

**T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**PERİFERAL KONUMDA SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞE BOZKUŞ

ARALIK - 2022

**T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**PERİFERAL KONUMDA SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe BOZKUŞ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Meryem ÇAMUR DEMİR

Aralık– 2022

“PERİFERAL KONUMDA SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması **Ayşe BOZKUŞ** tarafından hazırlanmış olup aşağıdaki jüri tarafından **OY BİRLİĞİ** ile Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Meryem ÇAMUR DEMİR
Kırklareli Üniversitesi

.....

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN
Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Cemile ÖZCAN
Kırklareli Üniversitesi

.....

Tez Savunma Tarihi: 26/12/2022

Doç. Dr. Hasibe Hale KARAYER
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Kırkırelı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez ve Proje Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum bilgileri, verileri ve dokümanları, değişik sonuç verebilecek şekilde araştırma araç gereçleri kullanmadan, işlem veya kayıt sonuçlarını değiştirmeden akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ayşe BOZKUŞ
26/12/2022

ÖZET

PERİFERAL KONUMDA SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ayşe BOZKUŞ

Yüksek Lisans Tezi

Kırklareli Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Danışman: Prof. Dr. Meryem ÇAMUR DEMİR

Aralık 2022, 45 sayfa

Ftalosiyanimler üzerine en kapsamlı ön araştırmalar 1930'larda Linstead ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Keşfedilmesinden sonraki ilk otuz yılda çeşitli sektörlerde pigmentler ve boyalar olarak kullanılmışlardır. Potansiyel uygulamalar arasında elektrokromik görüntüleme cihazları, kanser tedavisi, optik olarak okuma-yazma diskleri ve bilgi depolama sistemleri yer alır. Merkez metal ile çevresel süstitüentlerin konumu ayırt edilerek farklı kompleksler oluşturan ftalosiyanimler sentezlenebilir. Periferal konumlarına hacimli grupların süstitüsyonu, organik çözücülerdeki çözünlüklerini arttırır ve bu ikame, ftalosiyanimlerin elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerini etkili bir şekilde değiştirir.

Tez çalışmasında, oktadesil 3-(3,5-di-ter-bütıl-4-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)propiyonat türevinden çinko, magnezyum, kobalt ve indiyum metallerini içeren periferal konumda süstitüe ftalosiyanim bileşikleri elde edilmiştir. Yeni elde edilen bileşimlerin yapısal özellikleri infrared, proton NMR ve kütle spektroskopisi ile belirlenmiş olup ultraviyole-görünür bölge ve floresans spektrometrisi ile spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metallı ftalosiyanim, Periferal konum, PDT.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF PERIPHERALLY SUBSTITUTED METALLO PHTHALOCYANINES

Ayşe BOZKUŞ

MSc Thesis

Kirklareli University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Meryem ÇAMUR DEMİR

December 2022, 45 pages

The most common preliminary research on phthalocyanines was done in the 1930s by Linstead et al. In the first three decades following its finding, it was used as pigments and dyes in various industries. Potential applications include electrochromic imaging devices, cancer therapy, optically read-write disks and information storage systems. By distinguishing the position of the central metal and substituents, phthalocyanines that form different complexes can be synthesized. Substitution of bulky groups to their peripheral positions increases their solubility in organic solvents, and this substitution effectively changes the electrochemical and spectroscopic properties.

In this thesis study, zinc, magnesium, cobalt and indium metallophthalocyanine compounds were obtained in the peripheral position containing octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-(3,4-dicyanophenoxy)phenyl)propionate derivatives. The structural properties of the newly obtained compounds were determined by infrared, proton NMR and mass spectrometry, and their spectroscopic properties were investigated by ultraviolet-visible and fluorescence spectrometry.

Keywords: Metallophthalocyanine, Peripheral substitution, PDT.

TEŞEKKÜR

Bu süreçte değerli bilgilerini benimle paylaŐan, yardımlarını esirgemeyen, her umutsuzluğa kapıldığımda bana olan güvenini dile getirmesinden onur duyduğum çok değerli hocam, tez danıŐmanım Sayın Prof. Dr. Meryem ÇAMUR DEMİR'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalıŐmalarımı tamamlamama izin verdikleri için ocuklarım Kerem ve İpek'e, hayatımın her anında maddi ve manevi desteğini hep hissettiğim, çalıŐmalarımındaki baŐarıma büyük katkısı olan baŐta annem ve tüm aileme teŐekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR.....	VI
İÇİNDEKİLER.....	VII
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	IX
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. FTALOSİYANİNLER.....	3
2.1. Ftalosiyanın Yapısı.....	3
2.2. Ftalosiyanın Adlandırılması.....	5
2.3. Ftalosiyanın Sentezi.....	6
2.3.1. Metalli Ftalosiyanın.....	8
2.3.2. Metalsiz Ftalosiyanın.....	10
2.4. Ftalosiyanın Kullanım Alanları.....	11
2.4.1. Pigment ve Boyar Madde Olarak Kullanımları.....	11
2.4.2. Katalizör.....	12
2.4.3. Sensör.....	13
2.4.4. Elektrofotografi.....	14
2.4.5. Optik Veri.....	14
2.4.6. Fotodinamikterapi(PDT).....	15
3. MATERYAL VE DENEYSELYÖNTEM.....	19
3.1. Oktadesil 3-(3,5-di-ter-bütil-4-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)propiyonat Sentezi.....	21
3.2. Ftalosiyanın Sentezleri.....	26
3.2.1. Çinko (II) ftalosiyanın Sentezi (ZnPc).....	26
3.2.2. İndiyum (II) klorür ftalosiyanın Sentezi (InClPc).....	27
3.2.3. Magnezyum (II) ftalosiyanın Sentezi (MgPc).....	28
3.2.4. Kobalt (II) ftalosiyanın Sentezi (CoPc).....	29
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	31
KAYNAKLAR.....	41

ÖZGEÇMİŞ.....45



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 3.1. Cihaz bilgileri	19
Çizelge 4.1. Sentezlenen ftalosiyanınların fotokimyasal ve fotofiziksel değerleri.....	39
Çizelge 4.2. Sentezlenen ftalosiyanınların absorpsiyon, emisyon ve uyarma değerleri.	39



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1. İlk ftalosiyanın sentezi	1
Şekil 2.1. Ftalosiyanınların konumsal yapısı	5
Şekil 2.2. Ftalosiyanınların adlandırılmaları.....	6
Şekil 2.3. Ftalosiyanın sentezinde başlangıç maddeleri.....	7
Şekil 2.4. <i>o</i> -Siyanobenzamid kullanılarak ftalosiyanın sentezi	7
Şekil 2.5. Metalsiz ve metalli Pc ile porfirin yapıları	8
Şekil 2.6. Metalli ftalosiyanınların sentezi	9
Şekil 2.7. H ₂ Pc'nin sentez şeması.....	11
Şekil 2.8. Ftalosiyanınların kullanım alanları	11
Şekil 2.9. Ftalosiyanın mavisi ve ftalosiyanın yeşili.....	12
Şekil 2.10. Lutesyum bisftalosiyanın.....	13
Şekil 2.11. α -okso-alüminyum / galyum ftalosiyanın dimerini içeren karışık kristal.....	14
Şekil 2.12. Photofrin (porfimer sodyum) kimyasal yapısı.....	16
Şekil 2.13. Fotodinamik terapi uygulaması	17
Şekil 3.1. Bileşik 1 ve ftalosiyanınların sentezi.....	20
Şekil 3.2. 1'in FT-IR spektrumu	22
Şekil 3.3. 1'in ¹ H-NMR spektrumu	22
Şekil 3.4. 1'in ¹ H-NMR spektrumu (aromatik bölge).....	23
Şekil 3.5. 1'in ¹ H-NMR spektrumu (aromatik bölge) devamı.....	23
Şekil 3.6. 1'in ¹ H-NMR spektrumu (alifatik bölge)	24
Şekil 3.7. 1'in ¹ H-NMR spektrumu (alifatik bölge) devamı.....	24
Şekil 3.8. 1'in ¹ H-NMR spektrumu (alifatik bölge) devamı.....	25
Şekil 3.9. 1'in ¹ H-NMR spektrumu (alifatik bölge) devamı.....	25
Şekil 3.10. (ZnPc) bileşiğinin kütle spektrumu	26
Şekil 3.11. (ZnPc) bileşiğinin FT-IR spektrumu	27
Şekil 3.12. (InClPc) FT-IR spektrumu.....	28
Şekil 4.1. ZnPc bileşiğinin UV-VIS spektrumu.....	32
Şekil 4.2. ZnPc bileşiğinin singlet oksijen (SO) kuantum verimi ölçümü.....	32
Şekil 4.3. ZnPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümü	33
Şekil 4.4. ZnPc bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları	33

Şekil 4.5. MgPc bileşiminin UV-VIS spektrumu	34
Şekil 4.6. MgPc bileşiminin SO kuantum verimi ölçümü	34
Şekil 4.7. MgPc bileşiminin fotobozunma kuantum verimi ölçümü	35
Şekil 4.8. MgPc bileşiminin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları	35
Şekil 4.9. InClPc bileşiminin UV-VIS spektrumu	36
Şekil 4.10. InClPc bileşiminin SO kuantum verimi ölçümü	36
Şekil 4.11. InClPc bileşiminin fotobozunma kuantum verimi ölçümü	37
Şekil 4.12. InClPc bileşiminin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları	37
Şekil 4.13. CoPc bileşiminin UV-VIS spektrumu	38



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

E_x

E_m

M

Φ_F

Φ_Δ

Φ_d

Zn

In

Mg

Co

Açıklamalar

Uyarma

Emisyon

Molarite

Floresans Kuantum Verimi

Singlet Oksijen Kuantum Verimi

Fotobozunma Kuantum Verimi

Çinko

İndiyum

Magnezyum

Kobalt

Kısaltmalar

DBU

DMSO

FT-IR

1H -NMR

TLC

UV-Vis

Açıklamalar

1,8-Diazabisiklo[5.4.0] undek-7-ene

Dimetilsülfoksit

Kızılötesi Spektroskopisi

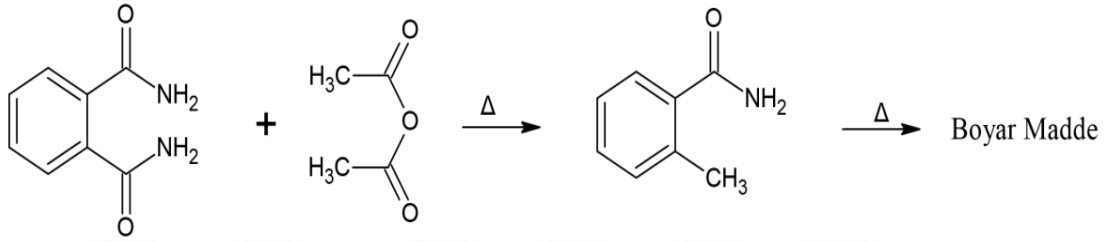
Proton Nükleer Magnetik Rezonans

İnce Tabaka Kromatografisi

Morötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi

1. GİRİŞ

1907 yılında yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid bileşiğinin asetik anhidrit ve ftalimitten sentezi sırasında ilk kez ftalosiyanın (Pc) sentezlenmiştir (Şekil 1.1). Mavi renkli makrosiklik bir yan ürün olarak elde edilmiştir [1].



Şekil 1.1. İlk ftalosiyanın sentezi

Pc yapısı ise ilk defa 1933'de Profesör Reginald P. Linstead ve arkadaşları vasıtasıyla aydınlatılmış ve X-ışını kırınımı ile doğrulanmıştır [2, 3].

Ftalosiyanın türevleri porfirine benzer bir yapıya sahiptir. Ftalosiyanınların tipik işlevleri olarak; ışığa duyarlılık, fotovoltajik, ışık Emilimi, fotoiletkenlik, iletkenlik, güneş pilleri, elektronik sensörler, fotodinamikterapi (PDT), optik diskler, sentetik metaller, katalitik katalizörler ve sıvı kristaller örnek verilebilir [4].

Ftalosiyanın kimyası, elektronik, optik ve manyetik özelliklerinin uygulamaları sebebiyle oldukça ilgi duyulan bir araştırma konusu olmuştur. Son yıllarda asimetrik ve çözünür olan yeni tiplerinin sentezine ilgi artmış; polinükleer, köprülü ve polimerik türlerin sentezinde kullanılan yeni yöntemler geliştirilmiştir. Artan ilginin nedeni; ftalosiyanınların elektronik yapıları, redoks özellikleri; ve bunların elektro ve fotokatalitik reaktivitesidir [5].

Oktadesil 3-(3,5-di-tert-bütil-4-hidroksifenil)propionat bileşiği sterik olarak engellenmiş antioksidanlar sınıfına aittir ve bir hidrojen atomu bağışlayarak, kararlı bir fenoksi radikali oluşturarak bir radikal süpürücü görevi görür. Bu bileşiğin birkaç eş anlamlısı vardır, örn. oktadesil 3,5-di-tert-bütil-4-hidroksihidroksinamat ve benzen propanoik asit, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroksi oktadesil ester ve Irganox 1076, Ethanox 376, Antioksidan 1076 gibi çeşitli ticari isimler [6].

Bu bileşimin sahip olduğu özelliklerinin sentezlediğimiz ftalosiyanimlerin fotodinamik terapide fotouyarıcı olarak kullanımına katkısı bu çalışmada araştırılmıştır.

Oktadesil 3-(3,5-di-ter-bütül-4-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)propiyonat türevinden çinko, magnezyum, kobalt ve indiyum metallerini içeren periferel konumda süstitüe ftalosiyanim bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen ftalosiyanimlerin saflaştırılması ve yapılarının belirlenmesinden sonra spektroskopik özellikleri incelenmiştir.



2. FTALOSİYANİNLER

Doğal olarak oluşan porfirinlerin sentetik analogları olan ftalosiyanınler (Pc), 1928'de tesadüfen keşfedilmesinden itibaren, çoğu farklı alanda kapsamlı araştırmalara konu olmuştur. Karbon ve azot atomlarından oluşan delokalize, düzlemsel halka Pc yapısını oluşturur. Uzun yıllar boyunca, koyu yeşil ve mavi renkleri nedeniyle tekstil ve mürekkep için önemli bir ticari boyar madde olmuştur [7].

Ftalosiyanınler, 18 π elektronlu konjuge aromatik makromoleküllerdir, ancak aynı zamanda çoklu ve tersinir elektron transfer özelliklerini sergilerler. Muhteşem fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ftalosiyanınler, işlevsellik sınıfında önemli bir yere sahiptir. Son yıllarda bilimsel yayınların hızla artmalarından da kaynaklı olarak ftalosiyanınler, araştırmalarda büyük ilgiye sahip olmakla birlikte teknik uygulamalar alanında da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [8].

Ftalosiyanınler, makrosiklik özellikleri ile bileşiklerde önemli bir yer edinmişlerdir. Halka boşluklarında 70'den fazla metal veya ametal iyonu içermeleri onları oldukça etkileyici ve çok yönlü bir aromatik bileşik haline getirmiştir [9].

Ayrıca kimyasal kararlılığa sahip olduklarından yüksek sıcaklığa dayanıklıdırlar. Vakumda çoğu metalli kompleksi 900 °C' ye kadar ayrışmaz. Güçlü alkalilere ve asitlere karşı dayanıklıdırlar [10].

2.1. Ftalosiyanınlerin Yapısı

Ftalosiyanınler tetrabenzotetraazoporfirinlerdir [11]. Porfirinlere benzeyen çekirdeklerinde fazladan dört azot atomu ve dışında ise dört ilave aren grubuna sahiplerdir [12]. Bu iki yapıda $(4n+2)\pi$ kuralı ile aromatiklik sergiler [13]. Yapısal olarak güçlü konjugasyon bulundurması ftalosiyanine termal kararlılık, fotokararlılık ve görünür kırmızı ışıktaki yüksek soğurma oranı gibi birçok önemli özellik kazandırır. Ayrıca bu konjugasyon ftalosiyanın komplekslerine redüksiyon özelliği de kazandırır [14].

Pc'lerin modifikasyonu ile ilgili olarak, makrosiklik iskeletin çevresine dağılabilecek fonksiyonel grupların sayısında neredeyse hiçbir kısıtlama yoktur [10].

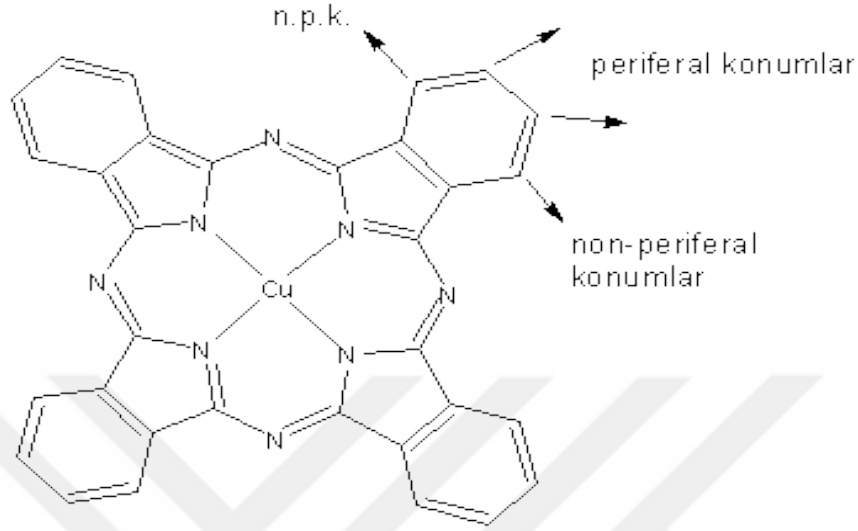
Ftalosiyanın bileşiklerinde benzen halkasının boşluğunun farklı adları vardır. Bunlar arasında, nitril grubuna göre alfa pozisyonundaki karbona periferol olmayan karbon, beta pozisyonundaki karbona periferol karbon denir. Çevresel olmayan konumlarla ilgili çeşitli araştırmalara rağmen, en önemli endişe, oradaki grupların birbirlerine sterik bir engel oluşturmasıdır. Bu açıdan periferol pozisyonun daha rahat olduğu görülmüştür.

Yapının merkezi koordinasyon boşluğuna periyodik tablodaki çoğu elementin; periferol ve non-periferol konumlarına ise (Şeki 12.1.) birçok farklı işlevsel türevlerin bağlanması mümkündür. Böylece ftalosiyanine katalitik, elektrokromik, fotovoltajik, fotoiletken, ışık soğurucu, fotostimülatör gibi çeşitli özellikler kazandırılabilir [11].

Ftalosiyanın yapıları ile birlikte en önemli karakteristikleri elektronik spektroskopik özellikleridir. Koyu mavi-yeşil rengi ve sıra dışı spektral özellikleri nedeniyle potansiyel uygulama alanları edinmişlerdir. 18π -elektronuna sahip, elektronca zengin, düzlemsel ve aromatik olması nedeniyle UV-Vis bölgede $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan şiddetli absorpsiyon bantlarına (Q, B veya Soret, N ve L) sahiptirler. Ftalosiyanın bileşiklerinin elektron spektrumunda iki karakteristik pik (Q ve B bandı) gözlemlenir. Aslında, bu işlem basitçe bir ftalosiyanın bileşiminin oluşup oluşmadığını kontrol etmek veya bir ftalosiyanın bileşiminin metallsiz olup olmadığını belirlemek için kullanılabilir. İlk pik yaklaşık 350 nm'dir ve B bandı veya Soret bandı olarak adlandırılır. 650-700 nm arasında ikinci bir tepe noktası belirir ve Q bandı olarak adlandırılır. Q bantları, simetrilerine göre şekillendirilmiş moleküller ile karakterize edilir. Ftalosiyanın Q bandı metal içerip içermediği hakkında bilgi verir. Tekli Q bandı metalli, ikiye ayrılmış Q bandı ise metallsiz olduğu anlamına gelmektedir [15].

Ftalosiyanın merkez atomu yapının kimyasal özelliklerinin farklılaşmasında çok etkilidir. Ftalosiyanın bileşiminin ortasında bulunan oyuk çapı ile metal iyon çapı arasındaki uyumluluk sentezlenen bileşiklerin kararlı olmasını etkiler [9].

Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü birçok uygulama için önemlidir. Yapısında periferel benzen halkalarına bağlanan taç eterler, alkil, alkoksi, alkiltio, tersiyer bütill grupları gibi fonksiyonel gruplar olduğunda, ftalosiyeninlerin çözünürlüğü protik veya nonprotik çözücülerde iyileştirilir [16].



Şekil 2.1. Ftalosiyeninlerin konumsal yapısı

2.2. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyeninlerin isimlendirilmesindeki zorluk büyük yapılarından kaynaklanmaktadır, bu durumu ortadan kaldırmak için IUPAC tarafından önerilen isimlendirme sistemi benimsenmiştir [13].

Metal içermeyen Pc'ler "serbest baz ftalosiyenin", "dihidrojen ftalosiyenin" (H₂Pc) veya sadece (Pc) olarak isimlendirilirken, metalli ftalosiyeninlerde (MPc) metal ftalosiyenininden önce yazılır ve kısaltılır ("ZnPc" gibi).

Dört benzo ünitesinde 16 makrosiklik yapı yerleştirme pozisyonu vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı atomlar periferel "p" (çevresel) konum ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı atomlar non-periferel "np" konum (çevresel olmayan)'dur (Şekil 2.2).

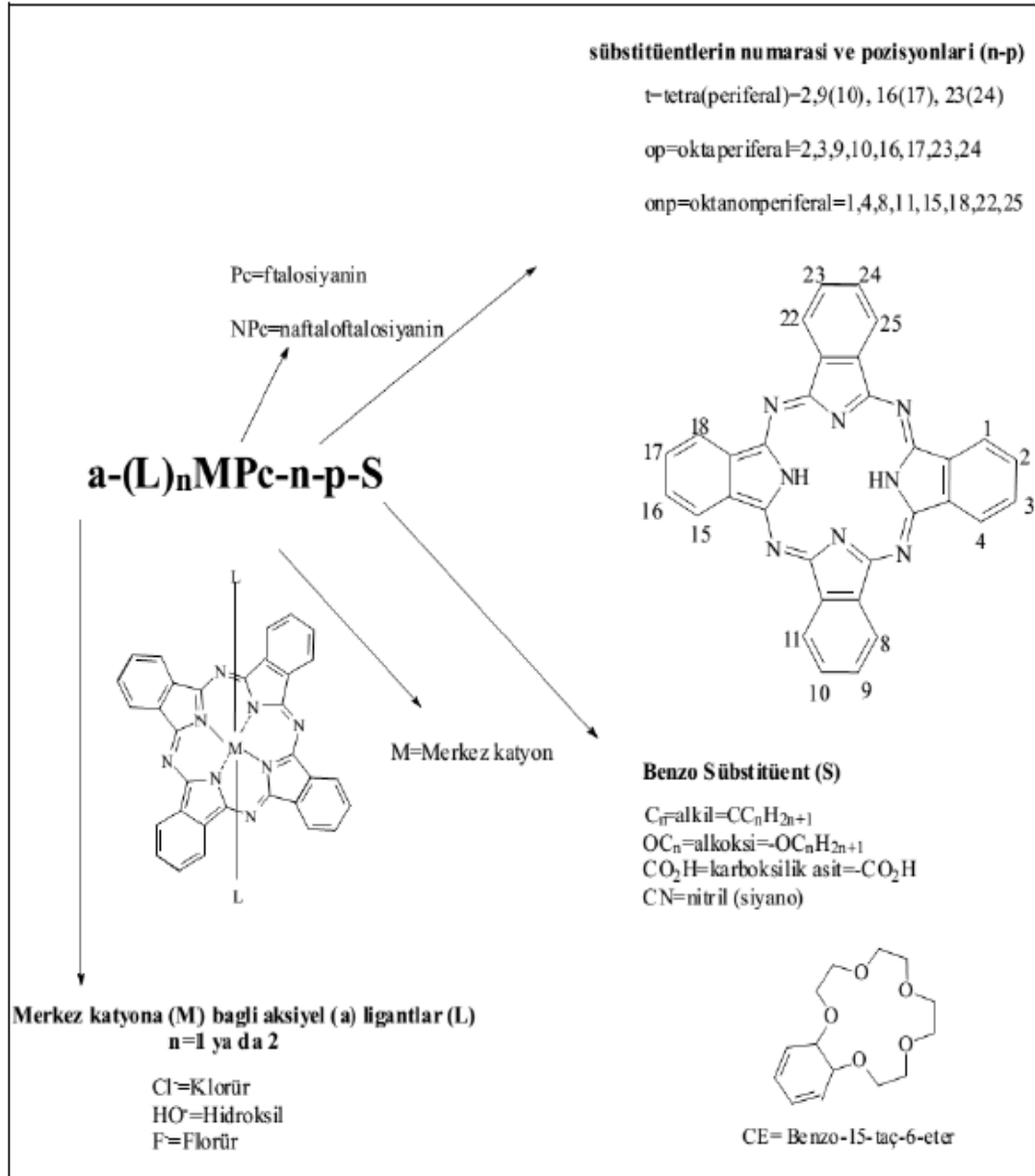
Merkezi metale bağlı herhangi bir aksel ligand, iyonlardan önce kısaltılmış adlarıyla gösterilir.

Ftalosiyenin

türevi

"2,3,9,10,16,17,23,24-

oktadodesiloksiftalosiyeninatosilikon(IV)dihidroksi", "a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂" olarak kısaltılır [17].

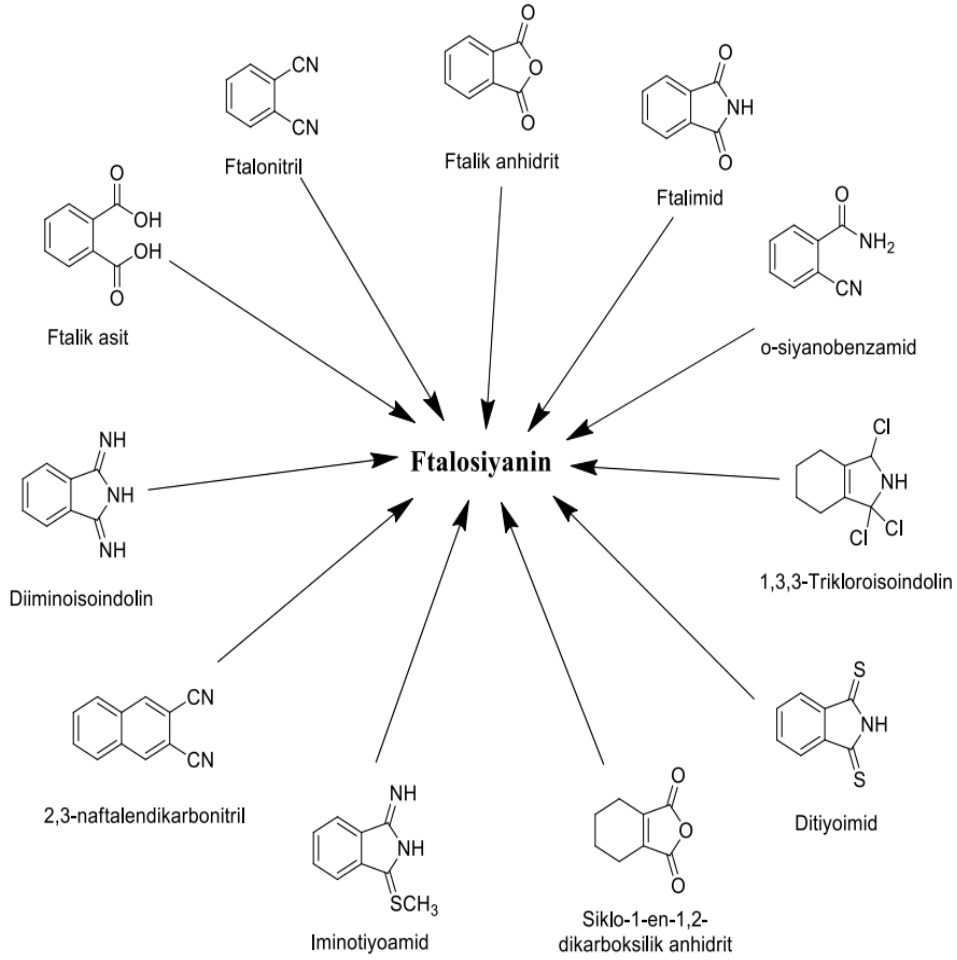


Şekil 2.2. Ftalosiyeninlerin adlandırılmaları

2.3. Ftalosiyeninlerin Sentezi

Pc'ler genellikle ftalonitril, benzen-1,2-dikarboksilik asit, ftalimit, diiminoisindolin ve orto-siyano benzamid gibi orto-dikarboksilik türevi başlatıcıların yüksek kaynama noktalı bir çözücünde ısıtılması sonrası halka kapanması reaksiyonu ile elde edilirler (Şekil 2.3).

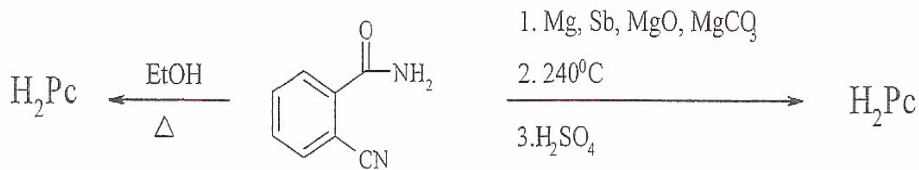
Ftalosiyanimlerin eldeinde bařlangıç ürününün orto-süstitüe sečilimi önemli bir kořuldur [18].



Şekil 2.3. Ftalosiyanim sentezinde başlangıç maddeleri

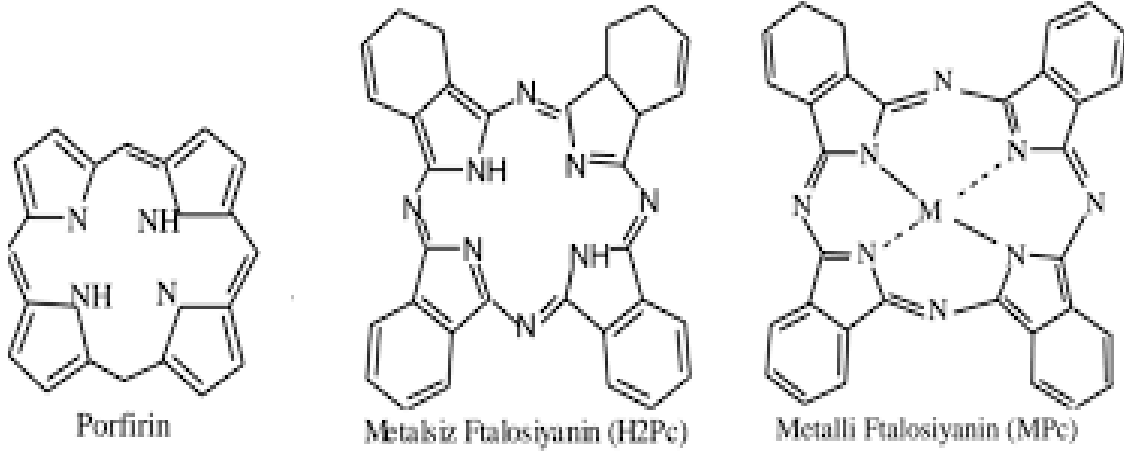
Ftalosiyanimlerin ilk üretimi, o-siyanobenzamidlerin etanol içinde kaynatılması ile düşük verimde oluşmuştur (Şekil 2.4). Elde edilen bileşik mavidir.

Linstead daha sonra bu sonucu doğrulamış ve metalik magnezyum, magnezyum karbonat, metalik antimon veya magnezyum oksit gibi magnezyum tuzları ile birlikte ısıtıldığında verimin %40'a ulaşabileceğini ve soğukta konsantre H₂SO₄ ile metallsiz hale gelebileceğini ifade etmiştir [19].



Şekil 2.4. o-Siyanobenzamid kullanılarak ftalosiyanimin sentezi

Ftalosiyanimler, merkezde bağı iki hidrojen atomuna sahip ise metallsiz ftalosiyanimler (H_2Pc) ve merkezde bulunan hidrojen atomu yerine metal atomuna bağı olduklarında metal içeren ftalosiyanimler (MPc) olarak bilinirler (Şekil 2.5). Metal içeren ftalosiyanimlerde metal, iki azot atomuna kovalent olarak bağı iken aynı halkanın diğeri iki azot atomuna koordine kovalent bağı olarak bağılanır [6].



Şekil 2.5. Metallsiz ve metalli Pc ile porfirin yapıları

Ftalosiyanimler ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde çoğunlukla metal içeren ftalosiyanimler ile ilgili daha çok çalışmaların yoğunlaştığı görülmüştür. Metal içeren ftalosiyanim bileşikleri, periyodik tabloda yer alan birçok metal atomu ile merkez hidrojenlerin yer değıştirmesi ile elde edilir. İlaveten halojenler, organik veya inorganik gruplarla dört benzen halkasındaki 1 ila 16 arasındaki uç hidrojenlerin yer değıştirmesiyle elde edilen birçok süstitüe ftalosiyanimler de vardır [20].

2.3.1. Metallik Ftalosiyanimler

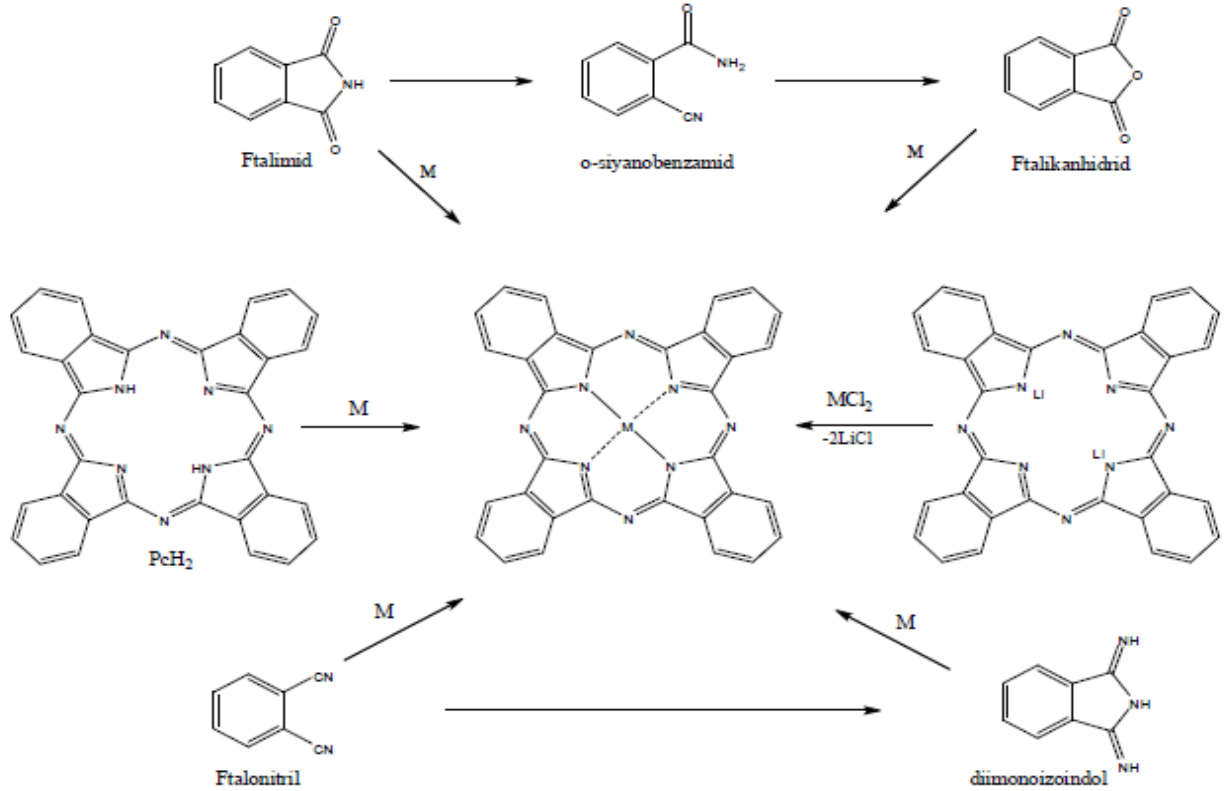
Metal içeren ftalosiyanimler (MPc), merkezinde şelatlı metal iyonu ile döngüsel bir yapıya sahiptir. İlgili çekici olan kimyasal, mekanik ve termal kararlılık özelliklerine sahip olmaları MPc'leri, 1907'deki keşiflerinden bu yana çok sayıda uygulama için popüler hale getirmiştir [21].

Metalli ftalosiyeninlerin sentezine yönelik birkaç yöntem olarak; ftalonitrilden ya da diiminoisindolinin metaller veya metal tuzları ile siklotetramerizasyonu reaksiyonu, ftalik anhidrit veya ftalimidin metal tuzları ve azotlu bir bileşik ile tepkimesi, Li-ftalosiyenin bileşiğinin aseton ve etanolde çözücülerini ile metal iyon yer değiştirme reaksiyonu örnek verilebilir.

MPC, uygun koşullar altında metal içermeyen bir ftalosiyenin bileşiğine bir metal eklenmesi veya metalli bir ftalosiyenin yerine başka bir metal kullanılmasıyla oluşturulur. Metalsiz ftalosiyeninden MPC eldesinde kaynama noktası yüksek kloronaftalen ya da kinolin gibi organik çözücülerin kullanılması gerekir [22].

MPC'ler, elektrokovalent ve kovalent ftalosiyeninler olmak üzere iki başlıkta incelenebilir. Elektrokovalent ftalosiyeninler esas olarak organik çözücülerde çözünmeyen alkali veya toprak alkali metal bulunduran ftalosiyeninlerden oluşur[23].

Kovalent ftalosiyeninler, daha kararlıdırlar, yüksek sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Ftalosiyenin ile metal arasındaki güçlü bağ kuvveti ve tüm grubun aromatik olması nedeniyle, nitrik asit dışında inorganik asitlerle çalışıldığında yapısı değişmemektedir [18].



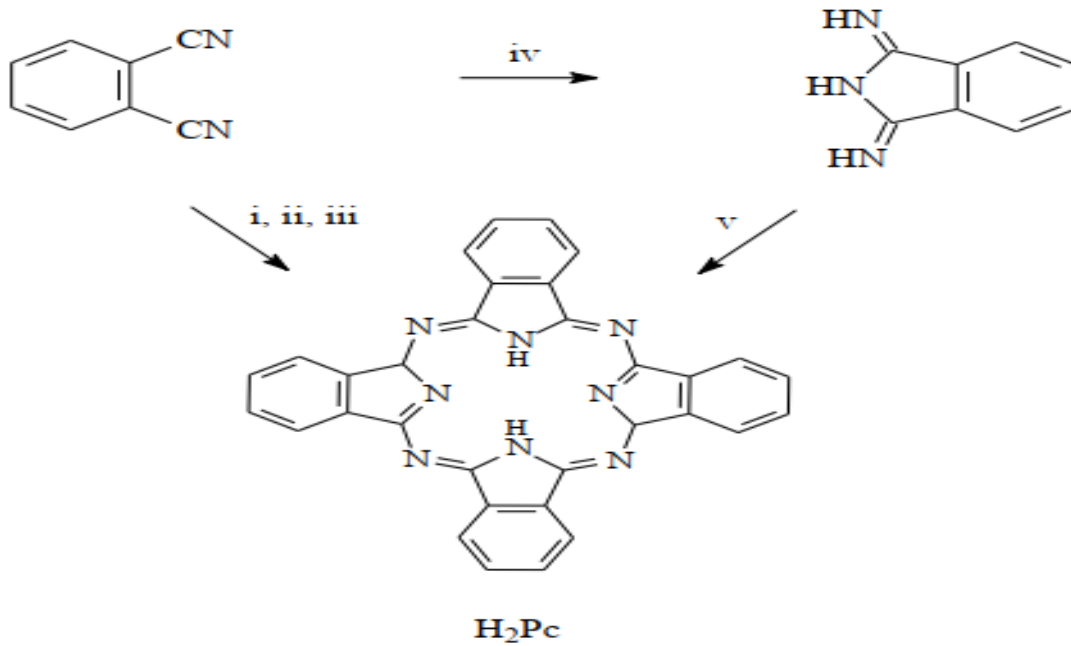
şekil 2.6. Metalli ftalosiyeninlerin sentezi

2.3.2. Metallsiz Ftalosiyeninler (H₂Pc)

Ftalosiyeninler çeşitli ftalik asit türevlerinden, endüstride daha kazançlı olması sebebiyle ftalik anhidritten ve laboratuvar şartlarında ise daha saf ve kolaylıkla eldesinden dolayı ftalonitril kullanılarak elde edilirler. Genellikle ftalosiyenin sentezlemek için ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır.

Ftalonitril üzerinden H₂Pc üretimi için farklı metotlar mevcuttur. Diiminoizoindolinin oluşumu, ftalonitrilin amonyak ile tepkimesi ile başlar. Diisoiminoindol yüksek kaynama noktalı alkol içerisinde, H₂Pc'yi oluşturur. Aynı şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]undek-5-ene (DBN) veya 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) gibi bazlar kullanıldığında yüksek verimle H₂Pc elde edilir.

Başka bir yöntemde ftalonitrilin pentan-1-ol veya diğer alkoller ile kaynama noktası sıcaklığında Na veya Li ile reaksiyonu sonucu disodyum/lityum Pc oluşur. Ortaya çıkan metalftalosiyenin, konsantre H₂SO₄ ile doğrudan işlenerek H₂Pc'ye dönüştürülür [24].

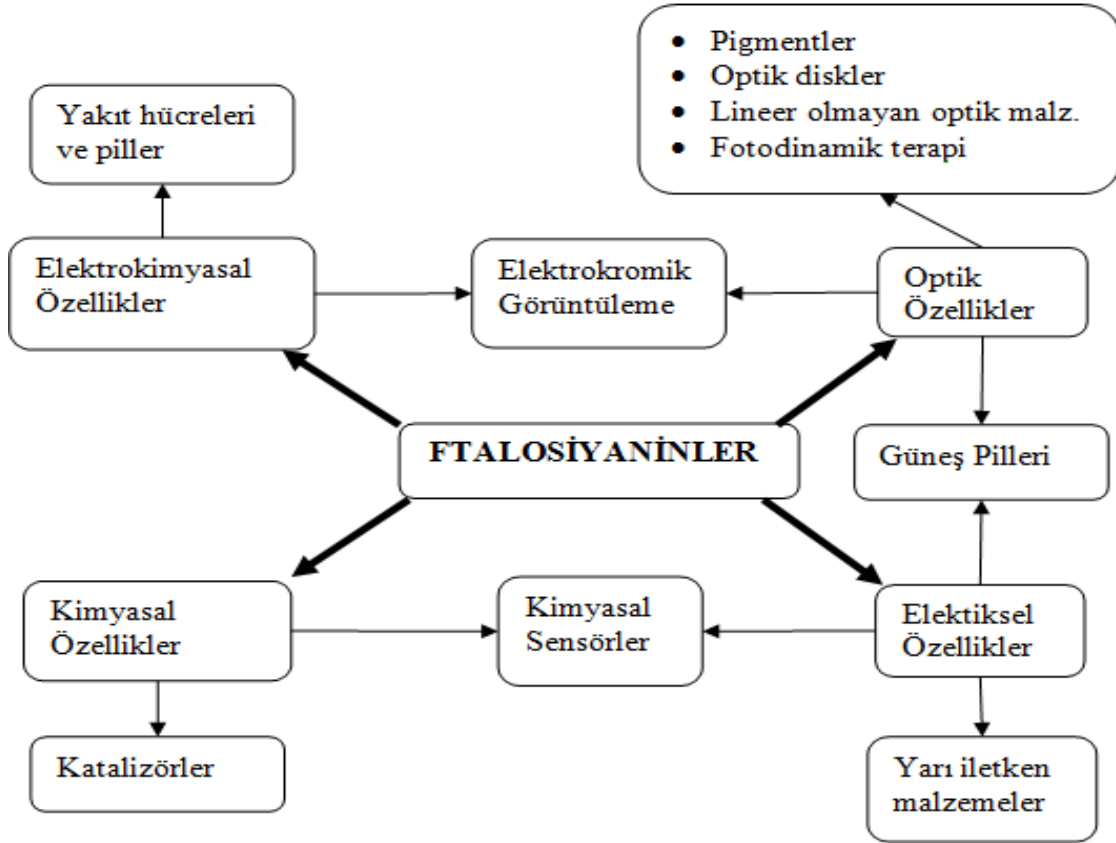


Şekil 2.7. H₂Pc'nin sentez şeması

- i. Li ,amil alkol içinde kaynatma sonrası hidroliz,
- ii. Hidrokinon ile ısıtma,
- iii. Pentan-1-ol çözücüsü içinde DBN ile ısıtma,
- iv. NH₃, sodyum metoksit, metanol içinde kaynatma,
- v. Geri soğutucu altında alkolde kaynatma [25].

2.4. Ftalosiyenin Kullanım Alanları

Ftalosiyenler ilk sentezlendiklerinden beri önemli bir boya ve pigment sınıfı oluşturmuşlardır. Bugün kataliz, PDT, sensörler, optik malzemeler gibi birden fazla uygulama alanında kullanılmaktadırlar [14].



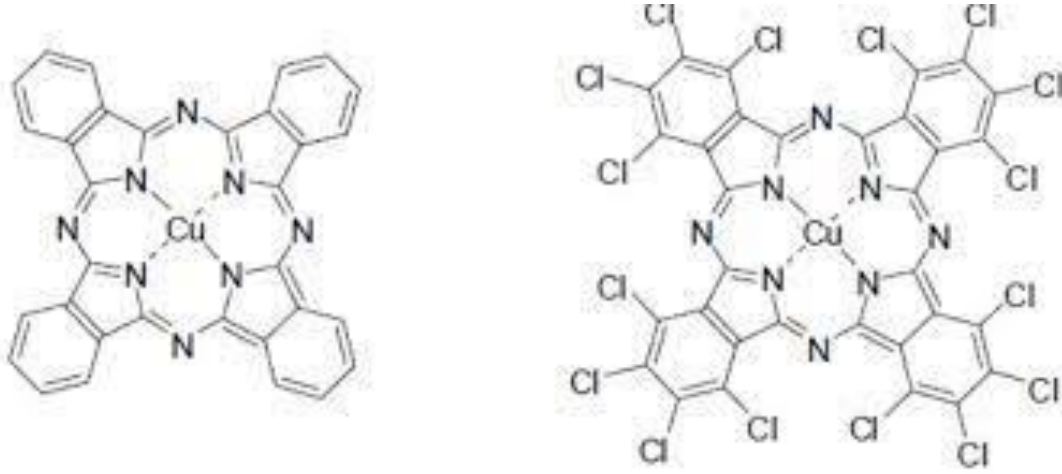
Şekil 2.8. Ftalosiyenin kullanım alanları

2.4.1. Pigment ve boyar madde olarak kullanımları

Mavi ve yeşil pigment olarak üretilen ftalosiyenler (Pc) son yılların en önemli organik renklendiricileridir. Kendine özgü rengi, homojenliği, yoğunluğu, stabilitesi ve düzlemsel aromatik π sistemi renklendirici olarak uygulanması için önemli yapılardır [26].

Ftalosiyenler önemli bir renklendirici grubudur ve bakır ftalosiyenin satılan en büyük hacimli renklendiricidir. Renklendirici olarak geleneksel kullanımları, otomotiv boya ve baskı mürekkepleri için mavi ve yeşil pigmentler ve tekstil ve kağıt için mavi boyalardır. Ftalosiyenler aynı zamanda üstün çağdaş teknolojilerin çoğunda, örneğin mürekkep püskürtmeli baskı için camgöbeği boya, lazer yazıcılar için yük oluşturma malzemeleri olarak, elektrofotografide ve camgöbeği tonerler için renklendirici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Görünür bölgede ftalosiyenler mavi ve yeşil renkleri ile sınırlıdır.

Ancak absorpsiyonları yakın kızılötesine kadar genişletilebilir ve uygun kimya mühendisliği ile 700-1000 nm bölgesinin parmak izine ulaşmak mümkündür [27].



Şekil 2.9. Ftalosiyanın mavisi ve ftalosiyanın yeşili

Bakır ftalosiyanın pigmentlerinin renk kuvveti ve dağılıbilirlik dahil birçok önemli teknik özelliği, kristallerinin fiziksel özelliklerine, özellikle kafes tipine, kristal boyutuna ve kristal şekline bağlıdır. Bu kristal özellikleri, bakır ftalosiyanın pigmentlerinin teknolojik cihazlarının geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır [27].

2.4.2. Katalizör

Pc ve türevleri, yapısal olarak doğal porfirin kompleksleri ile ilişkili olmalarına rağmen, düşük maliyetli, kolay sentez ve yüksek kimyasal kararlılık avantajları sağladıkları için elektrokatalizör olarak diğer birçok yapıdan daha ilgi çekicidir. Ayrıca, yüksek yararlılık ve yapısal çeşitlilikleri, Pc'nin elektrokimyasal cihazlarda büyük uygulama potansiyeline elverişli olduğu anlamına da gelir [28].

Yalnızca aktif metal iyonları bulunduran redoks merkezli Pc'ler çoğu kimyasal tepkimeleri katalize etmektedir. Reaktanların ve metalli ftalosiyanınların katalizörün çözelti fazında olduğu, homojen olarak katalize edilen proseslerde birçok ürün elde edilmektedir. Bununla birlikte, katı fazda heterojen işlemi, katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşüm nedeniyle bir metaloftalosiyanın katalizör olarak kullanım için uygundur. Oksijenli indirgeme, ekonomik yakıt hücrelerindeki gelişmeler nedeniyle en çok çalışılan kataliz yöntemlerinden biridir [27].

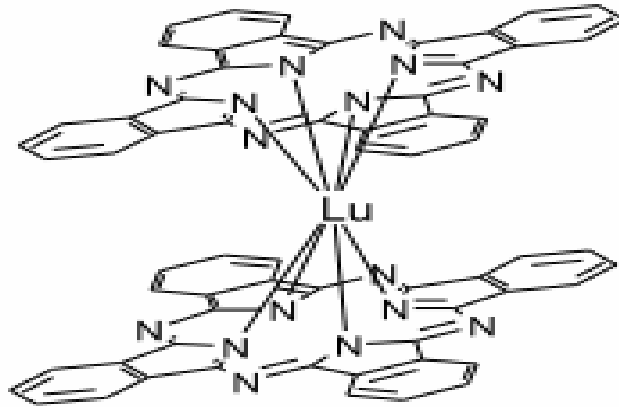
2.4.3. Sensör

Ftalosiyanimler, özellikle elektronik iletkenlik sensörleri (yarı iletken, alan etkili transistör, katı hal iyonik ve kapasitans sensörleri gibi), kuvars kristali mikro kullanan kütleye duyarlı sensörler, yüzey akustik sensörleri ve optik sensörler dahil olmak üzere farklı tipte kimyasal sensörler için kullanılabilir. Kullanılan ftalosiyanimler, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra NO₂ ve organik çözgen buharlarının saptanmasına karşı duyarlılıkları, seçicilikleri ve tersinirlikleri açısından da araştırılmaktadır. Ayrıca ftalosiyanim filmleri ve analit molekülleri arasındaki etkileşim mekanizması da tartışılmaktadır [29].

Ftalosiyanimler, indirgeyici veya oksitleyici gazların varlığında farklı iletkenlik özelliklerine sahip kimyasallara duyarlı, en çok tercih edilen sensörlerdir.

Ftalosiyanimlerin optik özelliklerindeki değişikliklere dayalı sensörler de sıklıkla kullanılmaktadır [17].

Radikal lantanit bisftalosiyanimler (örneğin lütesyum bisftalosiyanim); yarı iletken, elektriksel, optik ve redoks özelliklerinden dolayı sensör uygulamalarında sıklıkla kullanılırlar [9].

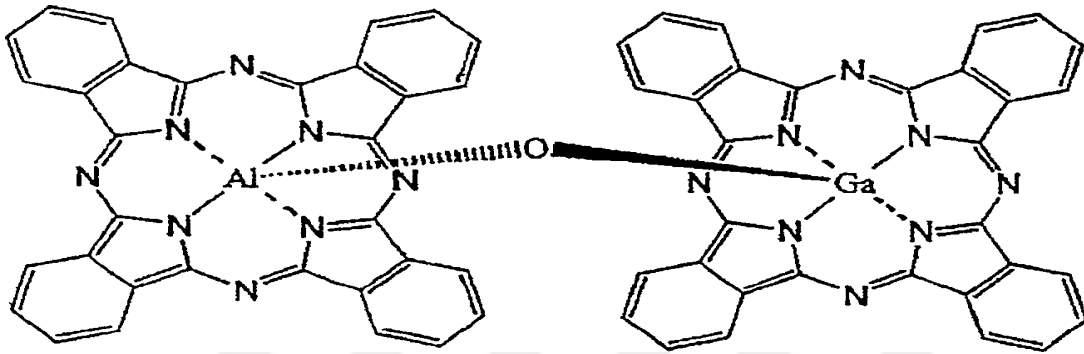


Şekil 2.10. Lutesyum bisftalosiyanim

2.4.4. Elektrofotografi

Elektrofotografi, görüntü oluşturmak için belirli ışık ve elektrik tekniklerini kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyaninler, fotoiletken replikasyon işlemlerinde ve substrat replikasyon üretiminde kullanılan çok önemli kimyasallardır.

Elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılan amorf metal selenyum, üretim zorlukları ve yüksek toksisite nedeniyle yerini organik fotoiletken malzemelere aktarmıştır. İlerleyen yıllarda titanyum ftalosiyaninlerin kullanımı daha da artmış ve son zamanlarda galyum ve alüminyum- μ -okso-dimerler fotoiletken olarak piyasada bulunmaktadır [30].



Şekil 2.11. α -okso-alüminyum / galyum ftalosiyanin dimerini içeren karışık kristal.

2.4.5. Optik Veri

Bilgilerin manyetik olarak manyetik disklerde depolanması ve yüksek yoğunluklu optik verilerin optik disklerde depolanması son yıllarda bilgisayar ve müzik endüstrisindeki önemli gelişmelerdir [31].

Ftalosiyaninler, yüksek stabiliteleri ve diyot lazerlere uyumlulukları ile WORM'de (multi-read disk) optik veri depolama için uygun malzemeler haline gelmiştir. İnce film haline getirilen Pc malzemesine uygulanan noktasal lazer ısıtma, malzemeyi nokta nokta süblimleştirir, böylece oluşan deliklere optik olarak okuma veya yazma işlemi gerçekleşir [27-32].

2.4.6. Fotodinamik Terapi (PDT)

Fotodinamik tedavi (PDT) kanser hastalarında uygulanan etkili bir tedavi yöntemidir. PDT, ışık ve ışığa duyarlılaştırıcı madde (PS) arasındaki enerji aktarım reaksiyonlarının bir sonucu olarak tümör hücrelerinde reaktif oksijen türlerinin üretimine dayanır ve kanserli dokulara zarar verir [33].

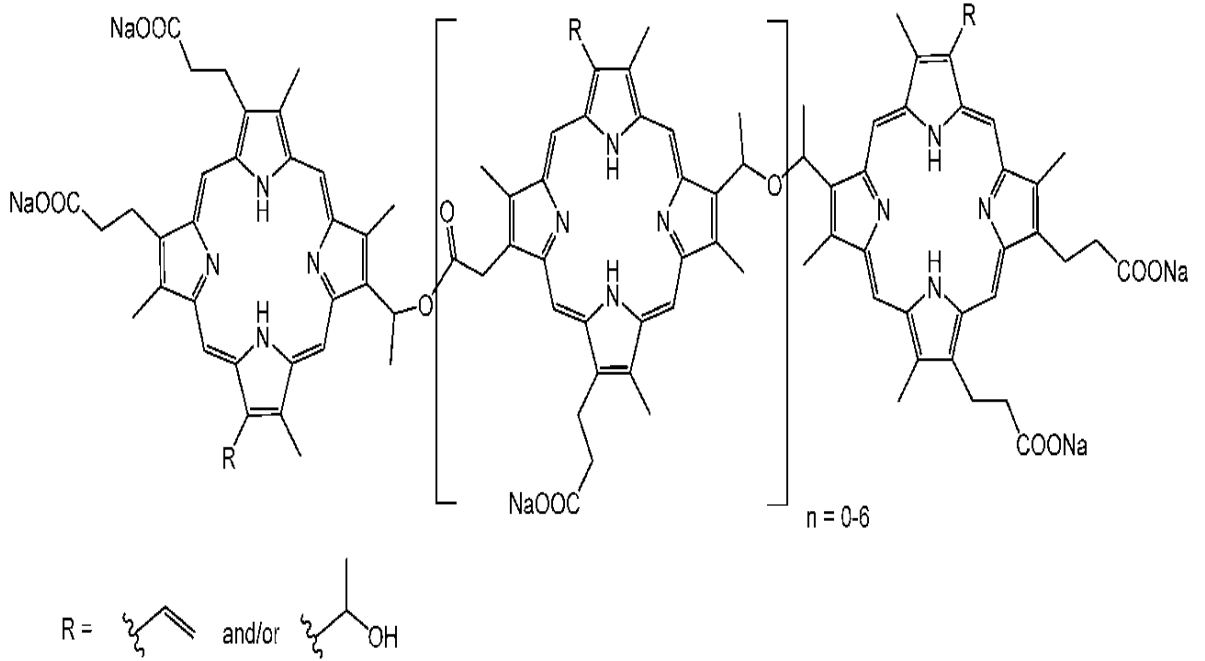
PDT' nin kazandırdığı en önemli nokta, tedavi sırasında çoğunlukla kanserli dokuların zarar görmesini ve sağlıklı dokuların daha az etkilenmesini sağlamasıdır [34].

Mısır, Hint ve Çin gibi uygarlıklar çok eski çağlardan bu yana güneş ışığını sedef hastalığı, vitiligo ve cilt kanseri gibi çeşitli cilt rahatsızlıklarını iyileştirmek, Fransa ise 18. ve 19. yüzyıllarda güneş ışığı tüberküloz, raşitizm, iskorbüt, romatizma, felç, ödem ve kas güçsüzlüğü gibi çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanmışlardır. 20. yüzyılın başlarına gelindiğinde ise tedavilerde ışığın önemi anlaşılır ve bu alana katkılarında dolayı 1903 Nobel Fizyoloji veya Tıp Ödülü Niels Finsen'e verilmiştir. Finsen, güneş ışığının veya ısı filtreli bir karbon ark lambasından gelen ışığın, cildin tüberküloz bir durumu olan lupus vulgaris'i tedavi etmek için kullanılabileceğini bulmuş ve bu buluş, modern fototerapinin başlangıcını işaret eder [35].

PDT, geleneksel kanser tedavi yöntemlerine (cerrahi, kemoterapi veya radyoterapi) göre hastalık olan dokulara karşı seçiciliği yüksek olan bir tümör tedavisi olarak geliştirilmiştir. Belirli bir dalga boyunda ışık tarafından uyarıldıktan sonra, hedef dokuda oksijenle reaksiyona girer ve sağlıklı dokuya zarar vermeden tümörleri vücuttan uzaklaştırır. Hematoporfirinlerin dimerleri ve oligomerleri ile çeşitlendirilmiş ve zenginleştirilmiş karışımı, dünya çapında kanser tedavisinde kullanılmaktadır [36].

Ek olarak, PDT, cerrahi tedaviyi desteklemek için büyük bir neoplazmin cerrahi rezeksiyonu sonrasında tümör yatağının fotosterilizasyonu için başarıyla uygulanmıştır [35].

Türetilmiş bir hematoporfirin (HpD) olan Photofrin (porfimer sodyum), 1993 yılında onaylanmasından sonra PDT için kullanılan ilk PS'dir. Photofrin ideal bir PS değildir çünkü karmaşık ve tanımlanmamış bir bileşime sahiptir [37].



Şekil 2.12. Photofrin (porfimer sodyum) kimyasal yapısı

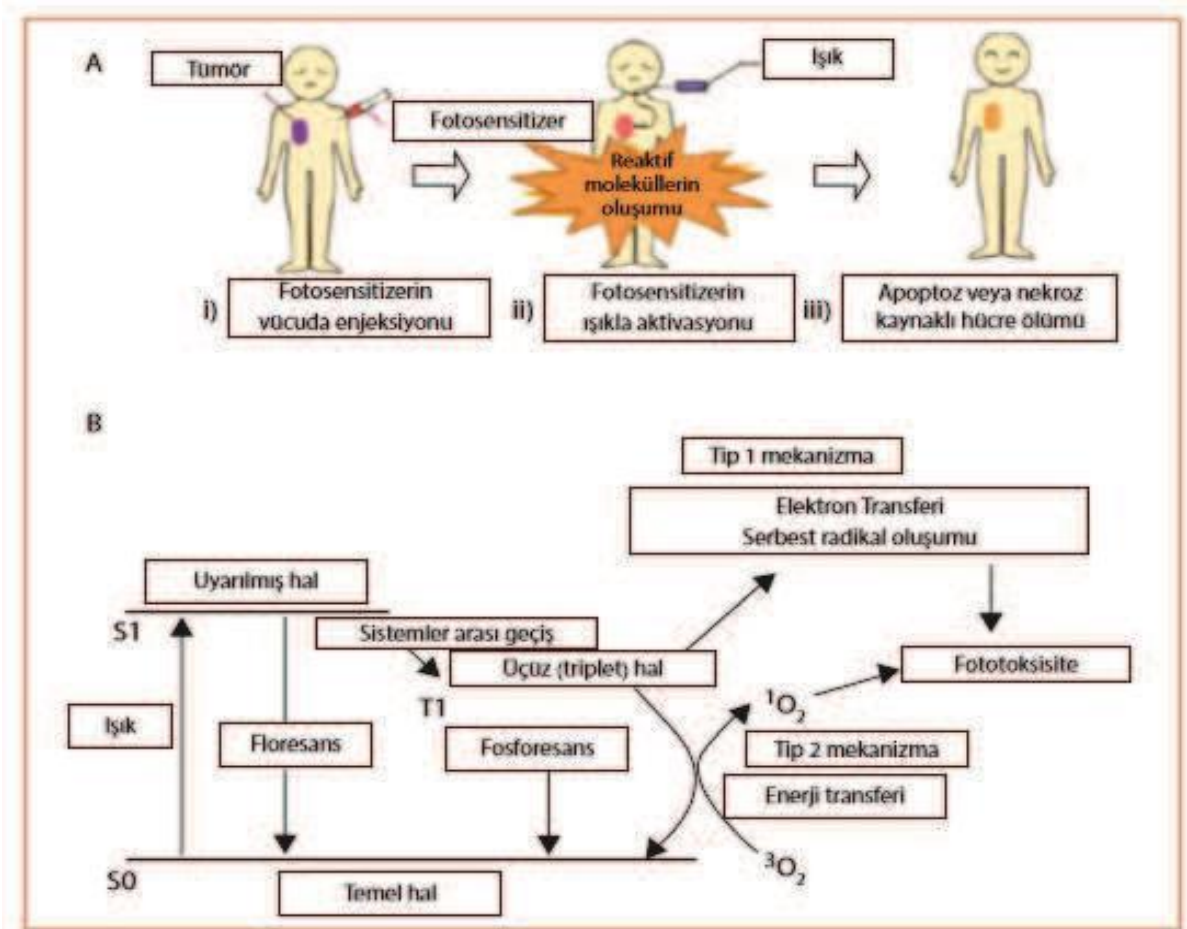
PDT için ideal bir PS kolaylıkla elde edilmeli, hücrelerin kendileri için toksik olmamalı, ancak aydınlatıldığında hücreler için toksik olmalıdır. Fizyolojik ortamda veya farmasötik olarak kabul edilebilir formülasyonda yüksek oranda çözünür ve kararlı olmalıdır. Ayrıca yüksek saflıkta olmalı, seçici olarak tümör dokusunda lokalize olmalı, yakın kızılötesini güçlü bir şekilde absorbe etmeli ve agregasyona uğramamalıdır. Tedavi sonrası hastalıklı dokularda daha fazla birikim göstererek vücuttan hızla atılmalıdır [36].

PDT, üç önemli unsurun birleşimine dayanan bir tedavi yöntemidir: PS, belirli bir dalga boyuna sahip ışık ve moleküler oksijenin varlığı.

Fotodinamik tedavide öncelikle tümörün alanı belirlenir. Daha sonra tümör dokusunu yok etmek için fotouyarıcı adı verilen bir ilaç hazırlanır. Hazırlanan ilaç lazer ile birlikte tümörlü bölgeye uygulanır. Lazerin kullanılmasının nedeni ışıkla uyarılan lazer yardımıyla tümörlü bölgeyi tespit ederek ilacın tümörlü bölgeye ulaşmasını sağlamaktır. Dokuya nüfuz eder, ışık aktive olur ve aktive olan ışın tümörlü dokuyu ve sağlıklı dokuyu etkiler ve fotokimya yoluyla toksik maddeler üretir. Toksik türleri hem hastalıklı hem de sağlıklı dokuları etkilediğinden, bu etkinin olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak için ftalosiyanın bileşikler devreye girer. Fotouyarıcıların sağlıklı hücreler üzerindeki toksik etkisinden kaçınmak için, hastalıklı dokular için 630 nm'den daha büyük seçici ve etkili absorpsiyon dalga boylarına sahip singlet oksijen oluşturulmalıdır.

Kanser tedavisine ek olarak bazı ülkeler PDT'nin sedef hastalığı, akne vulgaris, displazi gibi farklı hastalıkları tedavi etmesine izin vermektedir ve PDT klinik olarak kanser dışındaki hastalıkları tedavi etmek için de kullanılmaktadır [34].

Fotodinamikterapi uygulamasının şematik gösterimi Şekil 2.13'tedir:



Şekil 2.13. Fotodinamik terapi uygulaması



3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM

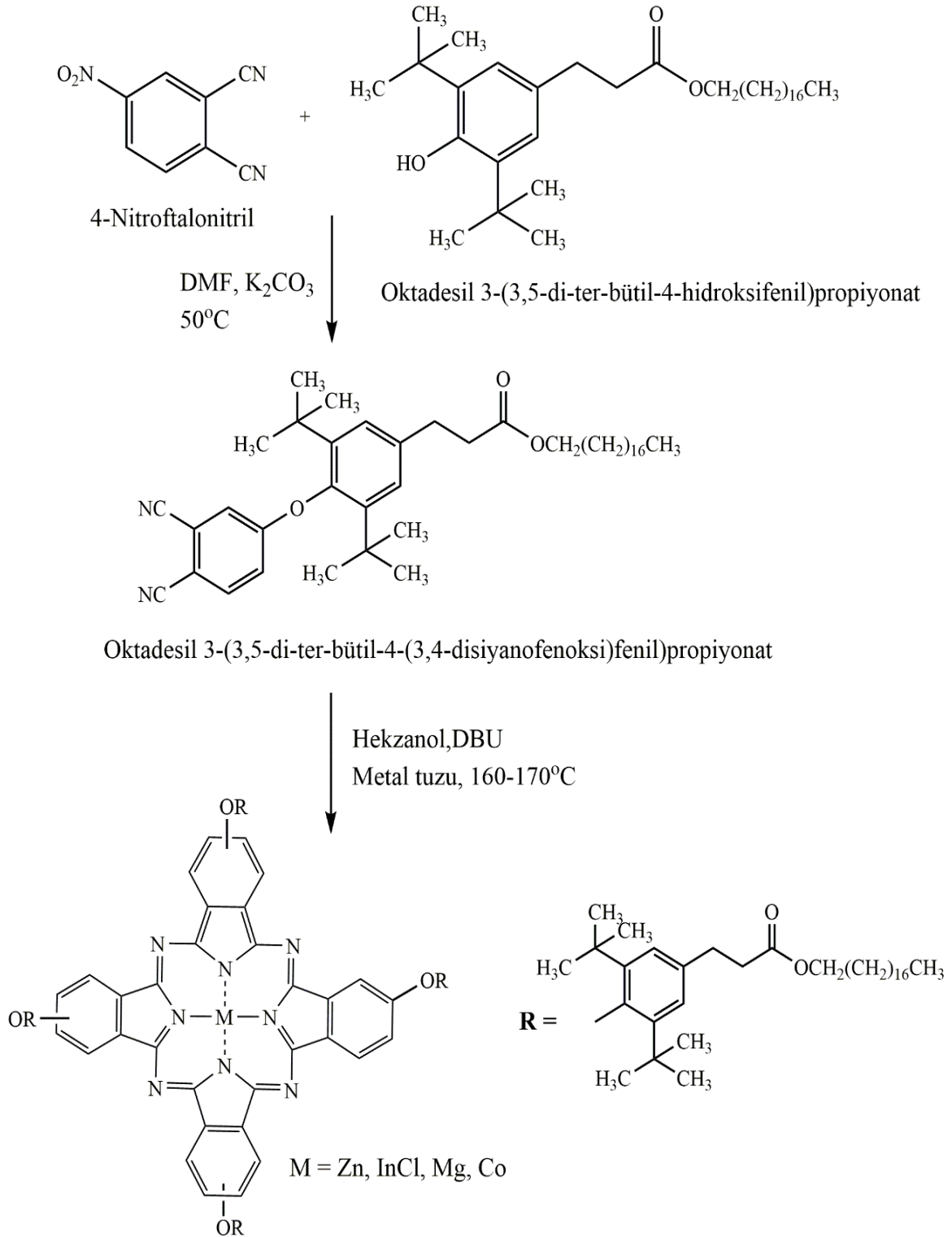
Tez çalışmasında kullanılan cihaz bilgileri Çizelge 3.1'dedir:

Çizelge 3.1. Cihaz bilgileri

<u>Cihaz Adı</u>	<u>Cihaz Bilgileri</u>
Erime Noktası Tayin Cihazı	KLÜ İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (İTUAM) Stuart smp10 marka.
FT-IR Spektrometre	Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı. Nabiltem'de Bruker marka VERTEX 70 ATR.
UV-VIS Spektrofotometre	(İTUAM) Shimadzu marka UV-2600 model.
Floresans Spektrofotometre	(İTUAM) Photon Technology International (PTI) marka QM30 model.
NMR Spektrometre	Gebze Teknik Üniversitesi (GTÜ) Varian UNITY INOVA 500 MHz.
Kütle Spektrometresi (MALDI-TOF MS)	Gebze Teknik Üniversitesi (GTÜ) Bruker Microflex LT marka.

Antioksidan 1076 bileşiği Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. 4-Nitroftalonitril bileşiği prosedüre göre sentezlenmiştir [38].

Tez çalışmasında yapılan sentezler şematik olarak aşağıdaki şekilde verilmiştir:



Şekil 3.1. Bileşik 1 ve ftalosiyanınların sentezi

3.1. Oktadesil 3-(3,5-di-ter-bütil-4-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)propiyonat (1) Sentezi

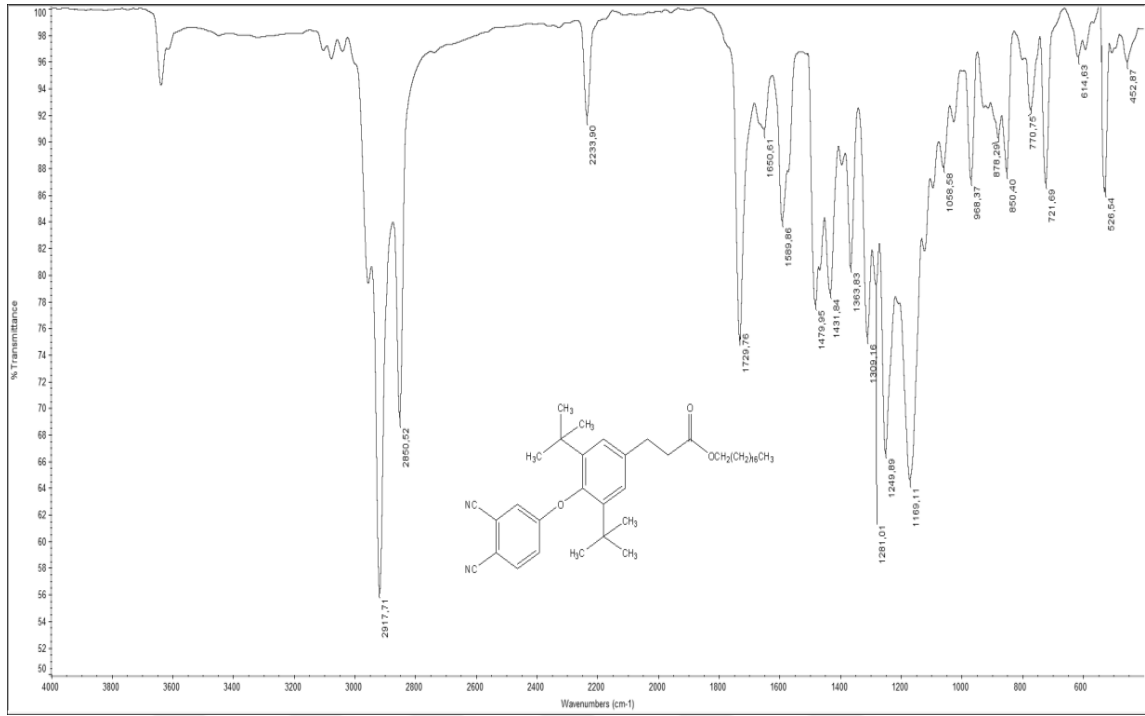
4-Nitroftalonitril 1.0 g (5.78 mmol), Antioksidan 1076 3.0686 g (5.78 mmol), K₂CO₃ 1.1965 g (8.67 mmol) ve 5 mL susuz dimetilformamid eklenerek hazırlanan sentez karışımı vakumlu balon içerisinde konularak ısıtıldı ve 50°C sabit sıcaklıkta manyetik karıştırıcı yardımıyla 5 gün karıştırıldı, ardından sentez karışımı ince tabaka kromatografisine (TLC) tabi tutuldu. Sentez tamamlandıktan sonra çözelti buz ile hazırlanan ortamda %10'luk HCl ile işlendi ve çöktürüldü. Ürün, kloroform/su ile özümlendi ve kalan su, sodyum karbonat eklenerek ortamdan çıkarıldı. Ham ürün, bir desikatörde kurutuldu ve kloroform ile bir silika jel kolonu üzerinde saflaştırıldı.

Verim: 3,2803 g (%86,51)

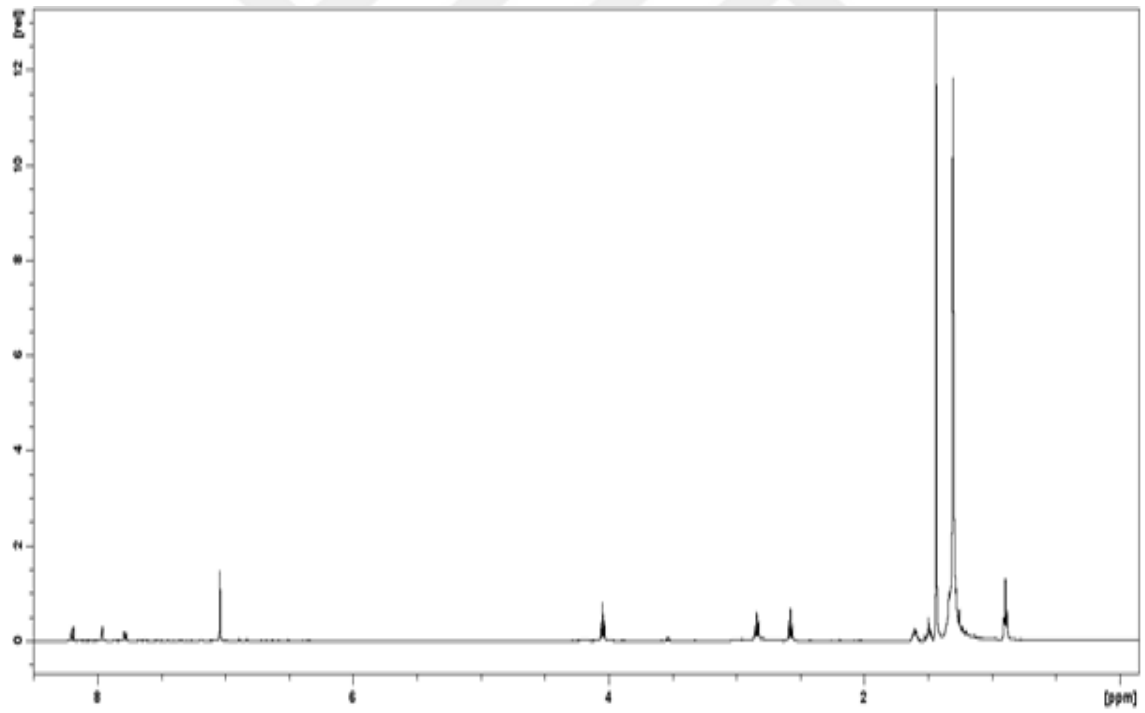
E.N.: 197-200 °C

¹H NMR (d-DMSO, 500 MHz) δ_H : 1H, Ar-H, 8.19 ppm, d (J= 8Hz), 1H, Ar-H, 7.96 ppm, d (J= 3Hz), 1H, Ar-H, 7.78 ppm, dd (J= 3 ve 8Hz), 2H, Ar-H, 7.04 ppm, s, 2H, Alifatik-H, 4.04 ppm, t (J= 8Hz), 2H, Alifatik-H, 2.84 ppm, t (J= 8Hz), 2H, Alifatik-H, 2.58 ppm, t (J= 8Hz), 32H, Alifatik-H, 1.33-1.25 ppm, m, 18H, Alifatik-H, 1.4 3ppm, s, 3H, Alifatik-H, 0.89 ppm, t (J= 8Hz).

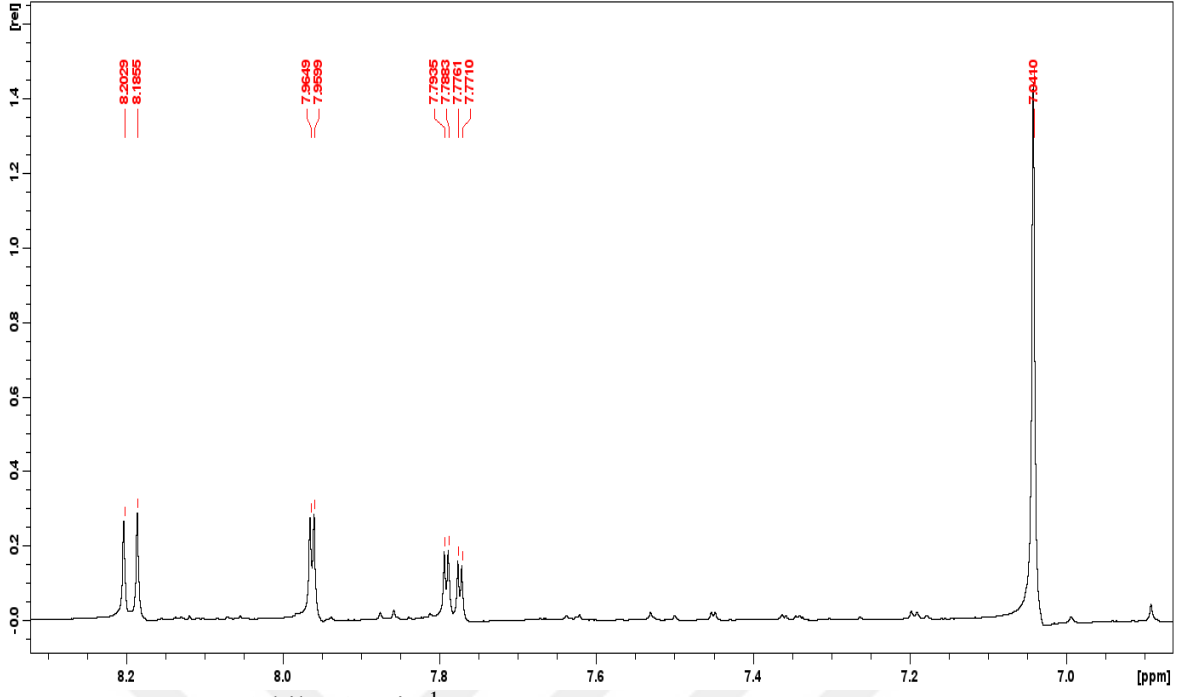
FT-IR (ATR), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3050-3085 (Ar-CH), 2917-2850 (Al-CH), 2233 (-CN), 1729 (C=O), 1589-1431 (Ar C=C), 1249, 1169 (C-O).



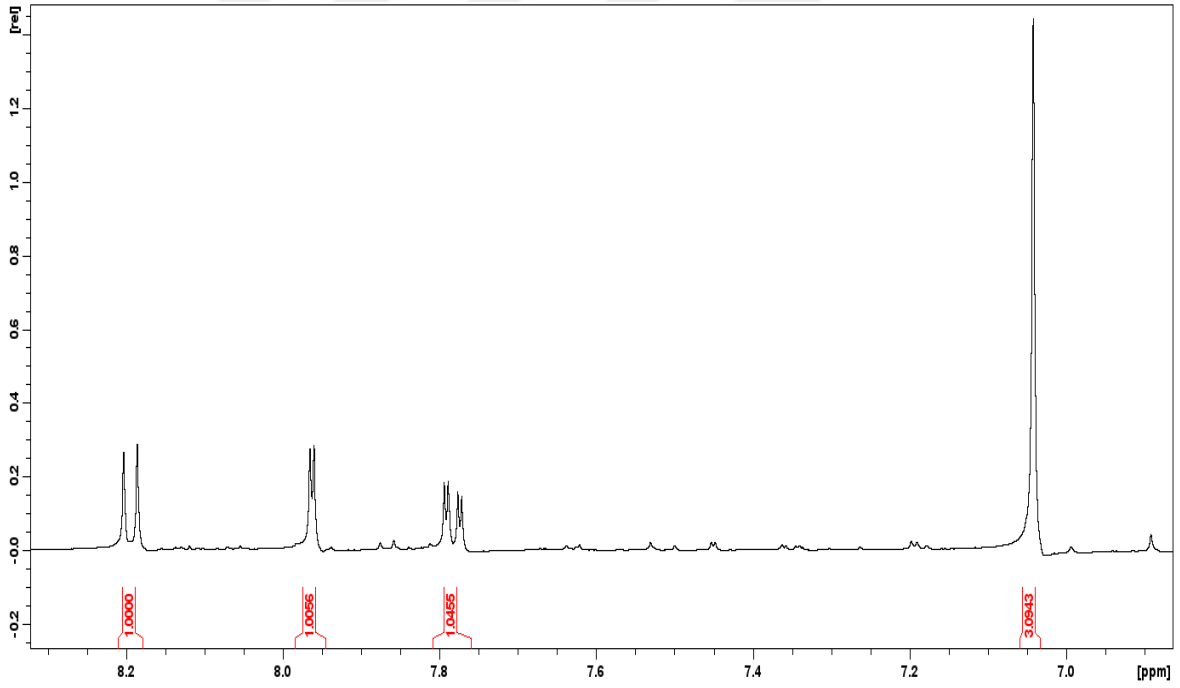
Şekil 3.2. 1'in FT-IR spektrumu



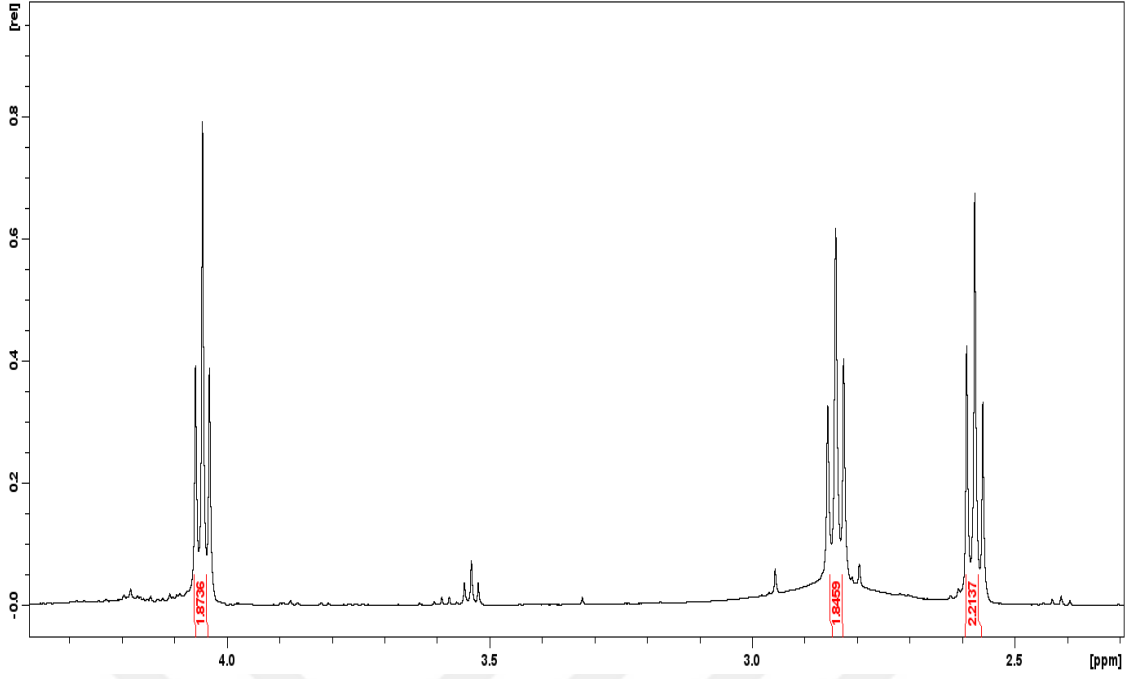
Şekil 3.3. 1'in ¹H-NMR spektrumu



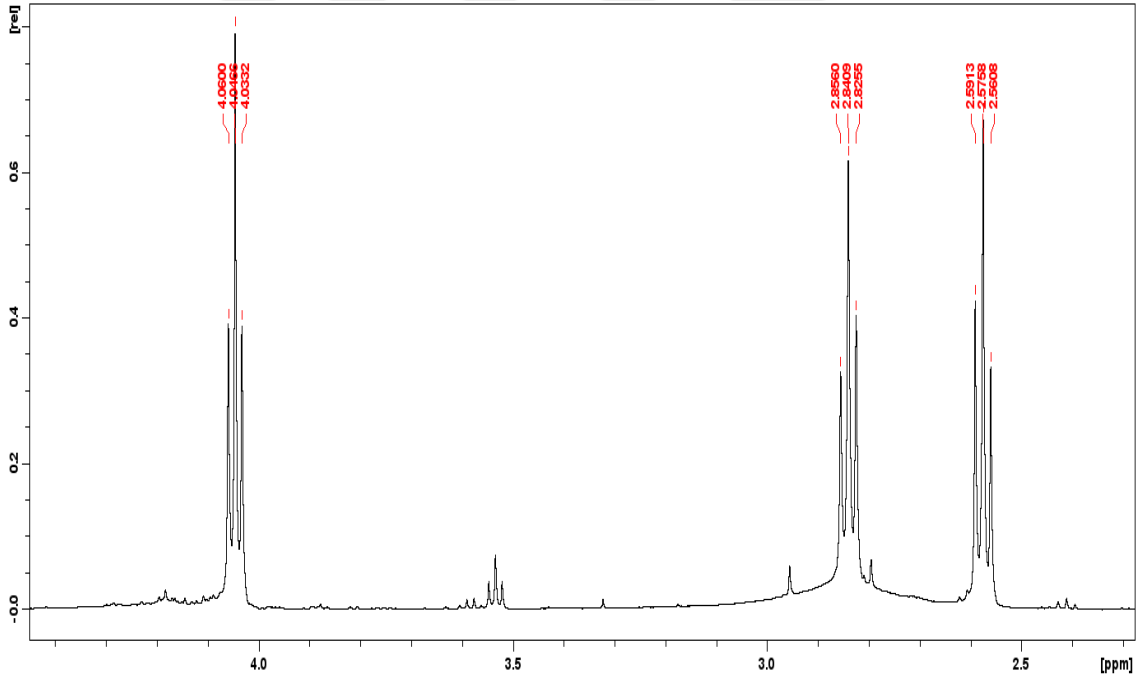
Şekil 3.4. 1'in ¹H-NMR spektrumu (aromatik bölge)



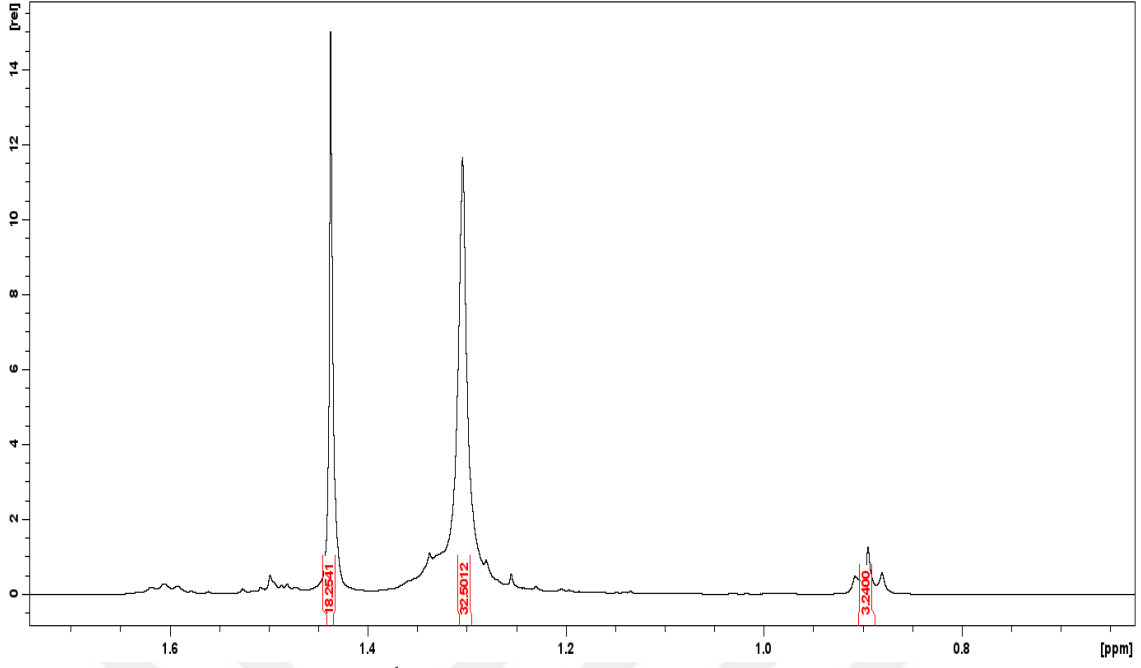
Şekil 3.5. 1'in ¹H-NMR spektrumu (aromatik bölge) devamı



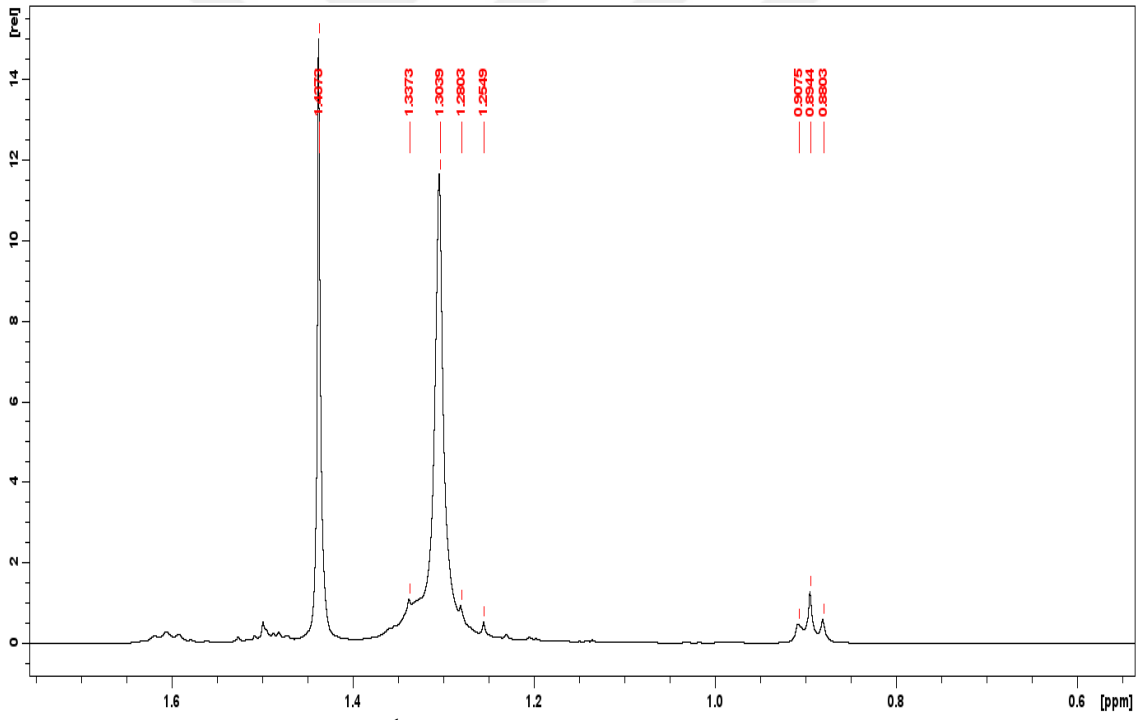
Şekil 3.6. 1'in ^1H -NMR spektrumu (alifatik bölge)



Şekil 3.7. 1'in ^1H -NMR spektrumu (alifatik bölge) devamı



Şekil 3.8. 1'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (alifatik bölge) devamı



Şekil 3.9. 1'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (alifatik bölge) devamı

3.2. Ftalosiyanın Sentezleri

3.2.1. Çinko (II) ftalosiyanın sentezi (ZnPc)

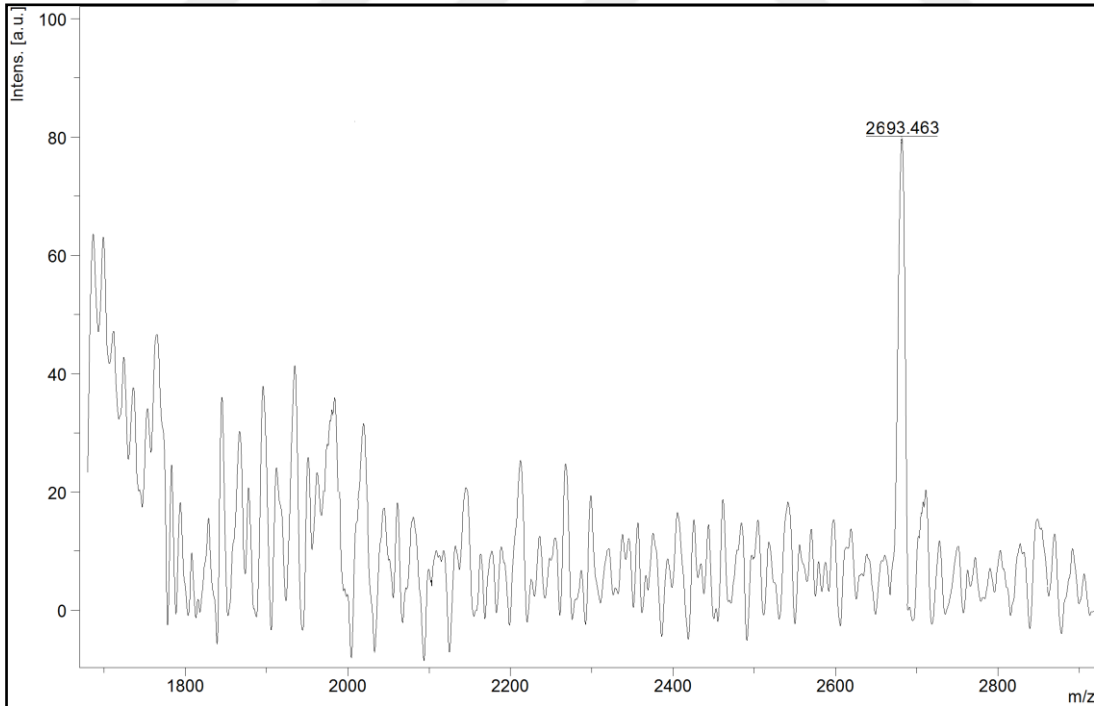
Bileşik 1 0,2 g (0,305 mmol), Zn(OAc)₂·2H₂O 0,01670 g (0,0762 mmol), 5 ml hekzanol ve 3 damla DBU kalın çeperli bir reaksiyon tüpüne koyuldu. Vakumdan geçirilen reaksiyon karışımı manyetik bir karıştırıcı yardımıyla 24 saat boyunca 160-170°C'ye ısıtıldı. Sentezin bir sonucu olarak elde edilen yeşil renkli ürünü çökeltmek için metanol ilave edildi. Daha sonra sırasıyla metanol (MeOH), etanol (EtOH), asetonitril, aseton ve etil asetat solventleri ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.

Verim: 0.04 g (%24.37)

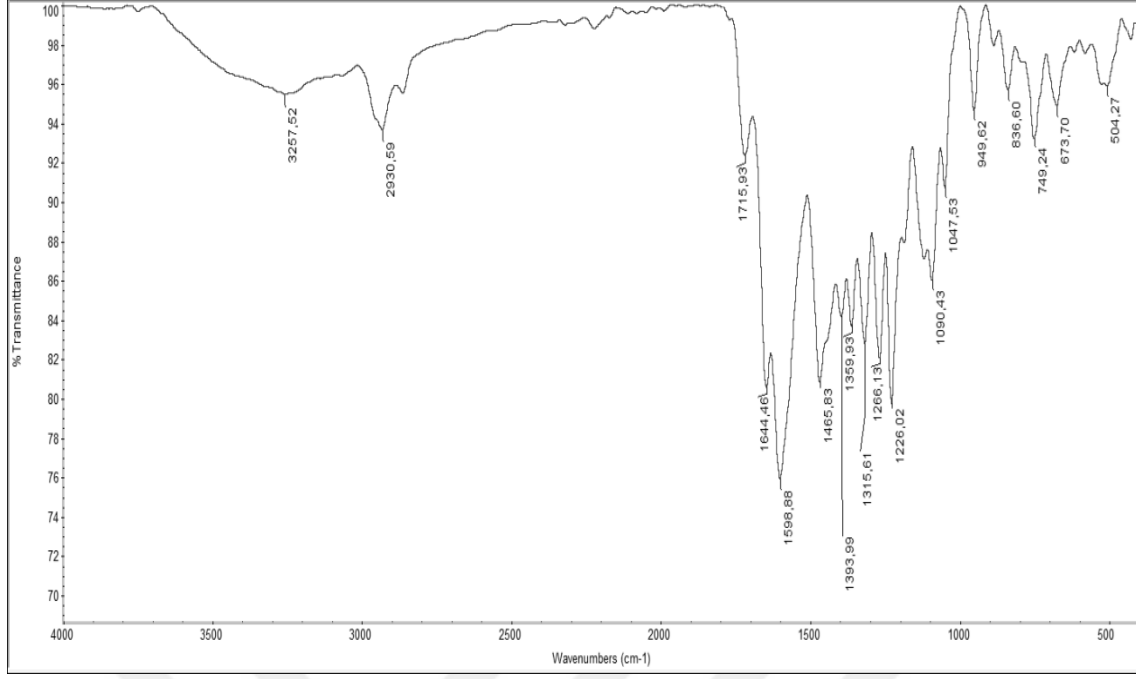
E.N: >300°C

FT-IR (ATR), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 3090-3065 (Ar-CH), 2930-2820 (Al-CH), 1715 (C=O), 1598-1465 (Ar C=C), 1266, 1226 (C-O).

MS (MALDI-TOF) m/z: 2693.463 [M]⁺.



Şekil 3.10. (ZnPc) bileşiğinin kütle spektrumu



Şekil 3.11. (ZnPc) bileşiğinin FT-IR spektrumu

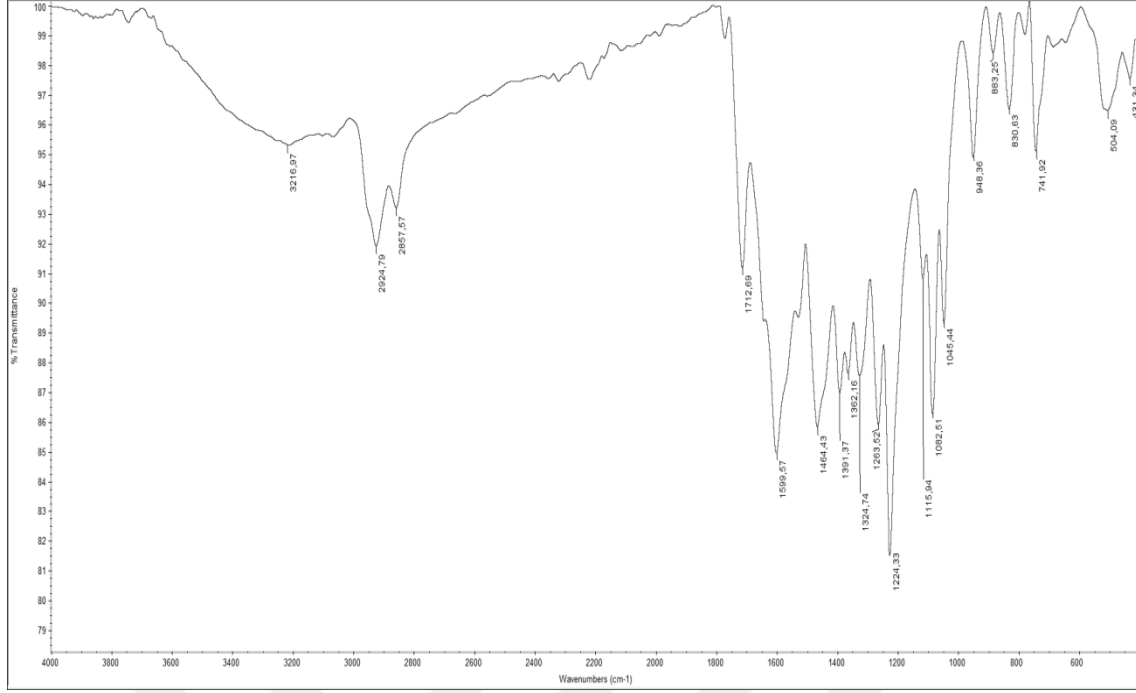
3.2.2. İndiyum (II) klorür ftalosiyanın Sentezi (InClPc)

Bileşik 1 0,2 g (0,305 mmol), InCl₃ 0.0168 g (0.0762mmol), 5 ml hekzanol ve 3 damla DBU kalın çeperli bir reaksiyon tüpüne koyuldu. Vakumdan geçirilen reaksiyon karışımını manyetik bir karıştırıcı yardımıyla 24 saat boyunca 160-170°C'ye ısıtıldı. Sentezin bir sonucu olarak elde edilen yeşil renkli ürünü çökeltmek için metanol ilave edildi. Daha sonra ZnPc sentezinde olduğu gibi çeşitli çözücüler ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.

Verim: 0.02 g(% 16)

E.N: >300°C

FT-IR (ATR), ν_{\max} /(cm⁻¹): 3085-3060 (Ar-CH), 2924-2857 (Al-CH), 1712 (C=O), 1599-1464 (Ar C=C), 1263, 1224 (C-O).



Şekil 3.12. (InClPc) FT-IR spektrumu

3.2.3. Magnezyum (II) ftalosiyanın Sentezi (MgPc)

Bileşik 1 0.2 g (0.305 mmol), $MgCl_2$ 0.00725 g (0.0762mmol), 5 ml hekzanol ve 3 damla DBU kalın çeperli bir reaksiyon tüpüne koyuldu. Vakumdan geçirilen reaksiyon karışımını manyetik bir karıştırıcı yardımıyla 24 saat boyunca 160-170°C'ye ısıtıldı. Sentezin bir sonucu olarak elde edilen yeşil renkli ürünü çökeltmek için metanol ilave edildi. Daha sonra ZnPc sentezinde olduğu gibi çeşitli çözücüler ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.

Verim: 0.036 g(% 50)

E.N: >300°C

3.2.4. Kobalt (II) ftalosiyenin Sentezi (CoPc)

Bileşik 1 0.2 g (0.305 mmol), CoCl_2 0.00754 g (0.0762mmol), 5 ml hekzanol ve 3 damla DBU kalın çeperli bir reaksiyon tüpüne koyuldu. Vakumdan geçirilen reaksiyon karışımını manyetik bir karıştırıcı yardımıyla 24 saat boyunca 160-170°C'ye ısıtıldı. Sentezin bir sonucu olarak elde edilen yeşil renkli ürünü çökeltmek için metanol ilave edildi.

Daha sonra ZnPc sentezinde olduğu gibi çeşitli çözücüler ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.

Verim: 0.06 g(%33)

E.N: >300°C



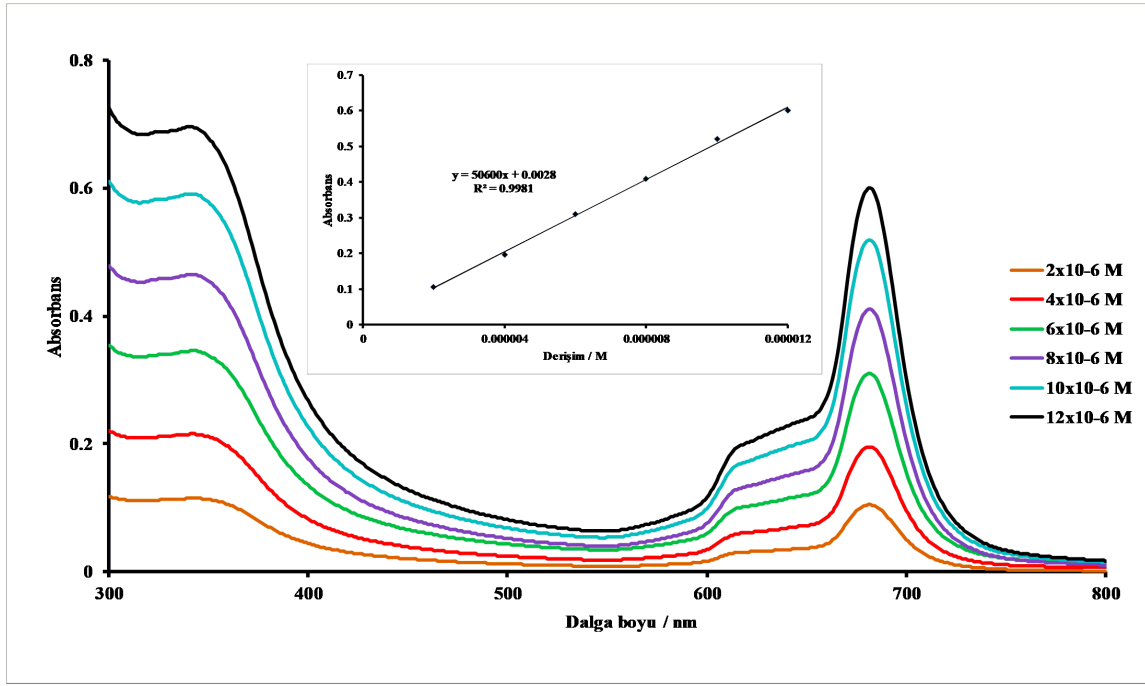
4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan yüksek lisans tezi sürecinde, Antioksidan 1076 ve 4- nitroftalonitril bileşığının tepkimesinden oktadesil(3,5-di-ter-bütil-4-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)propiyonat ligandı sentezlenerek, saflaştırıldı. Ardından ligand kullanılarak,

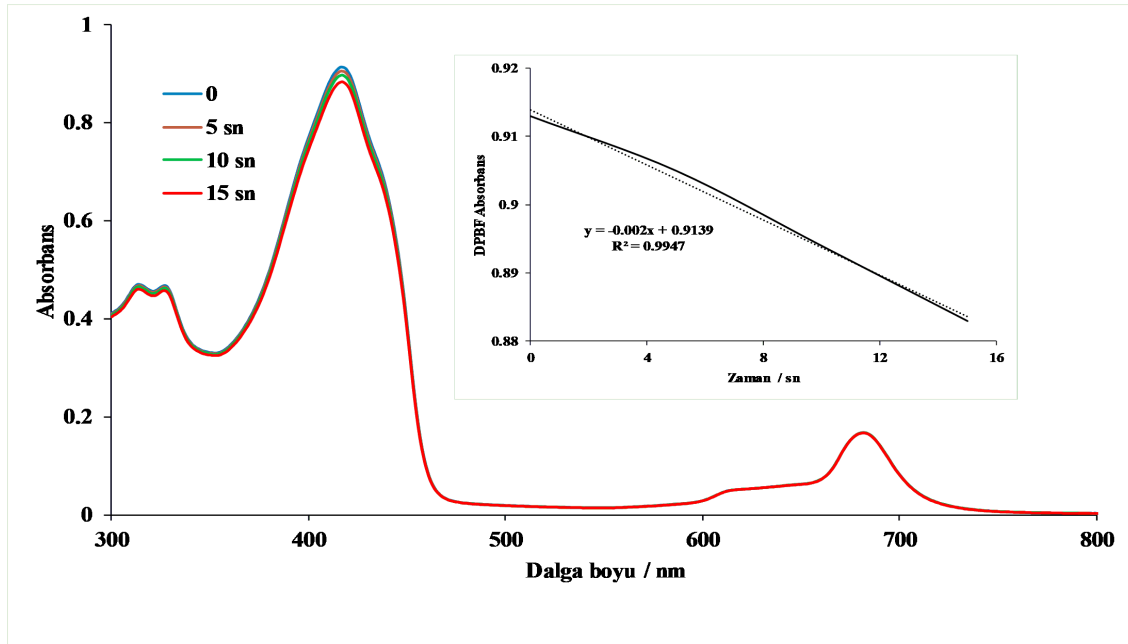
- ✓ Çinko (II) ftalosiyenin (ZnPc)
- ✓ İndiyum (II) klorür ftalosiyenin (InClPc)
- ✓ Magnezyum (II) ftalosiyenin (MgPc)
- ✓ Kobalt (II) ftalosiyenin (CoPc)

hazırlandı.

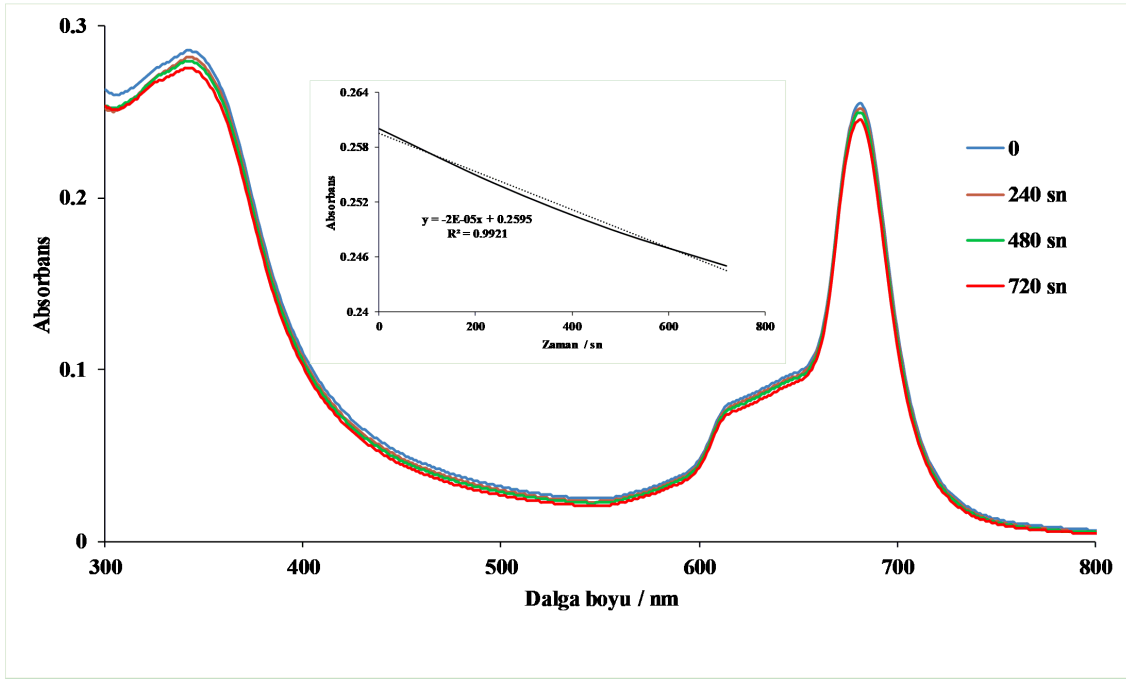
Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve özelliklerinin araştırılmasında Çizelge 3.1’de verilen cihazlar kullanıldı. Çinko (Zn), indiyum (In), magnezyum (Mg) ve kobalt (Co) metalli ftalosiyeninlerin spektroskopik özelliklerinin incelenmesinde çözücü olarak DMSO kullanıldı.



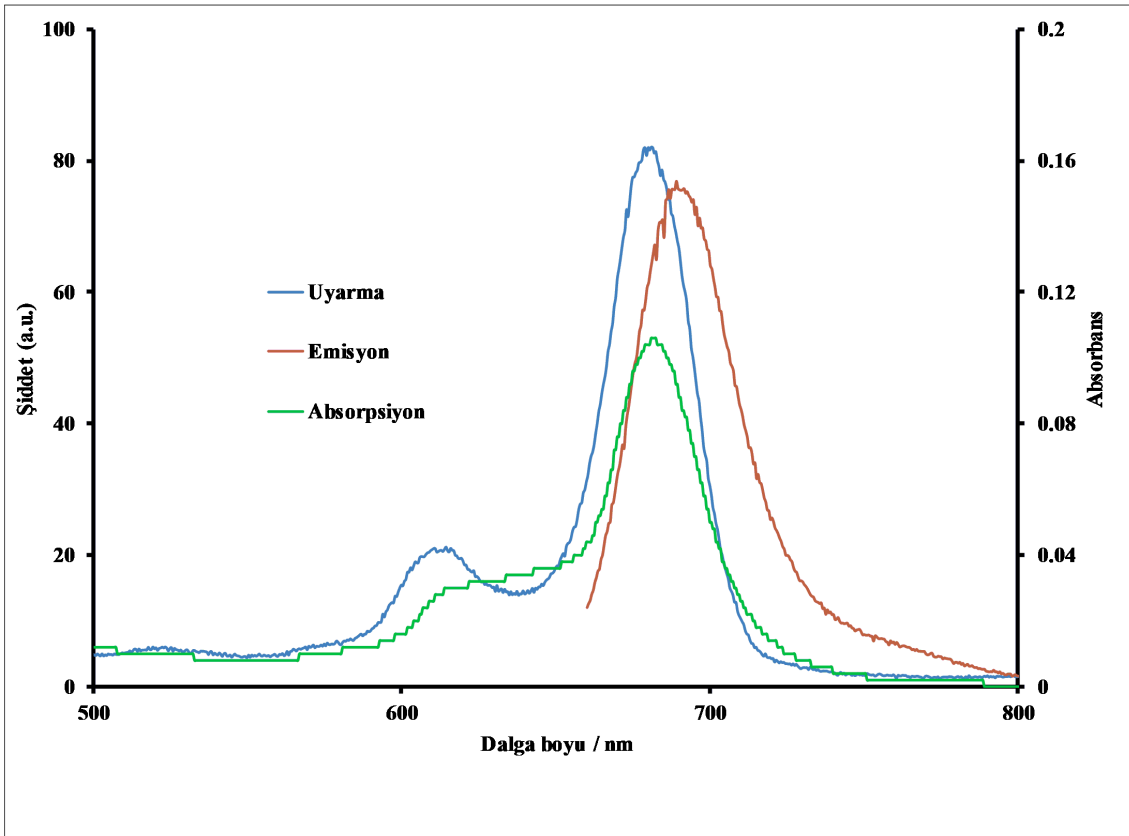
Şekil 4.1. ZnPc bileşiğinin UV-VIS spektrumu



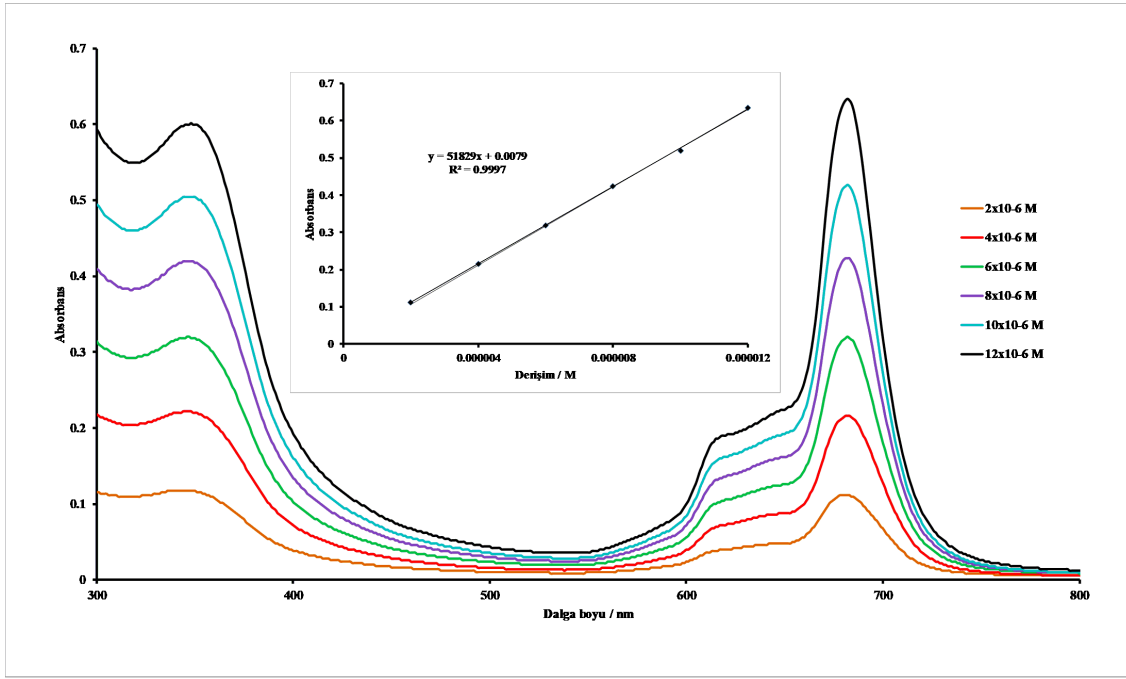
Şekil 4.2. ZnPc bileşiğinin singlet oksijen (SO) kuantum verimi ölçümü



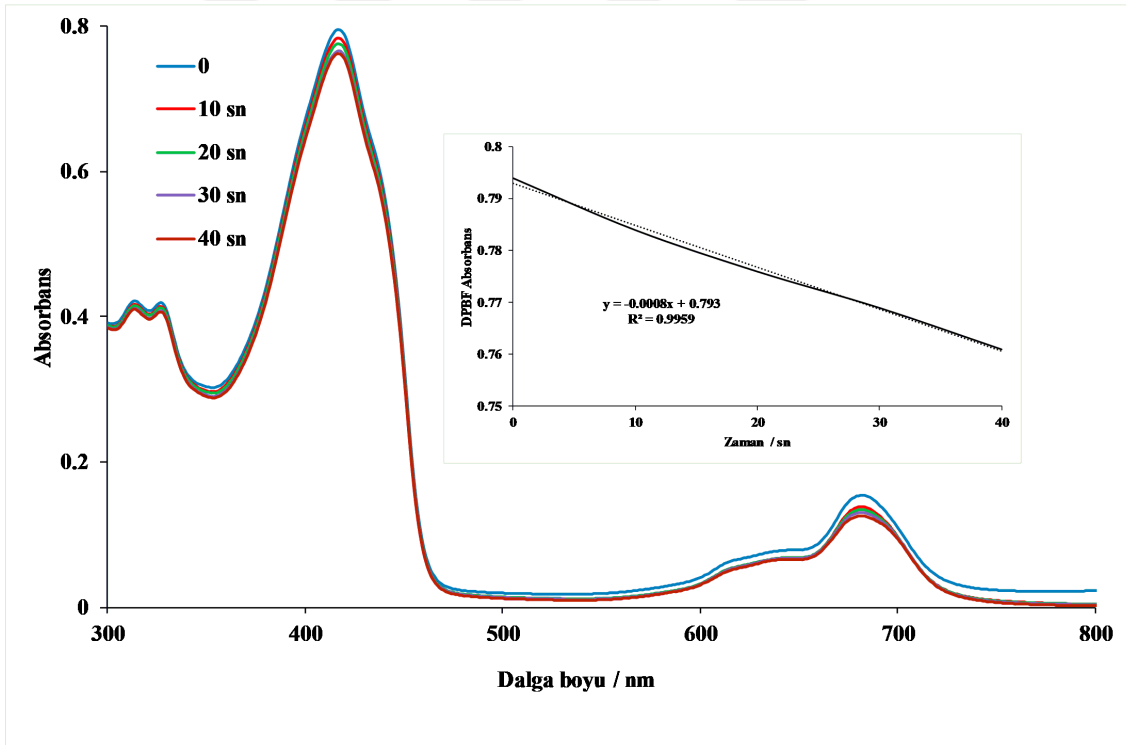
Şekil 4.3. ZnPc bileşiminin fotobozunma kuantum verimi ölçümü



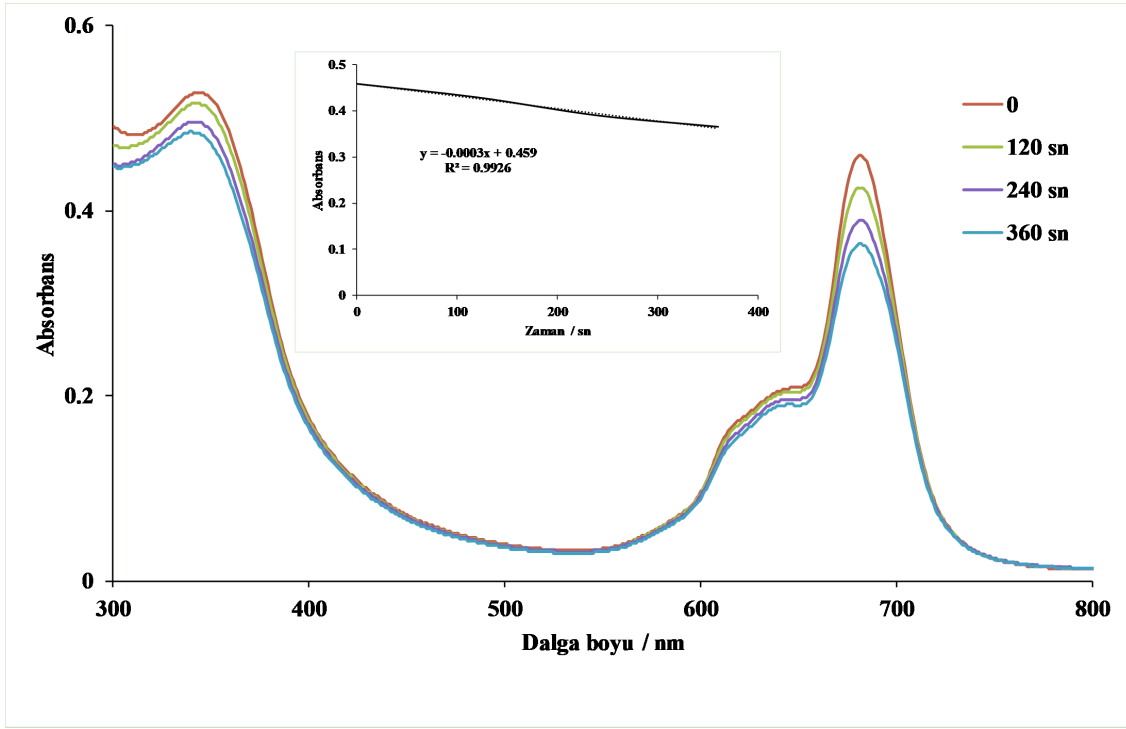
Şekil 4.4. ZnPc bileşiminin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları



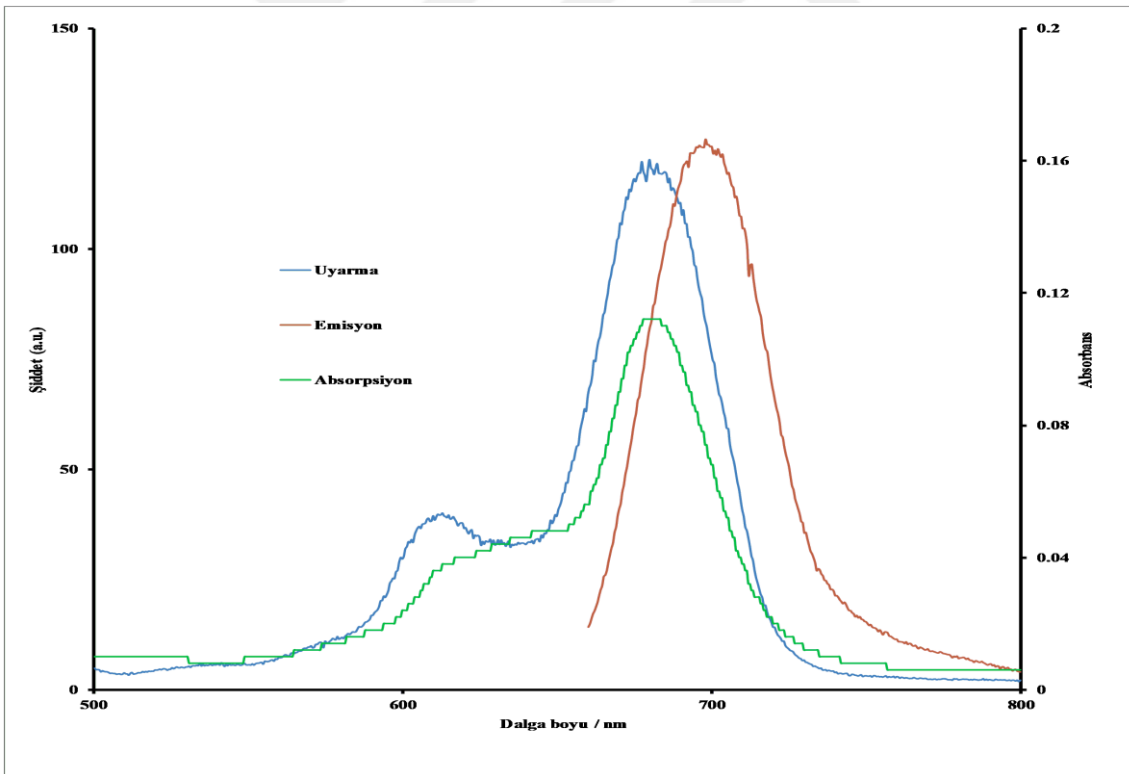
Şekil 4.5. MgPc bileşiğinin UV-VIS spektrumu



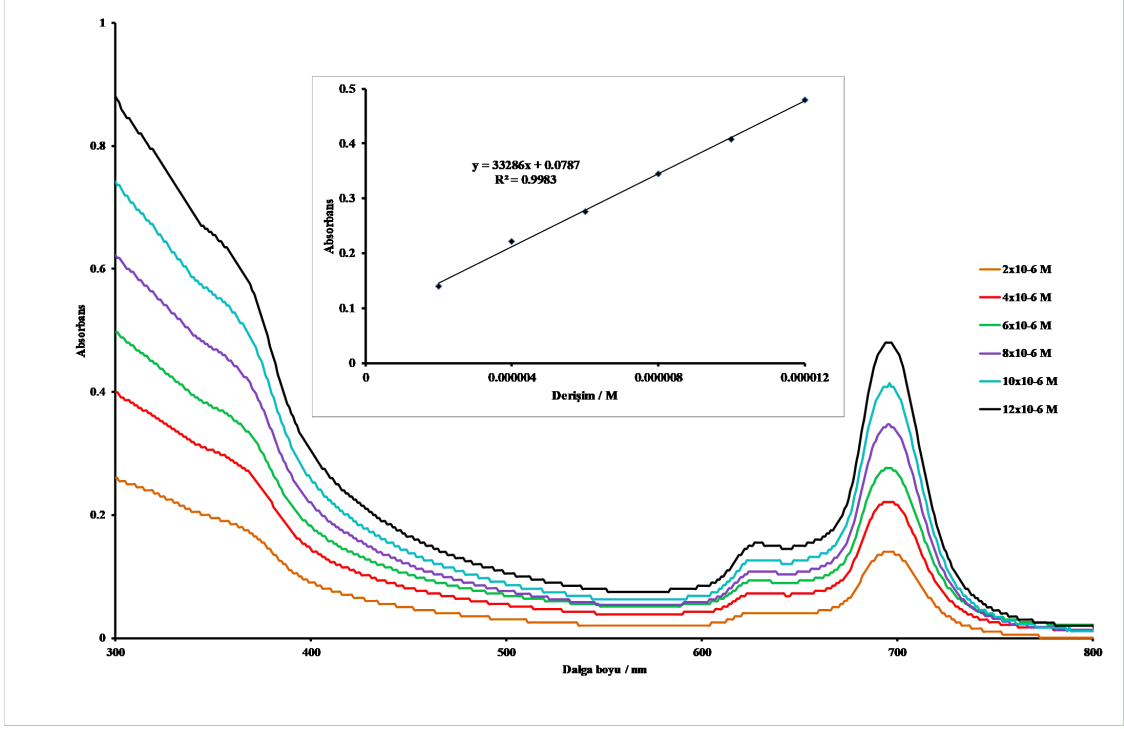
Şekil 4.6. MgPc bileşiğinin SO kuantum verimi ölçümü



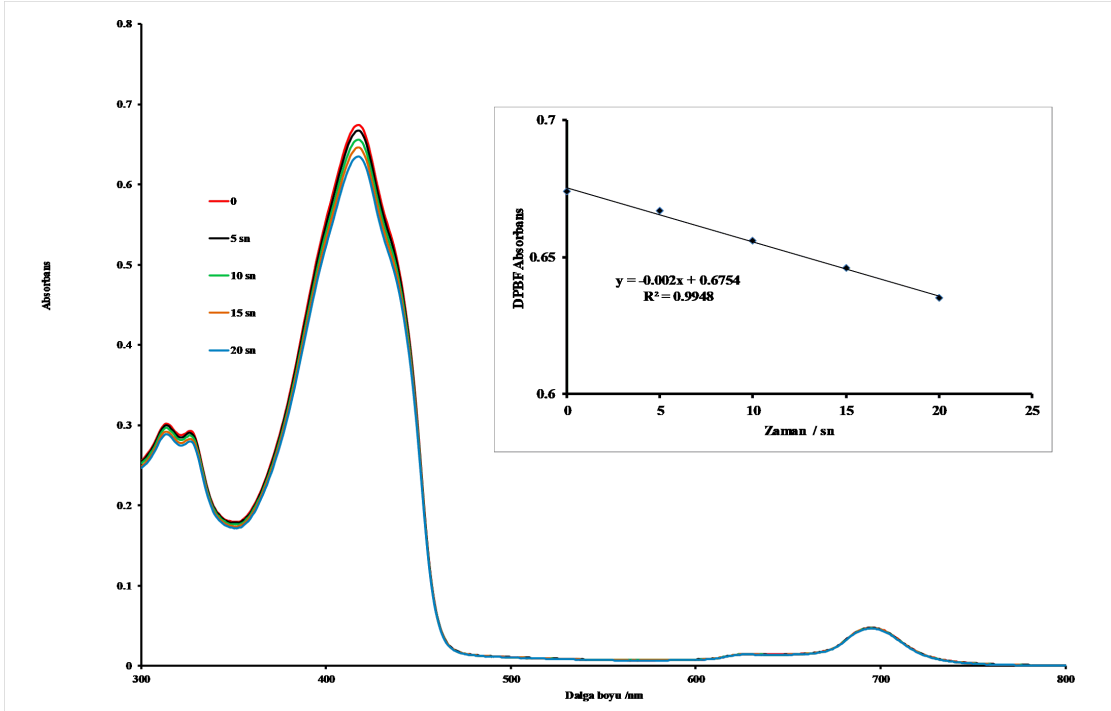
Şekil 4.7. MgPc bileşğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümü



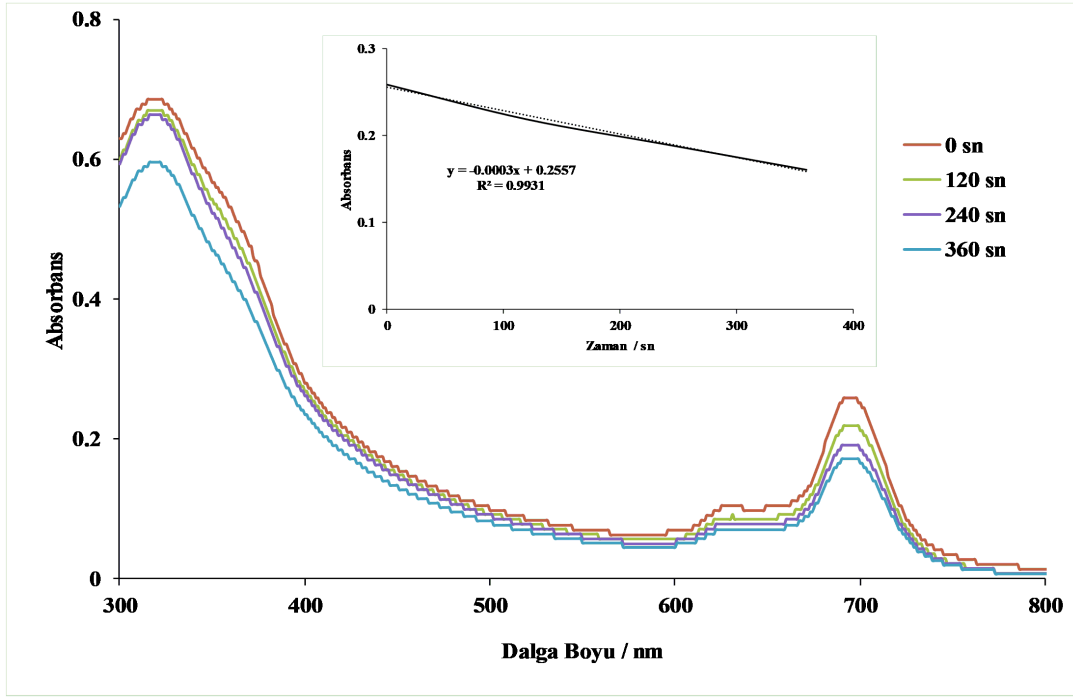
Şekil 4.8. MgPc bileşğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları



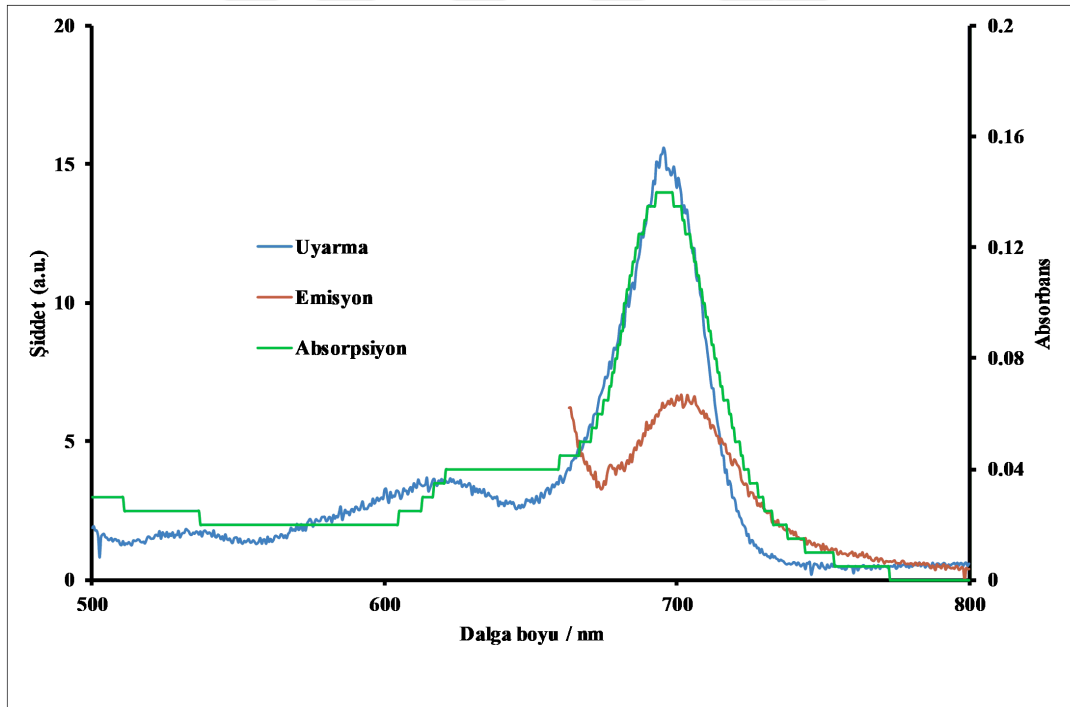
Şekil 4.9. InCIPc bileşiğinin UV-VIS spektrumu



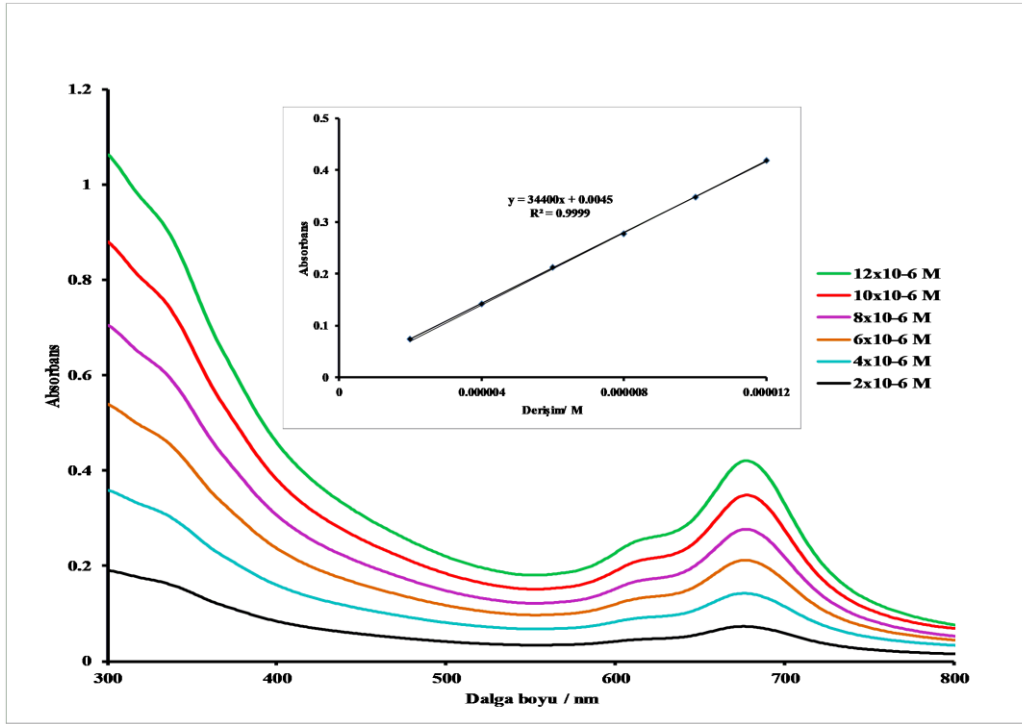
Şekil 4.10. InCIPc bileşiğinin SO kuantum verimi ölçümü



Şekil 4.11. InCIPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümü



Şekil 4.12. InCIPc bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.13. CoPc bileşiğinin UV-VIS spektrumu

Yüksek lisans tezi kapsamında yürütülen araştırmada, 4-nitroftalonitril bileşiği Antioksidan 1076 bileşiği ile reaksiyona sokularak ftalonitril ligandı sentezlenmiştir. Ligandın erime noktası 197-200°C olarak ölçülmüştür. Infrared spektrumunda 3050-3085 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$, 2917-2850 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}$, 2233 cm^{-1} 'de nitril ($-\text{CN}$), 1729 cm^{-1} 'de karbonil ($\text{C}=\text{O}$), 1589-1431 cm^{-1} 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve 1249, 1169 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}$ 'ya ait gerilmeler ligandın yapısını desteklemektedir. d-DMSO içinde alınan proton NMR spektrumunda görülen pikler, ligand yapısında bulunan protonların yerini ve sayısını doğrulamaktadır.

Periferal olarak süstitüe ftalosiyeninler (ZnPc, CoPc, MgPc, InClPc), sentezlenen ligand kullanılarak çinko asetat, magnezyum klorür, kobalt klorür ve indiyum klorür tuzlarının hekzanol/DBU içinde reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Elde edilen ftalosiyeninler çeşitli çözücüler ile yıkanarak temizlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyeninlerin erime noktası 300°C üzerindedir. Ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumu liganda ait nitril piki dışında benzer ve yapı ile uyumludur. ZnPc'ye ait MALDI-TOF spektrumunda 2693.463'de görülen moleküler iyon piki yapıyı desteklemektedir.

ftalosiyeninler spekroskopik, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin ölçümünde görülen tek ve şiddetli Q bandı metali yapıyı doğrulamaktadır. UV-Vis spektrumunda derişim arttıkça (2×10^{-6} M - 12×10^{-6} M aralığında) yeni bir band görülmemesi, ftalosiyeninler DMSO içinde agregasyon göstermediği anlamına gelmektedir.

Singlet oksijen kuantum verimi ve fotobozunma kuantum verimi ölçümleri için 10×10^{-6} M derişimde çözelti kullanıldı. Her iki ölçüm için de 300 W General Electric Quartz lamba, su filtresi ve 670 nm ve 600 nm filtreler kullanıldı.

Singlet oksijen kuantum verimi ölçümünde floresans söndürücü olarak difenilisobenzofuran (DPBF) kullanılmıştır. Floresans kuantum verimi ölçümlerinde 2×10^{-6} M derişiminde ftalosiyenin çözeltisi kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. Pc'lerin fotokimyasal -fotofiziksel değerleri

<u>Bileşik</u>	<u>Çözücü</u>	Φ_F	$\Phi_d(\times 10^{-4})$	Φ_Δ
<u>Std ZnPc</u> ^[39]	DMSO	0.20	0.26	0.67
<u>ZnPc</u>	DMSO	0.07	0.33	0.12
<u>MgPc</u>	DMSO	0.08	5.11	0.05
<u>InClPc</u>	DMSO	0.01	10.73	0.17

Çizelge 4.2. Pc'lerin absorpsiyon, emisyon ve uyarma değerleri

<u>Bileşik</u>	<u>Çözücü</u>	<u>Q band</u> $\lambda_{max}, (nm)$	<u>log ϵ</u>	<u>Uyarma</u> $\lambda_{Ex}, (nm)$	<u>Emisyon</u> $\lambda_{Em}, (nm)$	<u>Stokes</u> <u>Kayması</u> $\Delta_{Stokes}, (nm)$
<u>Std ZnPc</u> ^[39]	DMSO	672	5.14	682	692	10
<u>ZnPc</u>	DMSO	682	4.704	682	687	5
<u>MgPc</u>	DMSO	683	4.715	683	698	15
<u>InClPc</u>	DMSO	695	4.522	695	701	6

Sentezlenen bütün ftalosiyeninlerin singlet oksijen kuantum verimi standarda göre düşük çıkmıştır. Fotobozunma kuantum verimleri 10^{-4} civarındadır. Bu değerler standart ile uyumludur. Floresans kuantum verimleri yine standarda göre düşüktür [39]. Üzerinde çalışılan CoPc bileşiği, Co(II) atomunun geçiş metali yapısından dolayı zayıf fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahip olduğundan ve Co(II) metalinin paramanyetik yapısından dolayı floresans göstermediğinden [40] fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerine bakılmamıştır.

Elde edilen bu sonuçlar, sentezlenen ftalosiyenin bileşiğinin PDT’de uygulama alanı bulamayacağını göstermektedir.



KAYNAKLAR

- [1] **Braun, A. V., & Tcherniac, J.** (1907). Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40(2), 2709-2714.
- [2] **Şen, B. N.** (2013). Terminal Alkinil Sübstitüe Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyeninler (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [3] **Akkuş, F.** (2011). Nonperifal grup taşıyan benzopirrolük bileşiklerin sentezi, karakterizasyonu ve kompleks oluşumlarının incelenmesi (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [4] **Sakamoto, K., & Ohno-Okumura, E.** (2009). Syntheses and functional properties of phthalocyanines. *Materials*, 2(3), 1127-1179.
- [5] **Özdemir, P. S., & Özgüney, A. T.** (2017). Ftalosiyenin esaslı boyarmaddelerin kimyasal yapıları ve fonksiyonel tekstillerin üretilmesinde kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(7), 809-817.
- [6] **Brorström-Lundén, E., Kaj, L., Lilja, K., & Remberger, M.** (2007). Results from the Swedish National Screening Programme 2007 Subreport 2: Octadecyl 3-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate.
- [7] **Torre, GDL, Bottari, G., Hahn, U. ve Torres, T.** (2010). Fonksiyonel ftalosiyeninler: sentez, nanoyapı ve elektro-optik uygulamalar. *Fonksiyonel Ftalosiyenin Moleküler Materyalleri*, 1-44.
- [8] **Arucu, S.** (2019). 1, 1'-TİYOBİS (2-Naftol) grupları taşıyan Ftalosiyenin bileşiklerinin Elektrokimyasal Spektroelektrokimyasal Ve Elektrokatalitik İncelenmesi (Doctoral dissertation, Marmara Üniversitesi (Turkey)).
- [9] **Özgül, G.** (2012). 4-hidroksi-3-metoksibenzoik asit türevi ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu (Doctoral dissertation, Marmara Üniversitesi (Turkey)).
- [10] **Bilal, C.** Alkil Oksi/tiyo Grupları Taşıyan Yeni Altın (III) Ftalosiyeninlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [11] **Abd-El-Aziz, A. S., Agatemor, C., & Etkin, N.** (2015). Functional materials based on metal-containing polymers. In *Functional metallosupramolecular materials* (pp. 87-119). Royal Society of Chemistry.
- [12] JD Wright *Malzeme Ansiklopedisinde Bilim ve Teknoloji*, 2001.
- [13] **Buchholz, J. C., & Somorjai, G. A.** (1977). The surface structures of phthalocyanine monolayers and vapor-grown films: A low-energy electron diffraction study. *The Journal of Chemical Physics*, 66(2), 573-580.

- [14] **Boyar, C. Y.** (2018). Yeni Tür Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özelliklerinin Araştırılması (Master's thesis, Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [15] **Torre, GDL, Bottari, G., Hahn, U. ve Torres, T.** (2010). Fonksiyonel ftalosiyeninler: sentez, nanoyapı ve elektro-optik uygulamalar. *Fonksiyonel Ftalosiyenin Moleküler Materyalleri* , 1-44.
- [16] **Breloy, L., Yavuz, O., Yılmaz, I., Yağcı, Y., & Versace, DL** (2021). Serbest radikal ve katyonik polimerizasyonlar için yeni bir görünür ışık fotobaşlatıcı sınıfı olarak ftalosiyeninlerin tasarımı, sentezi ve kullanımı. *Polimer Kimyası* , 12 (30), 4291-4316.
- [17] **Gümrükçi, G.** (2010). Yeni mono ve bis ftalosiyeninlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi.
- [18] **İlgün, C.** (2010). Karboksilik Asit Sübstitüentleri İçeren Ftalosiyeninler (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü)
- [19] **Bağdır, B.** (2006). Yeni ftalosiyenin sentezi ve karakterizasyonu.
- [20] **Özdemir, P. S., & Özgüney, A. T.** (2017). Ftalosiyenin esaslı boyarmaddelerin kimyasal yapıları ve fonksiyonel tekstillerin üretilmesinde kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(7), 809-817.
- [21] **Cranston, RR ve Lessard, BH** (2021). Metal ftalosiyeninler: İnce film oluşumu, mikroyapı ve fiziksel özellikler. *RSC ilerlemeleri* , 11 (35), 21716-21737.
- [22] **Hart, AA** (2009). Dilyum ftalosiyenin içeren katyonik değişim reaksiyonları (Doktora tezi, Wright Eyalet Üniversitesi).
- [23] **Önal, S. U.** (2010). Floresans özellik gösteren ftalosiyeninlerin sentezi, karakterizasyonu ve metal sensör özelliklerinin incelenmesi.
- [24] **Arslanoğlu, Y.** (2004). Yeni tip çözünür titanyum ftalosiyeninlerin sentezi. İstanbul: İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [25] **Hayran, E.** (2009). Alkil Sübstitüe Ftalodinitrillerin Ve Ftalosiyeninlerin Sentezi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [26] **Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S. G., Kazarin, A., & Suvorova, O. N.** (2012). Practical applications of phthalocyanines—from dyes and pigments to materials for optical, electronic and photo-electronic devices. *Macroheterocycles*, 5(3), 191-202.
- [27] **Thomas, A. L.** (1990). Phthalocyanine research and applications. CRC Press.
- [28] **Yang, S., Yu, Y., Gao, X., Zhang, Z., & Wang, F.** (2021). Recent advances in electrocatalysis with phthalocyanines. *Chemical Society Reviews*.
- [29] **Yılmaz, Y.** (2010). " Click" kimyası ile yeni ftalosiyenin türevlerinin sentezi.
- [30] **Kalkan, A., & ALTUNTAŞ BAYIR, Z.** (2009). Bifenil sübstitüentler içeren ftalosiyeninler. *İTÜDERGİSİ/c*, 6(1).

- [31] **Emmelius, M., Pawlowski, G., & Vollmann, H. W.** (1989). Materials for optical data storage. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 28(11), 1445-1471.
- [32] **Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J., & Weiss, R.** (1988). Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 27(7), 1287-1291.
- [33] **Kulu, I., Mantareva, V., Kussovski, V., Angelov, I., & Durmuş, M.** (2022). Effects of metal ion in cationic Pd (II) and Ni (II) phthalocyanines on physicochemical and photodynamic inactivation properties. *Journal of Molecular Structure*, 1247, 131288.
- [34] **Demirbaş, Ü., Pişkin, M., Durmuş, M., & Kantekin, H.** (2022). Metal or metal-free phthalocyanines containing morpholine substituents: synthesis, spectroscopic and photophysicochemical properties. *Journal of Coordination Chemistry*, 75(9-10), 1243-1255.
- [35] **Rak, J., Pouckova, P., Benes, J. ve Vetvicka, D.** (2019). Fotodinamik terapi için ftalosiyaninler için ilaç dağıtım sistemleri. *Antikanser araştırması* , 39 (7), 3323-3339
- [36] **Correia, JH, Rodrigues, JA, Pimenta, S., Dong, T., & Yang, Z.** (2021). Fotodinamik terapi incelemesi: İlkeler, ışığa duyarlılaştırıcılar, uygulamalar ve gelecekteki yönergeler. *Eczacılık* , 13 (9), 1332.
- [37] **Bächle, F., Siemens, N. ve Ziegler, T.** (2019). Çözeltide Agregasyonun Üstesinden Gelmek için PDT için Işığa Duyarlılaştırıcılar Olarak Glikokonjuge Ftalosiyaninler. *Avrupa Organik Kimya Dergisi* , 2019 (42), 7089-7116.
- [38] **Young, JG ve Onyebuagu, W.** (1990). Di-iki ikameli ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu. *Organik Kimya Dergisi* , 55 (7), 2155-2159.
- [39] **Gürol, I., Durmuş, M., Ahsen, V., & Nyokong, T.**(2007). *Dalton Trans.* 3782-3791.
- [40] **Çamur, M., Durmuş, M., Özkaya, A.R., Bulut, M.** (2012). *Inorg. Chim. Acta.* 287-299.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Ayşe BOZKUŞ
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	T.C.
Telefon	
E-Posta Adresi	
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Ege Üniveristesi
Fakülte	Fen Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2013

Yüksek Lisans	
Üniversite	Kırklareli Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya
Programı	Tezli Yüksek Lisans