sayesinde agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyona sahip komplekslerde agregasyon sıkça gözlenen bir durumdur. Oluşan agregasyon Pc-solvent etkisinden ziyade Pc-Pc etkileşmesindedir (Arslanoğlu ve diğ., 2013; Wang ve diğ., 2015).

Süstitüe grupların olduğu kadar metallerin de agregasyona etkileri vardır. Gereken uygulama alanlarında (Özellikle PDT uygulamalarında, ilerleyen kısımda yer verilecektir.) istenmeyen durumların oluşmasını engellemek için buna dikkat edilir. İki grubun çalışmaları sonucunda çıkan VPO datalarına bakıldığında metal iyonlarını agregasyon numaralarına göre üç grupta inceleyebiliriz. Yüksek seviyede agregasyon olanlar (Pt, Fe, Pd, Ni, Co), dimerleşerek agregasyon olanlar (Co, Zn, H₂, Bi, Mg), baskı (suppressing) dimerleşmesi ile agregasyon olanlar (Pb). Bu çalışmanın sonuçları aşağıda paylaşılmıştır (Çizelge 2.1) (Snow, 2012).

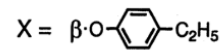
Çizelge 2.1 : Agregasyonda metal etkisini gösteren VPO analizi.

Metal	Pt	Pd	Fe	Ni	Cu	Co	Zn	H ₂	Bi	Mg	Pb	Ref.
Agregasyon numarası	4,1	3,6	-	3,0	2,7	2,0	2,0	2,0	2,0	1,9	1,0	78
	-	-	4,1	4,0	3,3	2,2	1,8	2,1	-	-	-	126

Ref. 78: MPcX₄/toluene



Ref. 126: MPcX₄/toluene



Agregasyonu önlemek için yapılması gerekenleri özetleyecek olursak; oktahedral koordinasyona sahip bir merkez atomu agregasyonu azalttığı gibi periferik substitüe olmamış ftalosiyanim yapılarının da çözünürlüğünü arttırmaya yardımcı olur. α

konumunda bulunan periferel gruplar halkayı planar yapıdan uzaklaştırır ve eğer bu gruplardaki süstitüent yapısı doğru seçilirse agregasyonda ciddi bir azalma gözlenebilir.

2.2 Ftalosiyanın Saflaştırılması

Eşsiz stabilitesinden dolayı ftalosiyanın türevleri vakumda 600 °C'lerin üzerinde sıcaklıklarda saflaştırılabilir (süblimasyon metodu). Bu yöntemi ultra saflık derecesine erişilmek istendiğinde kullanılması uygun bir yol olacaktır (McKeown, 2012). Süstitüe ftalosiyanınlar, süstitüe gruplar arasındaki dipol etkileşimden dolayı süblimasyona uygun değildir.

Bir diğer saflaştırma tekniği ise, süstitüe olmayan metallsiz ve metalli ftalosiyanınları sülfürik asit içerisinde çözüp ardında su (veya buz) üzerinde çöktürmedir. Bu metot bakır(II)ftalosiyanın için uygundur, çünkü CuPc'nin organik solventlerdeki çözünürlüğü çok azdır. Yüksek stabilitesi sayesinde CuPc sülfürik asit içerisinde kesinlikle çözünmez. Fakat bazı süstitüe yapılarda bu metot hidroliz, sülfonasyon gibi istenmeyen reaksiyonlara yol açıp madde kaybına sebep olabilir. Ek olarak, bazı metalloftalosiyanınlarda metalin çıkmasına yol açabilir (McKeown, 2012).

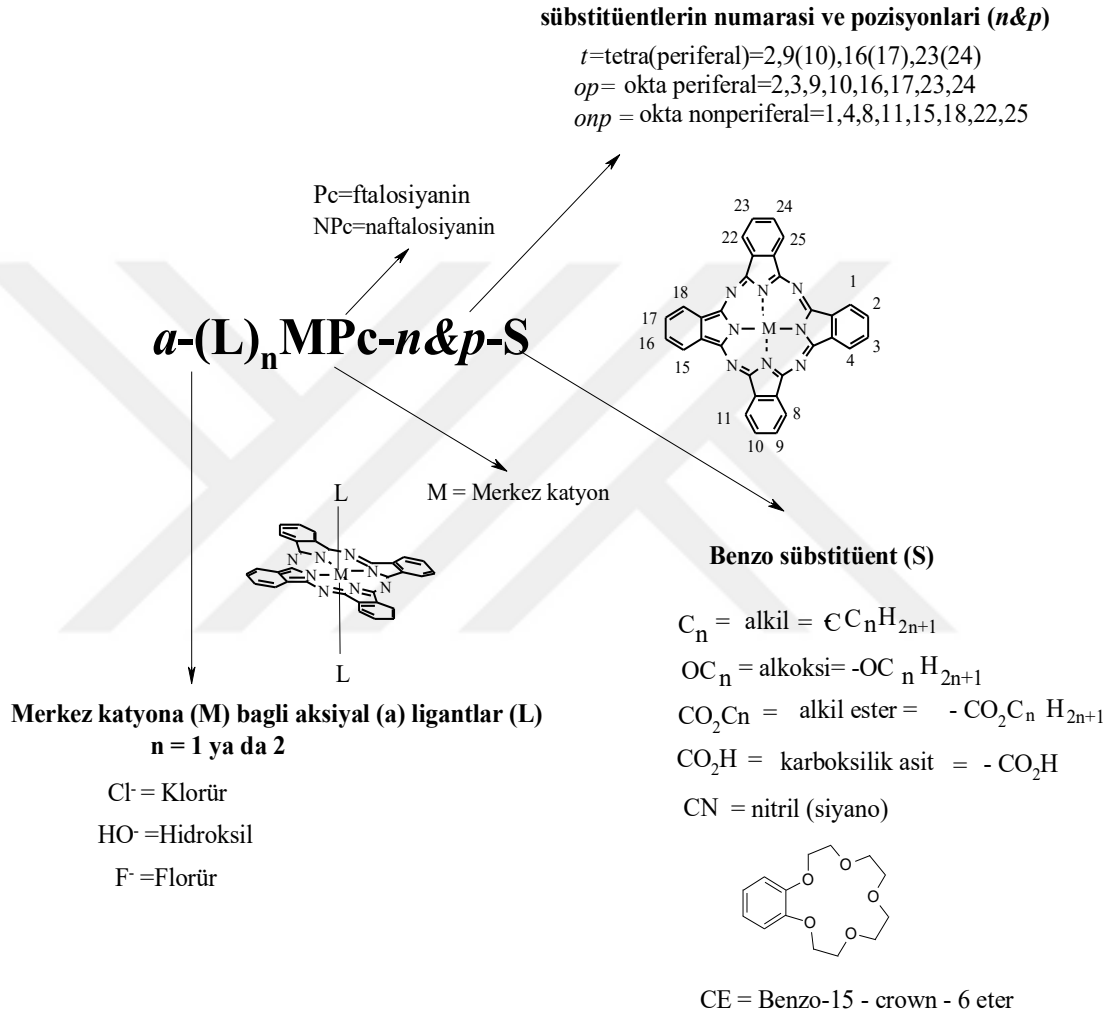
Çözünürlüğü arttırılmış süstitüe ftalosiyanınlara diğer organik yapıları bileşiklerdeki gibi konvensiyonel saflaştırma metotları da uygulanabilir. Bunlardan biri olan kolon kromatografisi en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Yapıya göre sabit faz alümina ya da silika jel seçilebilir.

Su ve organik çözücüler ile yapılan basit yıkama, ekstraksiyon gibi saflaştırma tekniklerinin yardımlarıyla da safsızlıklar uzaklaştırılabilir.

2.3 Ftalosiyanınların Adlandırılması

Aşağıda bulunan görselde (Şekil 2.5) Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılmasını göstermektedir. Benzen yapıları makrosiklik süstitüsyon için 16 tane uygun konuma sahiptirler. Periferel pozisyona sahip karbon atomları 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı pozisyonlarda bulunurken, periferel olmayan (nonperiferel - np) pozisyona sahip karbon atomları ise 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı pozisyonlarda konumlanmıştır. Tetra-süstitüte bir Pc'yi ifade etmek için kullanılan t- kısaltması genellikle dört izomerden oluşan yapıyı betimler. Mesela metal içermeyen

tetra-terciyer-butil ftalosiyenin, kısaca H₂Pc-t-tb olarak gösterilebilir. Ftalosiyenin halkasına bağlanmış olan süstitüentlere ise kısaltma gösteriminin ardında yerlerini alırlar. Periferal ve periferal olmayan süstitüentlerin her ikisini de bulunduran okta (o)-süstitüte ftalosiyenlerden oluşmuş yapılar da bulunmaktadır ve bunlar sırasıyla Op ve Onp kısaltmaları ile gösterilirler. Ftalosiyenin yapısının adlandırılması yan sayfada şematik olarak verilmiştir.



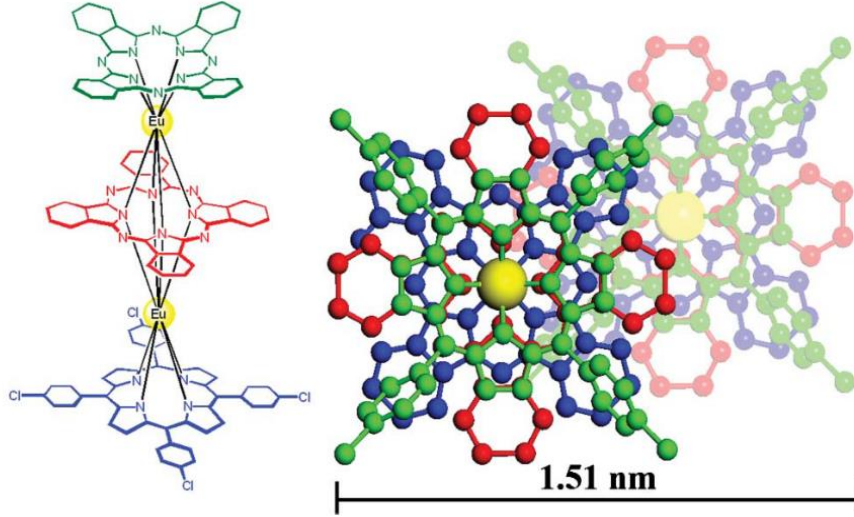
Şekil 2.5 : Ftalosiyenlerin isimlendirme şeması.

2.4 Ftalosiyenin Türleri

2.4.1 Sandviç ftalosiyenler (LnPc₂)

Sandviç ftalosiyenlerde lantanit türü metal iyonları çift ftalosiyenin halkası içeren yapılar meydana getirir. Bunlar sandviç yapılar olarak isimlendirilirler. Kararlı nötral radikal halleri ve güçlü bağlanmış ftalosiyenin üniteleri arasında bulunan kuvvetli elektronik etkileşimlerinden ötürü ilgi çekici özellikler gösterirler. Sandviç tipi

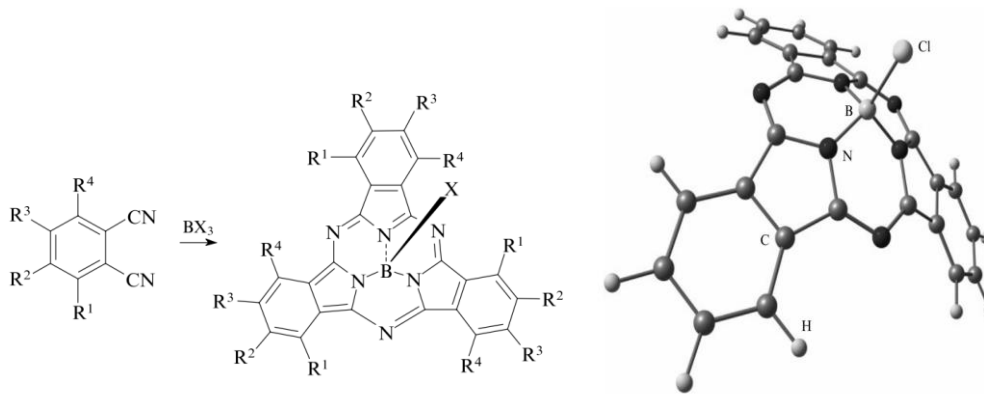
bileşikler lantanit asetat tuzları ve ftalonitril türevlerinden çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi sonucu oluşturulabilir (Lever, 1965; Lu ve diğ, 2011; Mack ve Stillman, 2012). Oluşan yapı; sandviç ftalosiyanın (MPC_2), metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) ve üçlü ftalosiyanın bileşiği (M_2Pc_3) bulundurur (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 : Sandviç ftalosiyanın molekül yapısı.

2.4.2 Subftalosiyanınlar (SubPc)

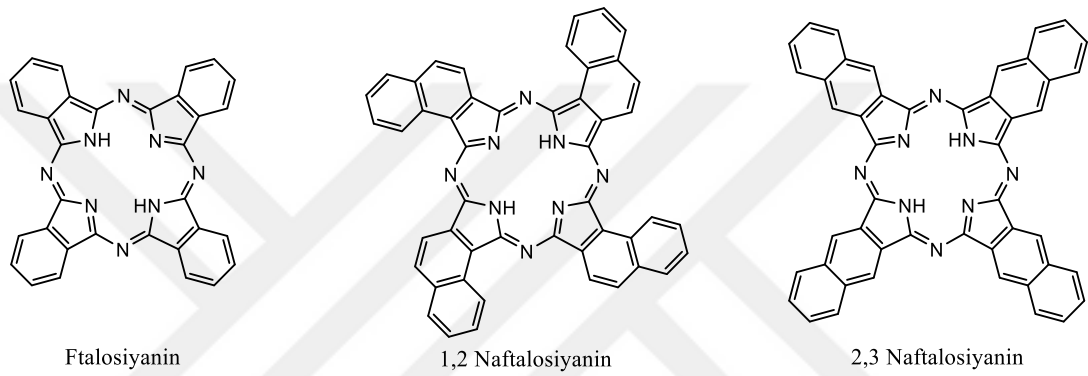
Bor halojenürler ile ftalonitrilin tepkimesi sonucu oluşan subftalosiyanınlar (Şekil 2.7), makrosiklik bileşiklerdir. Merkezde bulunan bor atomu sayesinde düzlemsel olmayan aksiyel pozisyonuna ligand bağlanabilir. Delokalize olmuş 14 π elektronu içerdiklerinden spesifik optik ve elektronik özelliğe sahiptirler ve UV görünür bölgede 305 ve 565 nm'de şiddetli pikler gözlenmektedir. Sahip oldukları C_3 simetri yapısı sayesinde bir çok araştırmacının dikkatini üzerine çekmiştir. (Tolbin ve Tomilova, 2011).



Şekil 2.7 : Subftalosiyanın molekül yapısının 2 ve 3 boyutlu gösterimi.

2.4.3 Naftalosiyaninler (NPc)

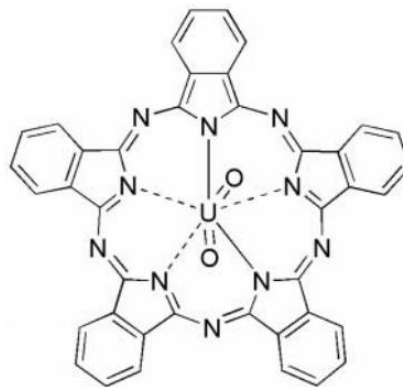
Naftalosiyanin bileşikleri ftalosiyaninlere yapısal olarak çok benzerler. Naftalosiyaninler (NPc) ftalosiyaninlerden izoindol alt birimine benzo grubunun katılmasıyla ayrılırlar (Şekil 2.8). UV-Vis spektrumunda 740-780 nm civarında Q bölgesi bandına ilişkin şiddetli pikler gözlenir. Genellikle yeşilimsi kristal şeklinde yapıda olan NPc'ler kolay süblimleşemezler ve yüksek kaynama noktalı çözücüler kullanarak tekrar kristallendirilip saflaştırılırlar. NPc sahip olduğu ek π elektron üniteleri, birçok özelliğini ve katalitik özelliklerini etkilemektedir (Hamblin ve Mroz, 2008).



Şekil 2.8 : Naftalosiyanin molekül yapıları.

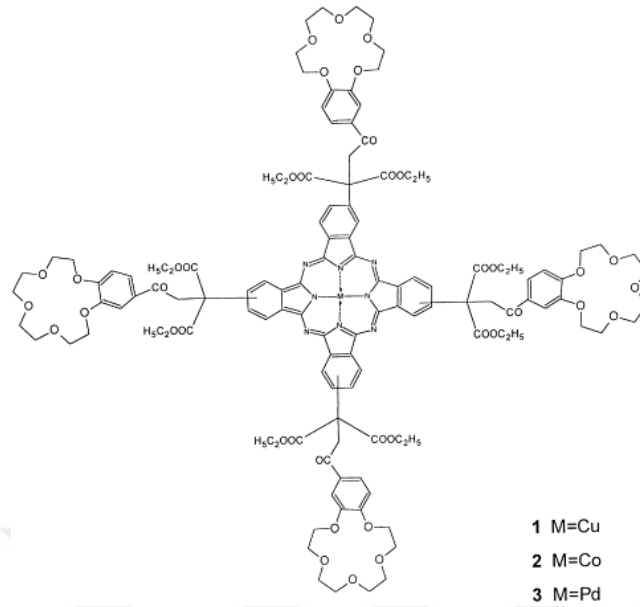
2.4.4 Süperftalosiyaninler (SüperPc)

1960'lı yıllarda ilk kez sentezlenen süperftalosiyanin bileşiğinin (SüperPc) yapısı (Şekil 2.9), 1975'te X-ışını kristalografi yöntemi ile aydınlatılabildiği görülmüştür. Su içermeyen uranyum klorür ile ftalonitril 170 °C sıcaklıkta etkileşmesi sonucunda SüperPc bileşikler sentezlenebilir. UV-Vis spektrumunda 914 nm ve 420 nm de kuvvetli çift bandı mevcuttur.



Şekil 2.9 : Süperftalosiyanin molekül yapısı.

2.4.5 Makro halkalı ftalosiyanimler

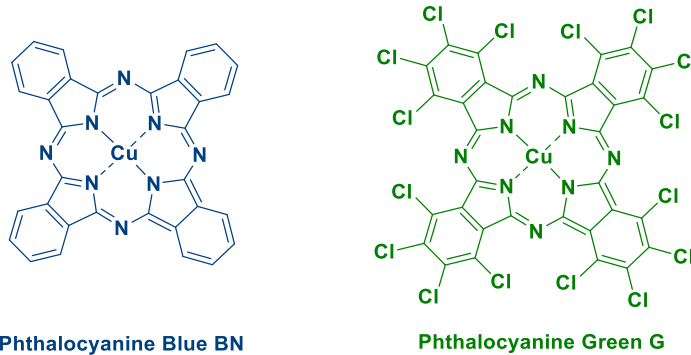


Şekil 2.10 : Makro halkalı ftalosiyanimin örneği.

Süstitüe grup olarak makrosiklik halka grubu içeren ftalosiyanimlere makro halkalı ftalosiyanimler denir ve ilk örnekleri, tetra (15crown-5) süstitüe ftalosiyanimlerdir. Bu bileşikler ilk olarak 1986 yılında Bekaroğlu ve ekibinin yapmış olduğu bir çalışmayla sentezlenen bakır ftalosiyanimin türevidir. Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında sentezledikleri metallsiz ftalosiyanimin (H_2Pc) ile birlikte çeşitli metalli ftalosiyanimin (MPc) türevlerini elde etmeyi başarmışlardır (Şekil 2.10) (Gül ve diğ, 1986).

2.5 Kullanım Alanları

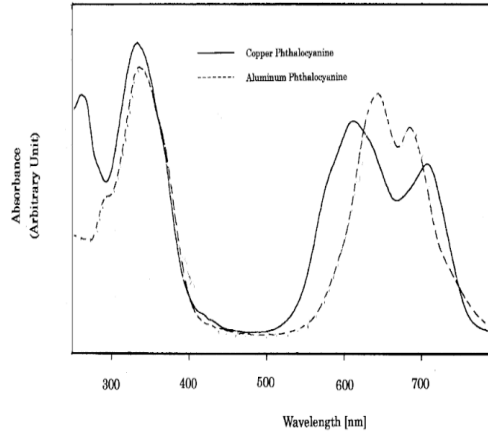
2.5.1 Boya ve pigment



Şekil 2.11 : Farklı renklere sahip ftalosiyanimin örnekleri.

J. Tcherniac ve A. Braun adlı iki Alman kimyager tarafından 1907 yılında keşfedilen mavi renkli bir madde olan, o zamanlar adı tam konamayan, ftalosiyanimin bu ilk

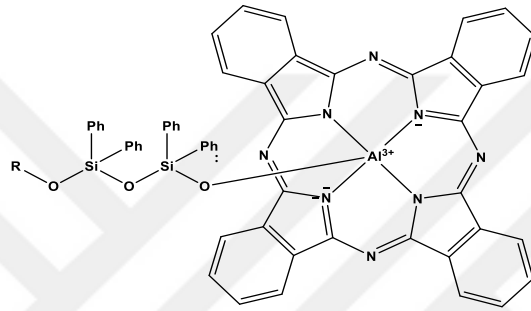
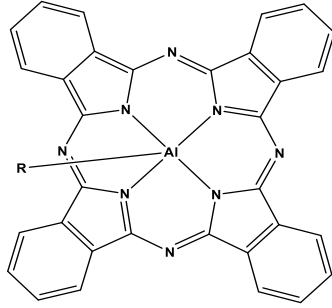
sentezinden 20 yıl sonra 1927 yılında İsviçre’de bulunan araştırmacıların yaptığı çalışmalar sonucunda sentezledikleri bakır ftalosiyanın, bakır naftaftalosiyanın, oktametil bakır ftalosiyanın tamamıyla tesadüf eseri olmuştur. Yapı ancak Scottish Dyes şirketinde yapılan üretim sırasında fark edilen mavi renkli madde ilk başta anlaşılammış fakat ardından yapılan incelemeler sonucunda yapı aydınlatılmış ve şirket çalışanları tarafından patentlenmiştir. 1953’ten itibaren endüstriyel olarak üretilen bakır ftalosiyanın, ticari ismi ile Manastır mavisi (Monastral blue), üzerine araştırmalar devam etmiş ve parlaklığını arttırmak amacıyla sülfirik asitten yeniden çöktürme ile α -tipi tanecikler üretilmiştir (Şekil 2.11). Ayrıca β -tipi taneciklere dönüşüp daha büyük ve daha mat özelliklere sahip olmasını engellemek amacıyla halojenlenmiş ftalosiyanınlar kullanılmıştır. Tekstil endüstrisinde reaktif boyar madde olarak kullanıldıkları gibi kâğıt endüstrisinde direkt boya ve mürekkep püskürtmeli baskılarda da kullanılırlar.



Şekil 2.12 : Kodak Pc ve CuPc UV-Vis spektrumu.

İnk jet (mürekkep püskürtmeli) baskılarda geleneksel bir yöntem olarak kullanılan reaktif boyalar yavaş yavaş yerini ftalosiyanın pigmentlere bırakmaya başlamışlardır. Özellikle endüstriyel alanda yapılan bu köklü dönüşüm tekstil ve reklamcılık endüstrilerinde görülmeye başlanmıştır. KODAK firmasının 2012’de iflas etmesinden önce endüstriye kazandırdığı yeni bir tür ink jet (mürekkep püskürtmeli sistem) boyası olan AlPc (Şekil 2.13) (Cas No: 81422-13-1) bu alanda yapılan yenilikçi çalışmalara örnek niteliğindedir. Asıl amaç hali hazırda kullanılan camgöbeği rengindeki, Pigment Blue 15:3 (bir çeşit CuPc), bu pigmentlere alternatif oluşturup haslık ve suya dayanımını gibi bu sektörlerdeki en kritik özelliklerini arttırmaktır. Yapıların

absorpsiyon grafiğindeki kıyaslamaları yukarıdaki spektrumda verilmiştir (Şekil 2.12) (Faulkner ve Schwartz, 2009)



Şekil 2.13 : KODAK firmasının sentezlediği AlPc.

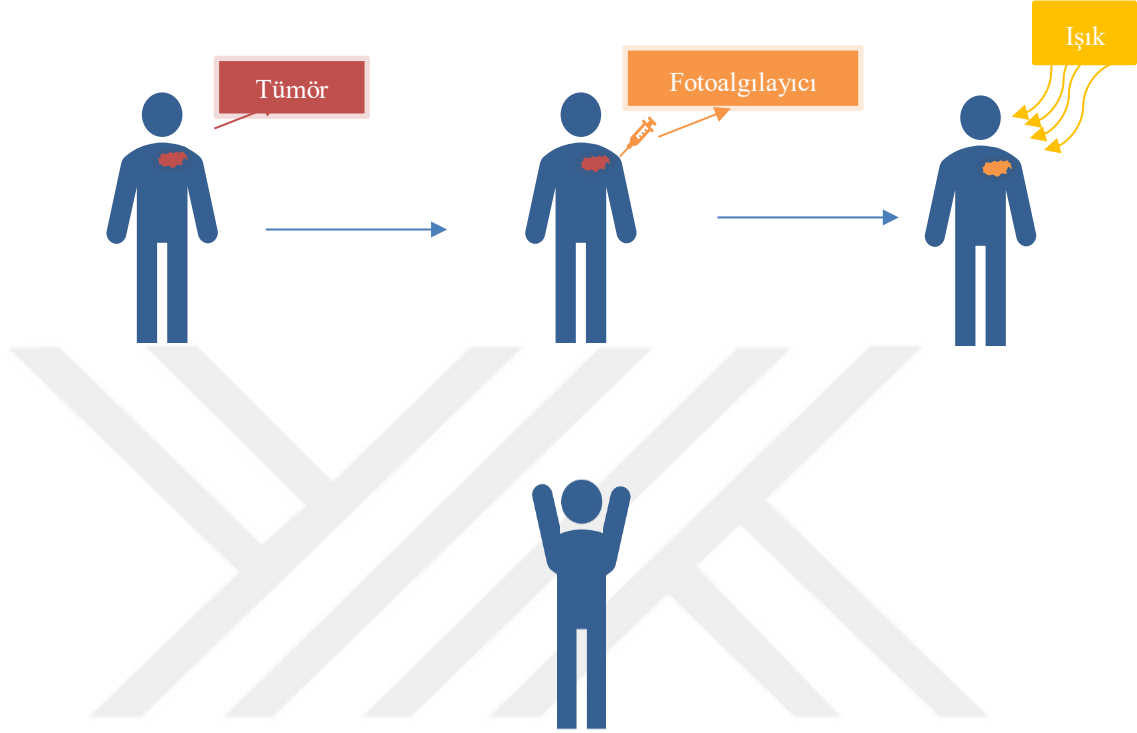
Tekstil ve ink jet kullanımların yanında ftalosiyanimler, boyar madde olarak dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin boyanmasında da kullanılmaktadır.

2.5.2 Fotodinamik terapi (PDT)

Vücudun çeşitli bölgelerinde hücrelerin kontrolsüz ve düzensiz olarak bölünüp çoğalmasıyla oluşan kötü urlara kanser denir ve 100'den fazla hastalık grubunu barındırır. Çok çeşitli kanser tipleri olsa da hepsi aynı sebeple, hücrelerin kontrol dışı çoğalmasıyla oluşur. Tedavi edilmezse ölüme bile sebep olabilir.

Günümüzde kanser tedavisi 3 ana yöntemle yapılmaktadır. Bunlar ameliyat, kemoterapi ve radyoterapidir. Ameliyat ile kanserli dokunun büyük bir bölümü alınabilir fakat iyileşme süreci aylara kadar çıkabildiği gibi hastanın ağrı ve sancısı da fazla olur. Cerrahi müdahaleden sonra hastaya gerekli görüldüğü takdirde kemoterapi veya radyoterapi uygulanabilir. Normal hücreleri mümkün olan en az şekilde tahrip eden ve kanserli hücreyi öldürmeyi amaçlayan ilaçlı bir tedavi şekli olan kemoterapi sonrası hastalarda yan etki olarak kusma, mide bulantısı, saç dökülmesi, halsizlik gibi

belirtiler sıkça görünmektedir. Radyoterapi ise ışınla tedavi yöntemi olup X-ışını kullanılmaktadır. Kimi hastalarda tedavi sonrası yorgunluk, mide bulantısı, ishal, deride kızarıklık ve yanma hissi gibi yan etkiler gözükmektedir. Bu üç ana yöntem alternatif olacak olan PDT (Photodynamic Therapy) bir çok gelişmiş ülkenin sağlık kurumlarınca onaylanmıştır (Çetinkaya, 2015).



Şekil 2.14 : Fotodinamik terapi ile kanser tedavisinin şematik gösterimi.

Fotodinamik terapi uygulamalarının ilk defa 1901 yılında, Prof. Von Tappenier'in doktora öğrencisi Oscar RAAB'a dayanmaktaydı. Terlikisi hayvan, Paramecium, hücrelerini akrinin diye adlandırılan boya ile renklendirip mikroskop altında daha görünür olmaları için çalışmalar yapıyordu. Bu çalışmalar sırasında enteresan bir durumu fark etti; camın hemen yanına bırakılan boya enjekte edilmiş ve ışık alan bir cam kapta bulunan paramecium hücreleri bir süre sonra ölmüş oldukları dikkatini çekti esas tuhaf durum ise laboratuvarda nispeten daha az ışık alan bölgede bulunan paramecium hücreleri hala yaşamaktaydılar (Daniell ve Hill, 1991).

Bu farkındalık etrafında gelişen araştırmalar sayesinde Von Tappeiner, kısa sürede toksik etkinin ortaya çıkması için, ışıkla beraber oksijenin de ortamda olması gerektiğini kanıtladı. 1970'lerde fotodinamik terapiyle kanser tedavisi tekrar gündeme gelmiştir. 1995 yılına gelindiğinde ise ilk kez Amerika'da FDA (Food and Drug Administration) tarafından porfirin bazlı boyaların kimi kanser türevlerinin (özofagus

ve akciğer) tedavisinde kullanımına izin verilmiştir. Bu tarihten itibaren birçok gelişmiş ülkede kullanılmaktadır. Günümüzde de daha etkili yaklaşımlarla (yeni boyaların (fotohissedicilerin) sentezi ve yeni ışık kaynakları) geliştirilmeye çalışılmaktadır (Turan ve diğ, 2016).

Tümörlü dokuya sahip organizmaya içerisinde sadece tümörlü dokuyu hedef alan fotoalgılayıcılar şırınga yardımıyla verilir. Bir süre bekledikten sonra tümör üzerinde yoğunlaşan fotoalgılayıcılar dışarıdan verilecek uygun dalgaboyundaki ışık enerjisini kullanarak oluşan singlet oksijenlerin yardımıyla etrafında toplandığı tümörlü dokuyu tahrip eder (Şekil 2.14) (Özçeşmeci ve diğ, 2013).

Tedavi sırasında ve sonrasında alternatif oluşturduğu geleneksel tedavi metotlarına göre daha az bir yan etkiye sahip olan PDT diğer bahsettiğimiz tedavi yöntemlerine göre çok daha avantajlıdır. Ancak tedavi sırasında kullanılan ilaçta bulunan fotohissedicinin sağlıklı hücre ile de etkileşime girme ihtimali bulunduğundan tedavi sonrasında belirli bir süre karanlıkta ışık almayan bir ortamda vakit geçirilmesi gerekmektedir. İlaç olarak kullanılan fotohissedicinin iyi seçicilik özelliğinin yüksek olması bu noktada önem kazanmaktadır. Sadece ışık varlığında toksik etki gösteren ilaç aynı zamanda yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır (Kolemen ve diğ, 2016).

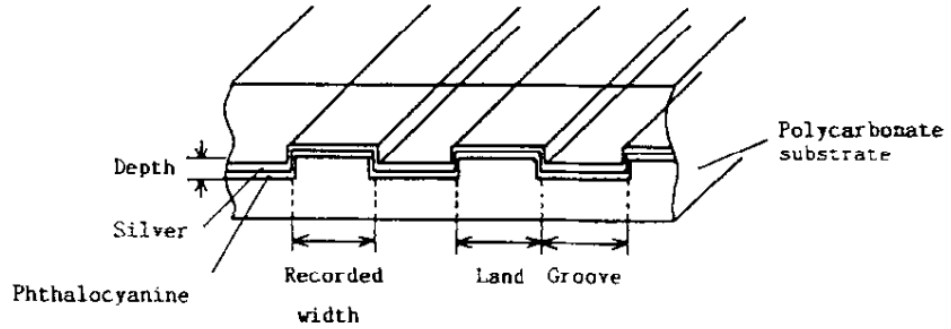
2.5.3 Optik veri depolama



Şekil 2.15 : Kompakt Diskler (CD).

Yüksek yoğunlukta data (veri) depolanması mümkün olan CD'ler (Şekil 2.15) bir dönem müzik ve bilgisayar sektörlerine damga vurmuş ve önemli bir sorunu gidermiştir. Yarı iletken lazerler aracılığıyla noktasal olarak ısıtılan ftalosiyanın süblimleştikten sonra oluşan delikler optik okuyucular tarafından okunup yazılabilmektedir.

kabiliyetine sahiptir (Şekil 2.16). Mangan, kobalt, kurşun metalleri içeren ftalosiyanın türleri bu alanda kullanılan başlıca yapılarıdır (Gu ve diğ, 1995; Thomas, 1990).

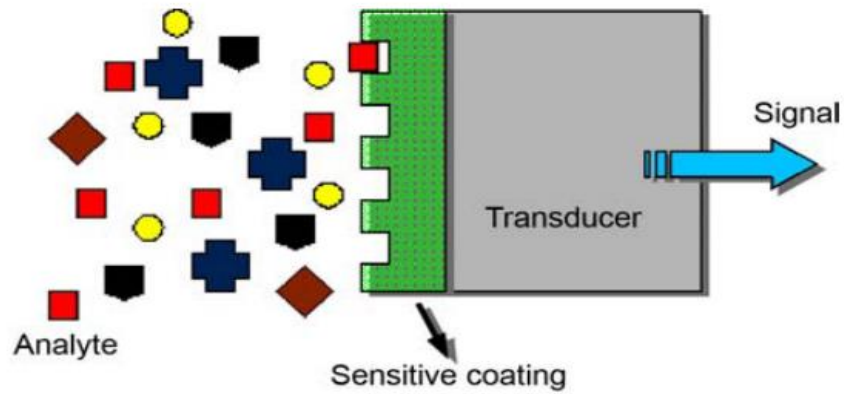


Şekil 2.16 : CD kesiti. Pc'nin bulunduğu pozisyon.

2.5.4 Kimyasal sensör

Kimyasal sensörler veya algılayıcılar, transdüser ve aktif materyal aracılığıyla kimyasal sinyalleri elektrik sinyallerine çevirebilen analitik bir cihazdır (Şekil 2.17) (Hulanicki ve diğ, 1991).

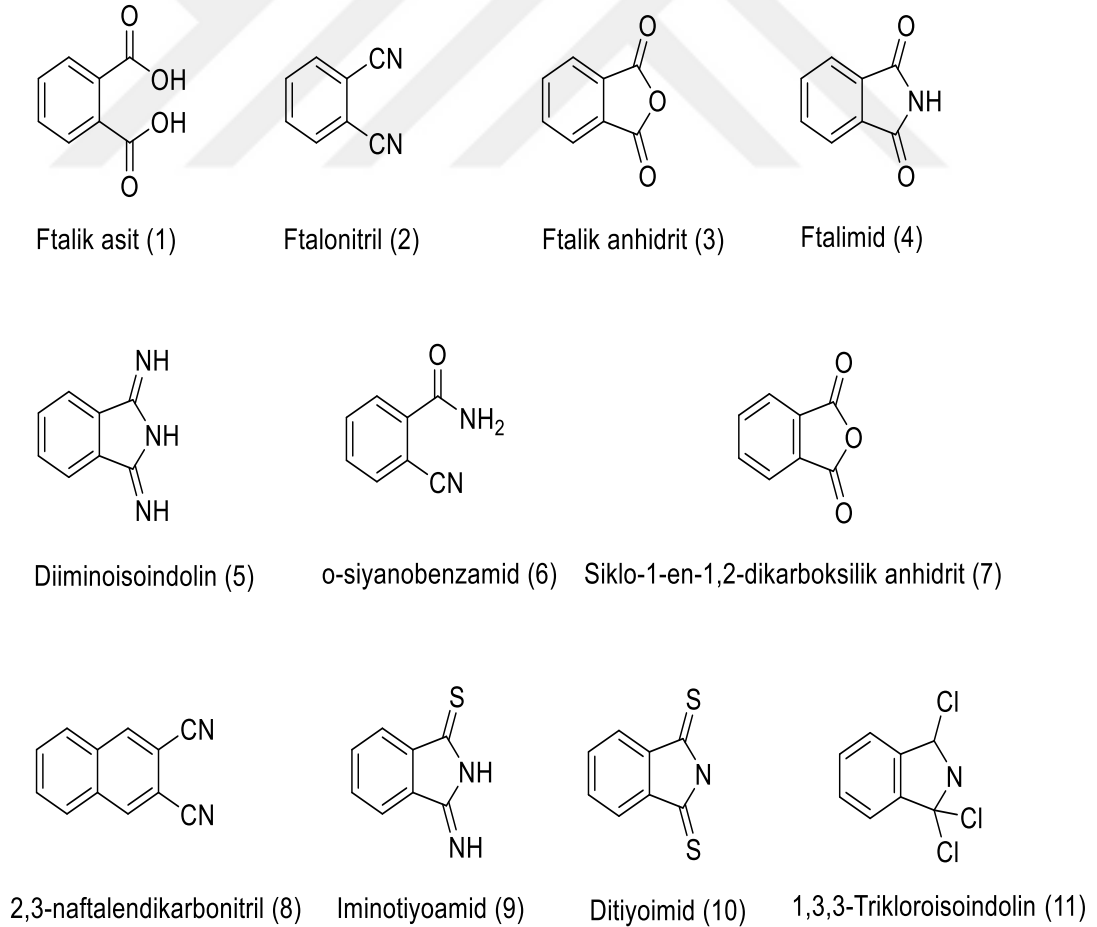
Ftalosiyaniinlerin sahip olduğu kimyasal ve fiziksel özellikleri (Redoks, optik ve elektriksel) değiştirilerek değişken çevre koşullarına duyarlı hale getirilebilir. Organik yarı iletken olan ftalosiyaniin, gaz sensörleri için iyi bir adaydır. Çeşitli merkez atomları ve sübtitüenler kullanılarak farklı kombinasyonlarda hedeflenen analite göre modifiye edilebilen ftalosiyaniin ince-film yarı iletken gaz sensörü olarak halojen deteksiyonunda (örneğin klor), azot dioksit ve organik solvent buharlarının tespitinde kullanılır (Gürek ve diğ, 2009).



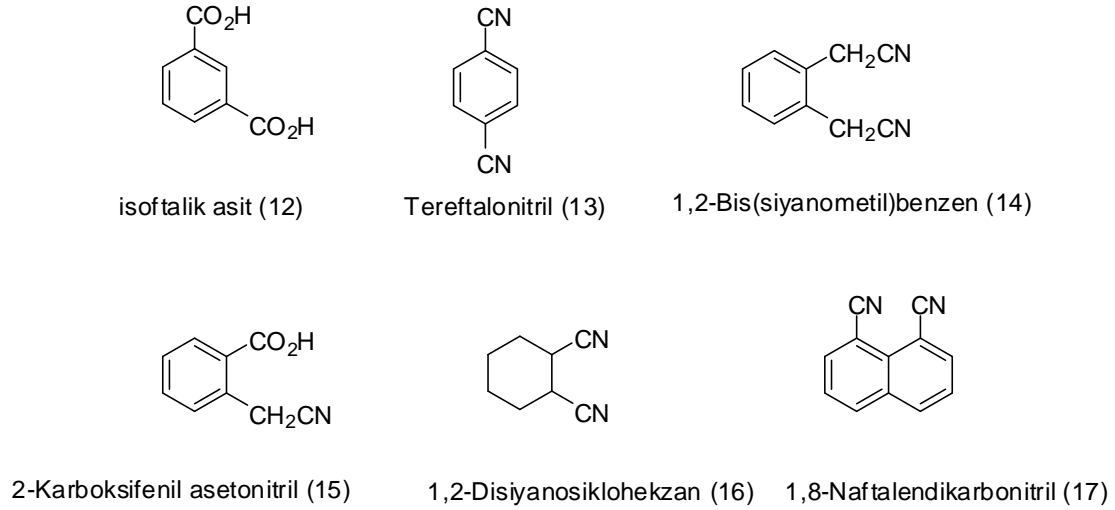
Şekil 2.17 : Kimyasal sensörlerin çalışma prensibini gösteren şema.

3. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

Ftalosiyanimler, istenilen ürün türüne göre, kullanım amacına göre farklı teknik ve metotlar uygulanarak sentezlenebilirler. Başlangıç maddesi olarak, çeşitli orto-dikarboksilik asit türevleri (Şekil 3.1) kullanılır, başlangıç maddesinin yapısının orto süstitüe olması gerekmektedir, bu sayede karboksilik asit veya diğer fonksiyonel grup, aromatik yapıdan doymuş ya da doymamış gruplar tarafından koparılamaz. Bir diğer şart da fonksiyonel gruplar arasında ikili bağ bulunmalı veya kondenzasyon reaksiyonu sonrasında yapıda bu bölgede ikili bağ oluşmasına imkân sağlayacak yapılar da bulunabilir. Bu şartları sağlamayıp ftalosiyanim sentezlenmek için uygun olmayan başlangıç bileşikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 3.2).



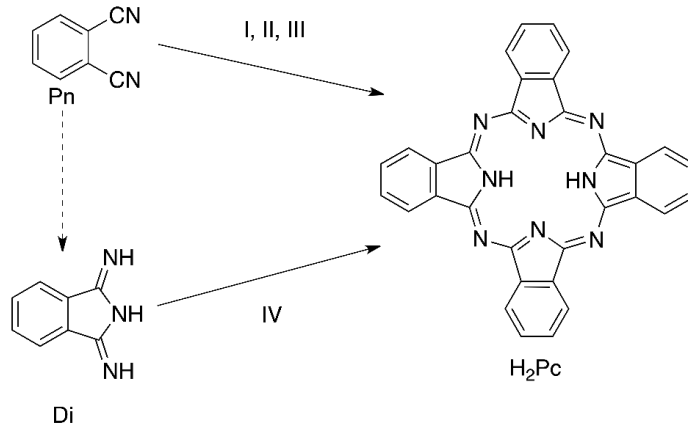
Şekil 3.1 : Ftalosiyanim sentezinde kullanıma uygun başlangıç bileşikleri.



Şekil 3.2 : Ftalosiyanın sentezine uygun olmayan başlangıç bileşikleri.

Uygun bir başlangıç malzemesiyle, bunların içinde ftalonitril yapısı en yüksek verimle reaksiyona katıldır, bir metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir solvent içerisinde reaksiyona girerek hedeflenen metalloftalosiyanın türevini oluşturulur. (Yiru ve diğ, 2004).

3.1 Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi

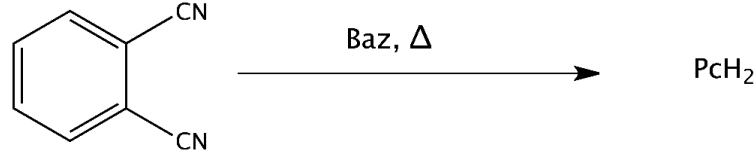


Şekil 3.3 : Metalsiz ftalosiyanın sentez şeması.

3.1.1 Ftalonitril ve baz kullanarak metalsiz ftalosiyanın sentezi (I)

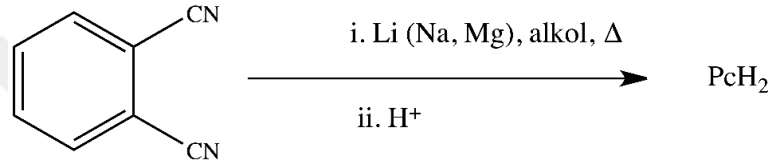
Ftalonitrilin uygun bir baz (DBU, NH₃, DBN, vb.) ile n-pentan-1-ol çözücüsü içinde 135-140 °C' de reaksiyonundan, temiz ve kolay bir yolla H₂Pc elde edilir (Şekil 3.4). Solvent olarak N,N-dimetilaminoethanol veya başka bir alkol solventi de kullanılabilir. Organik "süper bazlar" olarak tanımlanan; 1,8-diazobisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU) ve 1,5-diazobisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ftalosiyanın sentezinde

ilk kez Tomoda tarafından kullanılmıştır (Tomoda ve diğ., 1980). Bu yüzden, bu metot ve (VII) numaralı metot (metalli ftalosiyanın hazırlanmasıyla ilgili) literatürde “Tomoda yöntemi” olarak bilinir (McKeown, 2012).



Şekil 3.4 : Pn kullanılarak H₂Pc sentezi (I).

3.1.2 Metal iyonlarının sonradan çıkarılmasıyla ftalonitrilden metalsiz ftalosiyanın sentezi (II)

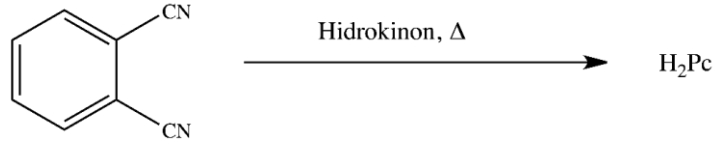


Şekil 3.5 : Pn kullanılarak H₂Pc sentezi (II).

Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Be²⁺, Ag²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ ve Sb²⁺ gibi kimi metal iyonları asit varlığında ftalosiyanın yapısını terk eder ve yerlerini hidrojen atomlarına bırakırlar (Lever, 1965). “Linstead yöntemi” olarak da bilinen bu metot (Şekil 3.5); primer alkol (genellikle n- ya da iso-pentan-1-ol) içerisine in situ olarak eklenip metallerle etkileşerek oluşan alkoksit formuna (lityum, sodyum ya da magnezyum alkoksitler) dönüşür sonrasında ftalonitrilin ilave edilip kaynatılması ile siklotetramerizasyon tamamlanır ve LiPc (Tercih edilen başlangıç metal katyonuna göre değişiklik gösterir) oluşur, ardından asit ortamında (örn. H₂SO₄) Li metalinin uzaklaştırılmasıyla H₂Pc yapısı elde edilir (Brewis ve diğ., 1998; Lukyanets ve Nemykin, 2010; McKeown, 2012)

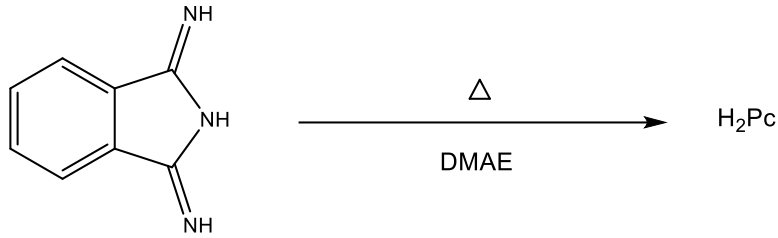
3.1.3 İndirgen kullanarak ftalonitrilden metalsiz ftalosiyanın sentezi (III)

Ftalonitrilin siklomerizasyon sonucu oluşan H₂Pc (Şekil 3.6), bunun gerçekleşmesi için iki proton ve iki elektrona ihtiyaç duymaktadır. Bu ihtiyaç, organik bir indirgen tarafından karşılanabilir, örn. hidrokinon (Snow ve diğ., 1984) ucuz ve kolay bulunabilir olması sayesinde en çok kullanılandır. Ayrıca yüksek sıcaklıklara ulaşabilen hidrokinon ftalonitrilin eriyik halde olacağı sıcaklıkta (>180 °C) bulk reaksiyonu ile ftalosiyanın sentezlenirken kullanılır (Kobayashi ve diğ., 1990; McKeown, 2012).



Şekil 3.6 : Pn kullanılarak H₂Pc sentezi (III).

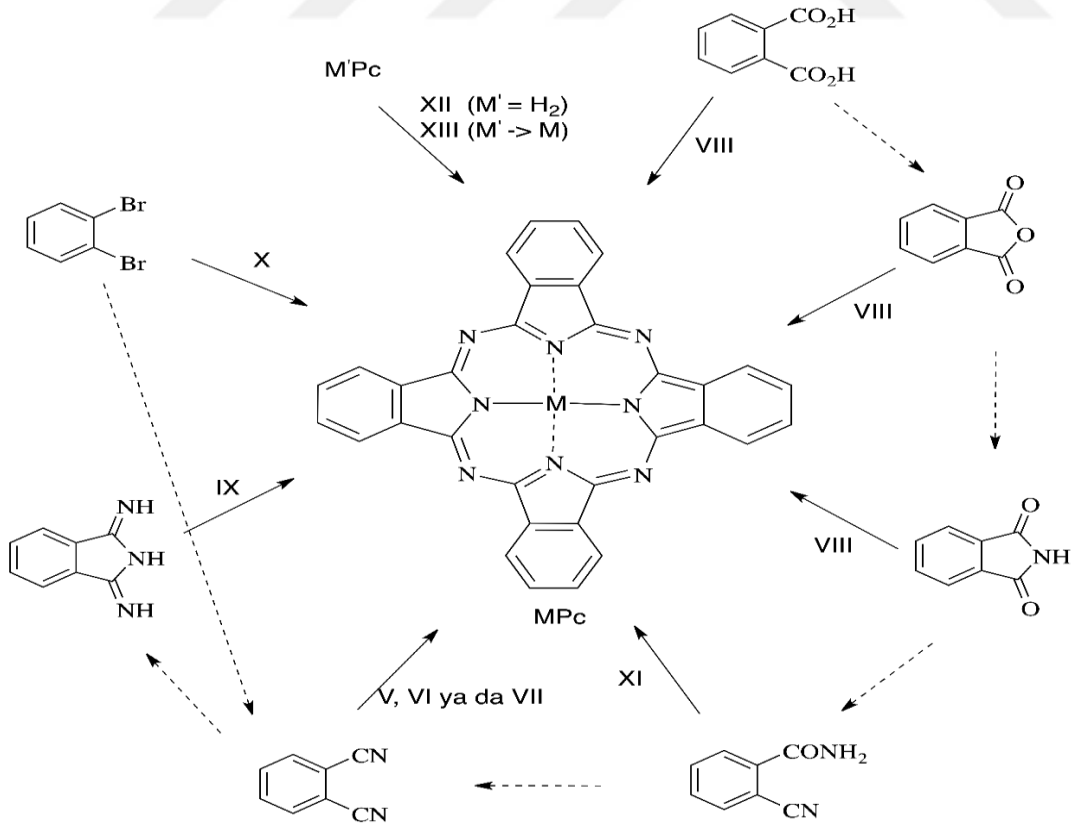
3.1.4 Diiminoizoindolin başlangıç maddesinden metallsiz ftalosiyanın sentezi (IV)



Şekil 3.7 : Di kullanılarak H₂Pc sentezi (IV).

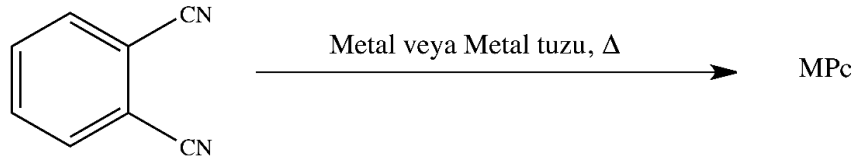
Ftalonitril gibi bir başlangıç maddesi olan diiminoizoindolin (Di), ftalonitrilin amonyak ya da DMEA ile reaksiyonu sonucu sentezlenen bu yapı H₂Pc sentezlenirken kullanılır (Şekil 3.7) (Leznoff ve Hall, 1982; McKeown, 2012)

3.2 Metalli Ftalosiyanın Sentezi



Şekil 3.8 : MPc genel sentez şeması.

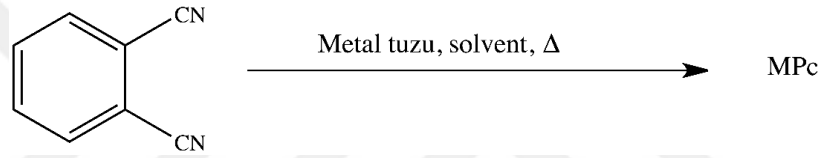
3.2.1 Bulk reaksiyonu ile ftalonitrilden metalli ftalosiyanin sentezi (V)



Şekil 3.9 : Bulk reaksiyonu ile MPc sentezi (V).

Ftalosiyanin hazırlanırken kullanılan diğer metot ise, ortamda metal tuzları varlığında ısıtılan ftalonitrilin verdiği bulk reaksiyonu (solvent kullanmadan yapılan reaksiyon çeşidi) ile gerçekleşen yöntemdir (Şekil 3.9). Ftalosiyanin halkalarda monohalojenasyona sebep olabileceğinden FeCl_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 gibi bazı metal halojenürlerin kullanımından kaçınılmalıdır (McKeown, 2012).

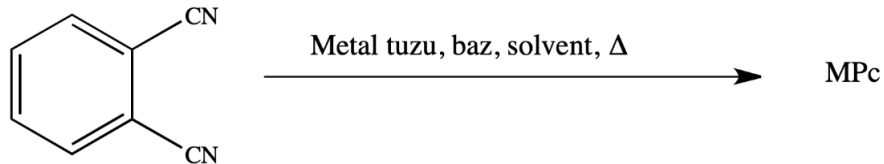
3.2.2 Solvent ortamında ftalonitrilden metalli ftalosiyanin sentezi (VI)



Şekil 3.10 : Solvent ortamında MPc sentezi (VI).

Ftalonitrillerin siklotetramerleşmesi bulk reaksiyonu örneğinde olduğu üzere solventsiz olduğu gibi solventli ortamda da yapılabilmektedir. Bu metotta (Şekil 3.10) kullanılabilir solventin yüksek kaynama noktasına sahip olması beklenmektedir DMF, kinolin, DMAE ve 1-kloronaftalen gibi (Leznoff ve Hall, 1982). Solvent kullanılmasının asıl sebebi, metal halojenürlerden monohalojenli ftalosiyanin yapısının oluşmasını engellemektir. Metot II'deki yöntemle ftalosiyanin sentezlenir.

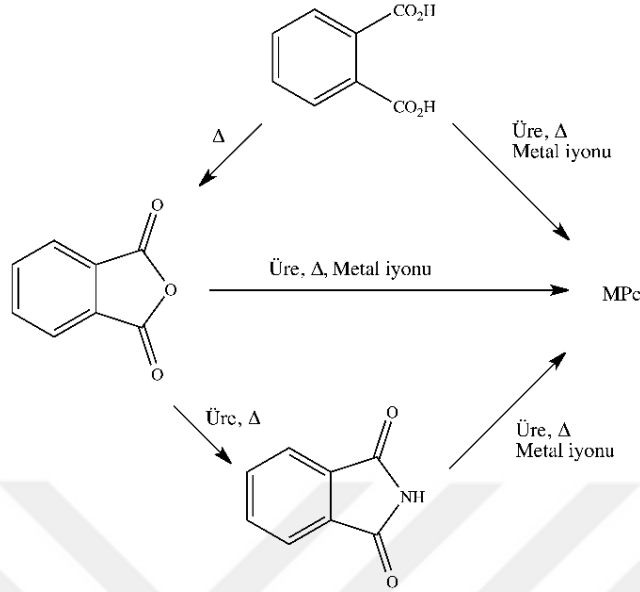
3.2.3 Ftalonitril ve baz kullanarak metalli ftalosiyanin sentezi (VII)



Şekil 3.11 : Pn ve baz kullanarak MPc sentezi (VII).

Metot I'in modifiye hali olan bu yöntemde tek fark tepkimeye giren maddelerde, metal iyonunun template etkisinden faydalanmak amacıyla, metal tuzu kullanılmasıdır (Şekil 3.11) (McKeown, 2012).

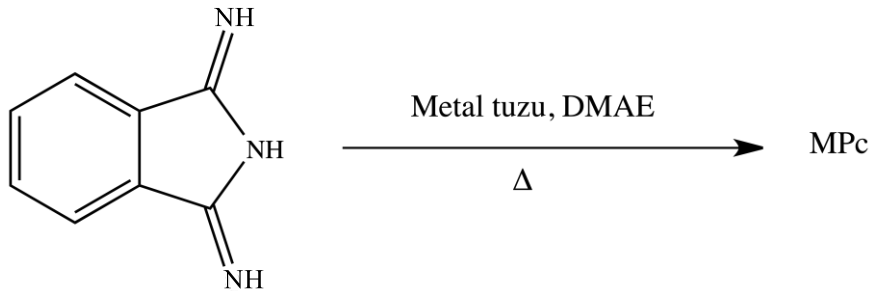
3.2.4 Ftalimid, ftalikasit veya ftalikanhidrit kullanılarak metalli ftalosiyenin sentezi (VIII)



Şekil 3.12 : Ftalimid, ftalik asit veya ftalik anhidrit kullanılarak metalli ftalosiyenin sentezi (VIII).

Metal içeren ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılabilecek uygun başlatıcılardan olan ftalimid, ftalik asit ve ftalik anhidrit, ticari olarak daha uygun olduklarından, özellikle ftalik anhidrit, endüstride ftalonitrilden daha fazla kullanılmaktadır. Reaksiyonda azot kaynağı olarak üre kullanılmaktadır. Yukarıda görülen ftalik asitten ftalik anhidrit yolu üzerinden ftalimid oluşumu aslında 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinde ftalosiyenin keşfinin de bir nevi haritasıdır (Şekil 3.12) (McKeown, 2012).

3.2.5 Diiminoizoindolin kullanarak metalli ftalosiyenin sentezi (IX)

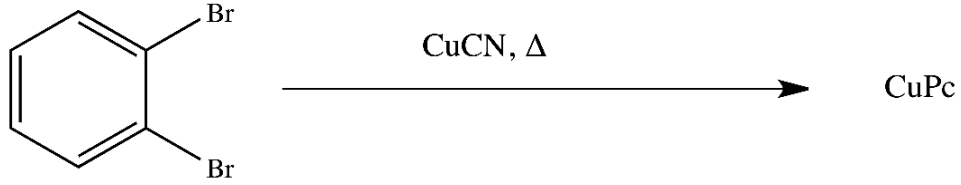


Şekil 3.13 : Diiminoizoindolin kullanarak MPc sentezi (IX).

Metot IV'e yapılan basit bir modifikasyonla ortaya çıkan bu yöntemdeki tek fark reaktantlar içinde bulunan metal tuzudur (Şekil 3.13). Bu sayede diiminoizoindolinin

siklotetramerleşmesi sonucu metal içeren ftalosiyanın yapısı oluşur (McKeown, 2012).

3.2.6 1,2-Dibromobenzen kullanarak bakır(II) ftalosiyanın sentezi (X)



Şekil 3.14 : 1,2Dibromobenzen kullanarak bakır(II) ftalosiyanın sentezi (X).

1,2-Dibromobenzen ile bakır(I)siyanür'ün muamele edilmesinde yan ürün olarak ortaya çıkan bakır(II)ftalosiyanın ilk kez 1927'de gözlenmiştir (Şekil 3.14) (McKeown, 2012).

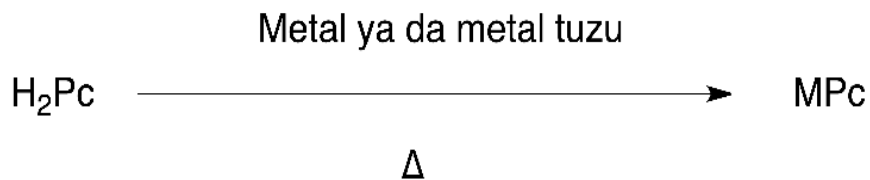
3.2.7 2-Siyanobenzamid kullanarak MPc sentezi (XI)



Şekil 3.15 : Siyanobenzamid kullanarak MPc sentezi (XI).

2-Siyanobenzamid başlangıç maddesinin metal yada metal tuzu varlığında bulk reaksiyonuyla (solvent kullanmadan yapılan reaksiyon ile) süstitüe olmamış ftalosiyanın eldesidir (Şekil 3.15) (McKeown, 2012).

3.2.8 Metalsiz ftalosiyandan metalloftalosiyanın (MPc) eldesi (XII)

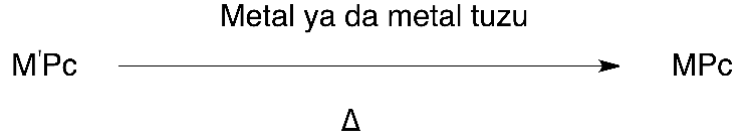


Şekil 3.16 : H₂Pc kullanılarak MPc sentezi (XII).

H₂Pc'nin çoğu metal iyonuyla yaptığı kompleksleşme yüksek verimlilikte gerçekleşir (Şekil 3.16). Süstitüe olmamış metal içeren ftalosiyanın hazırlanması için yüksek

kaynama noktasına sahip aromatik solventler kullanılmalıdır 1-kloronaftalen veya kinolin gibi (McKeown, 2012).

3.2.9 Metal iyonu değiştirme yöntemiyle metalli ftalosiyanın sentezi (XIII)

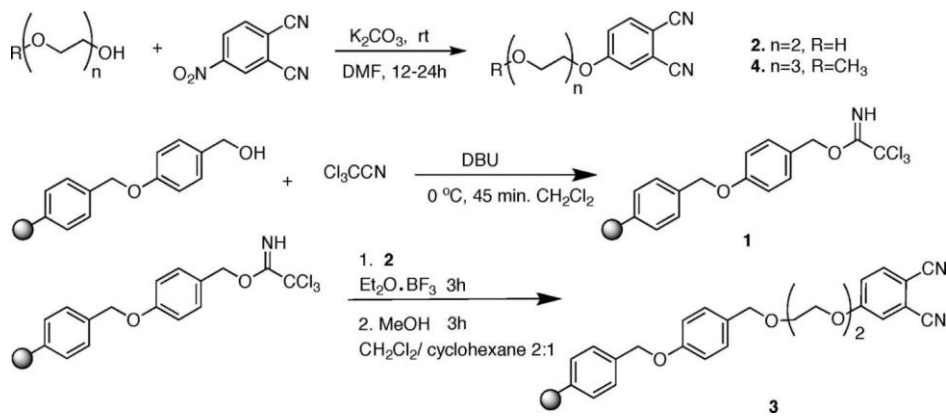


Şekil 3.17 : Metal iyonu değiştirme yöntemiyle MPc sentezi(XIII).

Özellikle Li veya Na iyonlarına sahip ftalosiyaninlere kolayca uygulanan bu metot metal içeren ftalosiyanın hazırlanması için en verimli ve uygun yöntemdir (Şekil 3.17). Etanol ya da aseton gibi polar solventlerin bulunduğu ortamda kolayca halkadan ayrılan bu metaller ortamda farklı bir metal iyonu varlığında halkayı diğer metale bırakacaktır (McKeown, 2012).

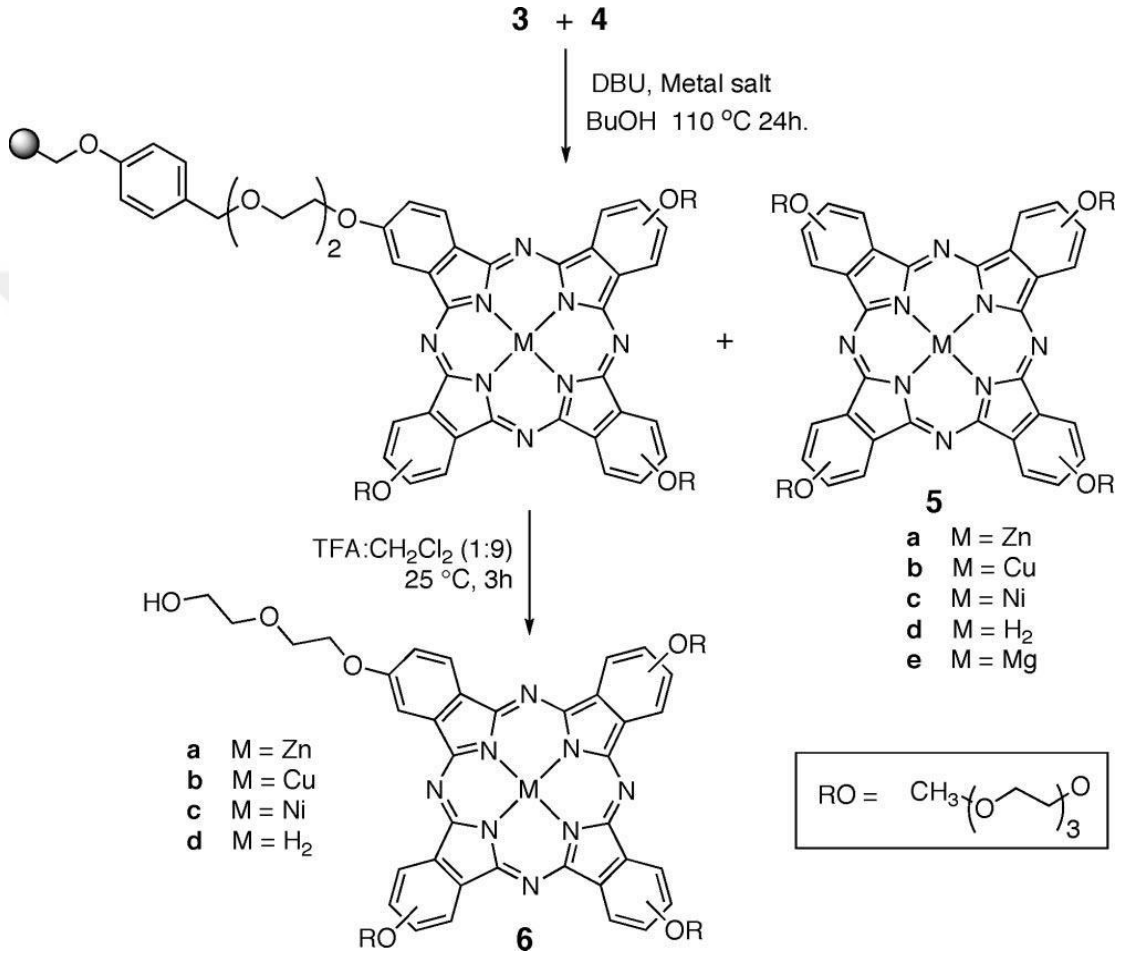
3.3 Eterik Gruplarla Sübstitüe Ftalosiyanın Örnekleri

“Coordination Chemistry Reviews” dergisinde Dumoulin ve ekibi farklı uzunluklarda, farklı pozisyonlarda konumlandırılmış, dallanmış veya lineer sübstitüsyon düzenine sahip polietilen glikol grupları içeren suda çözünür ftalosiyanın yapılarına ait yayınları derlemişler ve aslında hidrofobik olan ftalosiyanın makro halkasının hidrofilik yapıların ilave edilmesiyle oluşan yapı az veya çok amfifilik özellik gösterdiğini belirtmişlerdir. Suda çözünürlüğü genel amfifilik dengesine bağlı olduğu gibi agregasyon, sulu ortamın pH değeri, iyonik kuvvet, yardımcı solvent varlığı gibi diğer parametrelerin de suda çözünürlük özelliğine etkisinden bahsetmişlerdir (Dumoulin ve diğ, 2010).



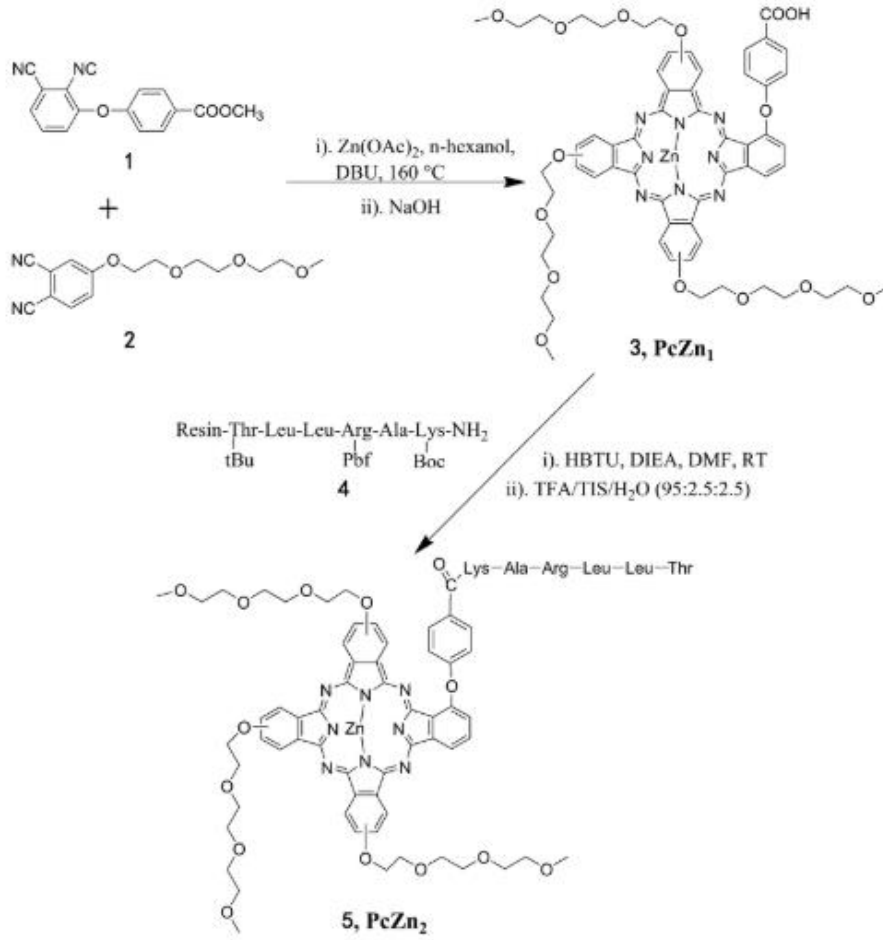
Şekil 3.18 : Robert P. Hammer ve grubunun sentezlediği ligandlar.

S. Sibel Erdem, Irina V. Nesterova, Steven A. Soper ve Robert P. Hammer, 2008 yılında yaptıkları çalışmada asimetrik süstitüe ftalosiyanın sentezini katı faz üzerinden gerçekleştirerek bu konuya yeni bir yaklaşım getirmişlerdir. Tercih ettikleri ligandların (Şekil 3.18) hidrofilik özelliğini son aşamada PEG ile bir seviye daha arttırmayı başaran grup (Şekil 3.19), suda çözünebilen ftalosiyanın literatürüne katkıda bulunmuşlardır (Erdem ve diğ, 2008a).



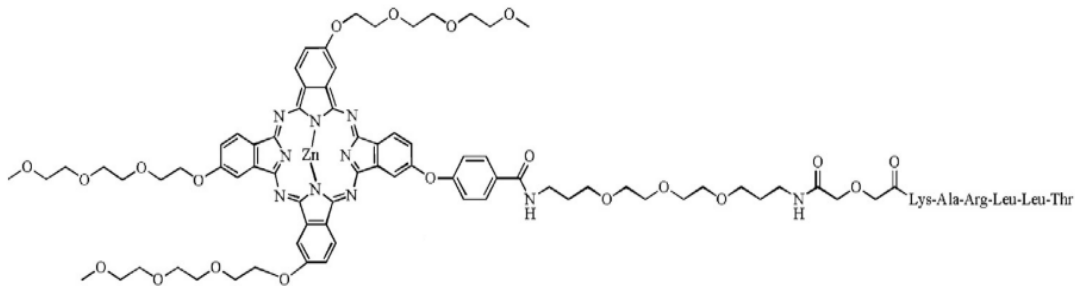
Şekil 3.19 : Robert P. Hammer ve grubunun sentezledikleri ftalosiyanın (Pc) bileşikleri.

2016 yılında Fu Li, Qian Liu, Zhenzhen Liang, Jin Wang, Mingpei Pang, Weiqiang Huang, Wenjie Wu and Zhangyong Hong yaptıkları çalışmada ftalosiyanın fotoalgılayıcıları daha fazla hidrofilik yapmak ve PDT’de kullanım verimi arttırmayı amaçlamıştır. Sentezledikleri yüksek hidrofilik özelliğe sahip trietilenglikol monometil eter ile süstitüe edilen ftalosiyanın halkalarının hedef hücreye karşı seçiciliğinin gliserol süstitüe ftalosiyaninlere göre daha fazla olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca peptit bağlarıyla modifiye edildiği (Şekil 3.20) takdirde hedef hücre seçiciliğinin arttığına dikkat çekmişlerdir (Li ve diğ, 2016).



Şekil 3.20 : Peptit bağlarıyla modifiye edilmiş süstitü ZnPc sentezi.

Geçtiğimiz yıl (2018) yayımlanan makalelerinde Q. Chen ve ekibi sentezledikleri peptit bağları içeren, yüksek çözünürlük özelliklerine sahip ftalosiyanın molekülünün fotoalgılayıcılık özelliğini araştırmışlardır. Sentezledikleri çeşitli yapılar arasında yaptıkları kıyaslamada PC-3 adlı yapının (Şekil 3.21) tümörlü hücreye karşı seçiciliğinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır (Chen ve diğ., 2018).



Şekil 3.21 : Q. Chen ve ekibinin sentezledikleri ftalosiyanın (Pc) örneği.

4. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

İleri teknolojik malzemeler sınıfına giren ftalosiyanimler sahip oldukları birçok özellik sayesinde gaz ve kimyasal sensör, sıvı kristal, non-lineeroptik ve fotodinamik terapi (PDT) gibi birçok alanda geniş bir uygulama potansiyeline sahiptirler. Ftalosiyanim bileşiklerinin çok çalışılan uygulama alanlarından birisi de fotodinamik terapide fotoalgılayıcı olarak kullanılmalarıdır. PDT, uygun dalga boyundaki ışıkla aktive olan molekülün (fotoalgılayıcının) enerji salınımı yaparak ortamda bulunan oksijen molekülünü bir üst mertebeye yükseltmesiyle oluşan singlet oksijen halinden normal hale dönüştürken yayımlanan enerjinin tümörlü dokuyu tahrip etmesi prensibine dayanır. Suda çözünebilen ftalosiyanimlerin sentezlenmesi PDT de olduğu gibi diğer biyolojik uygulamalar açısından da çok önemlidir.

Bu çalışmada, periferik konumlarında tetraetilenlikolmetileter grupları içeren tetra süstitüe yeni suda çözünür metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk kısmında ticari olarak satın alınmış olan 4-nitroftalonitril kullanılarak 4-(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi)ftalonitril (**1**) bileşiği elde edilmiş, daha sonra 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi)ftalosiyanim (**2**) türevi sentezlenmiştir. Metallsiz olarak sentezlenen (**2**) numaralı ftalosiyanim bileşiği istenilen metal tuzlarıyla etkileştirilerek bakır (**3**), çinko (**4**) ve kobalt (**5**) merkez atomlarına sahip metalli ftalosiyanim kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen başlangıç maddeleri ve ftalosiyanimler (H₂Pc, CuPc, ZnPc, CoPc) spektroskopik yöntemler (FT-IR, UV-Vis, NMR) kullanılarak karakterize edilerek literatüre yeni bileşikler kazandırılmıştır.



5. DENEYSEL KISIM

5.1 Kullanılan Maddeler

4-nitroftalonitril, tetraetilenglikolmonometileter, potasyum karbonat (K_2CO_3), lityum metali, bakır klorür ($CuCl_2$), çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2$), kobalt klorür ($CoCl_2$), etanol, metanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), hekzan, kloroform ($CHCl_3$), diklormetan (CH_2Cl_2), tetrahidrofuran (THF), etil asetat, 2-dimetilaminoetanol, hidroklorik asit (HCl), magnezyum sülfat ($MgSO_4$), celite, silikajel.

5.2 Kullanılan Cihazlar

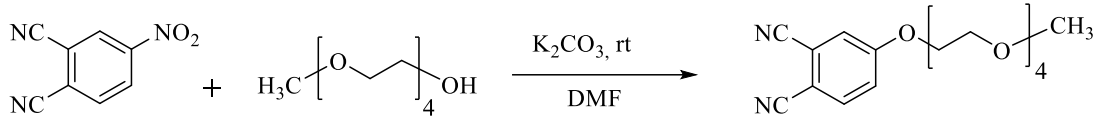
Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrofotometresi	: Scinco UV/ Vis spektrofotometre
1H NMR Spektrometresi	: NMR Spektrometresi (500 MHz-Agilent)
^{13}C NMR Spektrometresi	: NMR Spektrometresi (126 MHz-Agilent)
Kütle Spektrometresi	: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS spek.

5.3 Başlangıç Bileşiğinin Sentezi

5.3.1 4-(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi)ftalonitril (1)

4-Nitroftalonitril (2 g, 11,56 mmol) ve tetraetilenglikolmonometileter (2,80 g, 13,46 mmol) 25 mL kuru DMF içerisinde çözülür. Daha sonra susuz K_2CO_3 (4,68 g, 34 mmol) bir saat süre içerisinde reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon 40 saat oda sıcaklığında azot atmosferi altında karışmaya bırakılır. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı 300 mL buzlu suya dökülür. Ürün kloroform (5x100 mL) ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilip $MgSO_4$ ile kurutulduktan sonra kloroform vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen yağimsı madde silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak EtOAc-Hegzan (1:1) karışımı kullanılarak

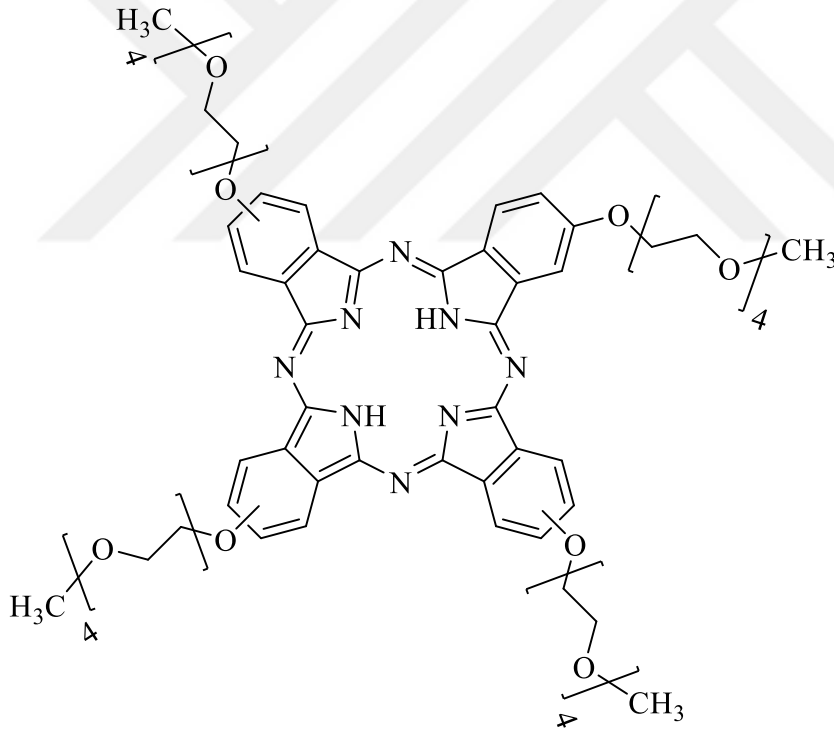
saflaştırılır. Elde edilen ftalonitril türevi (Şekil 4.1) CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, aseton, DMF ve DMSO gibi birçok organik çözücünde çözünmektedir. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$ Verim: 2,86 g (% 74). Bileşiğe ait FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ve MALDI-TOF kütle spektrumları ektedir.



Şekil 4.1 : 4-(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi)ftalonitril bileşiğinin (1) sentezi.

5.4 Ftalosiyanınların Sentezleri

5.4.1 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyanın (2)

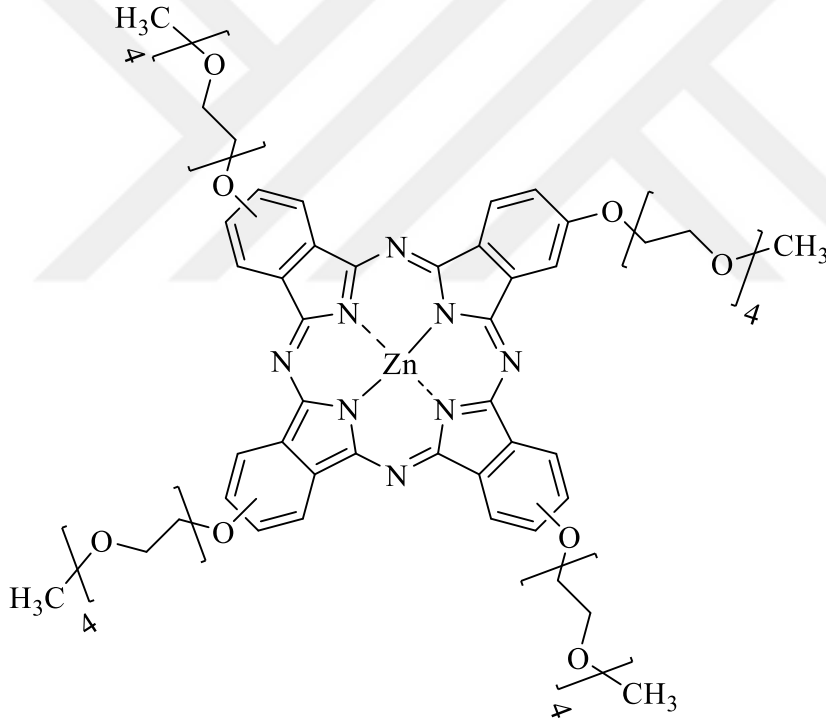


Şekil 4.2 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyanın bileşiği (2).

0,01 g (1,4 mmol) lityum 3 mL pentanol içerisinde 80 °C sıcaklıkta 10 dakika karıştırılır. Karışıma 1,34 g (4 mmol) 1 bileşiği ilave edilerek sıcaklık 140 °C'ye çıkartılır. Reaksiyon karışımı kapalı bir tüp içerisinde azot atmosferi altında 5 saat daha karıştırmaya devam edilir. Oluşan koyu yeşil renkli dilyum ftalosiyanın bileşiği

5.4.3 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyanoçinko(II) (4)

0,30 g (0,225 mmol) **2** bileşiği ve 0.045 g (0,225 mmol) susuz $Zn(CH_3COO)_2$ kapaklı tüpe ilave edilir ve 3 mL 2-dimetilaminoetanol (DMAE) eklendikten sonra kapak kapatılır. 140 °C'de ve azot atmosferi altında yaklaşık 20 saat boyunca karışmaya bırakılır. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ardından içerisinde yaklaşık 70 mL hekzan bulunan behere dökülerek çöktürülür. Katı çökelti hekzan ile defalarca yıkandıktan sonra THF içerisinde çözülür, celite üzerinden süzme yapılır, metanolün kullanıldığı silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile safsızlıklar uzaklaştırılır. Daha sonra yürütücü olarak THF kullanılarak hedef ürün bileşiği saf olarak elde edilir (Şekil 4.4). $C_{68}H_{88}N_8O_{20}Zn$; Verim: 0,12 g (% 38). E.N.>200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF kütle spektrumları ektedir.

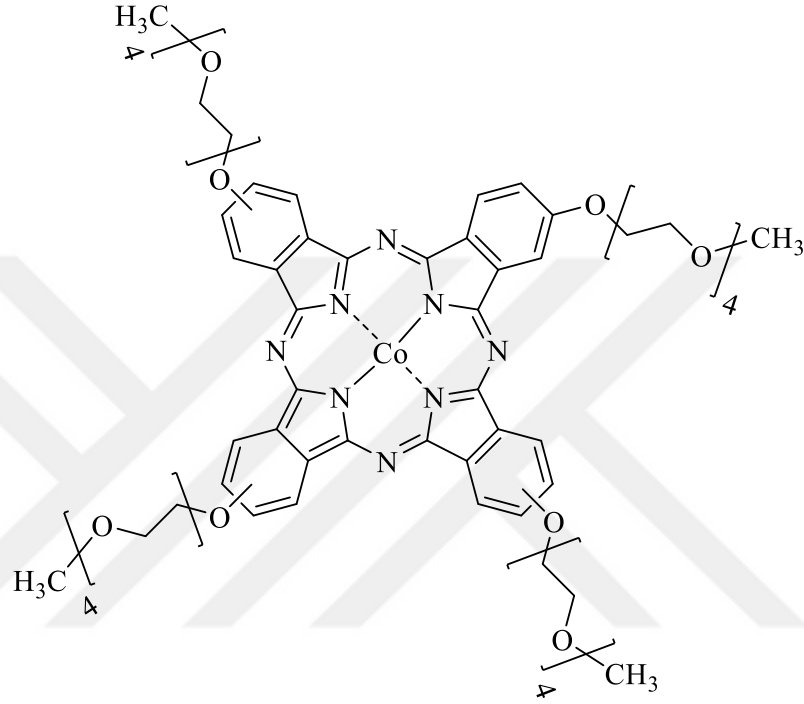


Şekil 4.4 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyanoçinko(II) bileşiği (4).

5.4.4 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi) ftalosiyanoçinko(II) (5)

Reaksiyon kabına ilave edilen 0,40 g (0,30 mmol) **2** bileşiği ve 0.04 g (0,30 mmol) susuz $CoCl_2$ 4 mL DMAE içeren karışım azot altında kapalı bir tüpte 140 °C' de yaklaşık 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon bittikten sonra oda sıcaklığına

soğutulan çözelti, heksana çöktürülür. Çökelti, heksan ile iyice yıkandıktan sonra celite ile adi süzme yapılır ve kolon kromatografisi (silikajel) yardımıyla saflaştırılır. Yürütücü olarak ilk önce MeOH kullanılır ve bu sayede safsızlıklar uzaklaştırılır ve geriye kalan saf ürün bileşiğini (Şekil 4.5) kolondan kurtamak amacıyla da THF tercih edilir. $C_{68}H_{88}CoN_8O_{20}$; Verim: 0,14 g (% 34). E.N.>200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis ve MALDI-TOF kütle spektrumları ekteedir.



Şekil 4.5 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)ftalosiyaniyatokobalt(II) bileşiği (5).



6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada ilk olarak hedeflenen ftalosiyanın komplekslerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan ftalonitril bileşiği (**1**) sentezlenmiştir (Chen ve diğ, 2018; Erdem ve diğ, 2008b; Li ve diğ, 2016). **1** bileşiğinin Li metali varlığında n-pentanol içerisinde siklotetramerizasyonu sonucu periferik konumlarda 2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi grupları taşıyan simetrik tetrasüstitüe metalsiz ftalosiyanın bileşiği (**2**) elde edilmiştir.

Sentezlenen ftalonitril bileşiğinin (**1**) yapısı FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

2-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)etoksi grubu taşıyan **1** nolu bileşik, tetraetilenglikolmonometileter ve 4-nitroftalonitril bileşiğinin K₂CO₃ bazı varlığında kuru DMF içerisinde aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu % 74 verimle elde edilmiştir. **1** nolu bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil A.1) aromatik ve alifatik gerilme titreşimleri sırasıyla 3079 ve 2874-2821 cm⁻¹ aralığında gözlenirken, C≡N gerilmeleri 2230 cm⁻¹'de, C-O-C gerilme titreşimleri ise 1096 cm⁻¹'de kaydedilmiştir. **1** bileşiğinin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (Şekil A.2) incelendiğinde aromatik protonlara ait üç proton sırasıyla 7.55 (d, H1, Ar,1H), 7.17 (d, H2, Ar,1H) ve 7.55 (dd, H3, Ar,1H) ppm arasında, OCH₂ gruplarına ait protonlar sırasıyla 4.06 (m, H4,H5, OCH₂, 4H), 3.68 (m, H6,H7, OCH₂, 4H), 3.50-3.32 (m, H8-H11, OCH₂, 8H) ve OCH₃ grubuna ait protonlar ise 3.13 (s, CH₃, 3H) ppm' de gözlenmiştir. Bileşiğin CDCl₃ içinde alınan ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil A.3) aromatik halkadaki karbonlar 161.97 (Ar-CO), 135.21 (Ar-CH), 119.89 (Ar-CH), 119.65 (Ar-CH), 115.73 (Ar-C), 106.75 (Ar-C) ppm' de, nitril karbonları 115.73 (C≡N), 115.27 (C≡N) ppm' de, OCH₂ gruplarına ait 8 karbon 72.53–68.62 (OCH₂) ppm' de ve CH₃ grubuna ait karbon 58.66 ppm' de gözlenmiştir. **1** nolu bileşiğin MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda (Şekil A.4) [M+1]⁺ pikine karşılık gelen değer 335.397 *m/z* olarak bulunmuştur.

Simetrik süstitüe ftalosiyanınlar, istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden sentezlenebilir. Çalışmada öncelikle **1** nolu dinitril bileşiğinin lityum

metali varlığında n-pentanol içerisindeki siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu dilyum ftalosiyanın türevi elde edilmiş ve ardından HCl ile asitlendirilerek metallsiz ftalosiyanın bileşiğine (2) geçilmiştir. Metalli ftalosiyanınlar (3-5) ise 2 nolu bileşiğin susuz CuCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve CoCl_2 tuzları ile 2-dimetilaminoetanol içerisinde 24 saat süreyle kaynatılması ile elde edilmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin (2-5) yapısı FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis ve kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Ftalosiyanın türevlerinin FT-IR spektrumları (Şekil A.5, Şekil A.9, Şekil A.16) incelendiğinde, 1 bileşiğinin nitril gruplarının karakteristiği olan 2230 cm^{-1} 'deki keskin pikin gözlenmemesi ftalosiyanın oluşumunu için en önemli kanıt olmuştur. Ayrıca, $3060-3071\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik, $2920-2821\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik C-H gerilim bantları ve C-O-C gruplarına ait pikler $1090-1098\text{ cm}^{-1}$ dolaylarında gözlenmiştir. Metallsiz ftalosiyanın türevine ait halka içi NH gerilme titreşimleri ise 3291 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin (2) $^1\text{H NMR}$ spektrumunda (Şekil A.6), $7.96-6.57$ ppm arasında ftalosiyanın halkasındaki aromatik protonlara ait pik çokluğu gözlenmiştir. $4.25-3.62$ ppm arasında gözlenen pik çoklukları tetraetilenglikol kısmında bulunan alifatik $-\text{OCH}_2$ protonlarına aittir. 3.50 ppm' de ise alifatik $-\text{CH}_3$ protonlarına ait pik gözlenmiştir. Ayrıca metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin halka içi protonları ise -5.57 ppm' de gözlenmiştir. 4 nolu bileşiğin $^1\text{H NMR}$ spektrumunda (Şekil A.13) ise, aromatik protonlar $8.66-6.65$ ppm arasında, tetraetilenglikol kısmında bulunan alifatik $-\text{OCH}_2$ protonları $4.60-3.63$ ppm arasında ve alifatik $-\text{CH}_3$ protonları 3.51 ppm' de gözlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında sentezlenmiş olan 2, 3, 4 ve 5 numaralı ftalosiyanınların kütle spektrumları (Şekil A.7, Şekil A.10, Şekil A.14, Şekil A.17) alınmış ve karakteristik moleküler iyon pikleri sırasıyla $m/z = 1339,248$ $[\text{M}]^+$ (2), $m/z = 1401,282$ $[\text{M}]^+$ (3), $m/z = 1402,437$ $[\text{M}]^+$ (4) ve $m/z = 1396,068$ $[\text{M}]^+$ (5)' de tespit edilmiştir.

Ftalosiyanınların UV-Vis spektrumunda (Şekil A.8, Şekil A.11, Şekil A.15, Şekil A.18), $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı $600-700\text{ nm}$, B (Soret) bandı ise $300-400\text{ nm}$ aralığında gözlenmektedir. Metalli ve metallsiz ftalosiyanınları ayırt etmek için Q bandı bölgesi karakteristik bir bölgedir. Bu bölgede metallsiz ftalosiyanınlar eşit çift bant verirken, metalli ftalosiyanınlar tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Bunun

nedeni; metalli ftalosiyenin bileşiklerinde ftalosiyenin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyenin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler ve HOMO→LUMO geçişine karşılık gelen tek bir Q bandı verir. Metalsiz ftalosiyeninlerde ise aromatik halka içerisinde metal iyonu yerine iki adet NH protonun olması sonucu molekülün simetrisi D_{2h} olur. Bu simetri değişikliğinden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve iki adet Q bandı piki gözlenir.

2 nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil A.8) B bandı 341 nm, Q bandı ise 666 ve 702 nm’de çift pik halinde gözlenmiştir. **3**, **4** ve **5** nolu metalli ftalosiyenin bileşiklerin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarında B bandı sırasıyla 342 (**3**), 348 (**4**) ve 327 (**5**) nm, Q bandı ise sırasıyla 677 (**3**), 677 (**4**), ve 663 (**5**) nm’de gözlenmiştir.

Yapılan tüm analiz sonuçları ve spektrumlar, bu çalışmada sentezlenmesi ve literatüre kazandırılması hedeflenen ftalonitril ve ftalosiyenin türevlerinin (H_2Pc , $CuPc$, $CoPc$, $ZnPc$) başarıyla sentezlendiğini ve biyolojik uygulamalar açısından değerlendirilebilir olduklarını kanıtlar niteliktedir.



7. KAYNAKLAR

- Arslanoğlu, Y., Hayran, E., & Hamuryudan, E.** (2013). Synthesis, electrochemical and photophysical studies of axially substituted quaternizable titanyl phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 97, 340–346.
- Bailar, J. C.** (1967). Alfred Werner: Founder of coordination chemistry (Kauffman, George B.). *Journal of Chemical Education*, 44(3), A244.
- Borah, K. D., & Bhuyan, J.** (2017). Magnesium porphyrins with relevance to chlorophylls. *Dalton Transactions*, 46(20), 6497–6509.
- Bowman-James, K.** (2005). Alfred Werner Revisited: The Coordination Chemistry of Anions. *Accounts of Chemical Research*, 38(8), 671–678.
- Brewis, M., Clarkson, G. J., Humberstone, P., Makhseed, S., & McKeown, N. B.** (1998). The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols. *Chemistry - A European Journal*, 4(9), 1633–1640.
- Çetinkaya, A.** (2015). Makrohalkalı bileşikler ve ftalosiyanimlerin kullanım alanları. Retrieved March 11, 2019, from <https://inovatifkimyadergisi.com/inovatif-kimya-dergisi-sayi-25>
- Chen, Q., Ma, Y., Zhao, J., Zhao, M., Li, W., Liu, Q., Hong, Z.** (2018). In vitro and in vivo evaluation of improved EGFR targeting peptide-conjugated phthalocyanine photosensitizers for tumor photodynamic therapy. *Chinese Chemical Letters*, 29(7), 1171–1178.
- Coates, G. E.** (2003). An introduction to co-ordination chemistry. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 19(3–4), 382–383.
- Dandridge, A., Drescher, H., & Thamas, J.** (1929). GB322169. United Kingdom Patent Institute.
- Daniell, M. D., & Hill, J. S.** (1991). A history of photodynamic therapy. *The Australian and New Zealand Journal of Surgery*, 61(5), 340–348.
- De Oliveira, K. T., De Assis, F. F., Ribeiro, A. O., Neri, C. R., Fernandes, A. U., Baptista, M. S., Iamamoto, Y.** (2009). Synthesis of phthalocyanines-ALA conjugates: Water-soluble compounds with low aggregation. *Journal of Organic Chemistry*, 74(20), 7962–7965.
- Dumoulin, F., Durmuş, M., Ahsen, V., & Nyokong, T.** (2010). Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(23–24), 2792–2847.
- Erdem, S. S., Nesterova, I. V., Soper, S. A., & Hammer, R. P.** (2008a). Solid-phase synthesis of asymmetrically substituted “AB 3-Type” phthalocyanines. *Journal of Organic Chemistry*, 73(13), 5003–5007.
- Ernst, K. H., Wild, F. R. W. P., Blacque, O., & Berke, H.** (2011). Alfred Werner’s

- coordination chemistry: New insights from old samples. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(46), 10780–10787.
- Faulkner, E. B., & Schwartz, R. J. (Eds.).** (2009). *High Performance Pigments*. John Wiley & Sons.
- Gsänger, M., Bialas, D., Huang, L., Stolte, M., & Würthner, F.** (2016). Organic Semiconductors based on Dyes and Color Pigments. *Advanced Materials*, 28(19), 3615–3645.
- Gu, D., Chen, Q., Tang, X., Gan, F., Shen, S., Liu, K., & Xu, H.** (1995). Application of phthalocyanine thin films in optical recording. *Optics Communications*, 121(4–6), 125–129.
- Gül, A., Okur, A. İ., Can, Ş., & Bekâroğlu, Ö.** (1986). A Simple Synthesis of 2,2'-Azobis[(15-crown-5)- eno [g] quinoxaline], 2(Ii), 15–16.
- Gürek, A. G., Kılınc, N., Öztürk, Z. Z., Ahsen, V., & Atilla, D.** (2009). Recent studies chemical sensors based on phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13(11), 1179–1187.
- Hamblin, M., & Mroz, P.** (2008). Advances in Photodynamic Therapy: Basic, Translational, and Clinical.
- Hermann, S., Schäfers, M., Strassert, C. A., Abbruzzetti, S., Daniliuc, C. G., Grüner, M. C., & Block, D.** (2016). Labeling and Selective Inactivation of Gram-Positive Bacteria Employing Bimodal Photoprobes with Dual Readouts. *Chemistry - A European Journal*, 22(15), 5243–5252.
- Hulanicki, A., Geab, S., & Ingman, F.** (1991). Chemical sensors definitions and classification. *International Union Pure and Applied Chemistry*, 63(0), 1247–1250.
- Ishii, K., & Kobayashi, N.** (2012). *The Photophysical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds. The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization* (Vol. 16). Elsevier Ltd.
- Kepp, K. P.** (2017). Heme: From quantum spin crossover to oxygen manager of life. *Coordination Chemistry Reviews*, 344, 363–374.
- Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S., & Osa, T.** (1990). New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 112(26), 9640–9641.
- Kolemen, S., Ozdemir, T., Lee, D., Kim, G. M., Karatas, T., Yoon, J., & Akkaya, E. U.** (2016). Remote-Controlled Release of Singlet Oxygen by the Plasmonic Heating of Endoperoxide-Modified Gold Nanorods: Towards a Paradigm Change in Photodynamic Therapy. *Angewandte Chemie - International Edition*, 55(11), 3606–3610.
- Lee, H., Hong, K. I., & Jang, W. D.** (2018). Design and applications of molecular probes containing porphyrin derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, 354, 46–73.
- Lever, A. B. P.** (1965). The Phthalocyanines. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 7(C), 27–114.
- Leznoff, C., & Hall, T. W.** (1982). The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical

- Phthalocyanine on a Polymer Support. *Tetrahedron Letters*, 23(30), 3023–3026.
- Li, F., Liu, Q., Liang, Z., Wang, J., Pang, M., Huang, W., Hong, Z.** (2016). Synthesis and biological evaluation of peptide-conjugated phthalocyanine photosensitizers with highly hydrophilic modifications. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 14(13), 3409–3422.
- Lo, P., Chow, S. Y. S., & Ng, D. K. P.** (2016). Molecular Phthalocyanine-Based Photosensitizers for Photodynamic Therapy. In *Handbook of Photodynamic Therapy* (pp. 237–272).
- Lu, J., Ma, P., Zhang, X., & Jiang, J.** (2011). Sandwich-type (phthalocyaninato)(porphyrinato) europium triple-decker nanotubes. Effects of the phthalocyanine peripheral substituents on the molecular packing. *Dalton Transactions*, 40(48), 12895–12900.
- Lukyanets, E. A., & Nemykin, V. N.** (2010). The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analogs. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14(01), 1–40.
- Mack, J., & Stillman, M. J.** (2012). *Electronic Structures of Metal Phthalocyanine and Porphyrin Complexes from Analysis of the UV-Visible Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectra and Molecular Orbital Calculations. The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization* (Vol. 16). Elsevier Ltd.
- Martín-Gomis, L., Fernández-Lázaro, F., & Sastre-Santos, Á.** (2014). Advances in phthalocyanine-sensitized solar cells (PcSSCs). *Journal of Materials Chemistry A*, 2(38), 15672–15682.
- Maxwell, J. L., Brown, K. C., Bartley, D. W., & Kodadek, T.** (1992). Mechanism of the Rhodium Porphyrin-Catalyzed of Alkenes Cyclopropanation, 256(5063), 1544–1547.
- McKeown, N. B.** (2012). *The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines. The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis* (Vol. 15). Elsevier Inc.
- Moser, F.H. & Thomas, A. L.** (1983). *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*. Florida: CRC Press Inc.
- Nar, I., Atsay, A., Pekbelgin Karaoğlu, H., Altındal, A., & Hamuryudan, E.** (2018). π -Extended hexadeca-substituted cobalt phthalocyanine as an active layer for organic field-effect transistors. *Dalton Trans.*, 47(42), 15017–15023.
- Özçesmeçi, M., Ecevit, Ö. B., Sürgün, S., & Hamuryudan, E.** (2013). Tetracationic fluorinated zinc(ii)phthalocyanine: Synthesis, characterization and DNA-binding properties. *Dyes and Pigments*, 96(1), 52–58.
- Özçesmeçi, M., Sancar-Baş, S., Akkurt, B., Hamuryudan, E., & Bolkent, Ş.** (2018). Synthesis and Biological Uses of A3B Type Water-Soluble Phthalocyanine Alternate to Alcian Blue. *ChemistrySelect*, 3(45), 12805–12812.
- Ribeiro, A., Nascimento, F., Manieri, T., Cerchiaro, G., Ramos, A., de Souza, T., & Omori, A.** (2015). Photochemical and Photophysical Properties of Phthalocyanines Modified with Optically Active Alcohols. *Molecules*, 20(8), 13575–13590.
- Snow, A. W.** (2012). *Phthalocyanine Aggregation. The Porphyrin Handbook:*

Phthalocyanines: Properties and Materials (Vol. 17). Elsevier Inc.

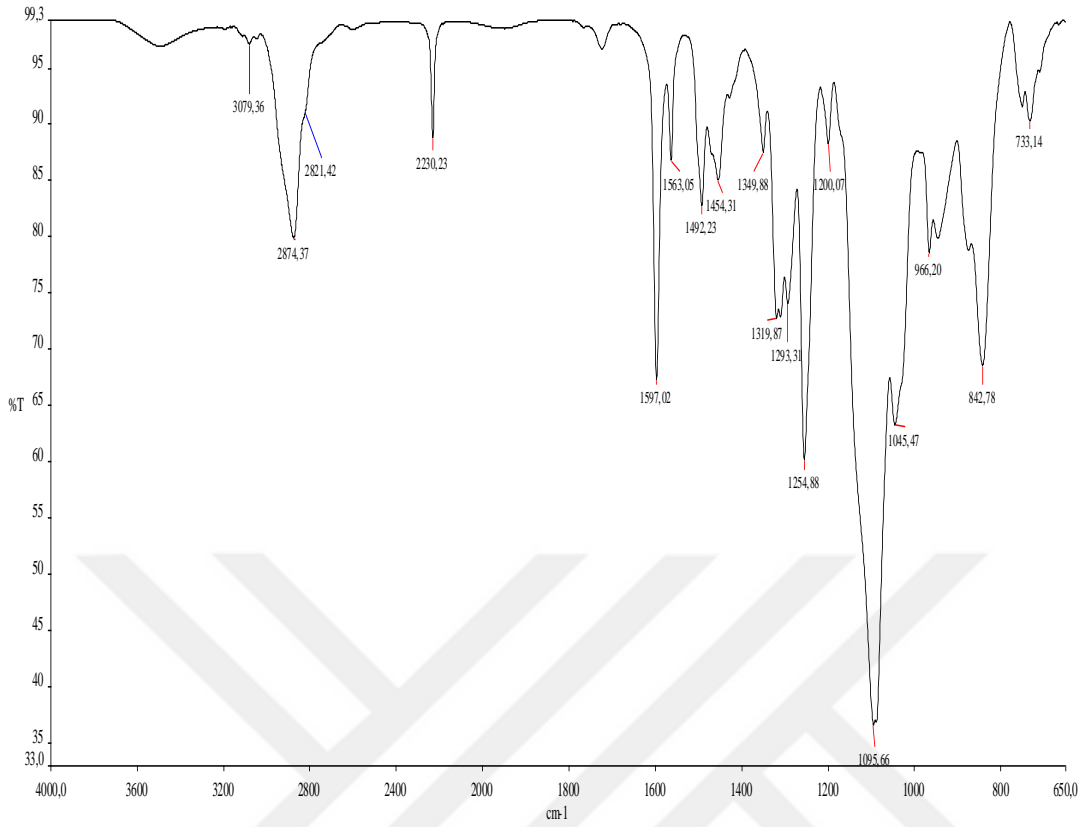
- Snow, A. W., Griffith, J. R., & Marullo, N. P.** (1984). Syntheses and Characterization of Heteroatom-Bridged Metal-Free Phthalocyanine Network Polymers and Model Compounds. *Macromolecules*, 17(8), 1614–1624.
- Thomas, A. L.** (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*. CRC Press Inc.
- Tolbin, A. Y., & Tomilova, L. G.** (2011). Subphthalocyanines and their analogues: methods for the synthesis and structure modification. *Russian Chemical Reviews*, 80(6), 531–551.
- Tomoda, H., Saito, S., Ogawa, S., & Shiraishi, S.** (1980). Synthesis of Phthalocyanines From Phthalonitrile With Organic Strong Bases. *Chemistry Letters*, 9(10), 1277–1280.
- Turan, I. S., Yildiz, D., Turksoy, A., Gunaydin, G., & Akkaya, E. U.** (2016). A Bifunctional Photosensitizer for Enhanced Fractional Photodynamic Therapy: Singlet Oxygen Generation in the Presence and Absence of Light. *Angewandte Chemie - International Edition*, 55(8), 2875–2878.
- Valiente-Gabioud, A. A., Miotto, M. C., Chesta, M. E., Lombardo, V., Binolfi, A., & Fernández, C. O.** (2016). Phthalocyanines as Molecular Scaffolds to Block Disease-Associated Protein Aggregation. *Accounts of Chemical Research*, 49(5), 801–808.
- Venugopal Rao, S.** (2010). Phthalocyanines for photonic applications: a new perspective. *Nonlinear Optics and Applications IV*, 7728, 77281N.
- Wang, T., Zhang, X. F., & Lu, X.** (2015). Metal-free phthalocyanine aggregation and binding with amines: Specific and general solvent effects on absorption and fluorescence properties. *Journal of Molecular Structure*, 1084, 319–325.
- Weiss, D. S.** (2016). The History and Development of Organic Photoconductors for Electrophotography. *Journal of Imaging Science and Technology*, 60(3), 305051–3050524.
- Wong, R. C. H., Lo, P. C., & Ng, D. K. P.** (2019). Stimuli responsive phthalocyanine-based fluorescent probes and photosensitizers. *Coordination Chemistry Reviews*, 379, 30–46.
- Yiru, P., Fenghua, H., Zhipeng, L., Naisheng, C., & Jinling, H.** (2004). Synthesis and characterization of an unsymmetrical diimide-disulfonato phthalocyaninatozinc dipotassium salt. *Inorganic Chemistry Communications*, 7(8), 967–970.
- Zagal, J. H., Griveau, S., Silva, J. F., Nyokong, T., & Bedioui, F.** (2010). Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(23–24), 2755–2791.
- Zwisler, L.** (2014). Den grundige kemiker - DTU's historie. Retrieved April 15, 2019, from <http://www.historie.dtu.dk/samling/grupperafgenstandeisamlingen/kemiskeforbindelser/smjoergensen>

8. EKLER

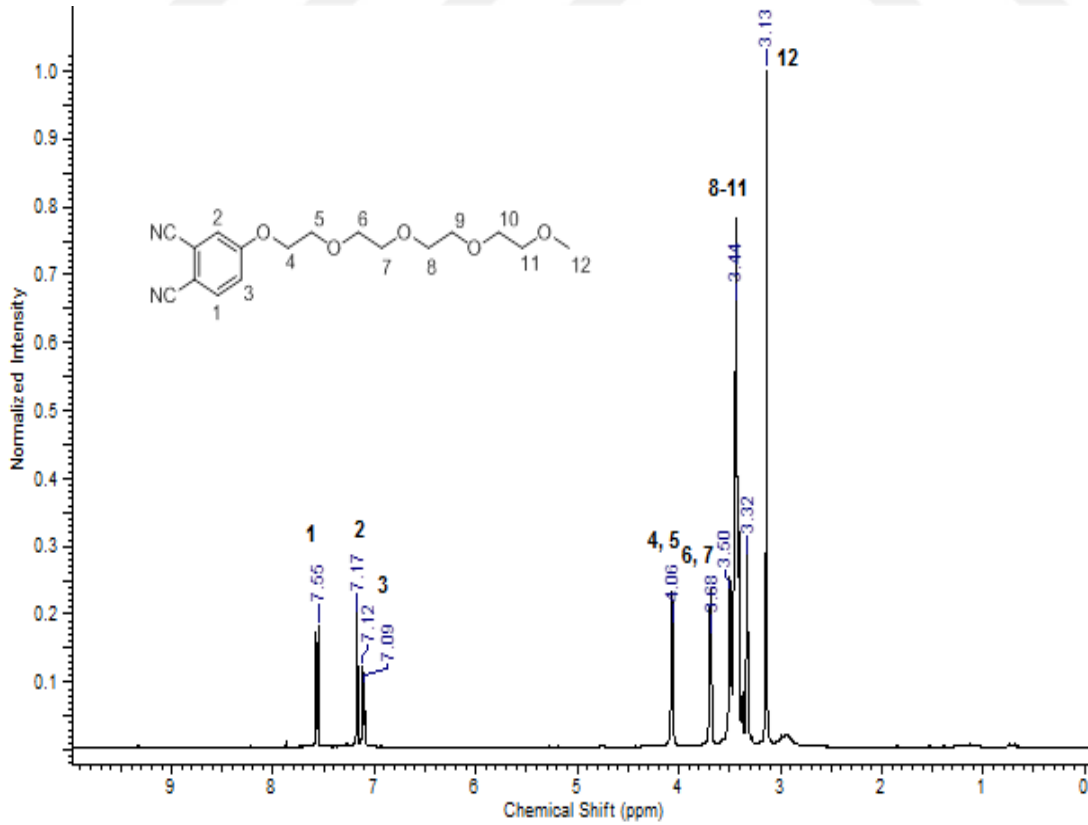
EK A: Sentezlenen bileşiklerin yapısal analiz spektrumları



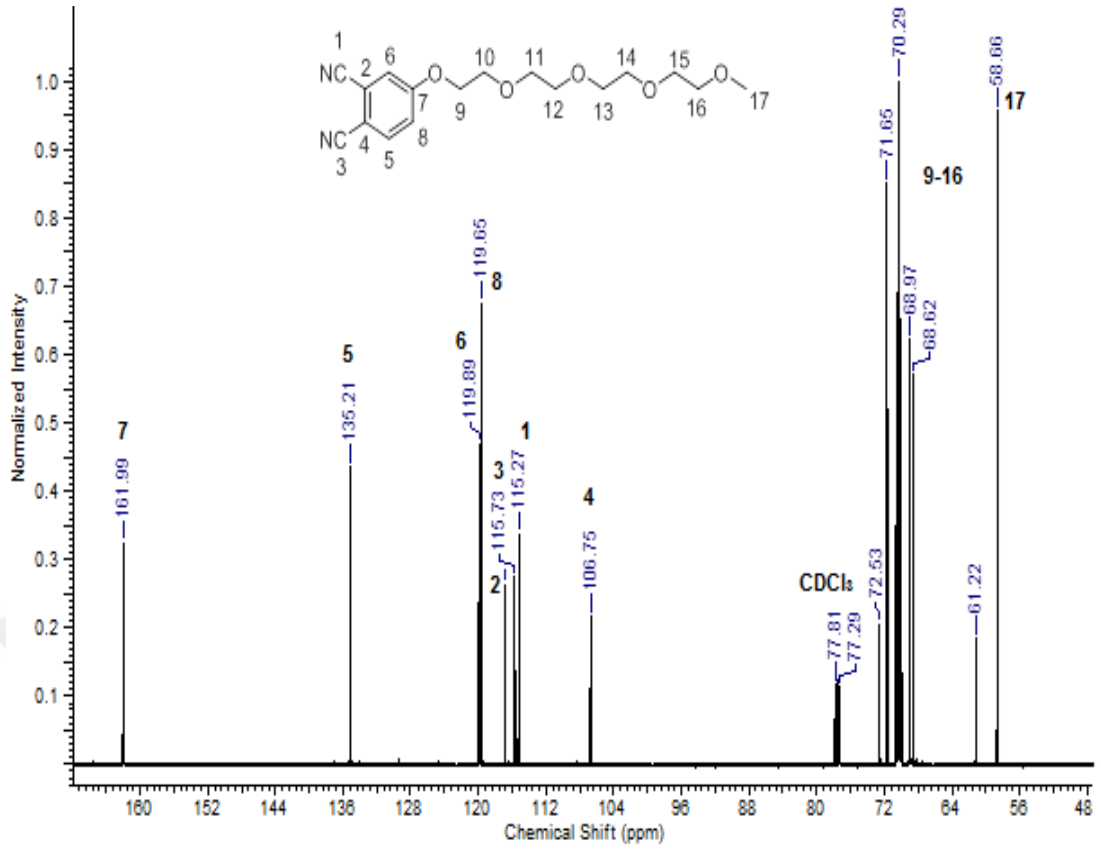
EK A



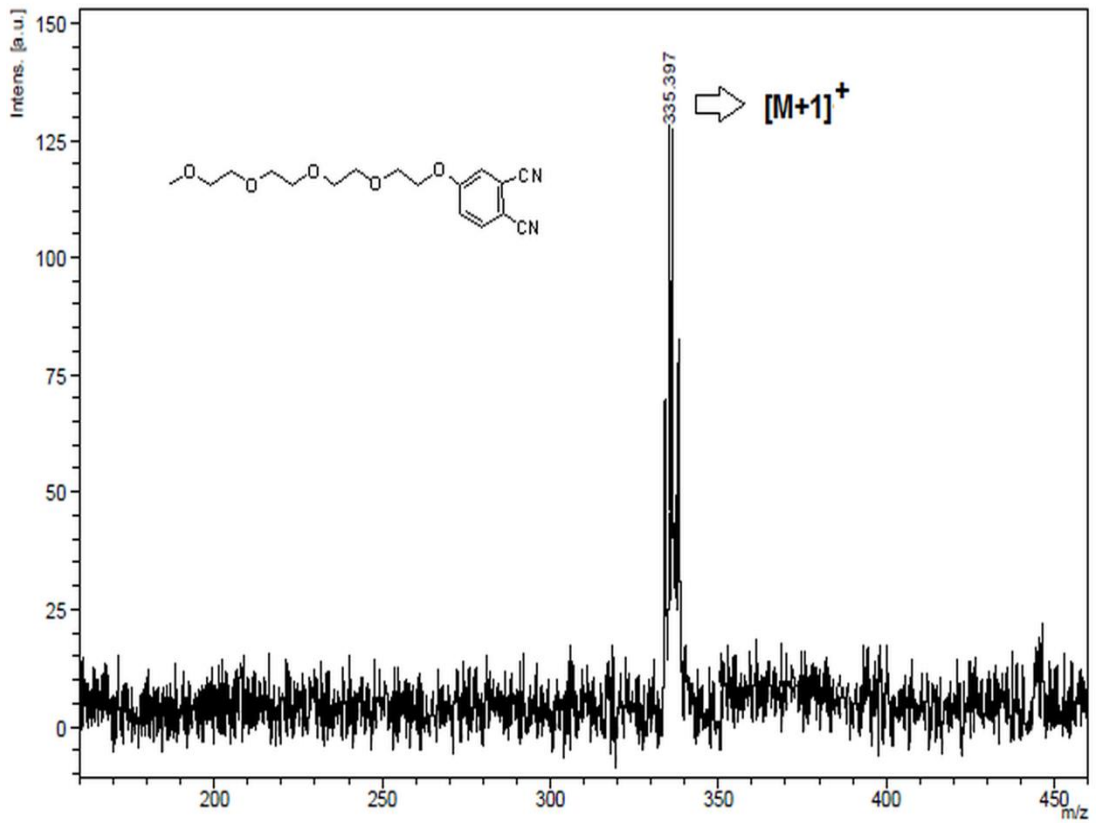
Şekil A.1 : 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



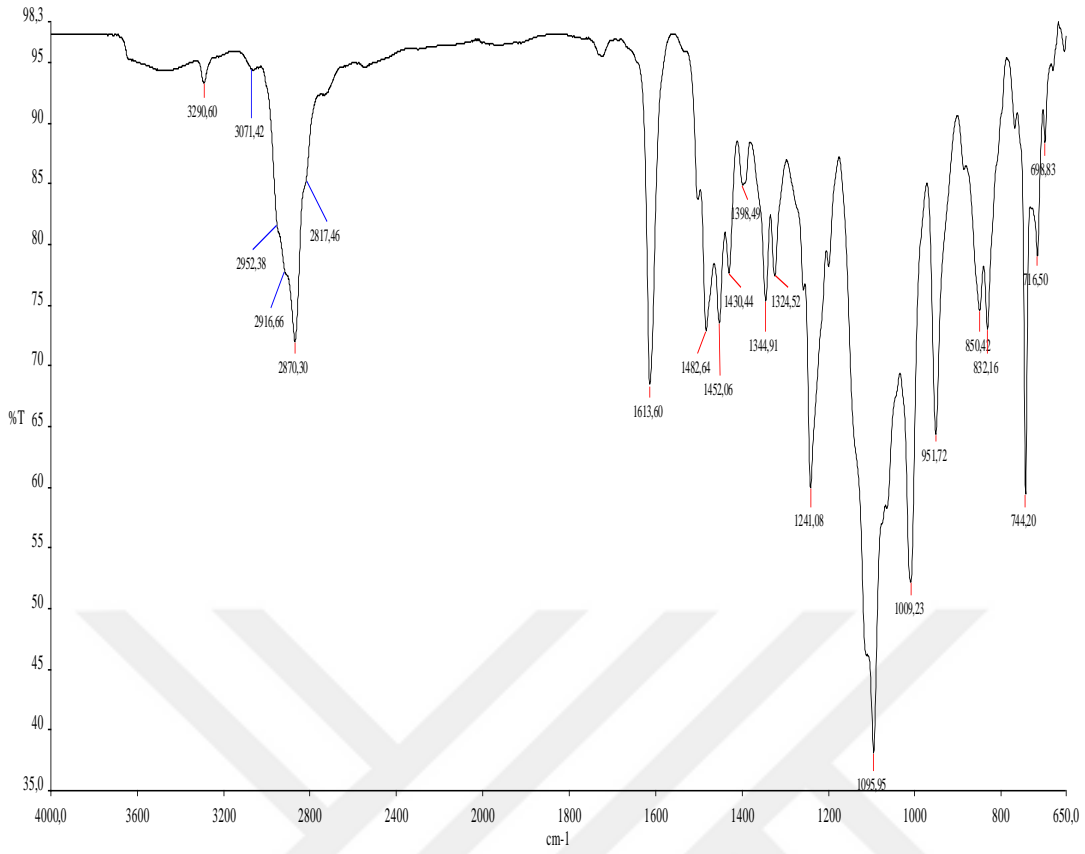
Şekil A.2 : 1 bileşiğinin CDCl₃ içindeki ¹H NMR spektrumu.



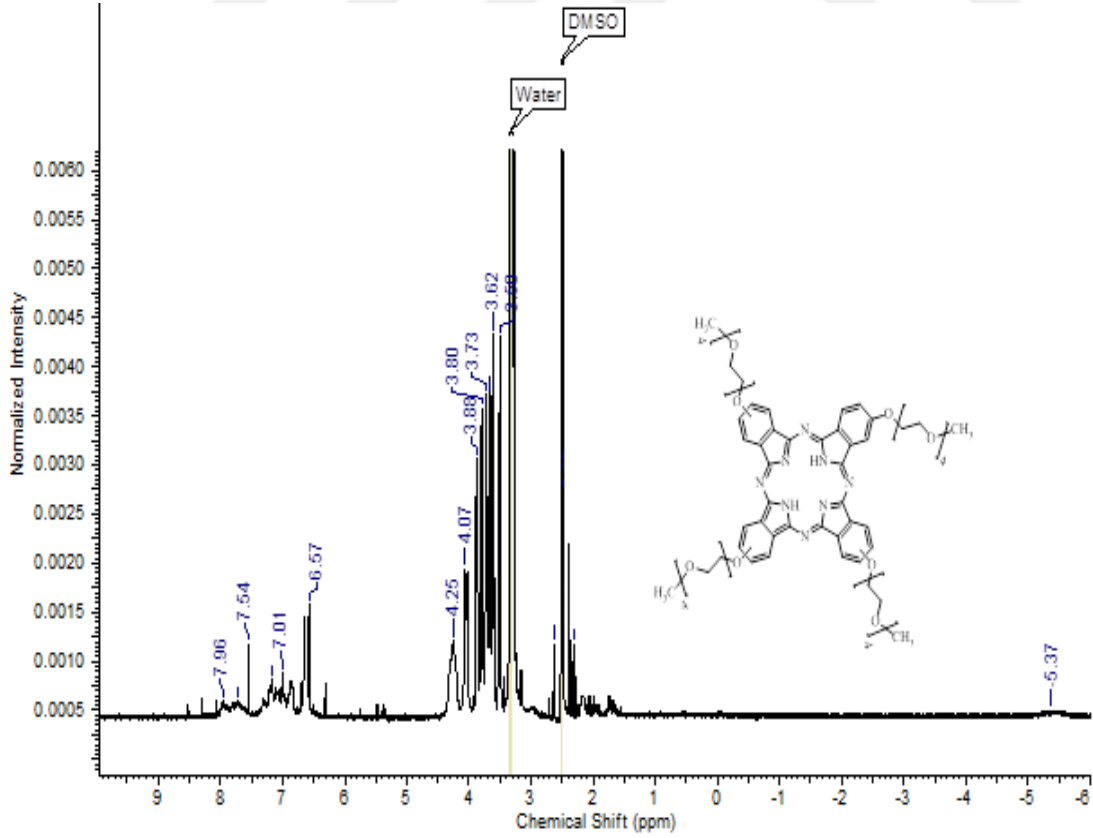
Şekil A.3 : 1 bileşiğinin CDCl₃ içindeki ¹³C NMR spektrumu.



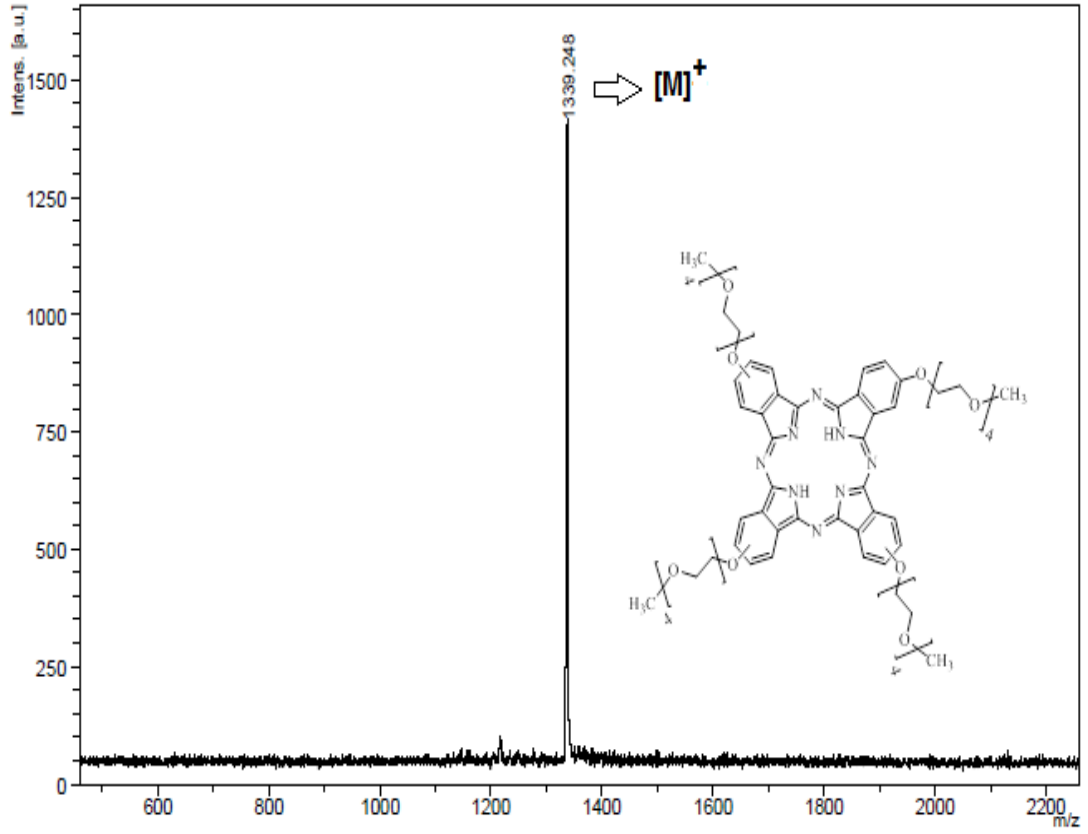
Şekil A.4 : 1 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.



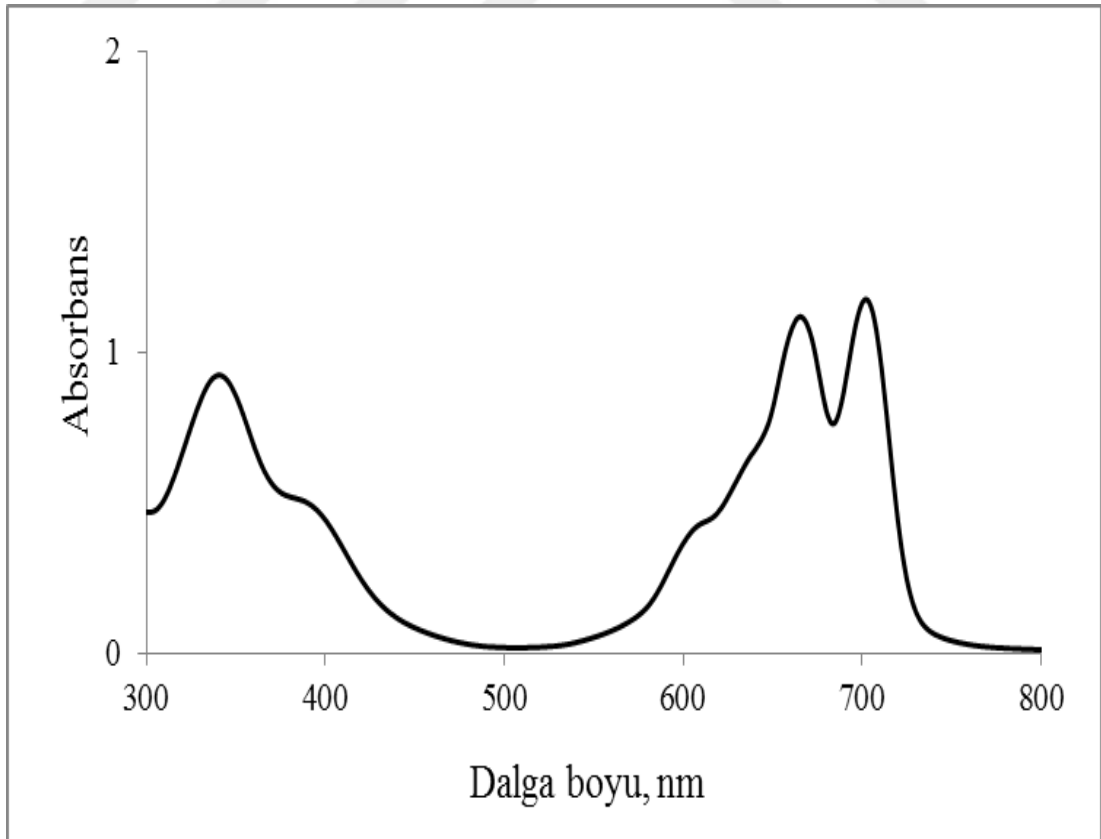
Şekil A.5 : 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



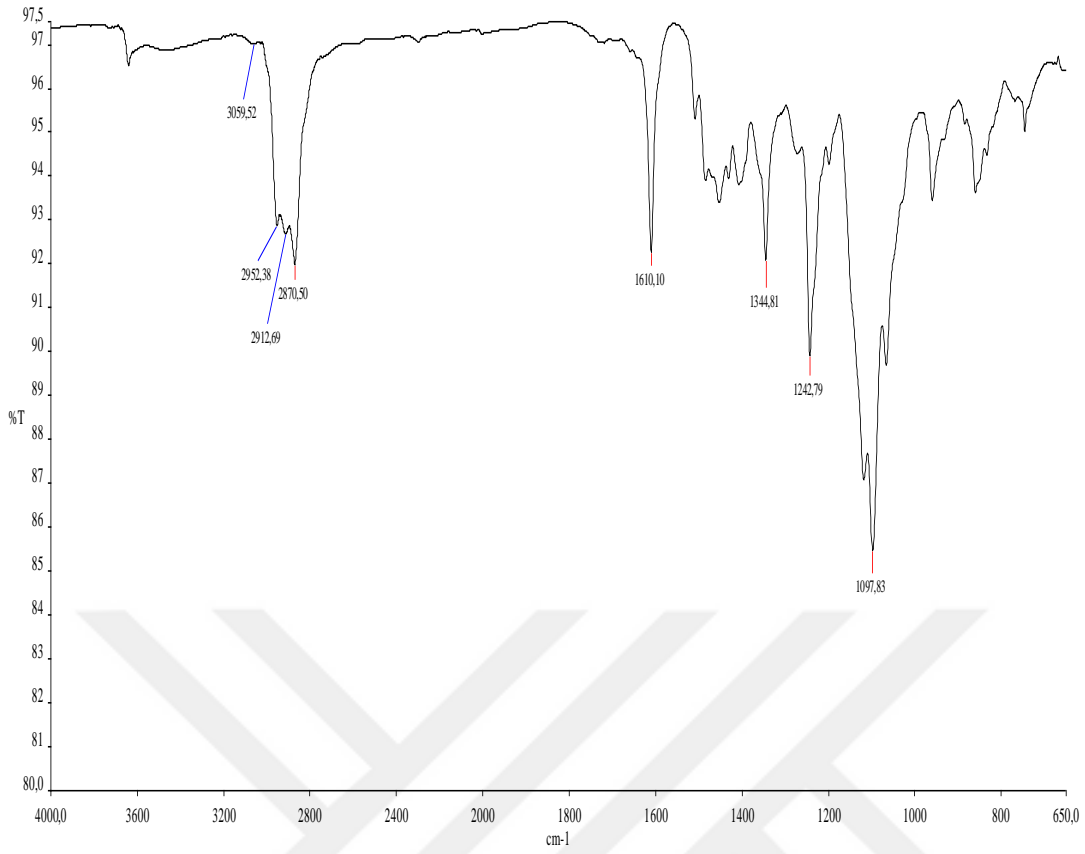
Şekil A.6 : 2 bileşiğinin d₆-DMSO içindeki ¹H NMR spektrumu.



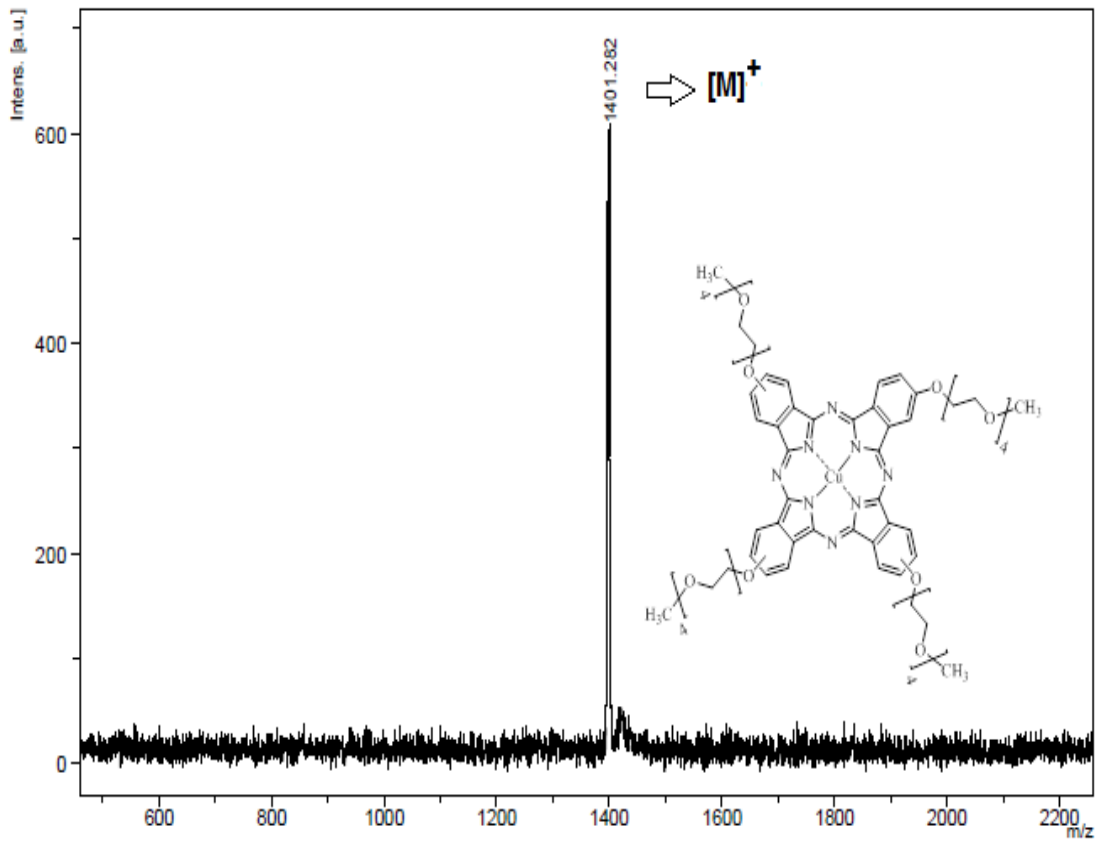
Şekil A.7 : 2 bileşğinin MALDI-TOF spektrumu.



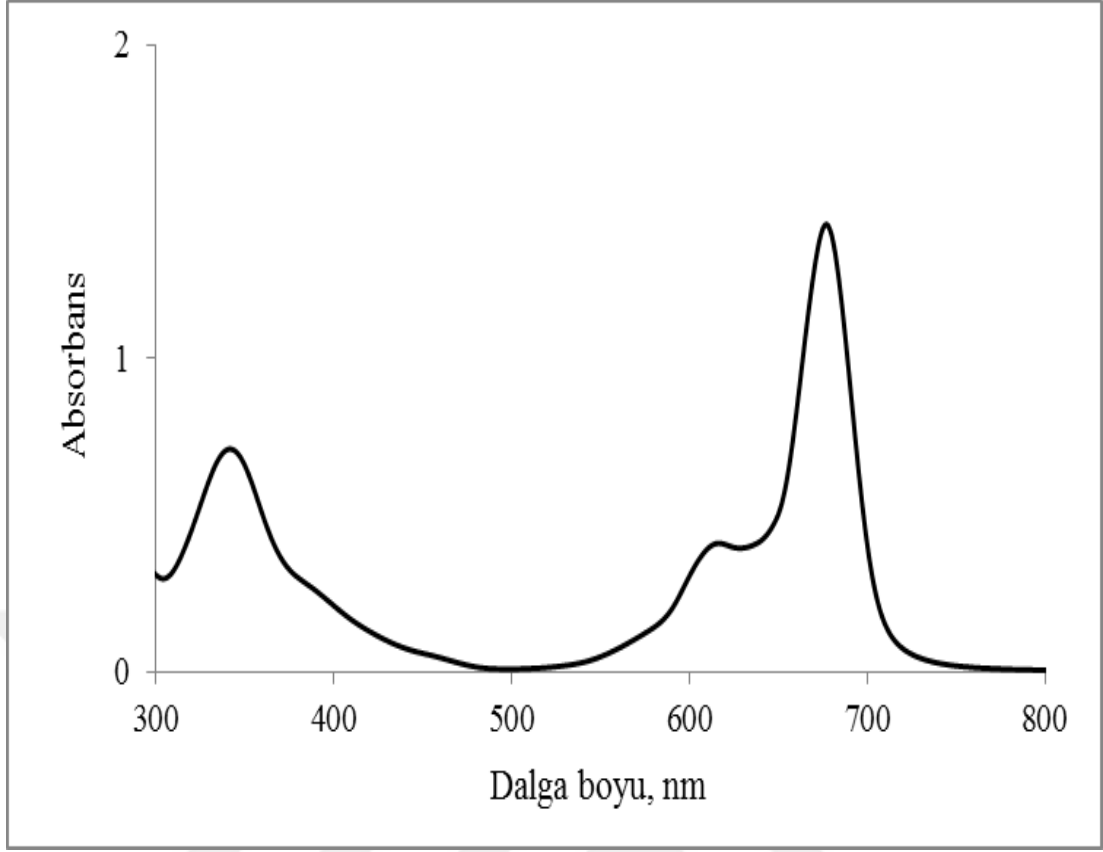
Şekil A.8 : 2 bileşğinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumu.



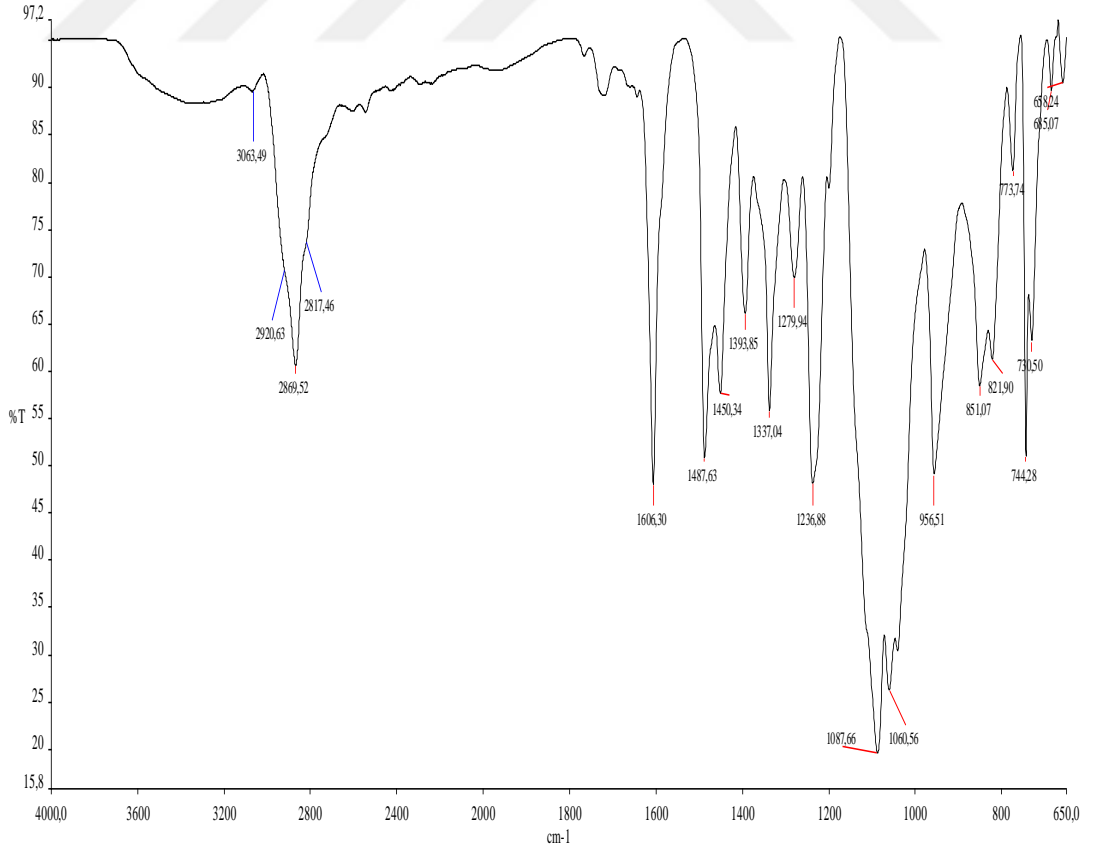
Şekil A.9 : 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



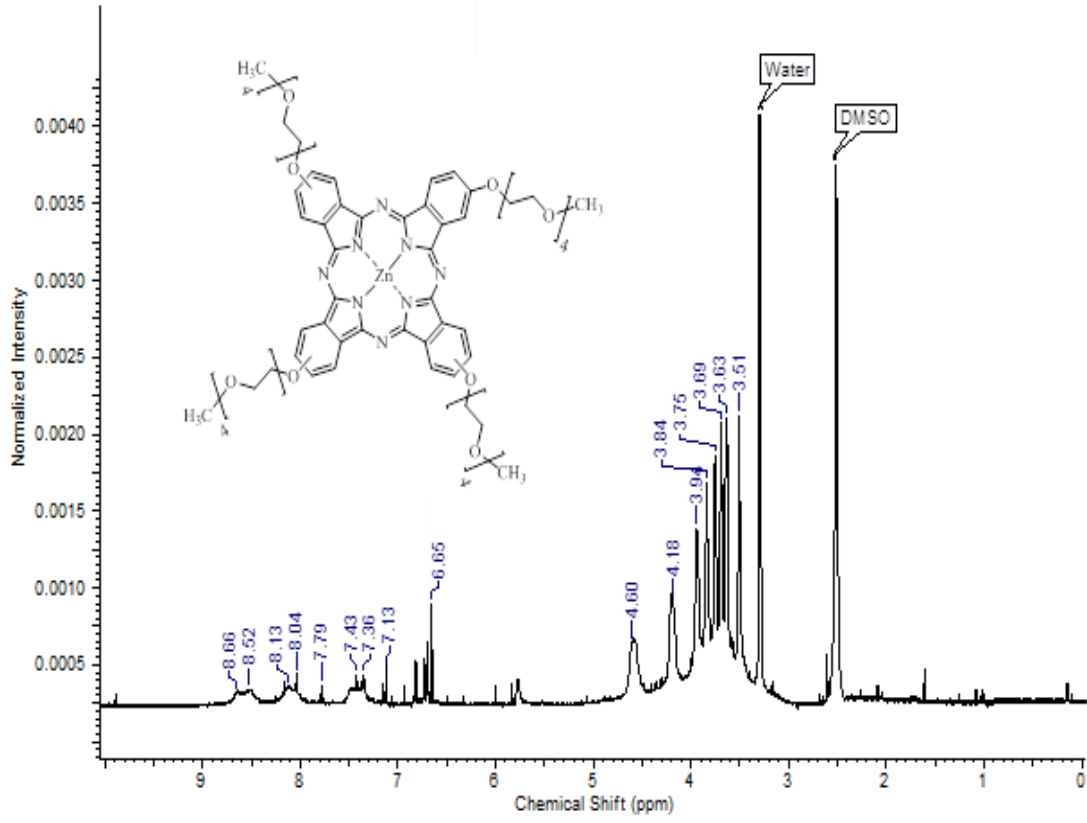
Şekil A.10 : 3 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.



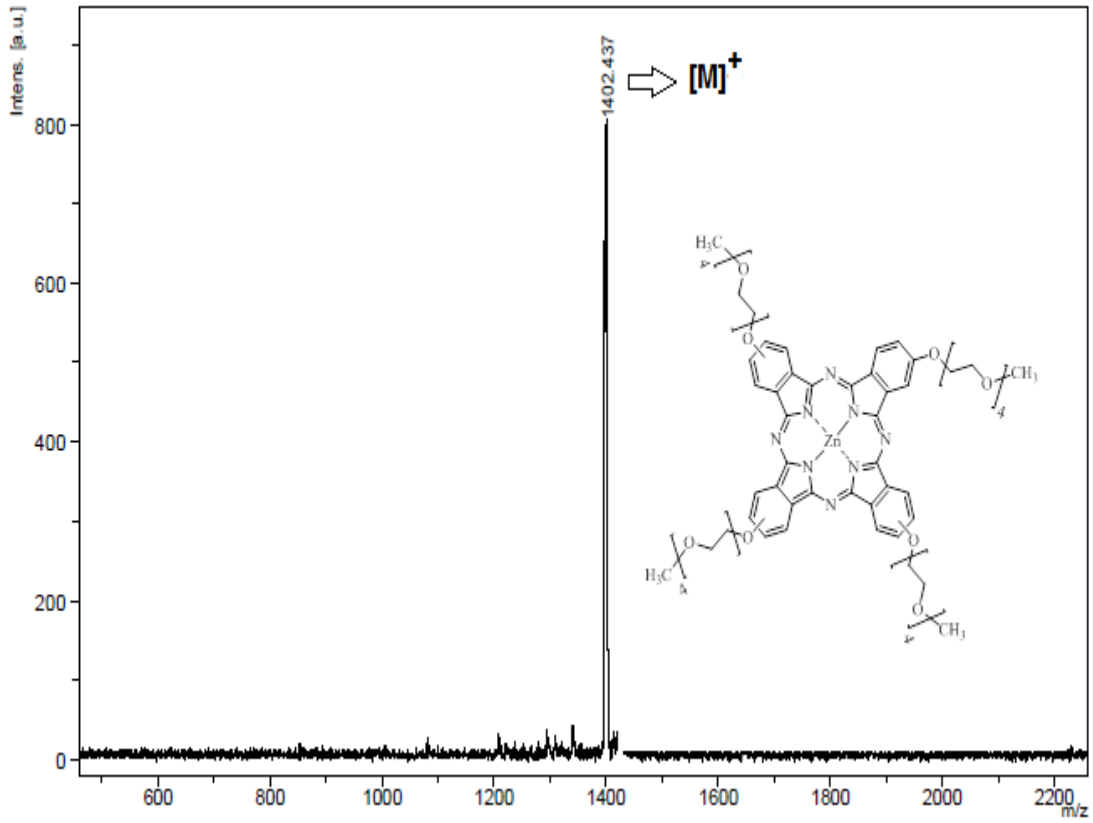
Şekil A.11 : 3 bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumu.



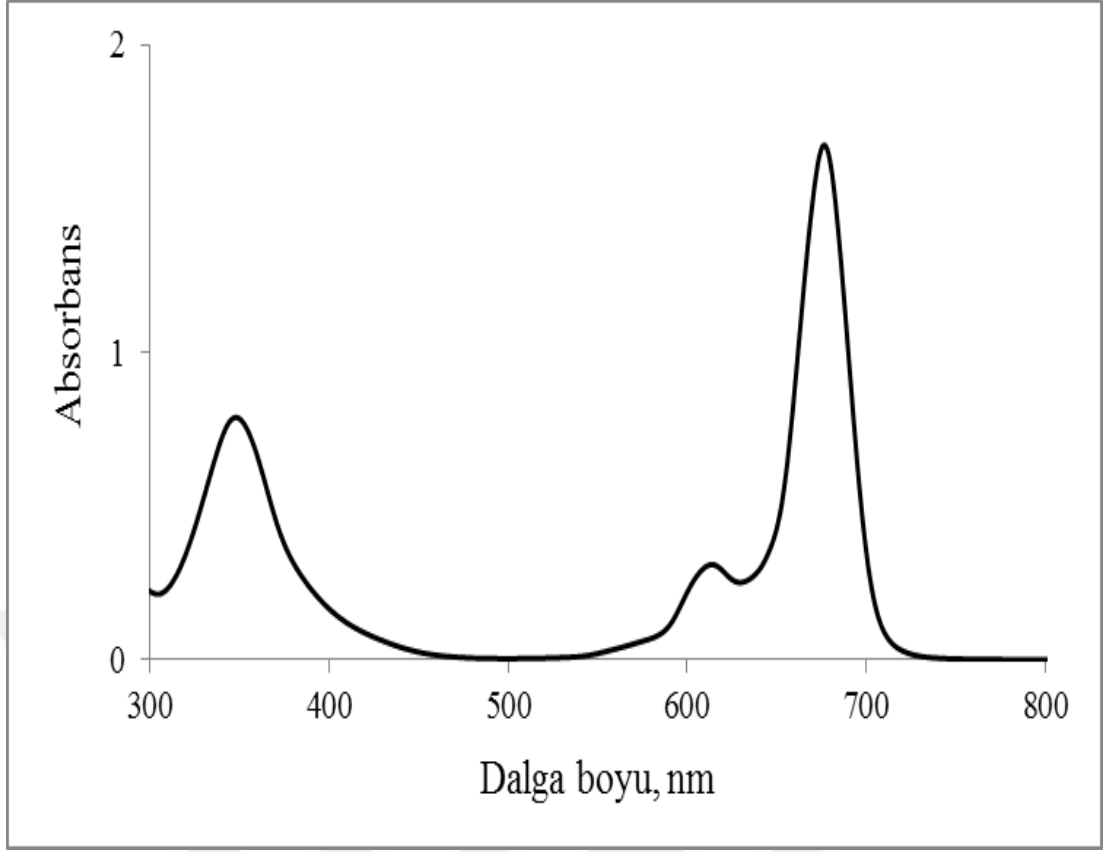
Şekil A.12 : 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



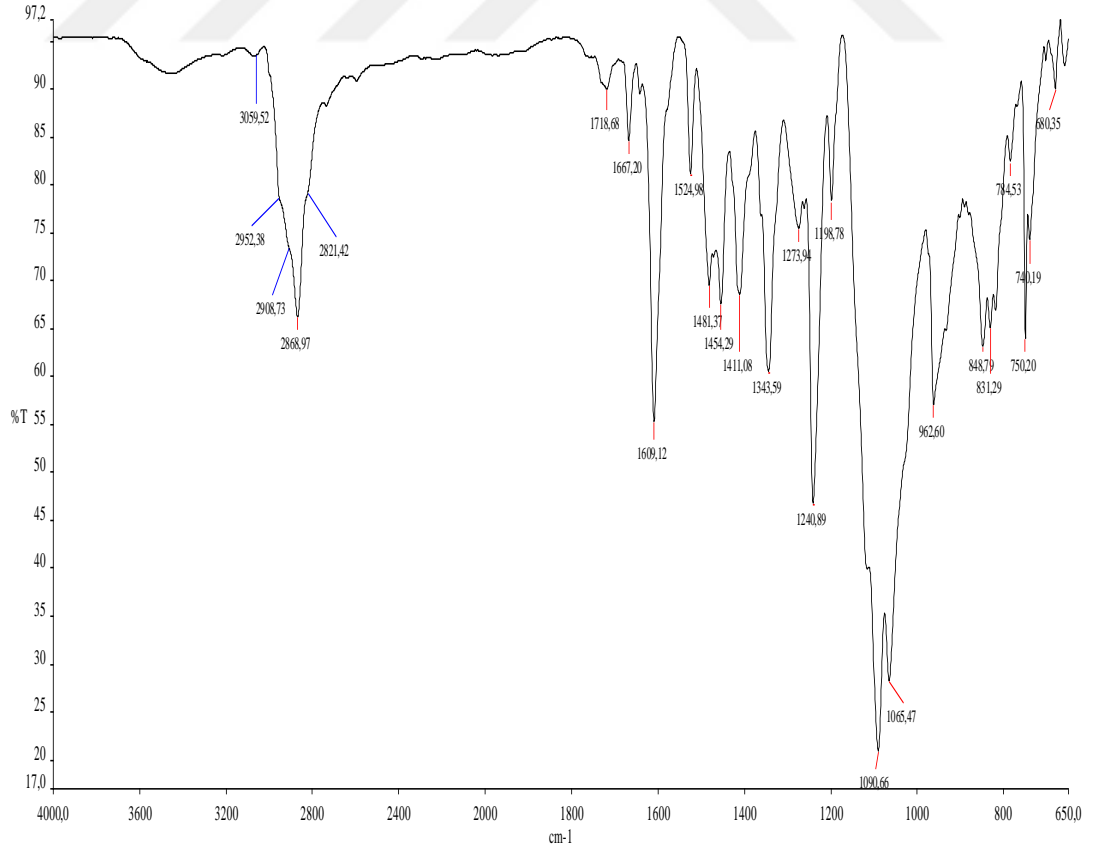
Şekil A.13 : 4 bileşiğinin d_6 -DMSO içindeki 1H NMR spektrumu.



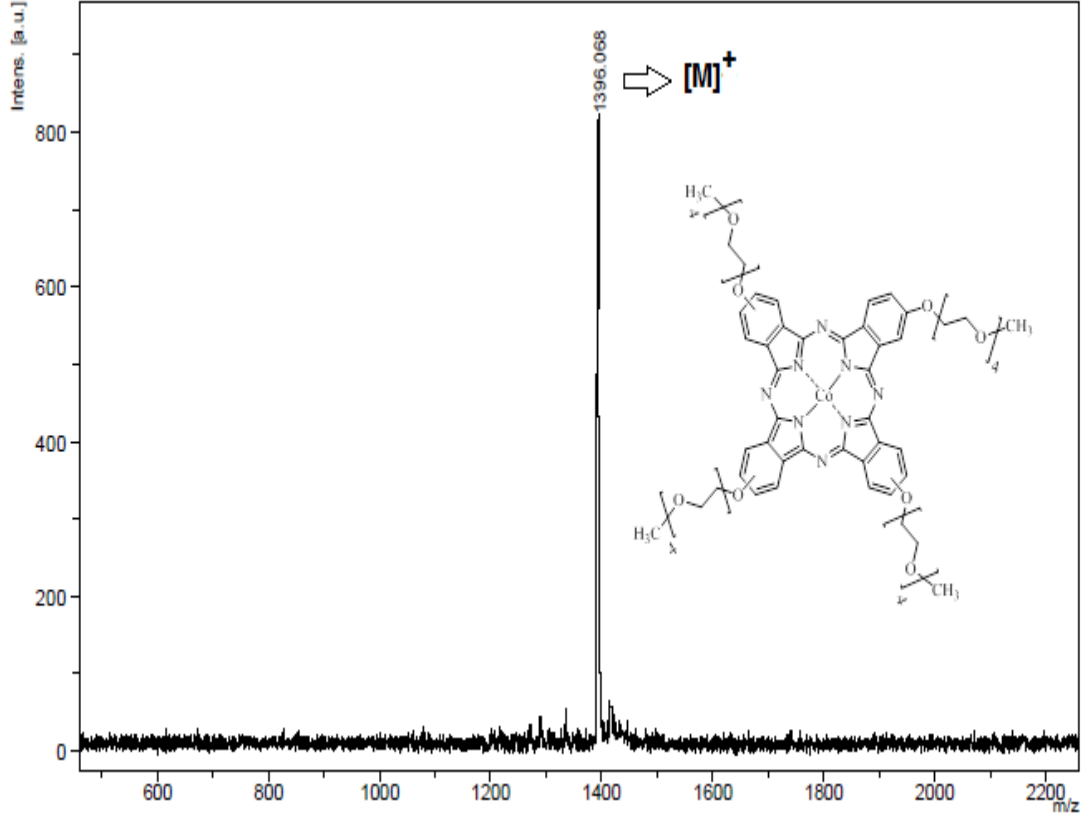
Şekil A.14 : 4 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.



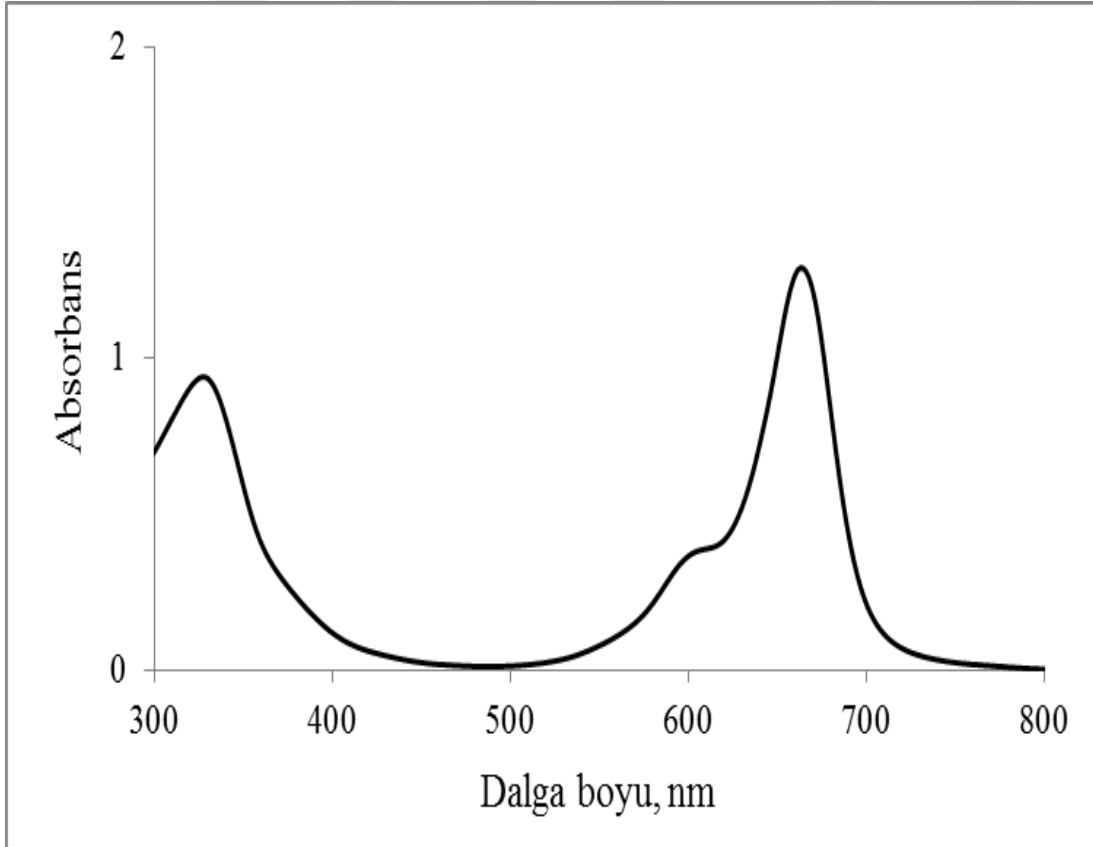
Şekil A.15 : 4 bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumu.



Şekil A.16 : 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil A.17 : 5 bileşiminin MALDI-TOF spektrumu.



Şekil A.18 : 5 bileşiminin THF içerisindeki UV-Vis spektrumu.

9. ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Berkay AKKOÇ
Doğum Tarihi ve Yeri : 15.10.1993-Tekirdağ
E-posta : berkayakkoc@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, İ.T.Ü., Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

