



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ



YENİ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN

SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatih MUTLU

Kimya Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ANAkkALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatih MUTLU

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 21/08/2019

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

ANAkkALE

Fatih MUTLU tarafından Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK yönetiminde hazırlanan ve 21/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Yeni Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. Erdal CANPOLAT

.....

Başkan

Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

.....

Üye

Doç. Dr. Mehmet PİŞKİN

.....

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2018-2538

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Fatih MUTLU

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden yardımlarını esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK’e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her evresinde bana destek olan değerli babam Süleyman MUTLU, kıymetli annem şahsenem MUTLU’ya ve ayrıca kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fatih MUTLU

anakkale, Ağustos 2019



SİMGELER VE KISALTMALAR

DBU	1,8-Diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
FT-IR	Kızılötesi spektroskopisi
HCl	Hidrojen klorür
HNO ₃	Nitrik asit
H ₂ SO ₄	Sülfirik asit
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
¹ H-NMR	¹ H-nükleer manyetik rezonans
¹³ C-NMR	¹³ C-nükleer manyetik rezonans
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyanin
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MS	Kütle spektrometresi
MPc	Metalli ftalosiyanin
NaOH	Sodyum hidroksit
Nc	Naftalosiyaanın
Pc	Ftalosiyanin
PET	Foto-indüklenmiş elektron transferi
TGA	Termal gravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofuran
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi

ÖZET

YENİ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatih MUTLU

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

21/08/2019, 98

Hazırlanan bu tez çalışmasında; fotodinamik tedavilerde ve çeşitli teknolojik alanlarda kullanılabilmesi amacıyla polar ve apolar çözücülerde yüksek derecede çözünebilen ve uzun dalga boyunda absorpsiyon yapabilen, yapısında biyoaktif gruplar içeren yeni çinko (II) metalli ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir.

Bu amaçla; periferik konumlarından tetrakis ve oktakis olarak iyot sübstitüentli çinko(II) metalli ftalosiyanın komplekslerinden çıkarak hedef ürünler periferik konumlarından tetrakis ve oktakis 4-morfolino propil sübstitüentli çinko (II) metalli ftalosiyanın kompleksleri Suzuki-Miyaura Kenetlenme Reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Elde edilen ürünler, UV-Vis, ¹H-NMR, MALDI-TOF Mass, TGA ve Floresans gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Ftalosiyanın, Suzuki-Miyaura, Periferik, Tetrakis, Oktakis.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW PHTHALOCYANINE COMPOUNDS

Fatih MUTLU

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Chemistry

Advisor : Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

21/08/2019, 98

In this thesis study; in order to be used in photodynamic treatments and various technological fields, new zinc(II) metal phthalocyanine complexes containing bioactive groups, which are highly soluble in polar and apolar solvents and capable of absorption at long wavelengths were synthesized.

For this purpose; the phthalocyanine complexes of zinc(II) metal with iodine substitutes tetrakis and octakis from their peripheral positions were synthesized by Suzuki-Miyaura Coupling Reaction. The products obtained were characterized by UV-Vis, ¹H-NMR, MALDI-TOF Mass, TGA and fluorescence spectroscopic methods.

Keywords: Phthalocyanine, Suzuki-Miyaura, Peripheral, Tetrakis, Octakis.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Ftalosiyaninler.....	1
1.2.1. Ftalosiyaninlerin Tarihçesi ve Yapısı	1
1.2.2. Ftalosiyaninlerin Sınıflandırılması ve Adlandırılması	4
1.2.3. Ftalosiyanin Türleri ve Sentez Yöntemleri.....	6
1.2.3.1. Metaloftalosiyaninler	7
1.2.3.2. Metalsiz Ftalosiyaninler (H ₂ Pc).....	8
1.2.3.3 Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	10
1.2.3.4. Okta Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	12
1.2.3.5. Polimer Ftalosiyaninler	14
1.2.3.6. Naftalosiyaninler	14
1.2.3.7. Subftalosiyaninler	15
1.2.3.8. Süper Ftalosiyaninler	16
1.2.3.9. Dendiritik Ftalosiyaninler	16
1.2.3.10. Asimetrik Ftalosiyaninler	17
1.2.3.11. Sandviç Ftalosiyanin (MPc ₂)	18
1.2.4. Ftalosiyaninlerin Özellikleri	19
1.2.4.1. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri.....	19
1.2.4.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	20
1.2.4.3. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri	22
1.2.4.3.1. Ftalosiyaninlerin IR Spektrumları.....	22
1.2.4.3.2. Ftalosiyaninlerin ¹ H-NMR Spektrumları	22

1.2.4.3.3. Ftalosiyeninlerin UV-Vis Spektrumları	23
1.2.4.4. Ftalosiyeninlerin Manyetik Özellikleri	26
1.2.4.5. Ftalosiyeninlerin Floresans Özellikleri	27
1.2.4.6. Ftalosiyeninlerin Molekül Ağırlığı	27
1.2.4.7. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri	28
1.2.5. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri.....	32
1.2.6. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	33
1.2.6.1. Boya	34
1.2.6.2. Kimyasal Sensör ve İnce Film	36
1.2.6.3. Elektrokromik Görüntüleme	38
1.2.6.4. Optik Veri Depolama.....	39
1.2.6.5. Katalizör.....	39
1.2.6.6. Nonlineer Optik Cihazlar	40
1.2.6.7. Sıvı Kristal	41
1.2.6.8. Fotodinamik Terapi.....	42
1.2.7. Palladyum Katalizli Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları	45
1.2.7.1. Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları Genel Mekanizma	46
1.2.7.2. Ftalosiyeninlerde Suzuki Reaksiyonlarının Kullanılması.....	48
BÖLÜM 2	50
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	50
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	57
3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar	57
3.2. Sentezler.....	58
3.2.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetra(İyodo) Ftalosiyeninato Çinko(II) (1) Kompleksinin Sentezi.....	58
3.2.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-(4-Propilmorfolin)-Ftalosiyeninato Çinko (II) Kompleksinin (2) Sentezi.....	59
3.2.3. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis-(4-Iyodo)-Ftalosiyeninato Çinko(II) (3) Kompleksinin Sentezi.....	60
3.2.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis-(4-Propilmorfolin)-Ftalosiyeninato Çinko (II) Kompleksi (4) Sentezi	61
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	63
4.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetra(İyodo) Ftalosiyeninato Çinko(II) Kompleksi (1) Karakterizasyonu.....	63

4.2. Periferal Tetrakis 4-Morfolino-Propil Süstitüeli Çinko(II) Metalli Ftalosiyanın Kompleksi (2) Karakterizasyonu	66
4.3. 4,5-Diiyodo Ftalonitril Molekülünün Yapısının Aydınlatılması	73
4.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis-(4-Iyodo)-Ftalosiyaninato Çinko (II) (3) Yapı Aydınlatılması ve Fotofiziksel Özellikleri:	75
4.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis-(4-Propilmorfolin)-Ftalosiyaninato Çinko (II) (4) Yapı Aydınlatılması ve Fotofiziksel Özellikleri	77
BÖLÜM 5	87
SONUÇ VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	I



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) ve metalli ftalosiyanın (MPc).....	2
Şekil 1.2. (a): B_{12} vitamini, (b): klorofil a, (c): hemoglobin'in yapıları	3
Şekil 1.3. a) Dört koordinasyon sayılı kare düzlem Pc kompleksi. b) Beş koordinasyon sayısına sahip kare piramidal Pc kompleksi. c) Altı koordinasyon sayısına sahip oktahedral Pc kompleksi. d) Sekiz koordinasyon sayısına sahip sandviç Pc kompleksi	4
Şekil 1.4. Ftasiyaninlerin sınıflandırılma şeması.....	5
Şekil 1.5 Ftalosiyanın komplekslerinin isimlendirilme şeması	6
Şekil 1.6. Dilityumlu ftalosiyandan MPc sentezi	7
Şekil 1.7. Metaloftalosiyanın sentez şeması	8
Şekil 1.8. Metalsiz ftalosiyanın sentez şeması. i: 1. $Li/Pentanol/1s_1$ 2. H_3O^+ . ii: Hidrokinon/ $1s_1$. iii: $Pentanol/1,8-diazabisiklo\ 5.4.0-undek-7-en\ (DBU)/1s_1$. iv: $NH_3/NaOCH_3/MeOH/1s_1$. v. Yüksek kaynama noktasına sahip alkol/ $1s_1$	9
Şekil 1.9. Tetra sübstitüeli metaloftalosiyanın kompleksleri.....	10
Şekil 1.10. Tetra sübstitüe ftalosiyanınların dört farklı izomer karışımları.....	11
Şekil 1.11. R grubu sübstitü edilmiş ftalonitrilden, tetra sübstitüe ftalosiyanın sentez reaksiyonları.....	12
Şekil 1.12. 15-crown-5-sübstitüe ftalosiyanın ($MPc-op-CE$) sentezi ve kimyasal yapısı, i: Brom, diklorometan, $0\ ^\circ C$, ii. Bakır(I)sianür, DMF, Reflüks, $150\ ^\circ C$, iii. okta sübstitüeli ftalonitrilin siklotetramerizasyonu.....	13
Şekil 1.13. Non-periferal konumdan okta sübstitüeli ftalosiyanın elde edilme reaksiyonu ($H_2Pc-onp-C_n$). i: aseton, $0\ ^\circ C$; ii: Lityum bis(trimetilsilil)amit, THF, $-78\ ^\circ C$, sulu ortam; iii: Lityum, pentanolde reflüks, devamında sulu hidroliz; iv: diklorometan, klorbenzoik asit; v: $200\ ^\circ C$	13
Şekil 1.14. 2,3- Nc ve 1,2- Nc naftalosiyanın kompleksleri	15
Şekil 1.15. Subftalosiyanın yapısı.....	15
Şekil 1.16. Süper Ftalosiyanın yapısı	16
Şekil 1.17. McKeown ve arkadaşları tarafından sentezlenen ikinci dendiritik ftalosiyanın	17
Şekil 1.18. İki farklı ftalonitril molekülünden kondenzasyon sonucu oluşabilecek asimetrik ftalosiyanın türevleri	18
Şekil 1.19. Lantan metali sübstitüe olmuş sandviç ftalosiyanın	19
Şekil 1.20. Metaloftalosiyanınların kristal yapıları	20
Şekil 1.21. Metalsiz ftalosiyanınlar (i) ve metaloftalosiyanınların (ii) UV-Vis spektrumları (B: soret bandı, Q: Q bandı).....	24
Şekil 1.22. Ftalosiyanınlar elektronik geçişler.....	24
Şekil 1.23. Ftalosiyanınların farklı nokta gruplarında ki yapıları	25
Şekil 1.24. Ftalosiyanın türevlerinin enerji diyagramları	26
Şekil 1.25. PcH_2 'nin dodekan çözeltisinde $7,4 \times 10^{-6} - 4,89 \times 10^{-4} M$ derişim aralığında UV-Vis spektrumu. Okların yönü derişim değışimini göstermektedir	30
Şekil 1.26. PcH_2 'nin kloroform içerisinde $25\ ^\circ C$ ve $50\ ^\circ C$ 'de elektronik UV-Vis spektrumu	31
Şekil 1.27. 1a metalsiz ftalosiyanın ve 1b silisyum metaloftalosiyanın yapısı.....	32
Şekil 1.28. Ftalosiyanın kromofor grup	35
Şekil 1.29. Ftalosiyanın direk boyarmadde (Direk Mavi 86)	35
Şekil 1.30. Lutesyum ftalosiyanının elektrokromik dönüşümleri.....	38
Şekil 1.31. Asimetrik sıvı kristal	41
Şekil 1.32. Tetrasübstitüe ftalosiyanın türevleri	42

Şekil 1.33. PDT’de olay akış şeması (Pişkin, 2010).....	43
Şekil 1.34. Genel suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu.....	46
Şekil 1.35. Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu genel reaksiyon denklemi (Suzuki, 2005)	47
Şekil 1.36. Suzuki reaksiyonunun mekanizmasının katalitik döngüsü.....	47
Şekil 1.37. Suzuki reaksiyonlarının ftalonitrillere uygulanması.....	48
Şekil 1.38. Suzuki reaksiyonlarının ftalosiyaniylere uygulanması (MX ¹ : Metal Tuzu, X: Halojenür, R: Radikal Grup).....	49
Şekil 2.1. Periferel konumdan sübtitüentli Lutesyum metalli Pc reaksiyonu, i: Pd(PPh ₃) ₄ , Cs ₂ CO ₃ , 1,4-dioksan/su (4/1), 110 °C, 15 saat.....	51
Şekil 2.2. Peptid sübtitüentli ftalosiyaniyl kompleksinin sentezi.....	52
Şekil 2.3. Periferel pozisyonlardan 4-(5’-hekzil-2,2’-bitiofen) sübtitüeli sübtitüentli Pc Kompleksi, i) H ₂ SO ₄ , NaNO ₂ , KI; ii) Pd(PPh ₃) ₄ , Na ₂ CO ₃ , DME, 80 °C, refluks; iii) Zn(OAc) ₂ , DBU, DMAE, 130 °C, refluks; iv) THF:MetOH (3:1), NaOH, 70 °C, refluks	53
Şekil 2.4. Farklı sübtitüent grupları içeren Ni metalli ftalosiyaniyl kompleksleri sentezi ..	54
Şekil 2.5. 3-(etiltiyo)fenil sübtitüentli çinko metalli ftalosiyaniyl kompleksi sentezi	56
Şekil 2.6. 4-(dietilamino)fenil sübtitüeli çinko metalli ftalosiyaniyl kompleksi sentezi.....	56
Şekil 3.1. 1 numaralı kompleksin sentez şeması	59
Şekil 3.2. 2 numaralı kompleksin sentez şeması	60
Şekil 3.3. 3 numaralı kompleksin sentez şeması	61
Şekil 3.4. 4 numaralı kompleksin sentez şeması	62
Şekil 4.1. 1 numaralı kompleksin DMSO çözücüsünde farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumu.....	63
Şekil 4.2. 1 numaralı kompleksin, DMSO çözücüsünde eksitasyon, emisyon ve absorpsiyon spektrumları	64
Şekil 4.3. 1 numaralı kompleksin DMSO çözücüsünde kalıntılarla birlikte zaman korelasyonlu tek foton sayım izi	65
Şekil 4.4. 2 numaralı kompleksin MALDI-TOF-MS kütle spektrumu	66
Şekil 4.5. 2 numaralı kompleksin ¹ H-NMR spektroskopisi.....	66
Şekil 4.6. 2 numaralı molekülün UV-Vis spektrumu (1x10 ⁻⁵ M, DMSO)	67
Şekil 4.7. 2 numaralı kompleksin farklı çözücülerde UV-Vis spektrumu.....	68
Şekil 4.8. 2 numaralı kompleksin DMSO çözücüsünde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumu.....	68
Şekil 4.9. 2 numaralı kompleksin farklı çözücülerde floresans spektrumu	69
Şekil 4.10. 2 numaralı kompleksin farklı derişimlerde Floresans spektrumu (DMSO)	69
Şekil 4.11. 2 numaralı kompleksin absorpsiyon, ekzaksiyon ve emisyon floresansları spektrumu.....	70
Şekil 4.12. 2 numaralı kompleksin floresans-lifetime spektrumu	71
Şekil 4.13. 2 numaralı kompleksin kalıntılarla birlikte zaman ilişkili tekli foton sayım izi ..	71
Şekil 4.14. 2 numaralı kompleksin TGA spektrumu	73
Şekil 4.15. 4,5-diiodo ftalonitril molekülü MALDI-TOF kütle spektrumu.....	73
Şekil 4.16. 4,5-diiodo ftalonitril molekülü FT-IR spektrumu.....	74
Şekil 4.17. 3 numaralı kompleksin MALDI-TOF kütle spektrumu	75
Şekil 4.18. 3 numaralı kompleksin ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.19. 3 numaralı kompleksin DMSO çözücüsünde farklı konsantrasyonlarda UV-Vis absorpsiyon spektrumu	76
Şekil 4.20. 4 numaralı kompleksin Maldi-Tof Spektrumu	77
Şekil 4.21. 4 numaralı kompleksin ¹³ C-NMR Spektrumu	77
Şekil 4.22. 4 numaralı kompleksin ¹ H-NMR Spektrumu	78

Şekil 4.23. 4 numaralı kompleksin FT-IR spektrumu	78
Şekil 4.24. 4 numaralı kompleksin 1×10^{-5} M derişimde DMSO ve DMF içerisinde UV-Vis spektrumu.....	79
Şekil 4.25. 4 numaralı kompleksin farklı konsantrasyonlarda DMSO çözücüsünde UV-Vis spektrumu.....	80
Şekil 4.26. 4 numaralı kompleksin farklı konsantrasyonlarda DMF çözücüsünde UV-Vis spektrumu.....	80
Şekil 4.27. 4 numaralı kompleksin farklı çözücülerde 8×10^{-6} M konsantrasyonda UV-Vis spektrumu.....	82
Şekil 4.28. 4 numaralı kompleksin kloroform içerisinde J-tipi agregasyon spektrumu	83
Şekil 4.29. 4 numaralı kompleksin DMF çözücüsünde emisyon, ekzitasyon, absorbans spektrumu.....	84
Şekil 4.30. 4 numaralı kompleksin DMSO çözücüsünde emisyon, ekzitasyon, absorbans spektrumu.....	84
Şekil 4.31. 4 numaralı kompleksin TGA spektrumu	85



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Sübstitüe olmayan ftalosiyanın komplekslerinin molekül ağırlıkları (g/mol).	28
Çizelge 3.1. Sentez ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar	57
Çizelge 3.2. Sentez ve Karakterizasyonda Kullanılan Kimyasal Maddeler	57
Çizelge 4.1. 1 numaralı kompleksin UV-Vis spektrumunda maksimum dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ve ekstinksiyon katsayıları ($\log \epsilon$)	63
Çizelge 4.2. 2 numaralı kompleksi ve ZnPc kompleksleri elektronik absorbisyon ve spektreskopik özellikleri	70
Çizelge 4.3. 2 numaralı kompleks ile ZnPc moleküllerine ait fotofiziksel özellikler	72



BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

1900’lü yılların başlarında tesadüfen keşfedilen ftalosiyanin molekülleri, çözünürlüğü düşük olduğu için yapısı ve özellikleri tam olarak incelenememiştir. 1928 yılında İskoçya’da bulunan bir boya fabrikasında yüksek sıcaklıkta ftalimitin cam reaktörün çatlayan kısımlarından sızan maddelerin reaktörün demir kısımlarıyla tepkimeye girerek yeni bir madde oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu yeni madde bir yıl sonra Linstead ve Robertson isimli bilim insanları tarafından incelemelere tâbi tutulmuştur. Robertsonun yapmış olduğu X-ışınları çalışmaları neticesinde molekülün dört tane iminoizoindolin gruplarının halkalaşmasıyla oluşan bir yapı olduğunu ortaya koymuştur. Göze hoş gelen mavi-yeşil rengi nedeniyle uzun yıllar boyar madde olarak kullanılan ftalosiyaninler; teknolojide, sanayide ve kimyasal tepkimelerde katalizör olarakta kullanılmaktadır. Son zamanlarda ise ftalosiyaninlerin uzun dalga boyundaki ışık absorpsiyonu özellikleri nedeniyle kanser tedavisinde fotodinamik terapide kullanımı da oldukça yaygınlaşmaya başlamıştır.

Çağımızın en büyük hastalıklarının başında gelen kanser, en fazla ölüme sebebiyet veren hastalıkların da başında gelmektedir. Ftalosiyaninlerin fotodinamik terapide olumlu sonuçlar vermesi ile bir çok bilim insanının yapmış oldukları ftalosiyanin üzerine çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Fotodinamik terapinin, diğer alternatif tedavilere göre (kemoterapi, radyoterapi gibi) en önemli avantajlarından biri yan etkisinin neredeyse hiç olmamasıdır.

2010 yılı Nobel Ödüllü paladyum katalizli Suzuki Reaksiyonları ise ftalosiyanin sentezlerine alternatif bir yöntem olarak gelmiştir. Reaksiyon ortamından kolay uzaklaştırılabilen yan ürünleri, borik asitlerin kolay ulaşılabilirlikleri ve en önemlisi ise yüksek reaksiyon verimi elde edilmesi gibi sebeplerinden dolayı son zamanlarda tercih edilebilirliği oldukça artmıştır.

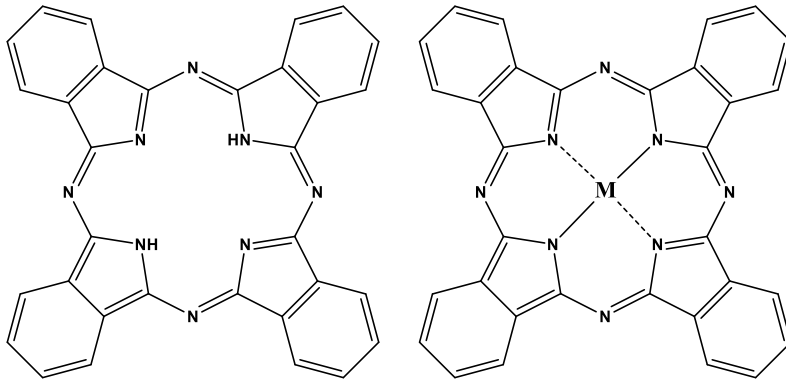
1.2. Ftalosiyaninler

1.2.1. Ftalosiyaninlerin Tarihçesi ve Yapısı

Ftalosiyanin sözcüğü Yunanca karşılığı, naphtha (kaya yağı) ve cyanine(koyu mavi) sözcüklerinden türetilmiştir. İlk defa 20. Yüzyılın başlarında 1907 yıllarında Londra’da bulunan South Metropolitan Gas Company’de çalışan Tscherniac ve arkadaşı Braun tarafından asetik anhidrit ve ftalimitten ortosiyanobenzamid ürettikleri esnada tesadüfi bir

şekilde koyu mavi-yeşil renklerinde çözünürlüğü son derece düşük olan yeni bir madde keşfi yapıldı. Ancak o yıllarda bu iki arkadaş tarafından bulunan metalsiz ftalosiyanın kompleksi ilgilerini çekmemiştir (Pişkin, 2010). Bu olaydan yaklaşık 20 yıl sonrasında, 1927 yılında İsviçre’de bulunan Fribourg Üniversitesi’nden De Diesbach ve Von Der Weid isimli iki bilim insanı, o-dibromobenzen ve bakırsiyanürün tepkimesi esnasında mavi renge sahip olan bakır metalli ftalosiyanın kompleksi elde etmiştir. Yapısını tam olarak aydınlatamadıkları yeni ftalosiyanın kompleksinin; sülfirik aside, ısıya ve ışığa karşı oldukça kararlı olduğunu gözlemlemişlerdir (Pişkin, 2010).

Ftalosiyanın ile ilgili diğer bir çalışma ise 1928 yılında Scottish Dyes isimli bir boya şirketinde, reaktör içerisinde ftalik anhidrit ile amonyaktan ftalimid sentezledikleri esnada reaktörün çatlağından sızan maddenin reaktörün demiri ile tepkime verip demir metalli bir ftalosiyanın kompleksinin oluşması şeklindedir. Bu demir metalli ftalosiyanın kompleksinin yapısını ise Dunsworth ve Drescher başarılı bir şekilde aydınlatmıştır (Pişkin, 2010). Tesadüfler sonucunda sentezlenen ftalosiyanın komplekslerinin ilk defa ve net olarak yapı aydınlatılması ve özelliklerinin incelenmesi ise 1930’lu yıllarda Linstead ve Robertson’un X-ışınlarıyla ilgili çalışmalar neticesinde netlik kazanmıştır. Linstead ftalosiyanın kompleksleri üzerinde elemental analiz, kütle analizleri, oksidatif bozunma gibi analizleri yaptıktan sonra ftalosiyanın yapısının dört izoiminoindolin gruplarından oluşan simetrik ve makrohalkalı bir yapısı olduğunu aydınlatmıştır. Bunun yanı sıra ise halka kavitesine birbirinden farklı metal katyonlarını alabildiğini de gözlemlemiştir (Pişkin, 2010).

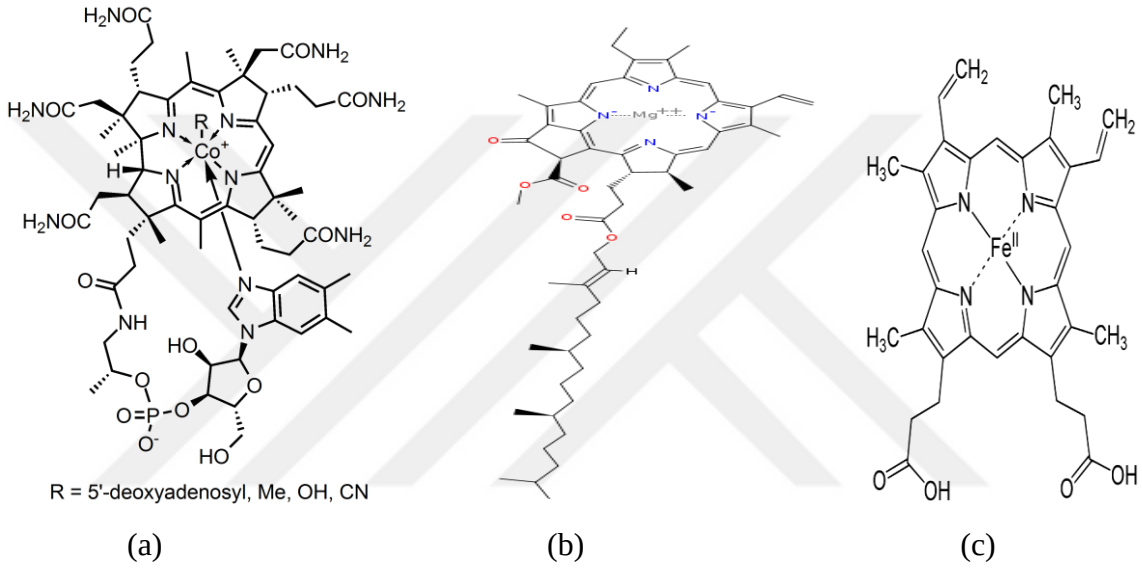


Şekil 1.1. Metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc) ve metalli ftalosiyanın (MPc)

Robertson metalsiz ftalosiyanın kompleksleri ile yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalodiyenin molekülünün, D_{2h} simetrisinde olduğunu gözlemlemiştir. Kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 Å olan ftalosiyanın komplekslerinin iç oyukunun çapı ise 1.35 Å olarak

belirlenmiştir. Aromatik 18π -elektron sistemine sahip olan kompleksler, elektron bakımından oldukça zengin olmaları sebebiyle UV-vis görünür bölgede, şiddetli absorbsiyon bantları vermektedirler (Çapkın, 2014).

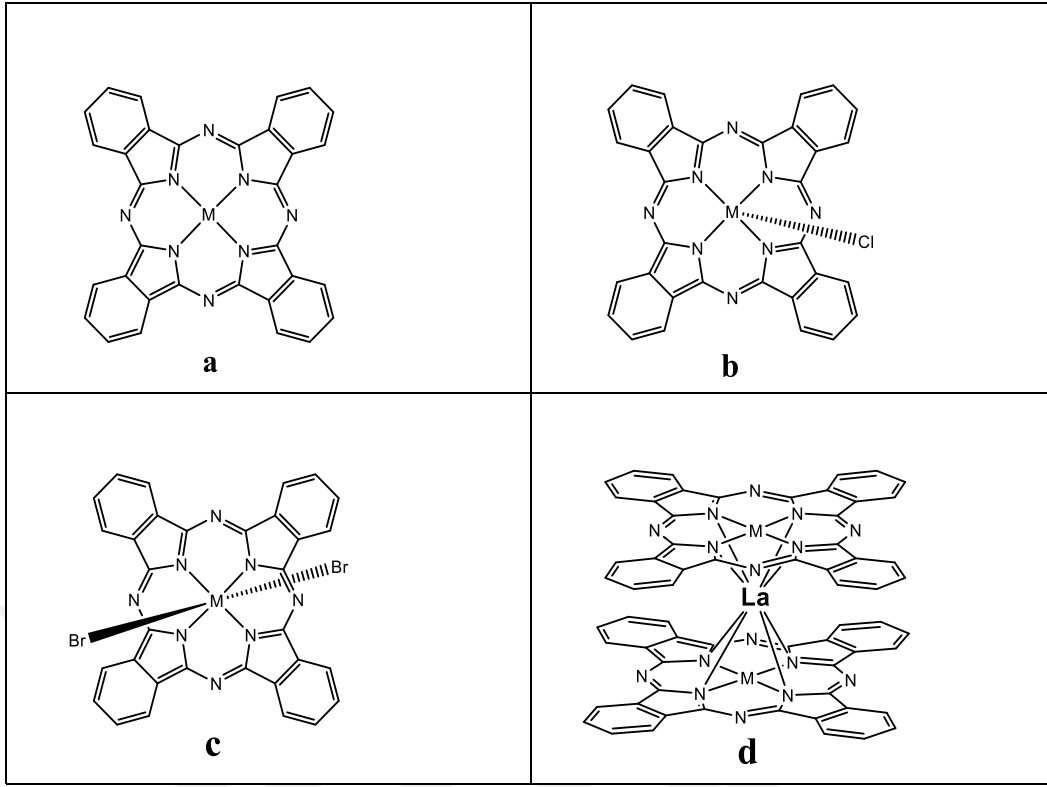
Ftalosiyanın kompleksleri, hemoglobin, B₁₂ vitamini ve klorofil A gibi doğal porfirin moleküllerine yapı olarak benzemelerine rağmen bu moleküller gibi doğa da doğal olarak bulunmayan laboratuvar ortamında sentezlenebilen sentetik moleküllerdir. Porphirin moleküllerinden yapı olarak farkları ise mezo konumlarında dört tane azot atomunun bulunması ve dört tane benzo alt birimi içermeleridir (Moser ve Thomas., 1983).



Şekil 1.2. (a): B₁₂ vitamini, (b): klorofil a, (c): hemoglobin'in yapıları

Dört tane iminoizindolin gruplarına sahip olan ligant süstitüe edilmemiş metalsiz ftalosiyanın tetrabenzotetraazaporfirin olarak da isimlendirilir. Ftalosiyanınlar genel olarak ise metal süstitüesine göre metalli ftalosiyanınlar ve metalsiz ftalosiyanınlar olmak üzere ikiye ayrılırlar (McKeown, 1998).

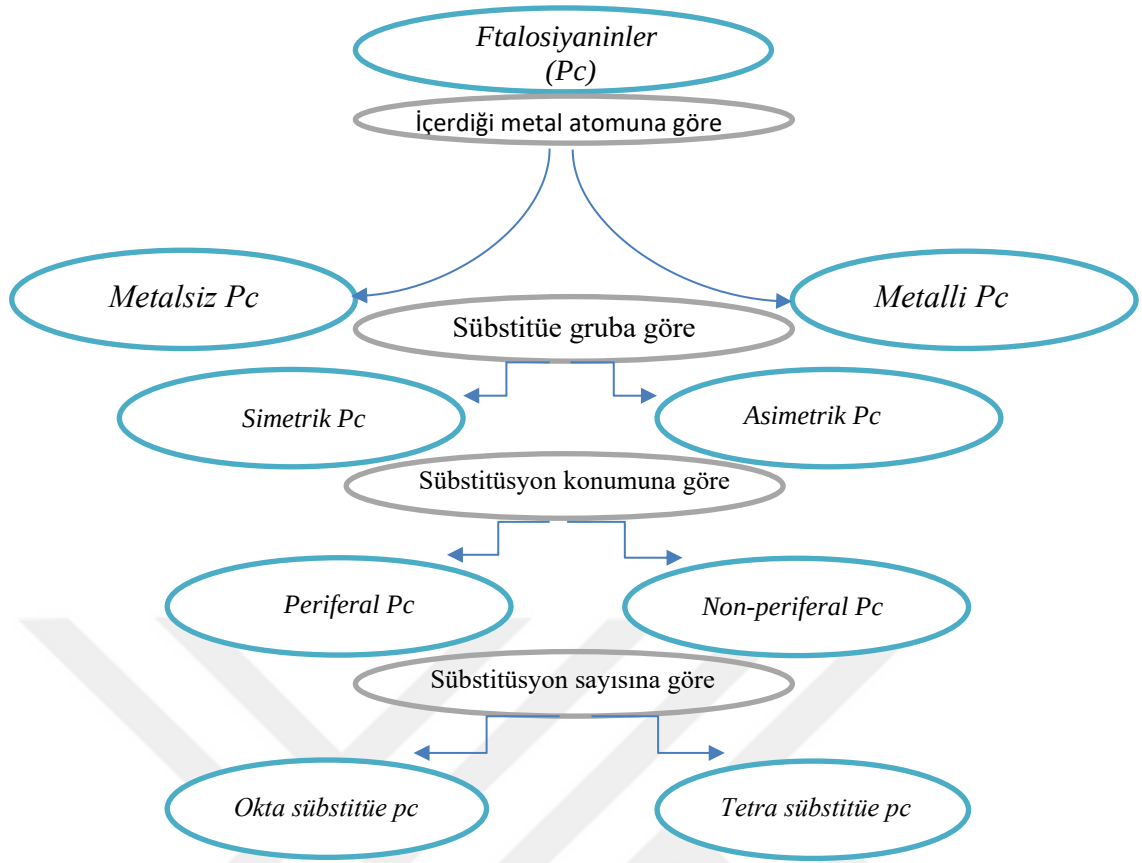
Geometrik olarak kare piramit, tetrahedral veya oktahedral geometrilere sahip olan ftalosiyanınlar koordinasyon sayısı yüksek metallerle birleşerek kompleks oluştururlar. Metal klorürler, su veya piridin gibi süstitüentler ile aksiyel konumlardan koordine olabilirlerken lantanit ve aktinitler ile iki ftalosiyanın kompleksinin ortasında lantanit veya aktinintlerin yer alması ile sandviç türü ftalosiyanın kompleksleri oluşturabilirler. Sandviç türü komplekslerde ise sekiz adet azot atomu tarafından koordine edilmiş bir merkez metal atomu bulunmaktadır (Turek ve ark., 1987).



Şekil 1.3. a) Dört koordinasyon sayılı kare düzlem Pc kompleksi. b) Beş koordinasyon sayısına sahip kare piramidal Pc kompleksi. c) Altı koordinasyon sayısına sahip oktahedral Pc kompleksi. d) Sekiz koordinasyon sayısına sahip sandviç Pc kompleksi

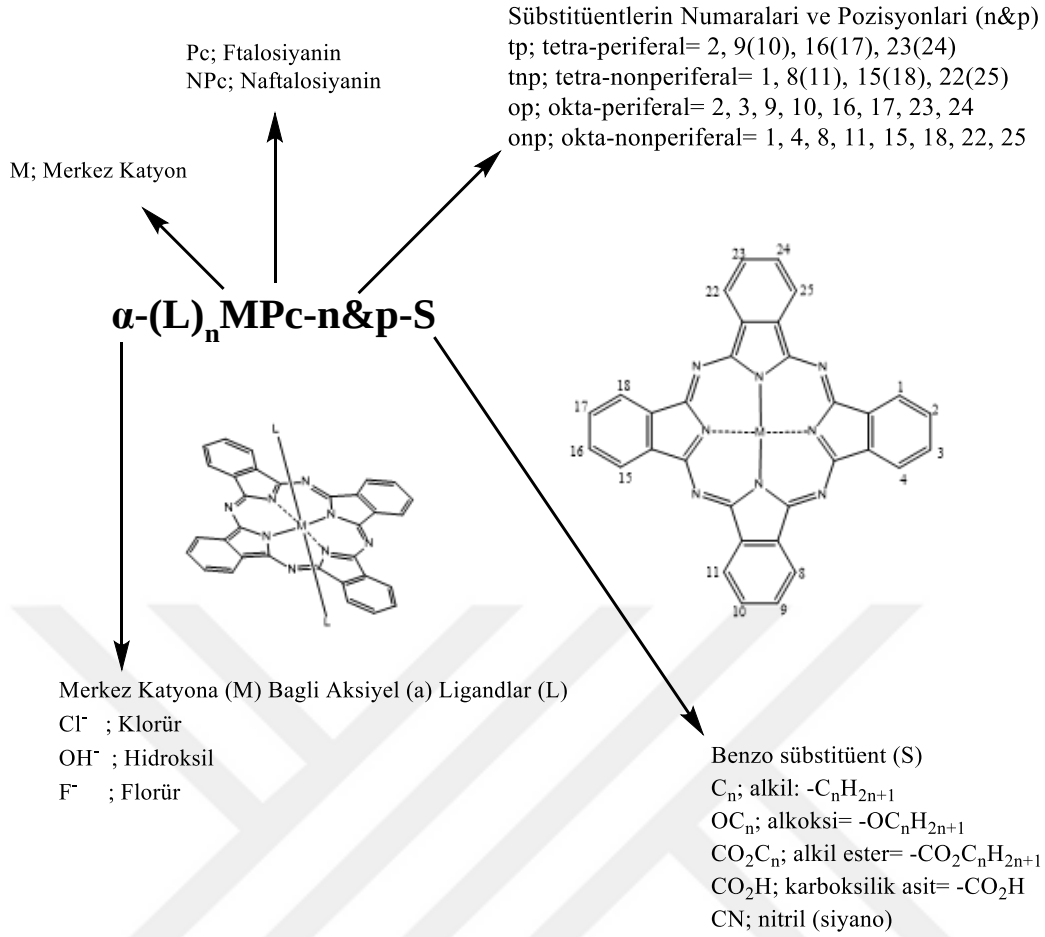
1.2.2. Ftalosiyanın Sınıflandırılması ve Adlandırılması

Ftalosiyanın kompleksleri genel itibariyle, süstitüe olmuş grupların çeşitliliği ile süstitüe olmuş grupların konumlarına göre ve metal atom bulundurmasına göre sınıflandırılabilir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Ftasiyaninlerin sınıflandırılma şeması

Makro halkalı ftalosiyanim komplekslerinde IUPAC isimlendirilmesi kullanılmaktadır. Halkadaki benzo gruplarında yer alan karbon atomlarına bağlanan ligandlar Şekil 1.5'teki gibi numaralandırılır. Kendi içlerinde periferal ve non-periferal olarak isimlendirilen ve benzo gruplarına 16 farklı konumdan bağlanan ligandlar; 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı pozisyonlarından bağlandığında periferal süstitüe ya da β -süstitüe ftalosiyanim kompleksi olarak isimlendirilirken; 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı konumlardan bağlandığı takdirde non-periferal ya da α -süstitüe ftalosiyanim kompleksi olarak isimlendirilir (Kantar, 2009).

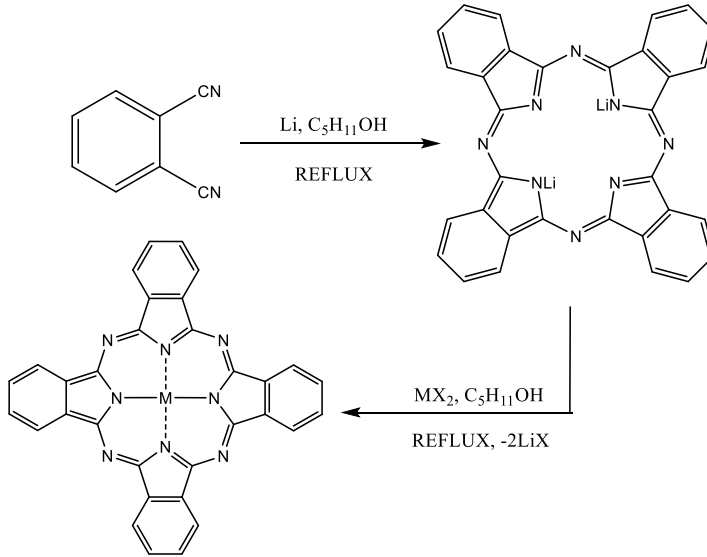


Şekil 1.5 Ftalosiyanin komplekslerinin isimlendirilme şeması

1.2.3. Ftalosiyanin Türleri ve Sentez Yöntemleri

Ftalik asit, ftalimid, ftalik anhidrit, ftalonitril, o-siyanobenzamid, isoiminoindolin veya 1,2-dibromobenzen gibi moleküllerin bir metal tuzu ile birlikte yüksek derecede kaynama noktasına sahip bir solvent yardımı ile oldukça kolay ve hızlı bir şekilde ftalosiyanin kompleksleri sentezlenebilir (Leznoff ve Lever, 1996).

Metalli Ftalosiyaninler metal değiştirme metodu ile alkali-metal ftalosiyaninlerden de elde edilmektedirler. Alkali metal olan lityum metalinin ftalosiyanin kompleksi; dilyum ftalosiyanin (Li₂Pc) kompleksi farklı metal tuzlarıyla beraber muamele edildiğinde metalli ftalosiyaninler sentezlenmektedir. Ancak Li₂Pc gibi alkali metal ftalosiyanin molekülleri hidroklorik asit, su ya da metanol gibi proton vericiler ile muamele edildiğinde metallsiz ftalosiyaninler oluşmaktadır.



Şekil 1.6. Dilyumlu ftalosiyaninden MPC sentezi

1.2.3.1. Metaloftalosiyaninler

Genellikle mavi ve yeşil renklerine sahip olan ftalosiyaninler, yapılan X-Ray çalışmaları sonucunda makro halkanın merkez metal atomu etrafından düzlemsel bir yapısı olduğu gözlemlenmiştir. Metaloftalosiyanin (MPC) kompleksleri düşük maliyetleri, oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları ve ısı kararlılıklarının yanı sıra kolayca sentezlenilmesi sebebiyle fenol, alkan, alken, tiyol türevlerinin oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Oldukça hızlı elektron transferi yapabilen katalizörler olmaları sebebiyle bir çok defa indirgenip-yükseltgenme yeteneklerine sahiptirler (McKeown, 1998).

Katalizör olarak kullanılmasının yanı sıra metaloftalosiyanin kompleksleri, non-lineer optik (NLO), Langmuir Blodgett (LB) filmlerinde, elektrokimyasal cihaz imalatında kullanılmaktadır. Oldukça iyi elektriksel özellik göstermeleriyle birlikte çok kaliteli ince filmde oluştururlar (Hanack ve ark., 1991).

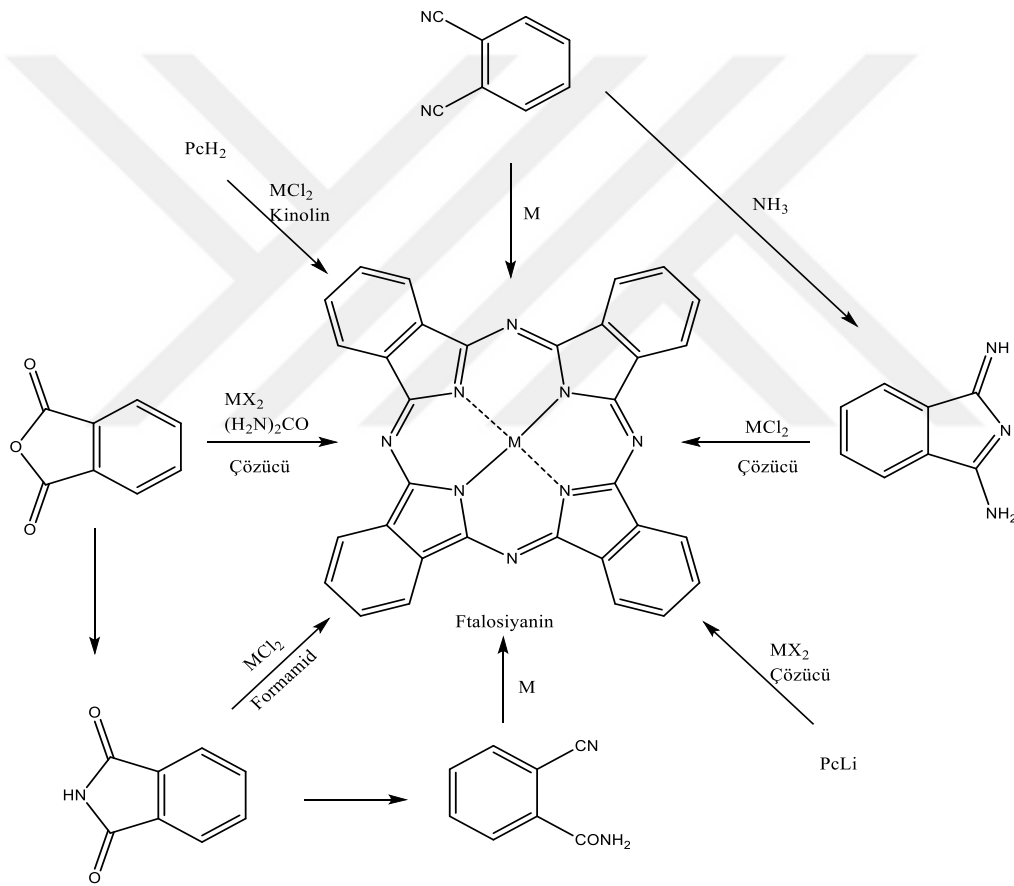
Oldukça yüksek termal kararlılıklara da sahip olan metaloftalosiyaninler bu sebepten dolayı çözünürlüğü yüksek olan ftalosiyaninler, çözünürlüğü nispeten az olan komplekslerine göre daha yumuşak şartlarda tepkime oluştururlar. Normalde çok yüksek sıcaklık altında ki şartlarda gerçekleşen siklotetramerizasyon reaksiyonlarının daha düşük sıcaklıklara düşürülmesiyle ilgili çalışmalar son zamanlarda oldukça başarılı olmuştur. Amil alkol (1-pentanol) gibi herhangi bir alkolün kaynama noktasında ki sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleşmektedir.

Reaksiyonlarda ise reaksiyon ortamını bazık yapmak amacıyla çok az miktarda 1,8-diazabisiklo 5.4.0-undek-7-en (DBU) kullanılmaktadır. Linstead ise lityum alkoksit metal

tuzu aracılığıyla metaloftalosiyenin çeşitleri arasında daha kolay taşınan lityum ftalosiyanini ara ürünü oluşturmuştur. Sülfirik asit gibi kuvvetli asitler ile metaloftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc) elde edilebilir (Kim ve ark., 2000).

Ftalosiyaninler periyodik tablo da yer alan metallerin hemen hemen tamamıyla reaksiyona girme eğilimindedirler (Pişkin, 2010). Bu sebepten günümüzde merkez atom olarak 70'den fazla metal atomu kullanılarak bir çok çeşit ftalosiyanin kompleksleri sentezlenmiştir (Turek ve ark., 1987).

Ftalonitril ile diiminoisoindolin molekülleri ve bazı türevleri kullanılarak metalli ftalosiyanin kompleksleri sentezlenebilir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Metaloftalosiyanin sentez şeması

1.2.3.2. Metalsiz Ftalosiyaninler (H_2Pc)

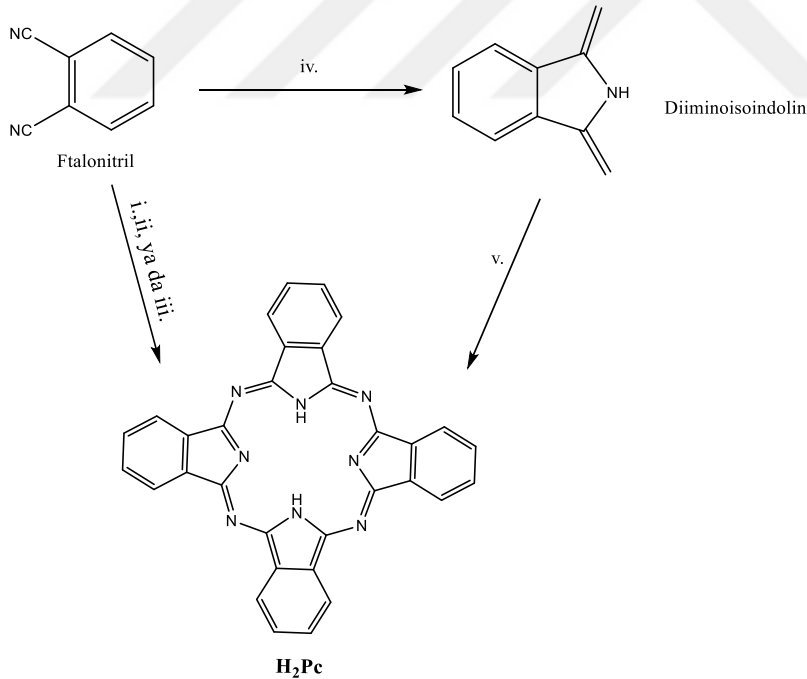
Ftalonitrilden, metalsiz ftalosiyanin oluşturmak amacıyla yapılan bir çok siklotetramerizasyon reaksiyonları vardır (Moser ve Thomas, 1983; Şekil 1.8). Ftalonitrilden amonyak aracılığıyla diiminoisoindolin, diiminoisoindolin gruplarından ise metalsiz ftalosiyanin oluşmaktadır (Leznoff ve Hall, 1982). Eriyik ftalonitrilin indirgeyici olması

amacıyla hidrokinon içerisinde siklotetramerizasyonu ile de H₂Pc hazırlanılabilir. Ancak ortamın eser miktarda dahi olsa metal iyonları bulundurması durumunda metaloftalosiyenin safsızlıkları oluşur (Thompson ve ark., 1993). Yine aynı şekilde DBU gibi nükleofilik engelleyicisi olmayan bazı özelliklere sahip bileşiklerde kullanılabilir (Wöhrle ve ark., 1993).

Ftalonitril, 2-N,N-dimetilaminoetanol çözücü ile amonyak gazıyla muamelesi sonucu yaklaşık %90 verimle kuvvetli asitlere gerek olmadan metalsiz ftalosiyenin elde edilir (Moser ve Thomas, 1983).

Ftalonitrilin UV ışığı altında ön ısıtma ile DBU ya da DBN bazlarıyla reaksiyonun da yine oldukça yüksek verimle metalsiz ftalosiyenin elde edilmiştir (Quia, 2005).

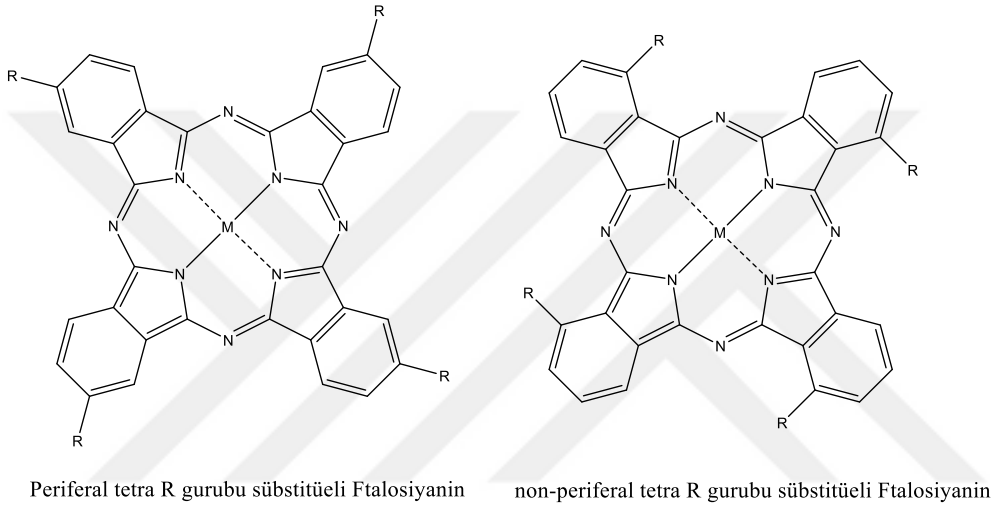
En çok tercih edilen diğer yöntemlerden biri ise lityum metali ve amil alkol çözeltisine ftalonitrilin eklenip kaynatılmasıdır, bu suretle Li₂Pc sentezlenir. Sentezlenen Li₂Pc'nin ise demetilasyonu sonucunda H₂Pc elde edilmiş olur. Ftalosiyenin oldukça yüksek bazik ortamlarda kararlılıkları sebebiyle bir çok ftalosiyenin türevlerini elde etmek mümkündür (Saranavan, 2004).



Şekil 1.8. Metalsiz ftalosiyenin sentez şeması. i: 1. Li/Pentanol/ısı 2. H₃O⁺. ii: Hidrokinon/ısı. iii: Pentanol/1,8-diazabisiklo 5.4.0-undek-7-en (DBU)/ısı. iv: NH₃/NaOCH₃/MeOH/ısı. v. Yüksek kaynama noktasına sahip alkol/ısı

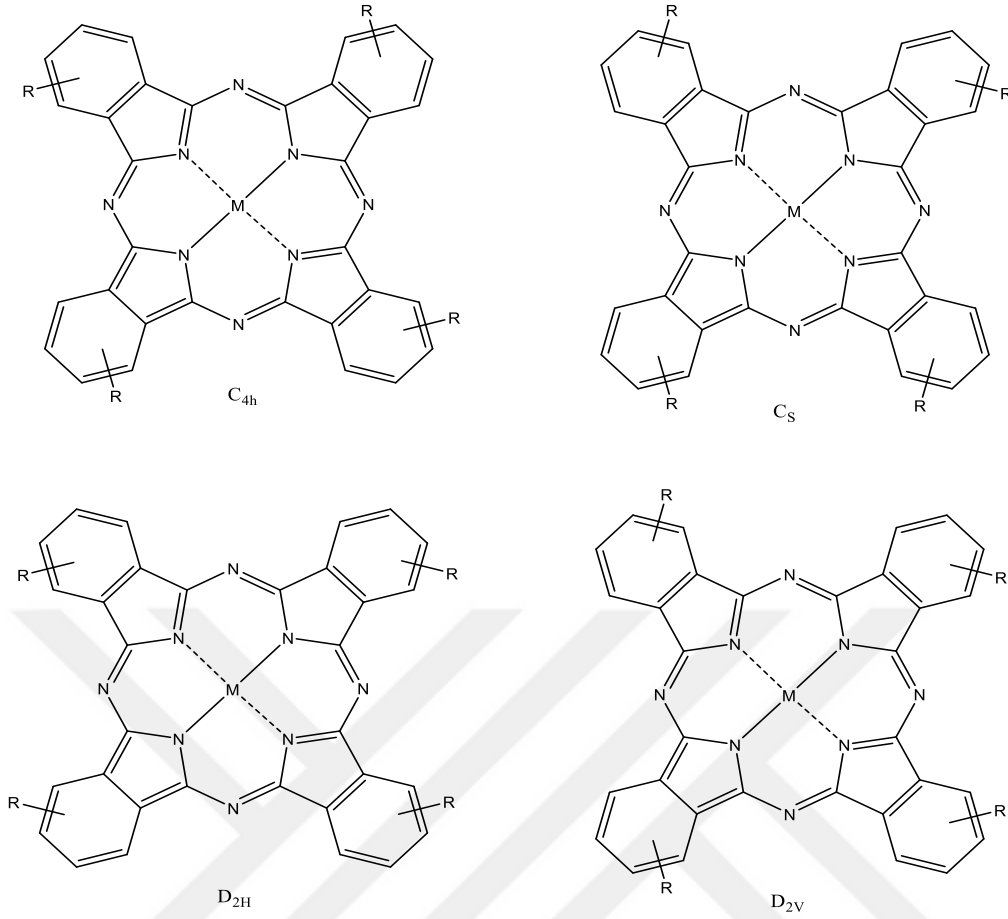
1.2.3.3 Tetra Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Ftalosiyanin halkasında ki benzo gruplarından bağlandıkları konumlara göre, periferel süstitüe ve non-periferel süstitüe olmak üzere ikiye ayrılan tetra süstitüe edilmiş ftalosiyaninler elektrokimyasal, fizikokimya ve biyoloji alanında kullanımı oldukça yaygın olan komplekslerdir. Periferel tetra süstitüe ftalosiyaninler 4-süstitüe ftalonitril başlangıç molekülünden başlanarak elde edilirken; non-periferel tetra süstitüe ftalosiyaninler 3 numaralı konumundan süstitüe olmuş ftalonitril molekülü kullanılarak elde edilmektedir (Koshev, 1976).



Şekil 1.9. Tetra süstitüeli metaloftalosiyanin kompleksleri

Tetra süstitüeli ftalosiyaninlerin izomerleri ise; D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , C_s simetrileri olmak üzere toplam da dört tane izomer karışımları olarak elde edilmektedir.

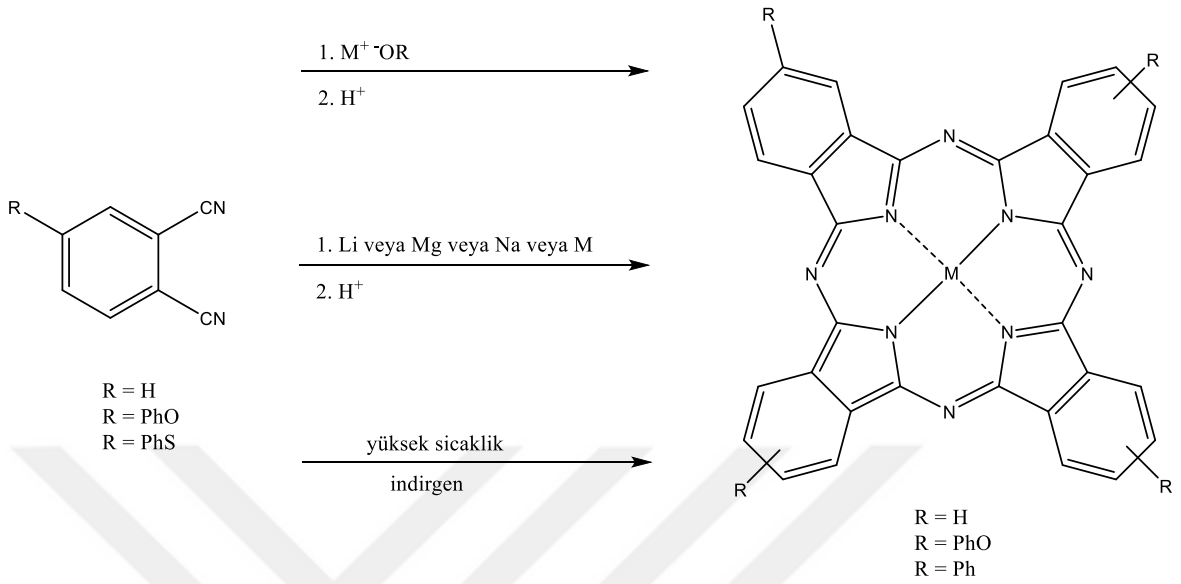


Şekil 1.10. Tetra sübstitüe ftalosiyeninler dört farklı izomer karışımları

Bu dört farklı izomer karışımının ayrılmasında çeşitli kromatografik tekniklere başvurulmaktadır. Yapılan Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisine (HPLC) göre izomer karışımının %4 D_{2h} , %50 C_s , %31 C_{2v} ve %15 C_{4h} olduğu rapor edilmiştir. Bu bileşiğe ait metallsiz ftalosiyenin türevinde ise %90 gibi ciddi bir oranda C_{2h} izomerisi gözlenmiştir (Hanack ve ark., 1993).

Tetra sübstitüe edilmiş ftalosiyenin kompleksleri ise genel olarak mono sübstitüe ftalonitril başlangıç maddesinden sentezlenmektedir. Ftalonitrilin amil alkol içerisinde genellikle lityum olmak üzere sodyum ve lityum tuzları ya da metalleri ile 135-145 °C'de muamele edilmesi sonucu disodyum ftalosiyenin bileşiği ya da dilyum ftalosiyenin bileşiği elde edilir (Leznoff ve Lever, 1993). Elde edilen disodyum ya da dilyum metalli ftalosiyenin, derişik sülfirik asit (H_2SO_4) ile yardımıyla doğrudan metallsiz ftalosiyanine geçebilmektedir. Ftalonitrilin magnezyum ya da sodyum metalleri ile 200 °C üstünde ki bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ve oluşan metaloftalosiyaninin derişik sülfirik asit (H_2SO_4) ile muamelesi sonucu metallsiz ftalosiyenin elde edilebilir. Sübstitüe ftalonitril kompleksinin kapalı bir sistem içerisinde hidrokinon, tetrahidropiron veya 4,4-dihidrobifenil

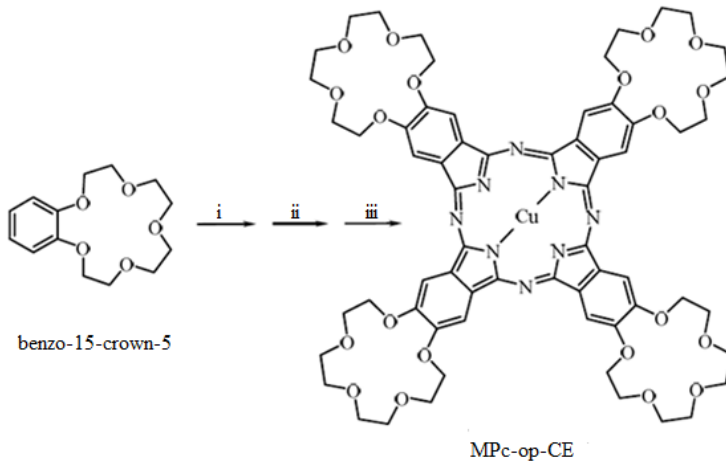
solventlerinden herhangi biri ile 180 °C civarında reaksiyonu ile de sübstitüe metallsiz ftalosiyanin sentezlenmiştir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. R grubu sübstitüe edilmiş ftalonitrilden, tetra sübstitüe ftalosiyanin sentez reaksiyonları

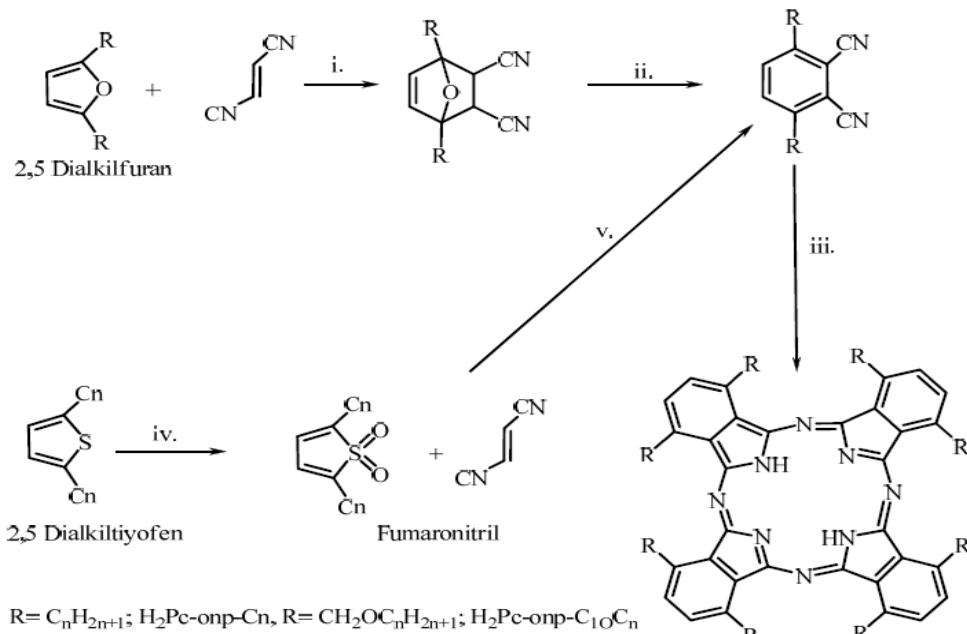
1.2.3.4. Okta Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

4,5-disübstitüe ftalonitril başlangıç maddesinden başlanılarak hazırlanan okta periferel (op)-sübstitüe ftalosiyanin kompleksleri tek izomerli moleküllerdir (Pawlowski ve Hanack, 1980). Okta periferel sübstitüe ftalosiyanin kompleksleri pek çok organik solventlerde çözünebilme yeteneğine sahip, genellikle sıvı kristal özellikleri olan makro moleküllerdir. Ftalosiyanin makro halkasının benzo gruplarının periferel konumlarından bağlanmış olan taç eterli ftalosiyanin örnek olarak verilebilir. Benzo-15-crown-5 molekülünün kullanılmış olduğu mekanizmalı reaksiyonlar sonucunda okta sübstitüe ftalosiyanin elde edilmiş olur (Koray ve ark., 1986; Şekil 1.12).



Şekil 1.12. 15-crown-5-süstitüe ftalosiyanin (MPc-op-CE) sentezi ve kimyasal yapısı, i: Brom, diklorometan, 0 °C, ii. Bakır(I)siyanür, DMF, Reflüks, 150 °C, iii. okta süstitüeli ftalonitrilin siklotetramerizasyonu

Cammidge ve ark. (1991) yapmış olduğu çalışmada ise sıvı kristal özellikleri gösteren okta non-periferal konumlardan alkil süstitüe ftalosiyaninleri (MPc-onp-Cn) elde edebilmek amacıyla iki farklı yöntem izledikleri literatürde rapor edilmiştir (Cammidge ve ark., 1991; Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Non-periferal konumdan okta süstitüeli ftalosiyanin elde edilme reaksiyonu (H₂Pc-onp-Cn). i: aseton, 0 °C; ii: Lityum bis(trimetilsilil)amit, THF, -78 °C, sulu ortam; iii: Lityum, pentanolde reflüks, devamında sulu hidroliz; iv: diklorometan, klorbenzoik asit; v: 200 °C

1.2.3.5. Polimer Ftalosiyaninler

Polimer ftalosiyaninler, diğer ftalosiyanin komplekslerine oranla çok büyük molekül ağırlıklarına sahip moleküllerdir. Polimer ftalosiyaninlerin sentezinde oldukça yaygın olarak kullanılan bir kaç farklı yöntem bulunmaktadır. Bunlar içerisinde en çok rağbet göreni ve en kolay olanı ise polistriene gibi herhangi bir polimer zincirine ve ya polikondenze yan gruplara bağlanmasıyla gerçekleşmektedir (Quia ve ark., 2005).

Polimer ftalosiyanin kompleksleri oldukça yüksek sıcaklıklara termal kararlılık göstermektedir. Bu sıcaklıklar ise bazı polimer ftalosiyanin moleküllerinde 500-550 °C'yi bulmaktadır. Polimer ftalosiyanin kompleksleri çevreye dayanıklı elektriksel iletkenlikleri bir hayli yüksek malzemelerdir. Bu özellikleri ise komplekslerin, konjuge yapılarından ve havaya, neme, ışıığa ve sıcaklığa karşı olan dayanıklılıklarından kaynaklanmaktadır (Saranavan ve ark., 2004).

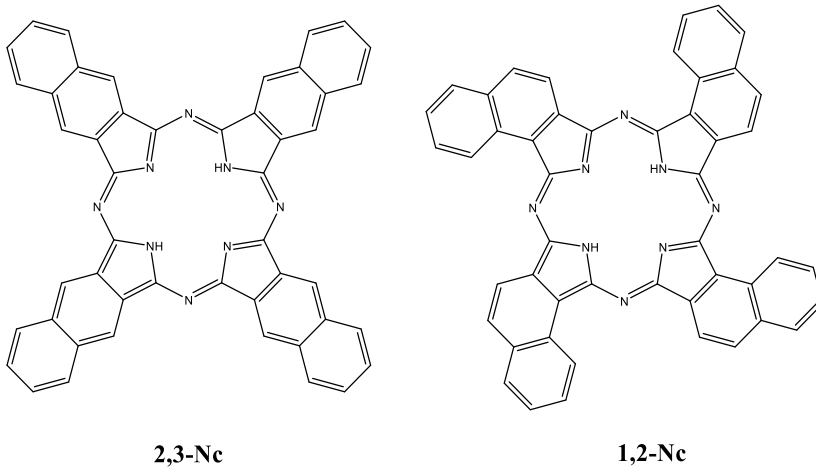
Çözünürlüğü son derece düşük olan polimer ftalosiyanin kompleksleri derişik sülfirik asitte kısmen çözünebilmektedir, organik çözücülerin hemen hepsinde ise çözünürlüğü yok denecek kadar az miktardır. Bu yüzden ki istenmeyen yan ürünlerden, metal tuzlarından ve reaksiyona giremeyen monomerlerinden; sokslet cihazında, seyreltik asit çözeltileri ya da organik çözücüler ile muamele edilmesiyle saflaştırılabilir (Wöhrle ve ark., 2000).

1.2.3.6. Naftalosiyaninler

Ftalosiyanin komplekslerinin bir başka çeşitlerinden biri olan naftalosiyaninler; ftalosiyanin halkasında ki her bir izoindol gruplarına başka bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşan moleküllerdir. Diğer ftalosiyanin türlerine kıyasla Q bandında oldukça kuvvetli absorbsiyon piki vermektedirler. Absorbsiyon pikleri ise genellikle 740-780 nm arasında görülmekte olan naftalosiyaninler, π -elektron sistemleri nedeniyle ise oldukça ilgi görmektedir.

Koyu yeşil renklerine sahip olan naftalosiyaninlerin süblimleşmeleri oldukça zordur. Yüksek kaynama noktalarına sahip solventlerde kristallendirme işlemlerine tâbi tutularak saflaştırırlar.

1,2-Nc ve 2,3-Nc isimleriyle 2 ana yapısı bulunmaktadır (Şekil 1.14). Ftalosiyaninlere kıyasla ilaveten gelen π -elektronları ise naftalosiyanin moleküllerinin elektriksel iletkenlikleri ve foto iletkenliklerini, redoks potansiyellerini ve katalitik aktivitelerini etkilemektedir (Ali ve Van Lier, 1999).

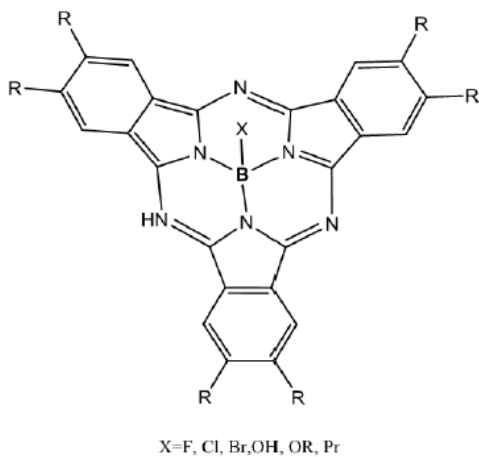


Şekil 1.14. 2,3-Nc ve 1,2-Nc naftalosiyenin kompleksleri

1.2.3.7. Subftalosiyeninler

Subftalosiyeninler bilinen ftalosiyeninlerin aksine düzlemsel olmayan kase şeklinde aromatik halkalı yapılardır. İlk defa 1970’lü yıllarında başlarında Meller ve Osaka isimli iki arkadaş tarafından ftalonitril ile bor halejenürlerden elde edilmiştir. Aksiyel konumdan sübstitüe olmuş olan ligand, yapı kase olarak düşünüldüğünde kaseğin açık tarafından bor atomuna bağlanmaktadır.

Serbest halde bulunan 14- π elektronunun delokalizasyonu sonucunda UV-Vis spektrofotometresinde kuvvetli pikler verirler. Bu kuvvetli pikler ise genellikle 305-565 nm arasında gözlemlenmektedir.



Şekil 1.15. Subftalosiyenin yapısı

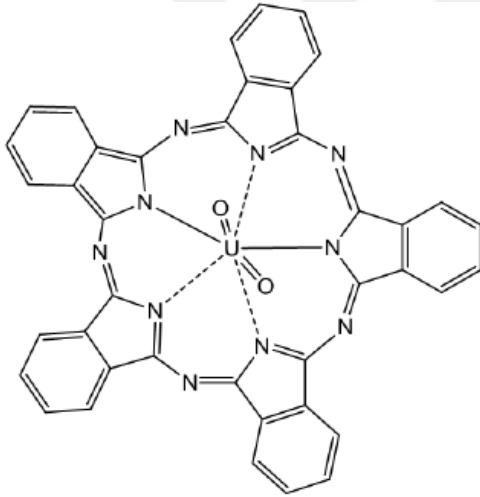
Subftalosiyenin kompleksleri hem eriyik halleri, hem solvent içerisinde ki halleri hem de katı veya kristal halleri parlak renkli moleküllerdir. Oldukça iyi derece optik ve elektriksel

özelliklere sahip olmalarından ötürü non-lineer optik özellikleri gayet uygundur. Oldukça yüksek miktarda absorpsiyon sayısına sahip olmaları sebebiyle diğer ftalosiyanın kompleksleri gibi ışık kullanılan teknolojik cihazların imalatında oldukça önemli rol oynamaktadır (Zyskowski ve Kenedy, 2000).

1.2.3.8. Süper Ftalosiyanınlar

Ftalosiyanınlar 4 adet izoindolin biriminden, subftalosiyanınlar 3 tane izoindolin biriminden oluşurken süperftalosiyanınlar 5 adet izoindolin birimlerinin biraraya gelip halkalaşmasıyla oluşmaktadır. 22- π elektron sistemine sahip olan bu makrosiklik kompleksler ftalonitrilin kuru uranil klorit'in DMF ile reaksiyonu sonucu sentezlenmektedir.

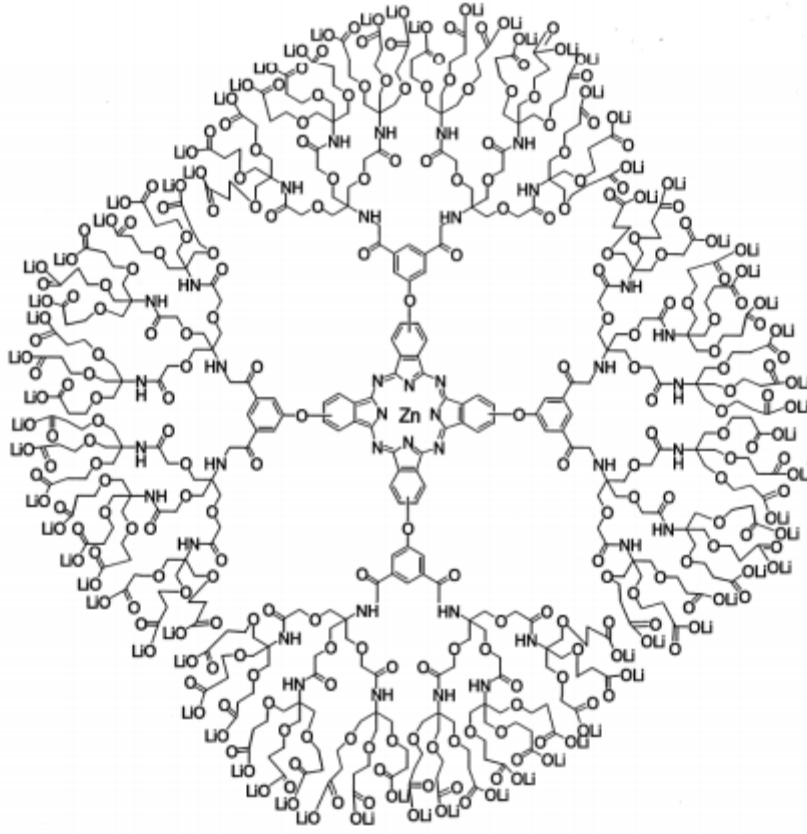
UV-Vis spektrumlarında hem metalli hem de metallsiz ftalosiyanınların; Q bandında, 915 nm civarında şiddetli absorpsiyon piki ve 810 nm'de bir omuz bandı; Soret bandında ise 420 nm'de şiddetli bir absorpsiyon piki gözlemlenmektedir (Jasat ve Dolphin, 1997).



Şekil 1.16. Süper Ftalosiyanının yapısı

1.2.3.9. Dendiritik Ftalosiyanınlar

İlk olarak 1998 yılında Kobayashi ve arkadaşları tarafından sentezlenen oldukça hacimli ve oldukça yüksek molekül ağırlığına sahip ftalosiyanın türevidir (Kimura ve ark., 1997).

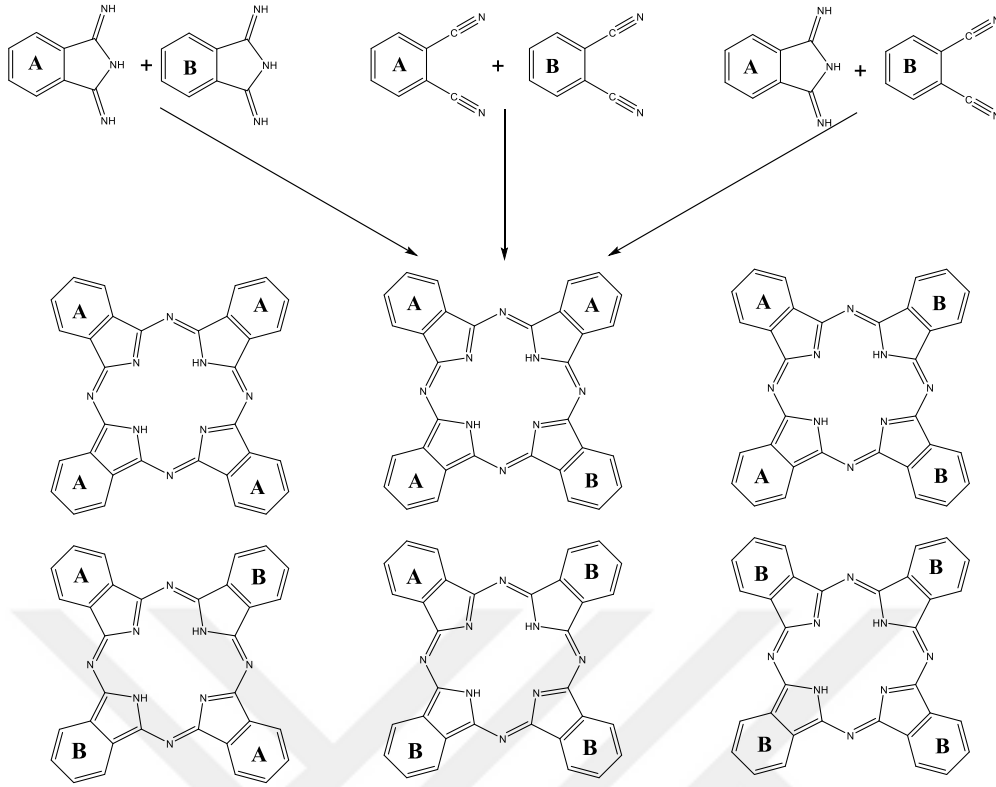


Şekil 1.17. McKeown ve arkadaşları tarafından sentezlenen ikinci dendiritik ftalosiyanın

1.2.3.10. Asimetrik Ftalosiyanınlar

Asimetrik ftalosiyanınların son zamanlarda, elektronik özellikleri ve optik özelliklerinin olması ve Langmuir-Blodgett ince film yapımında, merdiven polimerlerinin türevlerinin elde edilmesinde, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yapımı alanlarında tercih edilebilirliği son derece artmış olduğundan bir çok bilim insanı tarafından ilgi çekici olmuştur.

Asimetrik ftalosiyanın molekülleri, asimetrik sübstitüe ligand takılmış ftalonitril ile ya da iki farklı ftalonitril molekülü kullanılarak elde edilebilmektedir. Tetrasübstitüe ftalosiyanınların dört fark yapı izomerlerini asimetrik monosübstitüe ftalonitril molekülleri oluşturmaktadır. Asimetrik ftalosiyanın moleküllerinin; istatikselsel kondenzasyon yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanın yöntemi olmak üzere en çok bilinen üç farklı sentez yöntemi bulunmaktadır. Bunlar arasında ise en çok kullanılan metod ise iki farklı ftalonitril veya diiminoizindolin türevinin istatikselsel kondenzasyonudur (Sastre ve ark., 1996).



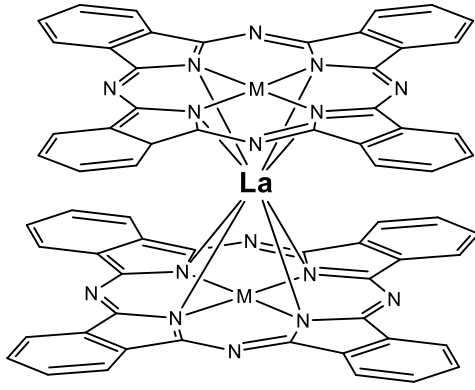
Şekil 1.18. İki farklı ftalonitril molekülünden kondenzasyon sonucu oluşabilecek asimetrik ftalosiyanın türevleri

1.2.3.11. Sandviç Ftalosiyanın (MPc₂)

Sandviç ftalosiyanınları çift katlı ftalosiyanın kompleksleri şeklindedir. Oldukça nadir bulunmaktadır. Başlıca kullanım alanları ise moleküler elektronik, opto-elektronik ve iyon elektronik cihazlarda potansiyel uygulamalarıdır (Jiang ve ark., 2001).

4-ftalonitril giriş maddesinin lantanit grubu metalleri ile yönlendirme reaksiyonuna tâbi tutulur. 1-kloronaftalen gibi kaynama noktası yüksek olan solventlerde lantanit grubu metallerinin tuzları ile ligandların reflüks düzeneğinde kaynatılması ile yapılır. Diğer yöntemlerden birisi ise serbest ftalosiyanın moleküllerinin 1-pentanol içerisinde potasyum amilat ile muamele edilerek deprotonlanması sonucunda dianyon lantanit tuzu ile sandviç ftalosiyanın (MPc₂) kompleksi elde edilir (Topal, 2001).

Özellikle lutesyum türevleri olmak üzere yapılan lantanit metalli sandviç ftalosiyanın kompleksleri yeni fonksiyonel materyal maddeler geliştirmek için son dönemde yapılan çalışmalar bir hayli hız kazanmıştır. Bu tip sandviç ftalosiyanınlarda metal iyonları ile büyük π -elektron sistemleri arasında yakın bir etkileşim bulunmaktadır. Konjuge elektron sistemlerinin arasında ki güçlü etkileşimler sebebiyle de bir renk farkı ile gelişmiş elektromizim ve gelişmiş içsel iletkenliğe neden olmaktadır (Günsel, 2008).



Şekil 1.19. Lantan metali süstitüe olmuş sandviç ftalosiyanin

1.2.4. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

1.2.4.1. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

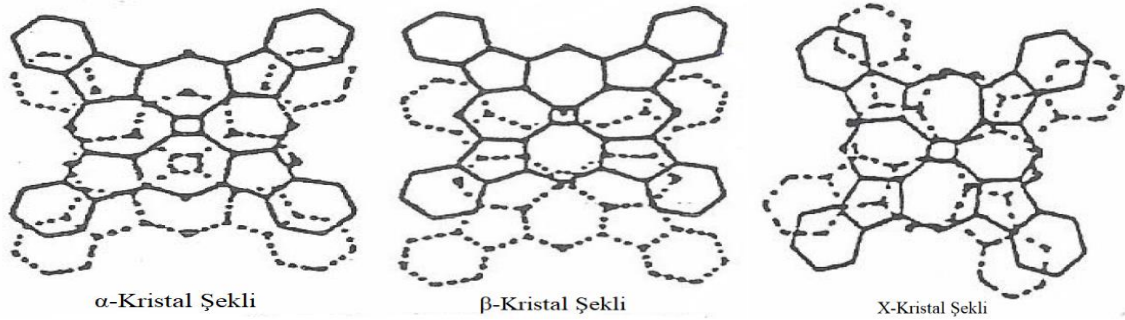
Ftalosiyaninler mavi-yeşil renkleri sebebiyle, yüksek sıcaklıklarda ki ve kuvvetli asit bazlardaki yüksek kararlılıkları ftalosiyanin komplekslerinin en belirgin iki fiziksel özelliğidir.

Birçok ftalosiyaninin çözünürlükleri oldukça düşüktür. Suda ve organik çözücülerde çok az miktarda çözünürlüğü bulunan ftalosiyanin komplekslerinin makrosiklik halkaları düzlemseldir. Ftalosiyaninlerin kalınlığı yaklaşık 3.4 Å olup iyonik yarıçapı 0.7 Å ile 0.8 Å değişen iki değerliğe sahip geçiş metalleri, halka ortasında ki boşluğa yerleşmektedirler. Metal atomlarının iyonik yarıçapı büyükse makrosiklik halkaların dışına doğru çıktığı yapılan deneysel çalışmalarla açıklanmıştır. Örneğin Pb^{+2} iyonunun yarıçapı 1.2 Å 'dır, Pb^{+2} iyonlu ftalosiyaninlerde metal atomu makrosiklik halkanın dışında yer almaktadır. Bir ya da iki değerlikli metallerle yapılan bağlarda metal atomlarının değerlikleri ftalosiyaninler tarafından karşılanırken, üç ya da daha fazla değerlikte ki metal atomlarının yapmış olduğu bağlarda da iki değerlik ftalosiyanin tarafından karşılanır kalan değerlikler ise ortamda bulunan anyonlar tarafından karşılanmaktadır. Subftalosyaninde $14-\pi$ elektron, ftalosiyaninlerde $18-\pi$ elektron ve süper ftalosiyaninlerde ise $22-\pi$ elektronlarına sahip olmaları nedeniyle oldukça zengin miktarda π elektronları bulunduran ftalosiyanin kompleksleri ligandlarının rezonans özellikleri bulunmaktadır. Ligand süstitüe olmamış ftalosiyaninlerin benzo grupları benzenoid yapısında olup 16 adet atomunun yanı sıra $18-\pi$ elektron sistemiyle de Hückel kuralına göre aromatik yapıdadırlar.

Suda ve organik özücülerde çözünürlükleri oldukça düşük olan ftalosiyaninlerin çözünürlükleri; benzo gruplarında ki periferik konumlara uzun alkil zincirlerinin bağlanmasıyla, büyük moleküllerin süstitüe ederek ya da merkez atoma aksiyel

konumlarda ligandlar bağlanmasıyla arttırılabilmektedir (McKeown, 1998; Kalz ve ark. 1984). Sübstitüentler makro halkalar arasında ki mesafeyi artırarak onların çözünmelerini kolaylaştırmaktadır (Kenedy, 1986).

Ftalosiyanimlerin erime noktaları üzerinde bulunan sübstitüentler konumuna göre de değişkenlik göstermektedir. Genelde non-periferal konumdan sübstitüe edilmiş α -sübstitüe ftalosiyanimin molekülleri, periferal konumdan sübstitüe edilmiş β -sübstitüe ftalosiyanimin komplekslerine göre daha düşük erime noktalarına sahiptir (Sommerauer ve ark. 1996). α -sübstitüe ftalosiyanimin ve β -sübstitüe ftalosiyaniminler ise ftalosiyanimin moleküllerinin en önemli kristal yapılarıdır. Termodinamik açıdan bakıldığında daha kararlı yapıya sahip olan β -sübstitüe ftalosiyaniminler, α -sübstitüe ftalosiyaniminlerin yüksek sıcaklıkta (200 °C) ısıtılması ile sentezlenebilmektedir. α -sübstitüe formunda ki ftalosiyanimin ve β -sübstitüe formunda ki ftalosiyanimin dışında ise en çok bilinen ftalosiyanimin formu x-formu ftalosiyanimin kompleksleridir. α -sübstitüe formunda ki ftalosiyanimin molekülünün öğütülmesi ile elde edilebilen x-formundaki ftalosiyanimin molekülü IR bölgesindeki kuvvetli absorpsiyonlarından ve dikkat çekici optoelektronik uygulamalarının fotoduyarlılığı arttırdığından dolayı oldukça ilgi çekici olmuştur (Pişkin, 2010).



Şekil 1.20. Metaloftalosiyanimlerin kristal yapıları

1.2.4.2. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri

Yüksek termal kararlılıkları ve kimyasal kararlılıklara sahip olan ftalosiyaniminler bu özelliklerinden dolayı bir çok bilim insanı için oldukça ilgi çekici olmuştur (Qiu ve ark. 2005). kuvvetli asitler ve bazlar karşısında bile kararlı olmalarına rağmen ftalosiyaniminlerin tamamını nitrik asit (HNO_3) ve potasyum permanganat (KMnO_4) gibi kuvvetli oksitleyicilerle reaksiyona sokulduklarında edildiklerinde ftalimite dönüşmektedirler. Benzo gruplarına nitro, siyano, triflorometil gibi sübstitüentler takarak ftalosiyanimin moleküllerinin yükseltgen maddelere karşı dayanıklılıkları arttırılabilir (Wöhrle ve ark., 1980).

Ftalosiyenin moleküllerinin kararlılıklarında makrohalkanın kavitesine yerleşecek olan metal iyonun çapı ile halka kavitesinin oldukça önem arz etmektedir. Metal iyonun çapı halka kavitesinden küçük olduğu durumlarda ftalosiyenin kompleksi kararlı olur ancak tersi durumlarda, kavitenin çapının iyon çapından küçük olması durumunda ftalosiyenin kompleksleri kararsız olur ve metal atomları halka kavitesinden kolaylıkla ayrılabilir (Hamuyudan 1994).

Ftalosiyenler dört tane iminoizindolin gruplarının siklotetramerizasyon reaksiyonları sonucunda halkalaşmasıyla oluşmaktadırlar. Bu halkalaşma sonucunda oluşan makro halkalı yapının oldukça gergin bir yapısı bulunmaktadır. Metaloftalosiyenin sentezlenmesi esnasında metal katyonlarının template etkisi ürün verimini oldukça arttırmaktadır. Bu yüzden ki metalsiz H_2Pc sentezlenmesinde ki ürün verimi metaloftalosiyenin moleküllerine göre oldukça düşüktür.

Ftalosiyenin kompleksinin kavitesinde ki izoiminoindolin molekülünde bulunan hidrojen atomlarının metal katyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda metaloftalosiyenin kompleksleri elde edilmiş olur. Ftalosiyenlere bağlanan metaller ve süstitüe edilmiş ligandlar ftalosiyenin kimyasal özelliklerini değiştirmede önemli faktörlerdir (Leznoff ve Lever, 1993).

Metaloftalosiyenlerin genel olarak; elektrokovalent ve kovalent olmak üzere iki farklı başlık altında toplanabilir. Alkali ve toprak alkali metallerden oluşan ftalosiyenin elektrokovalent ftalosiyenlerdir. Organik çözücülerde çözünmemekle beraber seyreltik asitlerde, sulu alkol çözeltilerinde ve hatta bazılarında sadece su içerisinde metalsiz ftalosiyenin haline dönüşebilirler.

Kovalent ftalosiyenin kompleksleri ise elektrokovalent ftalosiyenlere göre daha kararlıdır. Sıcak kinolin ve sıcak 1-klornaftalen gibi organik çözücülerde kısmen de olsa çözünme gösterir. Bazu kovalent karakterli ftalosiyenler ise inert ortamda vakum altında $400^{\circ}C$ sıcaklık altında bozunmadan süblimleşmektedir. Metal iyonu ve ftalosiyenin arasında ki bağın oldukça güçlü olması ve kompleksin tamamının pseudo (yalancı) aromatik karakter taşıması nedeniye nitrik asit dışında diğer tüm asitlere karşı kararlıdır. Ancak Berilyum($BePc$), Kalay($SnPc$), Kurşun($PbPc$), Mangan($MnPc$) ve Magnezyum($MgPc$) metallerini içeren ftalosiyenin kompleksleri kararlı değildir.

1.2.4.3. Ftalosiyenin Spektrel Özellikleri

1.2.4.3.1. Ftalosiyenin IR Spektrumları

Ftalosiyenin komplekslerinde makrosiklik halkasının çok büyük olmasından kaynaklı olarak çok fazla miktarda titreşim bandları olmasından dolayı IR spektrumlarını yorumlamak bir hayli zordur. Genel anlamıyla metaloftalosiyenlerde bitişik aromatik halkalara ait C-H bağının gerilme titreşimleri 3030 cm^{-1} de, C-C bağının gerilme titreşimleri 1600 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} civarında, düzlem dışı eğilme bantları ise $750\text{--}190\text{ cm}^{-1}$ arasında, C=C bağının gerilme titreşimleri $1580\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ civarında düşük-orta şiddette gözlenebilir. Metalsiz ftalosiyenlerde ise 3290 cm^{-1} N-H bağının gerilme titreşim bandları ise metaloftalosiyenlerden ayırt edici piklerden en önemlisidir. $715\text{--}675\text{ cm}^{-1}$ cm civarında görülen gerilim titreşim bandı ise metaloftalosiyenlerin kükürt içeren türlerinde baskın olan aril C-S bağının gerilme titreşim bandıdır.

1.2.4.3.2. Ftalosiyenin ^1H -NMR Spektrumları

Ftalosiyenlerin çözünürlüğü artması ile ftalosiyenlerin NMR ölçümlerinin alınabilmesini mümkün kılmıştır. Ligand süstitüe edilmemiş metaloftalosiyenlerde periferik ve non-periferik konumlarda ki hidrojen atomlarının vermiş oldukları sinyaller eşit şiddettedir. Okta süstitüe ftalosiyenlerin tek bir izomerden oluşması sebebiyle vermiş oldukları sinyaller son derece düzgündür, ancak tetra süstitüe ftalosiyenlerin birden fazla izomerlerden meydana gelmesi sebebiyle yaygın piklere sahiptirler. Halkaya eklenen süstitüe ligandlar ve aksiyel konumdan eklenen ligandlar arttıkça molekülün karmaşıklığı daha fazla artacağı için ftalosiyenlerin ^1H -NMR spektrumları daha da karmaşık hale gelir.

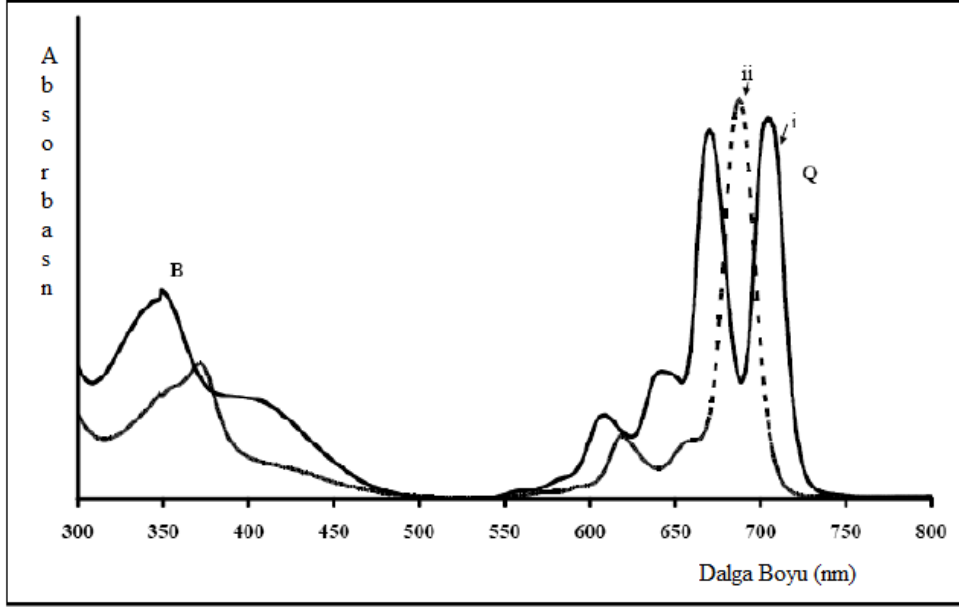
Ftalosiyenin moleküllerinin ^1H -NMR spektrumlarında makrohalkalı π -elektron sistemlerinden dolayı geniş diamanyetik halka akımı göstermektedir. Bilindiği üzere yapılarında aromatik halka bulunduran moleküller bir manyetik alana girdiğinde yapmış olduğu etkileşimle bir halka akımı oluştururlar. Bu halka akımı sayesinde ikincil bir manyetik alan oluşmuş olur. Oluşan ikincil manyetik alanın yönü, halka içinde ve halka dışında farklı özellik göstermektedir, halka içerisinde dış manyetik alan ile zıt yönde halka dışında ise manyetik alan ile paralel yöndedir.

Aromatik halkanın yapmış olduğu bu manyetik akıma ise diamanyetik halka akımı şeklinde isimlendirilir. Bu sebepten, aromatik halka dışında kalan bölgelerin dış manyetik alan şiddetinde artma gözlemlenirken halka içerisinde ve halka üzerinde kalan bölgelerde dış manyetik alan şiddetinde azalma gözlemlenir. Bunların sonucunda ise aromatik halka etrafında manyetik anizotropi oluşur. Halka dışında kalan protonların dış manyetik alana

oranla daha şiddetli bir manyetik alanın etkisinde kalmasından antiperdelemeye uğraması gözlemlenir ve rezonansları aşağıya doğru kayar. Bu esna da halka içerisinde ve halkanın üstünde bulunan protonlar kuvvetli perdeleme bölgesinde bulunduklarından ötürü rezonansları yukarı alana doğru kayar. Bundan dolayıdır ki ftalosiyaninlerde aromatik halka pikleri düşük alanda görülmektedir. Aksiyel konumda ki ligandlara ait protonlar yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma olayı protonları relatif pozisyonuna ve mesafesine bağlıdır (Gündüz, 1998).

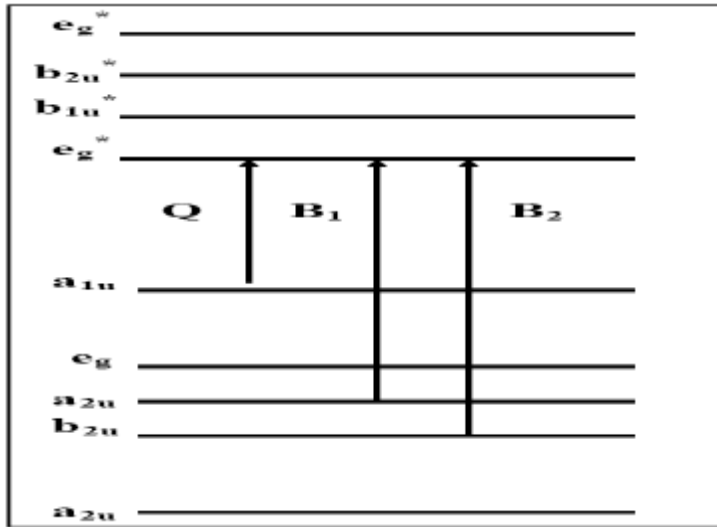
1.2.4.3.3. Ftalosiyaninlerin UV-Vis Spektrumları

Ftalosiyaninler oldukça zengin miktarlarda π -elektronlarına sahip olan kuvvetli aromatik özellik gösteren makrohalkalı komplekslerdir. Bu sebeplerden dolayı da ultraviyole ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen absorpsiyon pikleri verirler. En belirgin fiziksel özelliği mavi-yeşil renkleri olan bu moleküllerin böylesine renk derinlikleri bu özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen absorpsiyon pikleri vermelerinden ötürü ise UV-Vis spektrometresinde kolaylıkla karakterize edilebilirler. Metaloftalosiyaninler UV-Vis spektrumlarında Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere karakteristik iki farklı pik içermektedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantları genelde 650 nm'den büyük olup molekülün metalli ya da metalsiz olduğu hakkında bilgi vermektedir. B bantları (Soret) ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmekle beraber 420-310 nm arasında gözlemlenmektedir (Qui ve ark., 2005). Metalli ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere geçerken azalan simetri ve (D_{4h} 'dan D_{2h} 'a geçiş) LUMO'da dejenerasyon olarak açıklanır, metaloftalosiyaninlerde ise HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişleri vardır. Bu sebeplerden dolayı metalsiz ftalosiyaninlerde Q bandında eşit çift tavşan kulağı şeklinde tabir edilebilecek iki bant yani iki farklı pik verirken metaloftalosiyaninde tek ve daha şiddetli bir bant vermektedir (Şekil 1.21). Q bandı kullanılan metal katyonlarına ve kullanılan solventlere göre de farklılık göstermektedir.



Şekil 1.21. Metalsiz ftalosiyaninler (i) ve metaloftalosiyaninlerin (ii) UV-Vis spektrumları (B: soret bandı, Q: Q bandı)

Metaloftalosiyanin komplekslerinin spektrumlarını açıklamak için geniş kullanım alanına sahip olan Gouterman'ın dört orbitalli LCAO modeli, Huckel teorisi ile ftalosiyanin makro halkasının yapısını açıklamak için $18-\pi$ elektron sisteminde kullanılmaktadır (Wöhrle ve ark., 1993; McHugh ve ark., 1972; Şekil 1.22).

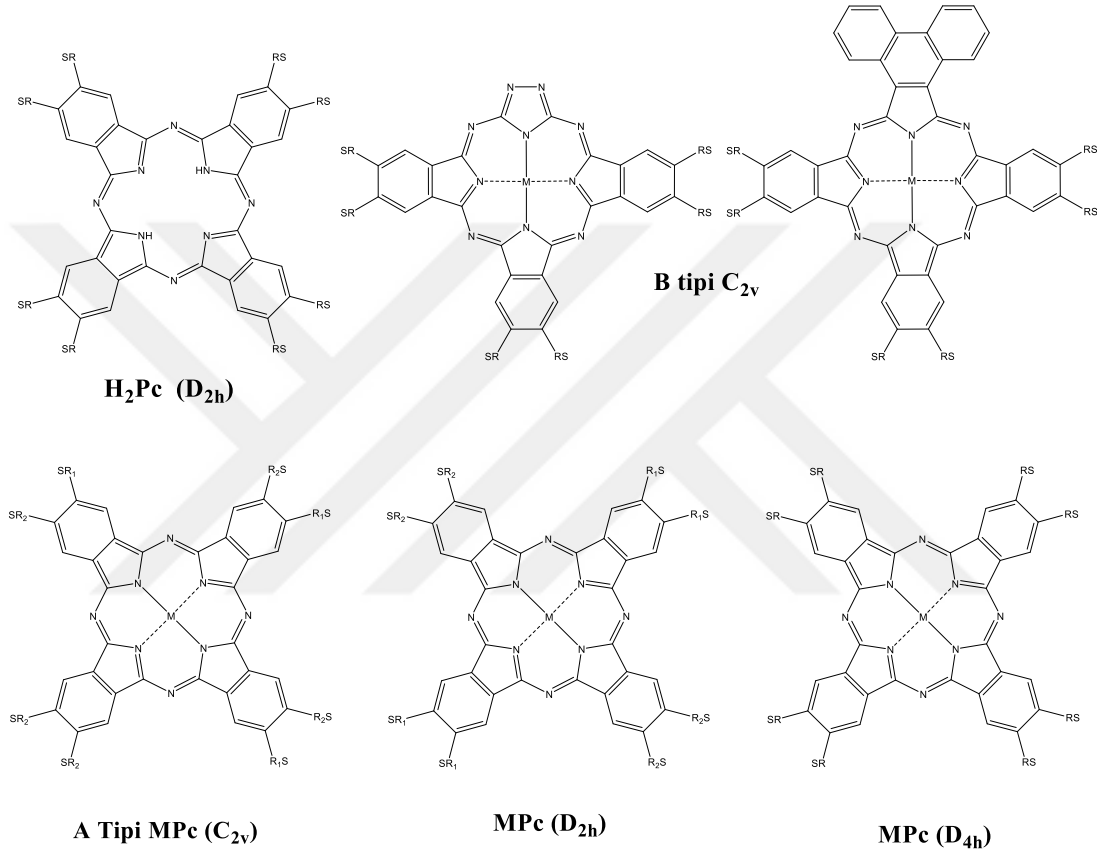


Şekil 1.22. Ftalosiyaninler elektronik geçişler

Metalsiz ftalosiyanin komplekslerinde halka boşluğunda bulunan hidrojen atomları molekülün simetrisini D_{4h} 'dan D_{2h} 'a indirger. Simetride gözlemlenen bu indirgeme, LUMO

(eg) orbitalinin dejenerasyonuna neden olarak orbitalin farklı enerjide iki izinli geçiş yapılarına sebebiyet verir. Bu sebeple Q bandı ikiye yarılmış olur.

Ftalosiyanın komplekslerinde; simetrik, asimetrik ve merkez konumuna göre simetrik olmayan süstitüe metaloftalosiyanın komplekslerinin birbirlerinden farklı geometrik modellerinin olduğu görülmektedir. Bu farklılıklar ise UV-Vis absorpsiyon bandlarının elektronik yapısını önemli düzeyde etkilemektedir (Şekil 1.23).



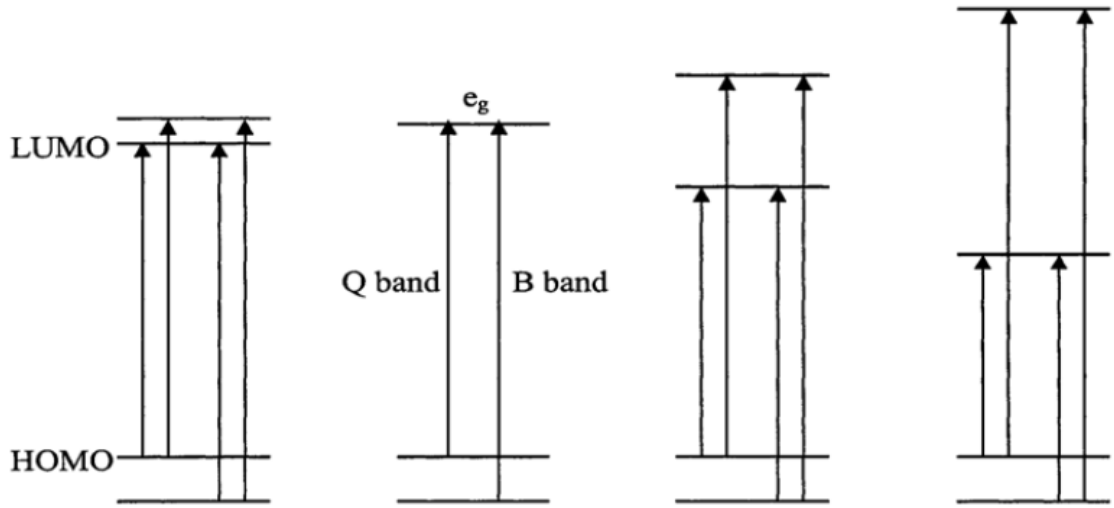
Şekil 1.23. Ftalosiyanın farklı nokta gruplarında ki yapıları

LUMO dejenere durumda olduğu için metaloftalosiyanın simetrik süstitüellerinde ki gibi D_{4h} simetrisine sahip makro moleküllerde tek bir Q ve Soret bandı gözlenmektedir. Q ve Soret bandları en yüksek ve onun yanında ki en yüksek enerjili seviyeden LUMO'ya geçiş ile olur.

Metalsiz ftalosiyanın D_{4h} simetrisi D_{2h} simetrisine dönüştüğünde Q bandında Qx-Qy şeklinde ki yarıma açık bir şekilde gözlemlenmektedir. İndirgenmiş ve eg simetrisine sahip makro halka LUMO'nun dejenerasyonunu ortadan kaldırır ve Q bandının yarılmasına neden olur.

Merkez konumundan simetrik olmayan süstitüe edilmiş ftalosiyanin komplekslerinin görünür bölge spektrumunda ki yarılmaya da Q bandında gözlenmektedir. Bunun sebebi ise ftalosiyanin molekülünün simetrisinin D_{4h} 'dan C_{3v} 'ye (B tipi) dönüşmesi ile makro halkanın merkezinin daha yüksek simetriye sahip olmasından kaynaklanabilir.

Aşağıdaki Şekil 1.24.'de ise ftalosiyanin türevlerinin enerji diyagramları gösterilmektedir.



Şekil 1.24. Ftalosiyanin türevlerinin enerji diyagramları

1.2.4.4. Ftalosiyaninlerin Manyetik Özellikleri

Moleküler malzemeler aracılığıyla ftalosiyanin komplekslerinin atomik momentleri çok güçlü etkileşim gösteren ferromanyetlere geliştirilmesi oldukça ilgi çekmektedir.

Paramanyetik metaloftalosiyanin kristellerinin bazılarının molekül içi etkileşimlerinin olduğu görülmüştür. Mangan metalli ftalosiyanin (MnPc) molekülünün β -kristali kritik sıcaklığın üzerinde yalnız paramanyetik özellik gözlemlenen ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur.

Lee ve arkadaşları tarafından bakır metalli ftalosiyaninin (CuPc) β -kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimleri incelenmiştir. Diklorometan kristallendirilen sandviç ftalosiyanin komplekslerinde tek boyutlu ferromanyetik zincirler gözlemlenmiştir. Ftalosiyaninlerin indirgenmesinde sodyum metali kullanılmış ise kompleksler manyetik özellik göstermektedir. Kısmi olarak polarize edilmiş MnPc, CoPc ve FePc de aynı özellikler gözükmektedir. Kritik sıcaklıklarının ise diğer organik sistemlerden daha yüksek olduğu görülmüştür (Aytekin, 2016).

Yapılan araştırmalar ile optik saydamlık, işlenebilirlik ve çözünebilirlik gibi metalik sistemlerde görölenlerden farklı özellikleri bulunan malzemeler ile manyetik özellikleri birleştiren moleküler mıknatıslar geliştirilmeye devam etmektedir (Günsel, 2008).

1.2.4.5. Ftalosiyanın Floresans Özellikleri

Ftalosiyaninlerde diamanyetik metal iyonu içeren ftalosiyanın kompleksleri floresans özellikleri gösterir. Paramanyetik metal iyonu içeren ftalosiyanın kompleksleri ise floresans özelliği göstermezler, bunun nedeni ise paramanyetik metal içeren ftalosiyaninlerde çok hızlı ışımasız deaktivasyon ve sistemler arası geçişlerin gözükmesidir. Ftalosiyaninlerde floresans özellikleri, halkaların büyük olmasından da oldukça etkilenmektedir. Merkez metal iyonu diamanyetik özellik gösteren ftalosiyanın komplekslerinde palladyum sübstiüe edilmiş ise çok kısa floresans ömrü olduğu görölmüştür.

Yapılan çalışmaların birçoğunda ftalosiyanın komplekslerinde violet emisyon gözleendiği rapor edilmiştir. Değişik ftalosiyanın türleri (ZnTSPc ve α -H2Pc(OBu)8) ile yapılan çalışmalar sonucunda Q bandını uzun dalga boyunda uyarıldığında floresans gözlemlenmediği fakat B bandı uyarıldığı zaman görönr bölgede emisyon gözlemlendiği belirtilmiştir (Dodsworth ve ark., 1985).

1.2.4.6. Ftalosiyanın Molekül Ağırlığı

Robertson, Linstead ve Dent yapmış olduğu çalışmalarda, ftalosiyanın moleküllerinin maksimum molekül ağırlığı tayininde ftalosiyanın kristallerinin hücre boyutlarını kullanmışlardır.

$$\text{Molekül Ağırlığı} = \text{Hücre Hacmi} \times \text{Yoğunluk} / \text{Hücre başına düşen molekül sayısı}$$

Kristale ait değerle kombine edilerek gerçek molekül ağırlığı kesin olarak saptanabilir. Bu ise bileşikte ki metal yüzdesinin elementel analizle belirlenmesiyle elde edilen bilgilerle mümkün olur. Rapor edilen sonuçların, ftalosiyanın komplekslerinin yapılarının belirlenmesinde ne kadar önemli kanıtlanmıştır. Çünkü çözünürlüklerinin az olması sebebiyle molekül tayininde kullanılan diğer yöntemlerin kullanılabilirliğini zorlaştırmaktadır. Bazı komplekslerde ise imkansız kılmaktadır.

Elementel analizlerle belirlenen ftalosiyanın komplekslerinde ki metal yüzdesi, oluşabilecek minimum molekül ağırlığını vermektedir.

Ftalosiyenin komplekslerinin gerçek molekül ağırlıkları ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler aşağıda gösterildiği şekildedir (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. Sübstitüe olmayan ftalosiyenin komplekslerinin molekül ağırlıkları (g/mol)

	<i>Nikel</i> <i>Ftalosiyenin</i>	<i>Bakır</i> <i>Ftalosiyenin</i>	<i>Platin</i> <i>Ftalosiyenin</i>
<i>Minimum</i> <i>molekül ağırlığı</i>	559	573	712
<i>Maksimum</i> <i>molekül ağırlığı</i>	586	583	720
<i>Hesaplanmış</i> <i>molekül ağırlığı</i>	571	576	707

1.2.4.7. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

Kelime anlamı olarak toplanma, kümelenme anlamına gelen agregasyon; ftalosiyeninlerde ise birden fazla miktarda bulunan makro halkalı ftalosiyenin komplekslerinin moleküller arası çekim kuvveti aracılığıyla kümelenerek bir araya gelmesine olayına denir. Ftalosiyenin komplekslerinde; Çözücü farklılığı etkisi, derişim etkisi, komplekslerin faz hallerinin etkisi (katı, sıvı, gaz), halka kavitesinde bulunan metal atomunun molekül ağırlığının artması, sıcaklık, halka kavitesinde ki metal atomunun aksiyel konumlarına ambident ligandlar sübstitüesi, ftalosiyeninlerin metalsiz ya da metalli olması ve makro halkalı birim içeren ftalosiyenin kompleksleri için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının etkisi gibi faktörler agregasyon özelliklerine etki etmektedir.

Ftalosiyenin komplekslerinde elektronik soğurma pikleri, B (Soret) bandında ki pikler 300-400 nm aralığında görülürken; Q bandına ait soğurma pikleri ise 600-800 nm aralığında görülmektedir. Agregasyon derecesi ise görülen bu piklerin şekline ve birbirlerine göre konumları ile ilişkilidir. Konjugasyonun olmadığı durumlarda D_{2h} simetrisine sahip metalsiz ftalosiyeninlerin monomerler halinde olduğunu göstermektedir. Qy ve Qx olarak isimlendirilien bu iki soğurma bantları 670-720 nm civarında gözlenmektedir. Bu bantlara ait overton pikleri daha zayıf olarak 610-640 nm civarında gözlenir. Ancak konjugasyon var ise 610-640 nm civarında ki bantların pik şiddeti artarken, 670-720 nm civarında ki piklerin şiddetinde azalma gözlemlenir (Schaffer ve ark., 1973). Elde edilen verilerden de

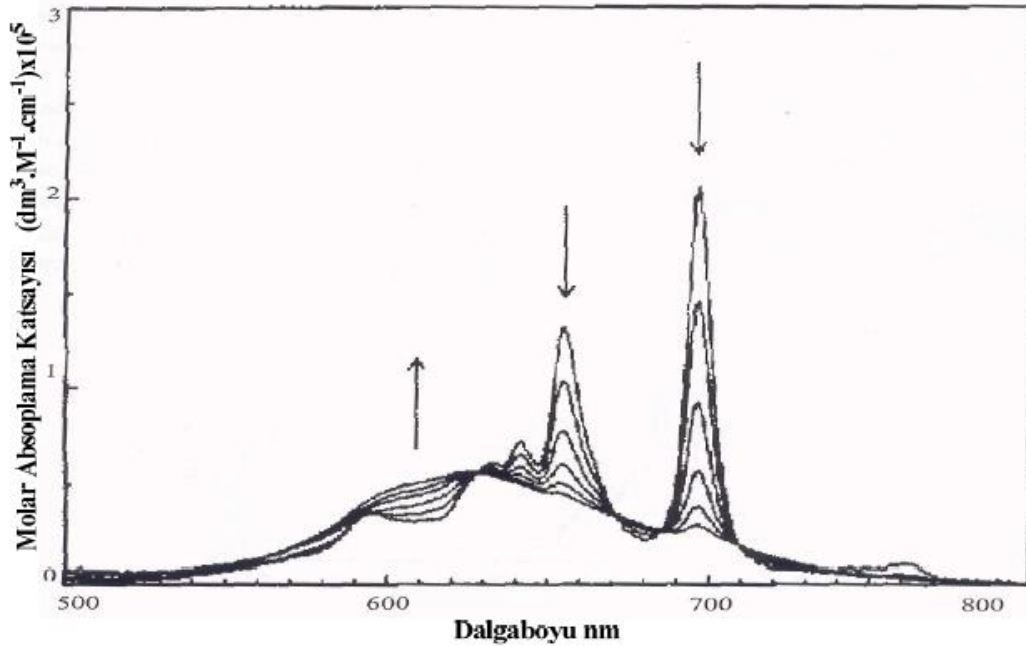
anlaşılabacağı üzere monomer yapıda dimer yapıli moleküllere geçildiğı zaman 30 nm ile 50 nm arasında bir kayma olduğı anlaşılabacaktır. Bununla beraber soğurma piklerinin yüksekliklerinde ki azalma ile bantların keskinliklerinin kaybederek daha oval hale gelmesi ftalosiyenin agregasyon özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Genel olarak D_{4h} simetrine sahip ve dejenere olmuş olan metaloftalosiyenin komplekslerinin elektronik spetktrumunda 680 nm civarlarında ki şiddetli bant, 640 nm civarlarında ise daha yayvan ve zayıf bir pik gözlenmektedir. Bu sonuçlar ışığında da ftalosiyenin komplekslerinin, agregasyon yapabilen ya da agregasyon eğilimi olan moleküller olduğunu göstermektedir (Dodsworth ve ark., 1985). Çözücü etkisi ise ftalosiyenlerde agregasyon özelliklerine etki eden faktörler arasında önemi en fazla olanların başında gelmektedir (Dodsworth ve ark., 1985; Sielcken ve ark., 1987). Benzen ve karbontetraklorür gibi apolar çözücülerde UV-Vis spektrumlarında 720 nm ve 670 nm civarlarında neredeyse aynı şiddete sahip iki bant gözlenir. Bu gözlenen pikler monomer yapıda olan ftalosiyenin UV-Vis spektrumlarıdır. Ancak metanol ve aseton gibi polar çözücülerde 630 nm civarlarında geniş yayvan bir pik gözlemlenir. Kullanılan solventlerin, solvasyon gücü yani polaritesi arttıkça ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyonda bir artış olduğı gözlenmiştir. Polaritesi kuvvetli solventler kullanılarak hazırlanan monomer yapıli ftalosiyenin UV-Vis spektrumunda 720 nm’de şiddetli piklerin yoğunluğunda azalma gözlenirken, 630 nm’deki piklerin ise yayvanlığının ve şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Apolar karaktere sahip solventler ile dielektrik sabiti küçük olan solventler için durum yukarıdakilerin tam tersi halindedir.

Yapılan araştırmalar sonucunda ftalosiyenin çözeltilerinin derişimlerinin artması agregasyona neden olduğunu ispatlamıştır.

2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyenin (PcH_2) molekülü dielektrik sabiti çok düşük olan dodekan çözücüsü içerisinde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumları incelenmiştir. Dodekan çözücüsü olmasının diğere nedeni ise dielektrik sabitinin düşük olması sebebiyle çözücü etkisinden kaynaklanacak olan agregasyonun engellenmesidir. Çözeltinin derişiminin artırıldığında Q bandında ki 697 nm ve 655 nm’deki piklerin şiddetlerinde azalma görülürken 600-625 nm’deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında ki artış dikkat çeker (Monahan ve ark., 1972). Bunun nedeni ise derişimin, perdeleme etkisi ile ters orantılı olmasıdır. Derişimin arttığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisi azalır.

Periferal konumdan taç eter gibi makro halkalı gruplar süstitüe edilen bazı ftalosiyenin kompleksler için çözelti ortamına eklenilen alkali yada toprak alkali metal

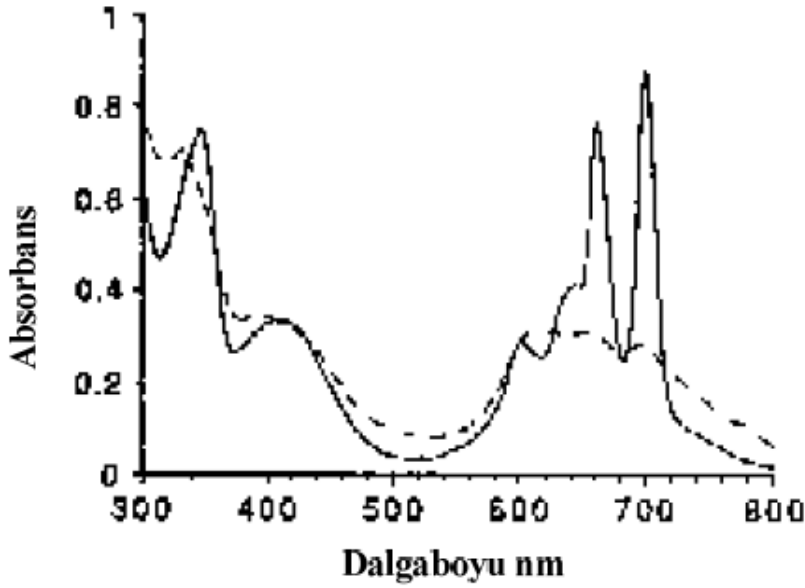
tuzları, ftalosiyanınların agregasyonlarını büyük ölçüde etki etmektedir. Tuzlarda bulunan metal iyonları, iyon çapının ftalosiyanınin kavitesine uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal iyonları iki ftalosiyanın makro halkası arasında olacak biçimde ftalosiyanın molekülünün kavitelerine süstitüe olarak dimer ya da oligomer formlar oluşturarak agregasyona sebebiyet verir (Dodsworth ve ark., 1985; Schutte ve ark., 1993; Ahsen ve ark., 1988)



Şekil 1.25. PcH₂'nin dodekan çözeltisinde $7,4 \times 10^{-6}$ - $4,89 \times 10^{-4}$ M derişim aralığında UV-Vis spektrumu. Okların yönü derişim değişimini göstermektedir

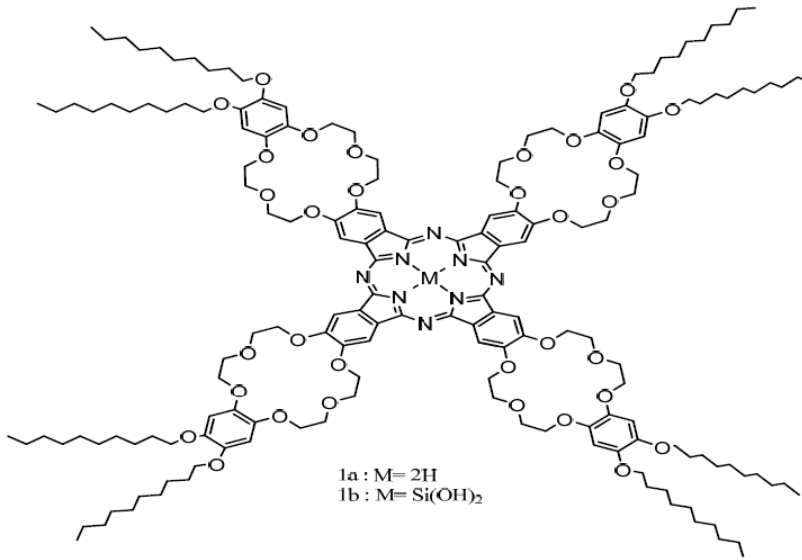
Sıcaklık arttıkça agregasyon azalırken, sıcaklık azalırken agregasyonun arttığı Lever ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma da rapor edilmiştir. Lever ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma da; oda sıcaklığında monomer molekülün, UV-Vis spektrumunda Q bandında 670 nm ve 720 nm civarında şiddetli pikler gözlemlendikten sonra çözelti -180 °C'ye soğutulmuştur. -180 °C'de iken yapılan ölçümler sonucunda Q bandında verilen piklerin 650 nm civarında sadece bir tane ve şiddeti azalmış yayvan dimerler halinde pik olduğu rapor edilmiştir (Schaffer ve ark., 1973). Nolte ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma da ise; oda sıcaklığında sentezledikleri 1a maddesinin UV-Vis spektrumunda Q bandında 614 nm'de yayvan bir pik görölmüştür. Gözlenen bu yayvan pik, molekülün dimer halinde olduğunun ispatlamıştır. Sonrasında 50 °C'ye çıkan çözelti sıcaklığı ile tekrardan UV-Vis spektrumunda absorbans değerleri ölçölmüştür. 661 nm ve 700 nm'de şiddetleri neredeyse

eşit iki pik gözlenmiştir. Yapılan bu incelemeler neticesinde sıcaklığın artması durumunda agregasyonun azaldığı, sıcaklığın azalması durumunda ise agregasyonun arttığı literatürde rapor edilmiştir (Kobayashi ve Lever, 1987; Şekil 1.26).



Şekil 1.26. PcH₂'nin kloroform içerisinde 25 °C ve 50 °C'de elektronik UV-Vis spektrumu

1a maddesi üzerinde yapılmış oldan çalışmada sıcaklığın agregasyona etkisinin ölçülmesinin yanı sıra aynı zamanda derişime de bağlı olduğunu göstermişlerdir. Yapılan çalışmada agregasyona etki eden etkileşimlerin; π - π etkileşimleri, Van der Waals etkileşimleri ve özellikle hidrofobik etkiler olduğu belirlenmiştir. Bu etkileşimler ise yalnızca ftalosiyanın çekirdeğinde meydana gelen etkileşimler olmayıp aynı zamanda periferik konumlarda ki benzo gruplarından bağlı elipsoid moleküllerden de kaynaklanmaktadır (Şekil 1.27).



Şekil 1.27. 1a metallsiz ftalosiyanin ve 1b silisyum metaloftalosiyanin yapısı

1.2.5. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Termal kararlılıklarının yanı sıra asit bazlara karşı da oldukça kararlı olan ftalosiyanin komplekslerinin çok yüksek sıcaklıklarda ve sülfirik asit ortamında bozundukları rapor edilmiştir (Dinçer, 2004). Çözünürlükleri oldukça düşük olan makrohalkalı komplekslerin kristallendirilerek saflaştırılması da kromatografik olarak saflaştırılması da oldukça zordur. Çeşitli gruplar sübstitüe olmuş ftalosiyanin moleküllerinin molekül ağırlığının artması sebebiyle de sübstitüe edilen gruplar arasındaki polarlığı arttıracığından dipol etkileşimini artırarak makro halkalı komplekslerin süblimasyon tekniği ile saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır (Pawlowski ve Hanack, 1980). Çeşitli gruplar sübstitüe edilmiş ftalosiyanin molekülleri için uygun olduğu düşünülen seyreltik sülfirik asit içinde saflaştırma yöntemi ise oktasübstitüe gruplar için büyük sorun teşkil etmektedir. Bazı oktasübstitüe olmuş ftalosiyanin moleküllerinin soğuk seyreltik sülfirik asit içinde bile bozunmuş oldukları gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra sülfirik asitte çözünürlüğünün olmamasına karşın fenil halkalarının sülfirik asit ile muamelesi sonucu sülfolandığı rapor edilmiştir (Pişkin, 2010). Bu gibi sebeplerden ötürü sülfirik asitte yapılan saflaştırma yöntemi pek tercih edilmemektedir. ftalosiyanin halkasına periferik konumlardan sübstitüe edilen grupların makro halkaya sübstitüesi sonucu bir çok farklı saflaştırma yöntemi kullanılmaktadır:

- a. Sübstitüe edilen gruplardan amino grupları bulunduran ftalosiyanin komplekslerini önce derişik Hidroklorik asit (HCl) çözüp sonrasında ise seyreltik baz çözeltilerinde

çöktürmek suretiyle yapılan saflaştırma yöntemi kullanılabilir. Yapılan bu yöntemde, makro halka da ki safsızlıklarda çözünebilmektedir.

- b. Bazik ortamda bulunan ftalosiyanınlar için alümina kolon kullanılarak ftalosiyanını elüe ederek kolondan almak yöntemiyle saflaştırılma yapılabilir.
- c. Asidik ortamda bulunan ftalosiyanınlar için sabit fazında silika jel ile bulunan kolondan elüe ederek, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak saflaştırma yapılabilir.
- d. Büyüklükçe ayırma kromatografisi olarakta bilinen Jel Geçirgenlik Kromatografisi ile de saflaştırma yapılabilir.
- e. Metanol, etanol, dietil eter gibi ftalosiyanın kompleksinin çözünmediği çözücülerde ftalosiyanın kompleksine yıkama yapılarakta saflaştırma yapılabilir. Çözücüler sıcak ya da soğuk olarak kullanılabilir.
- f. Süblimasyon tekniği kullanılarak saflaştırma yapılabilir.
- g. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile saflaştırılma yapılabilmektedir.

Çözünürlüğü yüksek olan ftalosiyanın moleküllerinin saflaştırması ekstraksiyon ve kristallendirme yöntemiyle yapılabilir (Pawlowski ve Hanack, 1980).

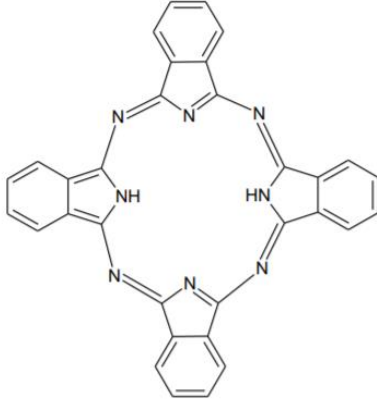
1.2.6. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları

1934 yılında yapılarının aydınlatılmasıyla ftalosiyanın(Pc) bileşiklerı göze hoş gelen mavi-yeşil renkleri sebebiyle uzun yıllar boyunca pigment ve boyar madde olarak kullanılmışlardır. Pc'lerin ticari öneminin temel üç nedeni; maviden yeşile kadar güzel parlak renklere ve yüksek renklendirme kabiliyetine sahip olmaları, oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları ve ışığa karşı dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyanın türevlerinin uygulama alanları gelişen teknolojiyle birlikte gün geçtikçe çoğalmaktadır. Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan Pc'lerin, fotokopi makinalarında foto iletken eleman, kanser tedavisi ve tıp alanındaki bazı kullanımları, fotoduyarlaştırıcı ajan, kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak kullanımı, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedde kullanımları gibi alanlarda uygulamaları bulunmaktadır. Redoks özellikleri, singlet oksijen üretme gibi özelliklere sahip olmasından dolayı fotodinamik terapi (PDT), fotodinamik antimikrobiyal kemoterapi, biyosensör yapımı, doğrusal olmayan optik uygulamalar (NLO), ışığa duyarlı foto voltaik hücreler, yarı iletken materyaller, oksidasyon-redüksiyon katalizi ve fotokataliz gibi alanlarda kullanılmaktadırlar. Ayrıca nanomateryallerle olan kombinasyonları ise Pc'lerin özelliklerini

olumlu etkilemektedir. Bu nedenle günümüzde Pc'ler üzerine bilimsel araştırmalar oldukça artmıştır.

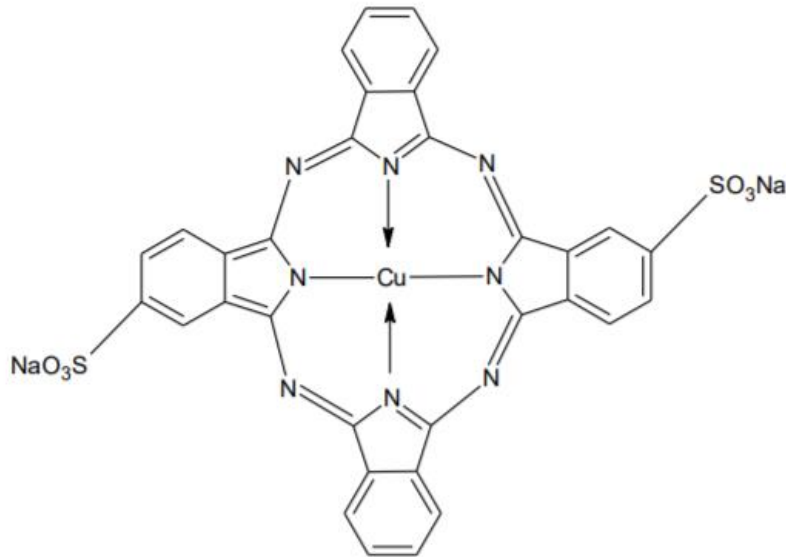
1.2.6.1. Boya

Tekstil, inşaat, kozmetik, plastik, kağıt ve bu gibi alanlar sentetik renklerin başlıca kullanım alanlarıdır. Tarihsel olarak ise, renklendirme amacı için 1850'li yıllara kadar tâbii kaynaklardan elde edilen boyar maddeler kullanıldı. İlk sentetik boyarmadde ise 1856 yılında elde edildi. Bu keşfin akabinde ise yeni boyar maddeler geliştirmek için çalışmalar devam etti. Değişik lifler için ise birbirinden farklı boyar maddeler geliştirilmiştir. 1928 yılında ise mavi ve yeşil renklerde önem kazanan Pc bileşikleri keşfedildi. Birbirinden farklı maddeleri, objeleri renklendirmek amacı için kullanılan maddeler, renklendirici olarak adlandırılır. Renklendiriciler ise boyarmaddeler ve pigmentler olarak iki farklı başlık altında toplanır. Boyar maddeler, boyama işleminin yapıldığı madde içinde çözünebilme özelliği gösteren maddelerdir. Pigmentler ise boyar maddelerin tam tersi olarak taşındığı madde içerisinde çözünme özelliği göstermeyen maddelerdir. Herhangi bir kimyasal maddenin boyar madde olarak değerlendirilmesi için bazı kimyasal özellikleri göstermesi beklenir bunlar ise; en önemli özelliği ultra-viyole görünür bölgesinde (400-700 nm) ışığı absorplama/yansıtma özelliği göstermesidir. Bunun yanı sıra ise en az bir renk sağlayıcı (kromofor grup) gruba sahip olması, konjuge bağ sistemine sahip olması yani yapısında çift yada tek bağ komşuluğu ve tekrarı bulundurması ve elektronlarında rezonans sergilemesi gerekmektedir. Bu özelliklerden herhangi birinin eksik olması durumunda materyalin renkli olmasından söz edilemez. Renkli maddelerde kromofor grup yanında elde edilen renge katkı sağlayan grup (oksokrom: karboksilik asit, sülfonik asit, hidroksil, amino vb.) bulunması durumunda renk genişliği veya birbirinden farklı renklerin elde edilmesi sağlanmaktadır. Hem boyar maddelerde hem de pigmentlerde 20. YY'da keşfedilmiş en önemli kromofor gruplar olmuştur (şekil 1.28).



Şekil 1.28. Ftalosiyanin kromofor grup

Metaloftalosiyani kompleksleri (MPc) keskin ve parlak renk verme yetenekleri bulunmaktadır. ($\epsilon=100\ 000$). Bu sebepten yetenekleri nedeniyle Pc moleküllerinin kromoforları ekonomik olarak oldukça cazip hale getirmektedir. Metalsiz Pc'ler, UV-Vis spektreskopisinde 664–699 nm'de absorpsiyon yaparlar. Ticari olarak kullanılan Pc'ler mavi ve yeşil renklerde önem kazanmıştır. Metaloftalosiyanin komplekslerinde metal atomunun türüne bağlı olarak maksimum absorpsiyon noktası değişiklik göstermektedir. En yaygın kullanılan metal iyonları ise; çinko, bakır, kobalt, nikel, demirdir (Şekil 1.29). Örneğin CuPc UV-Vis'da 784 nm civarında absorplama yaparken, VPc kompleksi ise 817 nm civarında absorplama gerçekleştirmektedir.



Şekil 1.29. Ftalosiyanin direk boyarmadde (Direk Mavi 86)

Çeşitli Pc pigmentler; boyaları renklendirmede, plastikler sanayisinde, tekstil boyalarında ve baskı mürekkeplerinde kullanılmaktadır. Toz partiküllü ve yüksek çözünürlüklü Pc pigmentleri, polimer çözeltisinin içine ilave edildikten sonra işlemler yapılmaktadır. Bakır Pc pigmentleri deterjan ve sabun dahil olmak üzere bunun gibi temizleyicilerin renklendirilmesinde, bunun yanı sıra cam elyafın üzerine kaplanan polimerlerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bakır metalli Pc sülfonatların türevleri mürekkepli kalemlerde renklendirici olarak kullanılır. Temel yapısı CuPc olup BC kristal olan Pigment Blue 15, CI 74160 Piyasada çok kullanılan ve kullanım halinde pek çok türevi bulunan bir boyar maddedir. BC tipi, yağlı boya mürekkeplerinde, sulu boya mürekkeplerinde, yağlı matbaa mürekkeplerinde, hafif petrol çözücülerini içeren boyalarda, yumuşak işlem süreci gerektiren polivinilklorür gibi plastik malzemelerde ve tekstil de baskı boyalarında kullanılmaktadır. Pc'lerin renk tonu aralığı, sınırlı olmasına ve sadece spektrumun mavi yeşil kısmını kaplamasına rağmen mükemmel dayanıklılıkları yani solmama özellikleri, temiz oluşları ve renklerinin yoğunluğu bu maddelerin pek çok alanda kullanılmasını sağlamıştır (McKeown, 1998; Thomas, 1990). Boya sistemlerinin dayanıklılığının sağlanması için kristalize olmayan tipleri geliştirilmiştir. Boya alanında ki bazı özel kullanımlar ise bazı ftalosiyanın komplekslerinin bazı pigmentlerle karıştırılmasıyla mümkün olmuştur. Bakır metalli Pc'in %5-75 halojene edilmiş izodibenzatronlarla kırmızısı daha yoğun bir pigment oluşturmak için karıştırılması örnek olarak verilebilir. Metalloftalosiyanın kompleksleri, metal yüzeyler üzerinde doğrudan metalloftalosiyanın oluşturmak suretiyle metal yüzeylerin kaplamasında kullanılmaktadırlar. Geniş metal yüzeyler, bunları ftalonitrilin aseton içerisindeki çözeltisine daldırıldıktan sonra kurutulup daha sonra ise metali kapalı bir etüvde yaklaşık 350 °C'de sıcaklıkta ısıtarak MPc ile kaplanabilir. Bunun yanı sıra ise 310 °C sıcaklık altında ftalonitril bileşiğinin buharına tutmak suretiyle de kaplama yapılabilir. Yapılan kaplamalar oldukça dayanıklıdır. Rengin tonu ise kullanılan metale bağlı olarak mavi ve yeşil arasında farklılık gösterebilmektedir.

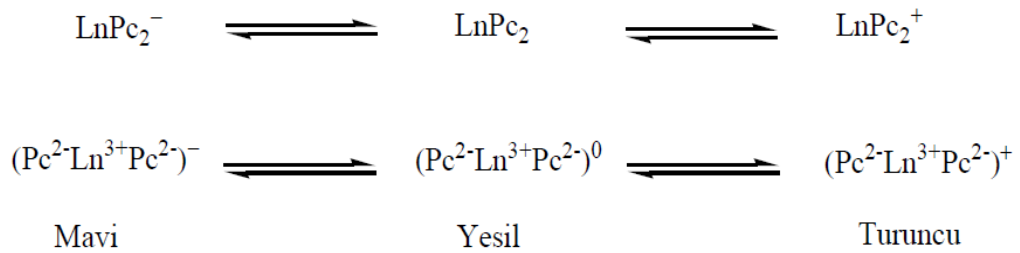
1.2.6.2. Kimyasal Sensör ve İnce Film

Kimyasal sensörler; kimyasal ya da biyokimyasal bir türün derişimini nicel ve tersinir olarak ölçebilen cihazlardır. Genel bir tanıma işlemi ile bu işlemi bir sinyale dönüştürme özelliği vardır. Böylece sensör doğrudan örneğin içine daldırılabilir ve ölçüm sonucu çok kısa sürede gösterilebilir. Organik yarı iletkenlerin elektiriksel özellikleri, çeşitli dimorfik formların kristal modifikasyonu üzerine kurulmuştur. Ayrıca aynı anda organik yarı

iletkenlerin elektiriksel özellikleri, hazırlanma sırasındaki etkilerden termotropik işlemlerden etkilenirler (Mohammed ve Collins, 1986). Metal kompleksleri ve Pc'lerin tekli veya çoklu kristal katmanlar halinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksit (NO_x) gibi gazların ve organik çözücülerin buharlarını algırlarlar (Moussavi ve ark., 1988). MPc'lerin molekülün merkezi metal atomlarının kolayca değişebilmesi sayesinde çeşitleri kolayca arttırılabilmektedir. Ayrıca MPc'lerin çok hassas olduğu ve farklı gazlar ve çözücülere karşı seçici olduğu bilinmektedir. Kimyasal savaş ajanlarının hızlı ve kesin tespiti insanların korunması için çok önemlidir. Araştırmacılar zehirli gazların tespitinde çeşitli sensörleri kullanarak çalışmalarını geliştirmektedirler. Bu sensörler arasından organik ince film transistörleri(OTFT) kimyasal ve biyolojik algılama uygulamalarında ümit vericidir (Mabeck ve Maliaras, 2006). Kimyasal savaş ajanlarının tespiti için küçük, taşınabilir ve ucuz sensörlere talep vardır. OTFT'ler oda sıcaklığında kullanımları başta olmak üzere birçok avantaja sahip olduklarından dolayı son yıllarda araştırmaları ve performansları artmıştır. Pc'ler özellikle yüksek termal stabiliteleri ile OTFT'lerde aktif bir tabaka olarak, onları ilginç kılan çok çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptirler (Chaabane ve ark., 2006). Ancak hassas malzeme olarak MPc sensörünün kullanımıyla ilgili az sayıda yayın vardır. Son yıllarda, MPc'nin hassas bir bileşen olarak kullanılması birçok gaz türü için araştırılmıştır (Tanese ve ark., 2005; Chaabene, 2006). Örneğin, sülfonamid sübsitüe çinko ve metallsiz Pc'lerin NO_2 gazı ile etkileşimleri incelendiğinde oda sıcaklığında güvenilir, ucuz ve tersinir çalışabilen, zehirli ve çevre kirletici olan NO_2 gazı için yapılacak sensörlerin sensing bölgesi için uygun ve ümit verici maddeler olduğu bulunmuştur. MPc'lerin elektiriksel özellikleri, gazlara maruz kaldığında etkilenir. Bu sadece bazı oksitleyici/indirgeyici moleküllerini değil, aynı zamanda sinir ajanı uyarıcılarını içeren gazları da (Dimetil metil fosfonat; DMMP) içerir. Bu sayede gaz sensörü olarak CuPc ve CoPc temelli OTFT'lerin kullanılmasıyla uygulamalarda yer bulur. Huiling Tai ve Guangzhong Xie çalışmalarında CuPc ve CoPc temelli OTFT'leri DMMP gazının izlenmesi için kullanarak gaz algılama mekanizmalarını araştırmışlardır. Çalışmalarında DMMP tespiti yapılarak ve sensörlerin, OTFT'lerin transfer eğrisi ve DMMP buharına maruz kalmadan önce ve sırasında hassas filmlerin absorpsiyon spektrumları UV-Vis ile araştırılmıştır. Sonuçlar MPc tabanlı OTFT'lerin yeni bir DMMP sensörleri sınıfını temsil edebileceğini göstermiştir (Kobayashi ve Lever., 1987).

1.2.6.3. Elektrokromik Görüntüleme

Herhangi bir elektrik alan uygulandığında materyalin renginin değişime uğradığı iki farklı yönlü işlemler için kullanılan terim elektrokromizm isimlendirilmektedir. Ftalosiyanın redoks özellikleri de oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu maddeler özellikle, görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılmaktadır. En yaygın olarak bilinen elektrokromik özellikte Pc'ler nadir toprak metalleri(lantanitler) ile süstitüe edilmiş bisftalosiyanın kompleksleridir. Bu komplekslerinin direkt sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötr yeşil bir madde ile birlikte; genel formülü LnHPc_2 olan nötr mavi renkli bir madde elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlemlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]^-$ anyonudur. Dianyon şeklindeki kompleks, lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal olarak bir çok farklı özellik kazandırmaktadır. Bu özellikler molekülün sandvic formundan ve her iki ftalosiyanın de halkasında bulunan π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri aşağıdaki gibi özetlenebilir (Moussavi ve ark., 1988; Şekil 1.30).



Şekil 1.30. Lutesyum ftalosiyanın elektrokromik dönüşümleri

Kazuchika ve ark. (1934) yaptığı bir uygulama lutesyum bisftalosiyanın türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada lutesyumbis(oktakisalkil) ftalosiyanın türevinin diklormetan (CH_2Cl_2) içindeki çözeltisi iki cam elektrot arasına yerleştirilmiş ve elektrolit olarak tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) kullanılmıştır. Belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir. Nadir toprak metallerinin mono Pc kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda bisftalosiyanınlarla birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanabilecekleri görülmüştür.

1.2.6.4. Optik Veri Depolama

Günümüzde oldukça gerekli ve önemli bir yere gelen işitsel ve görsel depolama ile bilgisayar bilgi depolama CD (kompakt diskler) ve MO (magneooptikal diskler) gibi optik veri depolama araçları ile mümkün olmaktadır. CD ve MO gibi araçlarda, lazer ışınları bilgi depolama ve okuma işlemleri esnasında kullanılmaktadır. Lazer vuruşları 1 µm kalınlığına odaklanmasıyla birleştirilen, manyetik hafızadan çok daha fazla alana sahip olan yüksek yoğunlukta ki optik hafızalar elde edilebilmiştir. Bu alandaki araştırmalarda ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmek amaçlanmıştır. Oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla Pc'ler, bir defa yazıldıktan sonra bir çok defa okunan diskler(WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında ilgi çekici maddeler olmuşlardır. İnce film olarak kullanılan Pc kompleksleri materyal üzerine verilen noktasal lazer ısıtma, materyali noktasal olarak süblimleştirir. Böylelikle ortaya çıkan delik, optik olarak da fark edilerek okuma veya yazma işi gerçekleştirir.

1.2.6.5. Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunduran ftalosiyanın kompleksleri birçok kimyasal tepkimeyi katalizler. MPc'ler indirgenme, yükseltgenme ve organik moleküllerin diğer reaksiyonlarında etkili biyomimetik katalizörler olarak kullanılırlar. Geçiş metali içeren Pc'ler de birçok farklı reaksiyonu aktif olarak katalizler. Üzerinde bir hayli çalışma olan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesi işlemidir. Lever ve arkadaşlarının yapmış olduğu oldukça pahalı platin metal elektrotların yerine metaloftalosiyanın ile kaplanmış yüksek oryantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılmış ve; Lever ve Kobayashi tarafından rapor edilmiştir (Kobayashi ve Lever, 1987). Birçok metaloftalosiyanın oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil H_2O_2 'ya iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine devam edilen araştırmaların bir tanesinde periferik pozisyonlarından süstitüe gruplara sahip olan bazı CoPc ve FePc komplekslerinin etkili olduğu saptanmıştır. MPc'ler suyun faydalı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde foto algılayıcı olarak da önerilmektedir. Pc'ler birçok farklı oksidasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. Oksidasyon reaksiyonuna uygun MPc'lerle kompleks oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan kokulu tiyoller parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilmektedir. Merox işlemi olarak bilinen, kokulu tiyollerin ortamdan

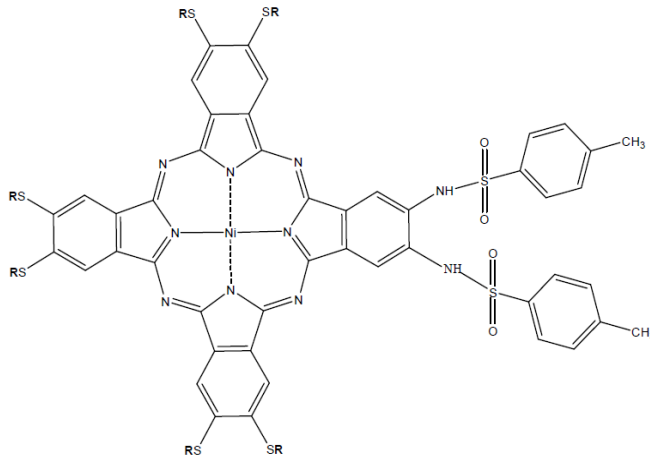
uzaklaştırılmasında kristal yapılarıdaki FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlemin iyileştirilmesinde çözünürlüğü oldukça düşük olan bir polimere MPc bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş Pc'ler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için oldukça önemlidir çünkü MPc'in kendi kendine yükseltgenmesi olmaz. CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksit gazının öncelikle karbon monoksit sonrasında ise karbonmonoksitin metanolde elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatik grupların, suda çözünebilen FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır. CoPc sülfonat ve VPc sülfonat kompleksleri ise; petrolde merkaptan ve diğer sülfür bileşiklerinin hava oksidasyonunu katalizleyerek; petrol, hidrojen sülfür ve disülfitten, sülfür bileşiklerini çözerken kullanılan kostik çözeltilerini oksitlemektedir. MPc sülfonat katalizörleri petrol içerisinde kükürtleri gidermede kullanılır. MgPc ve FePc, kümen bileşiğinin hava ile oksidasyonunu katalizler. Pc'ler ayrıca CoPc'in, nikel-metal başta olmak üzere yakıt pillerinde oksijen salınımı için kullanılır. Polimerik CoPc yakıt pili elektrodu olarak kullanılır. MPc'ler karbon monoksidin C₁-C₅ hidrokarbonlar formuna hidrojenasyonu katalizlemede kullanılır. Bazı MPc'ler oda sıcaklığında yani 20-25 °C'de, elementel sodyum filmi ile temasta olduğu zaman azottan amonyanın oluşumunu katalizler. Boyar madde atıklarının hava oksidasyonu, CoPc sülfonat katalizörün kullanılmasıyla başarılmıştır. Bunun yanı sıra CoPc katalizörü aynı zamanda sigara filtrelerinde sigara dumanından azot oksitlerin (NO_x) uzaklaştırılmasını katalizlemede kullanılmaktadır.

1.2.6.6. Nonlineer Optik Cihazlar

Özellikle son yıllarda teknolojide, telekomünikasyon alanında kullanılan bütün optik araçlarda faydalı olan bir gelişme dikkatten kaçmamaktadır. Bu gelişme ile elektronik araçlarda optik örneklerin değiştirilmesiyle bu cihazların bilgilerin işlenmesi, taşınması ve depolanması gibi alanlarda etkili bir hızlandırıcı olması sağlanmıştır. Bu yönden bakıldığında genliğin değişmesi, polarizasyon, optik ışınları ile yön fazları belirginlik kazanır. Konjuge elektronlara sahip olan organik komplekslerde, sahip oldukları nonlineer optik (NLO) materyal özellikleri ile ısıl dayanıklılıkları ve kimyasal stabilitelerinin yanında saflaştırılmalarının ve hazırlanmalarının kolaylığı gibi dikkat çeken özellikleri sayesinde ftalosiyanın kompleksleri oldukça önemli bir yere sahiptir (Mathews ve ark., 2007).

1.2.6.7. Sıvı Kristal

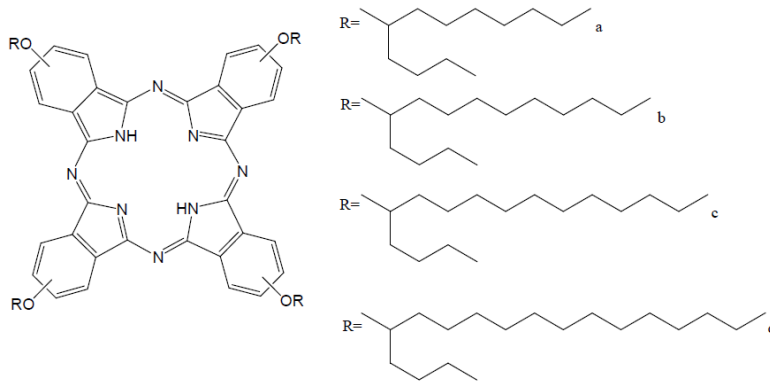
Kendi kendine anizotropi gösteren, kondense olmuş akışkan maddeler olan sıvı kristaller; bilgisayarların ve televizyon ekranlarının üretiminde, havacılık endüstrisi, dijital elektronik ürünlerde, otomotiv endüstrisi, teknoloji gibi daha birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Sıvı kristaller genel anlamıyla iki ana başlık altında toplanabilmektedir; termotropik sıvı kristaller (kalomatik-çubuk şeklinde, diskotik-disk şeklinde) ve liyotropik sıvı kristaller. Pc filmlerinin teknik kullanımları genel itibari ile moleküler yönelmelerinin kontrol edilebilmeleri ile alakalıdır. Pc plakalarının hazırlanmasında Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinin oluşumuna ek, spin-kaplama teknolojisinin de kullanışlı bir metot olduğu saptanmıştır. Langmuir-Blodgett filmler organik laminar ince film tabakalarının gözlemlenmesinde kullanılabilir. Ancak bunun gerçekleştirilebilmesi için bir takım şartlar gerekmektedir; karışık prosedürlerin ve yavaş transfer oranı. Birçok çözünür ftalosiyanın kompleksi, sütun (columnar) halindeki mesofaz şeklinde gözükmektedir. Termotropik veya liyotropik özellik gösteren çok önemli sıvı kristal türleri, oktokis veya tetrakis olarak sübstitüentli alkil-, alkoksi-, alkiltiya-, alkoksimetil-, oligo(etilenoksi)-, oligo(etilenoksi)tiya- veya crowneter- gruplarının bağlanması ile sentezlenmektedir. asimetrik konumlarından bağlanan sübstitüe grupların, bu özelliklere benzer özellikleri gösterdiği gözlenmiştir (Yüksel ve ark., 2007, Şekil 1.31).



Şekil 1.31. Asimetrik sıvı kristal

Schouten ve ark. (1991) sentezledikleri mesojenik Pc'lerden sonra, optik ve elektronik özellikleri nedeniyle optoelektronik araçların geliştirilmesinde gün geçtikçe artan bir ilgiyle incelenmekte ve yeni çeşitleri sentezlenmektedir. 20-25 °C civarında oda sıcaklığında sıvı kristal özelliği gösteren Pc'ler sentezlenmiştir. (Schouten ve ark., 1991). Komplekslerin

yapılarında meydana gelmiş bozuklukların yeniden düzenlenebilmeleri sıvı kristalik özellik gösteren Pc'lerin en önemli özellikleri biridir. Yapılan araştırmalarda, dallanma bulunan yan zincirli sıvı kristal numunelerinin saflıklarının yanı sıra kristal-mesofaz tranzisyon sıcaklık geçişlerinde bir düşüş olduğunu rapor etmiştir. Termotropik özellik ihtiva eden metal sübstitüsü olmamış dallanmış alifatik zincirleri içeren alkoksi tetrasübstitüe grupları içeren orjinal Pc türleri elde edilmiştir (Şekil 1.32). Yapılan incelemeler neticesinde Pc kompleks türlerinin ısısal değişme, komplekslerin yapılarında değişme şeklinde olduğunu DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ve POM (Polarize Optik Mikroskopi) analizleri gözlemlemiştir.



Şekil 1.32. Tetrasübstitüye ftalosiyenin türevleri

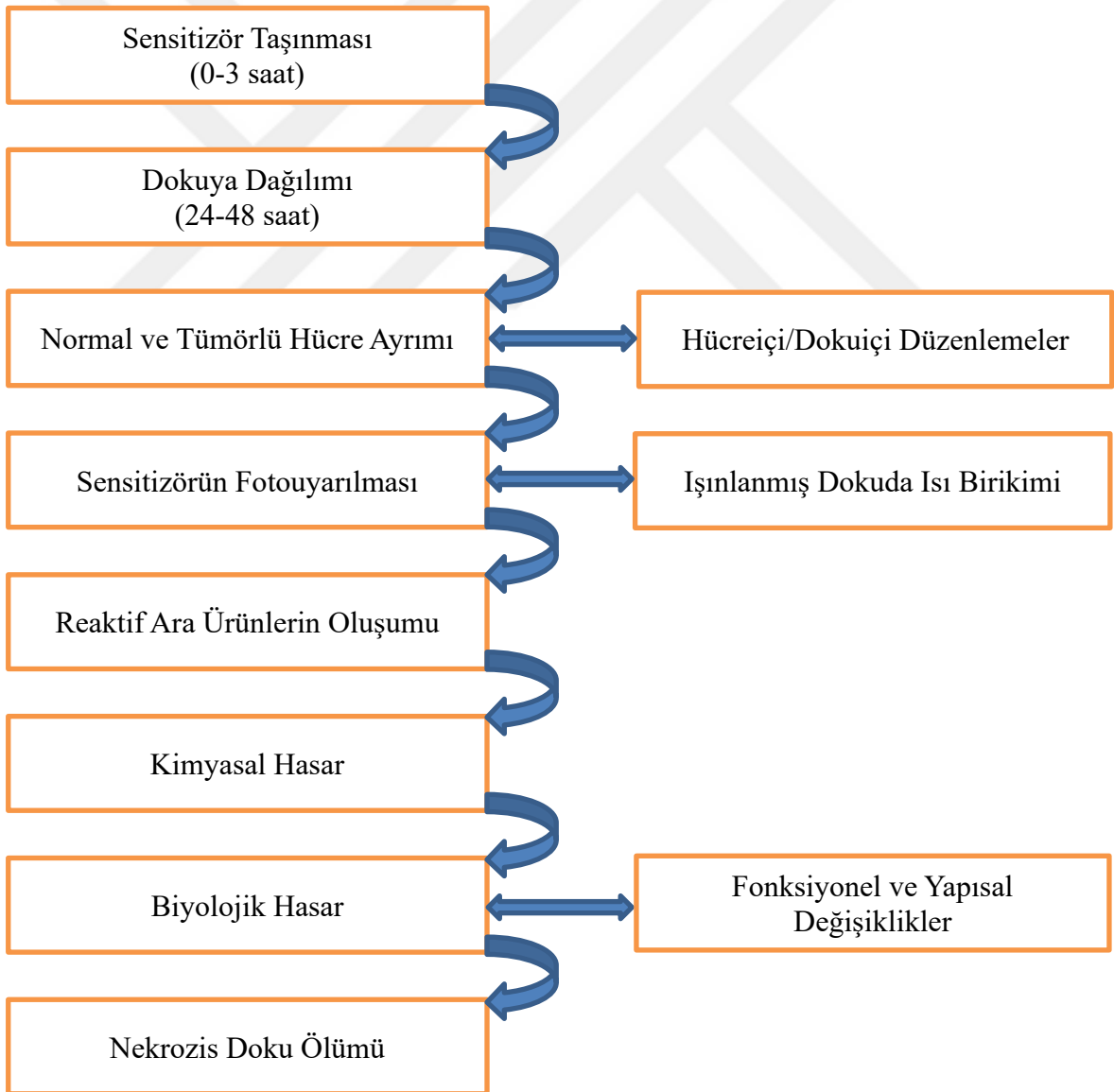
1.2.6.8. Fotodinamik Terapi

Ftalosiyenin komplekslerinin bu kadar kullanım alanlarının olmasının yanı sıra en önemli ve en dikkat çekici kullanım alanı ise şüphesiz ki malignan tümörlü hücrelerin tedavisinde ‘Fotodinamik Terapi (PDT)’ tedavi yönteminde kullanılmasıdır. Fotokimyasal reaksiyonlar sonucu gerçekleşen fotodinamik terapi halk dilinde amansız hastalık olarak nitelendirilen malignan tümörlü hücrelerin tedavisinde ki kullanımı ise son yıllarda gözle görülür bir artış göstermektedir.

Ftalosiyenin molekülleri ve kompleksleri modern fotokimyada ve fotokimyasal reaksiyonlarda önemli bir konuma sahiptir. Ftalosiyenin molekülleri metal iyonları ile kompleks yapılar oluştururken sadece kompleks oluşturmakla kalmayıp fotofiziksel özelliklerinde de büyük oranda değişiklik yaptığı gözlenmektedir. Fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin değişmesi ise komplekslerin fotodinamik terapide fotosensitizör olarak kullanılmasını oldukça elverişli hale getirmiştir ve uygulamaları ise rapor edilmiştir. Fotosensitizör olarak en çok kullanılan ftalosiyenin molekülleri; Al, Ga, In ve Zn metali

sübstitüeli ftalosiyanın molekülleri olarak literatürde ki yerini almıştır (De La Torre ve ark., 1998; Del Rey ve ark., 1998).

2000’li yıllardan itibaren fotodinamik tedavi de kullanılan tedavi yöntemi ise; öncelikle fotosensitizör ftalosiyanın kompleksinin, damar yolu ile vücuda enjeksiyonu gerçekleştirilir. Enjekte edilen fotosensitizör hızlıca tüm dokulara ulaşır. Enjeksiyondan yaklaşık olarak 48 ile 72 saat sonra fotosensitizörün derişimi normal dokulara oranla tümörlü dokularda arttığı gözlenmektedir. Bu esnada kanserli hücelere fiber optik veya endoskopi tarafından yoğun bir lazer ışığı gönderilir. Tam bu anda kanserli hücelerde ise fotokimyasal reaksiyon başlar. Fotokimyasal reaksiyon sonucunda singlet oksijen üretimi başlar ve sitotoksik türler oluşur. Bunun sonucunda ise tümörlü dokuda nekrozis yolu ile doku ölümü gerçekleşir (De La Torre ve ark., 1998; Del Rey ve ark., 1998).



Şekil 1.33. PDT’de olay akış şeması (Pişkin, 2010)

Ftalosiyanin kompleksleri, 660-700 nm gibi uzun dalga boyunda ki ışığı absorblamaları, yüksek molar absorbsiyonuna sahip olmaları ($>10^5 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), termal kararlılıkları, kuvvetli asit bazlara karşı kararlılıkları, yüksek triplet kuantum verimleri ve triplet halde uzun ömürlü olmaları gibi özelliklerinden karanlıkta toksik özellik göstermeyip, tümörlü hücrelerde seçici olarak toplanabilirler (Lazaro ve ark., 1998).

Ftalosiyaninlerde ki benzo grupları ile konjuge durumda ki pirol molekülleri, aza nitrojenler ile birbirine bağlanmıştır. Bu bağ sebebiyle, UV-Vis spekturumunda daha uzun dalga boyları gözlenmesine neden olmuştur. Bu sebepten dolayı da ftalosiyanin komplekslerini fotokimyasal reaksiyon ile uyarmak için hücrelerde ve dokularda daha derinlere gidebilen uzun dalga boyları kullanılmaktadır.

Potansiyel bir fotoduyarlaştırıcının üçlü faz halinde ki ömrü uzun olması gereklidir. Bu ftalosiyanin komplekslerinde çinko metalli ftalosiyaninlerde veya alüminyum metalli ftalosiyaninler gibi kaviteye süstitüe olmuş metal iyonlarının diamanyetik olması ile mümkündür. Ftalosiyaninn fotofiziksel özelliklerini ise metal iyonları büyük ölçüde değiştirebilmektedir. Metalsiz ftalosiyaninler ve Cu, Co ve Fe gibi paramanyetik metal atomları içeren ftalosiyanin komplekslerinin üçlü fazda ki yarı ömürleri oldukça kısa olup fototoksitesitesi oldukça düşük düzeydedir.

Fotodinamik terapi üzerinde yapılan çalışmalar ışığında geçiş metali olmayıp diamanyetik özellik gösteren metal iyonlarıyla yapılan metaloftalosiyanin komplekslerinin fotodinamik terapide ki etkilerinin daha iyi olduğu gözlenmiştir (Engelkamp ve ark., 1998).

Hidrofobik özellikte olan ftalosiyanin komplekslerinin suda çözünürlüklerini arttırmak için, makro halkada ki periferel ve non-periferel konumlarına; sülfonat (Philips 1997), karboksilik asit, karbonat, kuaterner özellik gösterebilen amin grupları (Ogunsipe ve ark., 2005; Moan ve Peng, 2003; Kahl ve Li, 1996) ve fosfonat (Henari ve ark., 1999) gruplarının bağlanması ile mümkün olmaktadır. Ancak ftalosiyanin molekülünün suda çözünmesi ise genelde agregasyon yapmasına yol açmaktadır. Foto duyarlaştırıcıların fotodinamik terapi kapasitesini azaltması nedeniyle agregasyon yapması istenmemektedir. Özellikle direkt olarak damardan enjekte edilen vücut sıvısı içerisinde doğrudan dağıldığı için ftalosiyaninlerin suda çözünürlüğünün son derece yüksek olması beklenmektedir. Suda çözünürlüğünün tam anlamıyla olması makro moleküllerin fotodinamik terapide kullanılabilirliği açısından oldukça önem arz etmektedir. Bunların yanı sıra fotoduyarlaştırıcı ftalosiyaninlerin hücre duvarlarından geçebilmeleri için organik çözücülerde (genelde oktanol) çözünebilir olması gereklidir.

1.2.7. Palladyum Katalizli Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları

2010 yılında Delaware Üniversitesi'nden Prof. Richard F. Heck, Purdue Üniversitesi'nden Prof. Ei-ichi Negishi ve Hokkaido Üniversite'sinden Akira Suzuki; yapmış oldukları “organik sentezlerde palladyum-katalizli çapraz kenetlenme” reaksiyonları isimli konuyu geliştirmelerinden dolayı 2010 Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüşlerdir (Astruc, 2011).

C-C kenetlenmeleri için ya da bir başka deyişle bağlanmaları birçok bilgi mevcuttur. Genel olarak ifade edilirse herhangi bir organometalik bileşik ile organik halojenür arasında oluşan etkileşim sonucu C-C bağı oluşur (Roderick, 2000). Organik kimya da kenetlenme reaksiyonları, metal katalizörü yardımı ile iki hidrokarbonun kenetlenmesi C-C bağı oluşturması olarak ifade edilir. Kenetlenme reaksiyonlarında R^1-M (R: Radikal kısım, M: Metal atomu) molekülü R^2X (X: Halojenür) gibi bir organik halojenür ile reaksiyona girmesi ile C-C bağı oluşturken R^1-R^2 molekülünü oluşturmaktadır.

Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonları en çok bilinen ve en çok tercih edilen kenetlenme reaksiyonlarının başında gelmektedir.

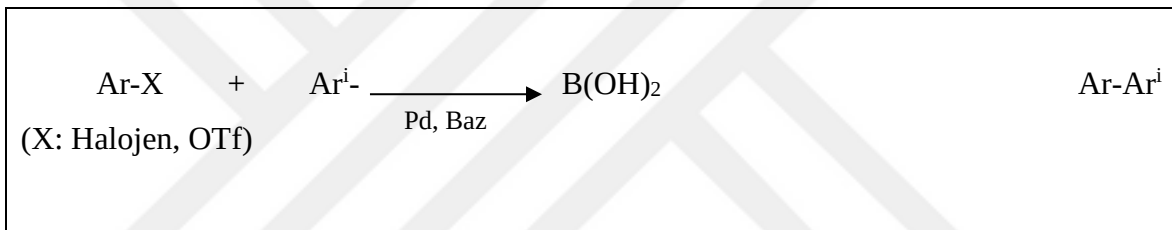
Palladyum katalizörlüğünde gerçekleşen Suzuki reaksiyonları; 1979 yıllarında Japon kimyagerler Akira Suzuki ve N. Miyaura tarafından yapılan reaksiyonda, 1-alkenilboran'lar ile arilhalojenürleri palladyum ile katalizleyerek stereoseçici olarak arillenmiş (E)-alkenlerin sentezlendiğini buldular. Yapılan bu çalışma sonucunda ise A. Suzuki ve N. Miyaura 2010 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü kazanmışlardır.

Aslında paladyum katalizi eşliğinde bir aril boronik asit ile arilhalojenürlerin kenetlenmesi olarakta ifade edilen Suzuki reaksiyonları son zamanlarda bilimsel gelişmeler ışığında muazzam bir şekilde ilerlemiş bulunmaktadır. Bu sebepten ötürü Suzuki Kenetlenmeleri aynı zamanda alkil, alkenil, aril, allil ve alkinil gruplarını da barındırmaktadır. (Kürti ve Czako, 2005) Diğer kenetlenme reaksiyonlarına göre bir takım üstünlükleri bulunan Suzuki Reaksiyonlarının (Suzuki, 2005) avantajları ise;

- Giriş maddeleri kolay temin edilebilir ve toksik değildir, aynı zaman da havada bulunan oksijenin etkisine de dayanabilmektedirler.
- Gerçekleşen reaksiyonlar ise sistemde bulunma ihtimali olan suyun varlığından büyük oranda etkilenmezler.
- Reaksiyon şartları belirlidir ve basittir.
- Substrat destekli ve su ile belirli oranlarda karışım halinde kullanılan çözücülerin kullanımı içeren çeşitli reaksiyon şartlarına göre uyumludur.

- Reaksiyon sonunda ve reaksiyon esnasında oluşan bor içeren yan ürünlerin yeşil kimya olarak güvenli ve diğer organometalik ayıraçların yan ürünleriyle karşılaştırıldığında reaksiyon sonunda ortamdan kolayca uzaklaştırılabilmektedir.
- Sterik engel tarafından çok az miktarda etkilenirken, molekülde ki diğer gruplar etkilenmez.
- Eşleşme reaksiyonu yüksek yer ve stereo seçicilikle ilerler.

Sıfır valentli paladyum komplekslerinin katalizliğinde, aril, alkenil boronik asitler, alkenil boronik asit esterleri ya da $C_2H_4O_3B$ ile halojenürler (klor, brom, iyot), aril veya olefin Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonuna tâbi tutulur. Yeni bir organik bağlanma reaksiyonu olan bu reaksiyon C-C bağ oluşumları için en önemli reaksiyonlardan biri haline gelmiştir.



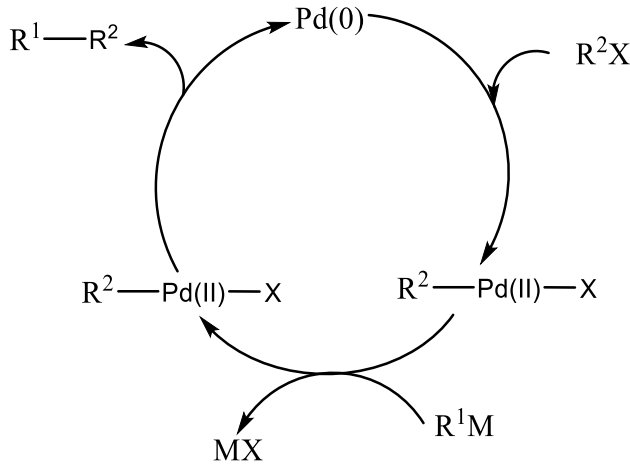
Şekil 1.34. Genel suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu

1.2.7.1. Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları Genel Mekanizma

Organometalik moleküllerin çapraz kenetlenmeleri içim üç temel basamak bulunmaktadır. Bunlar;

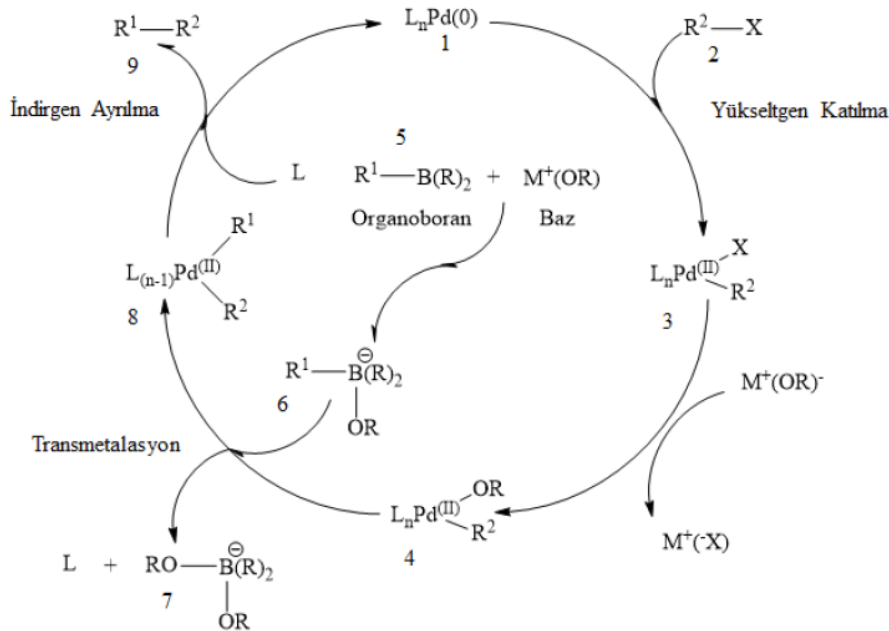
1. Yükseltgen katılma
 2. Transmetalasyon
 3. İndirgen ayrılma,
- basamaklarıdır.

Basamakların her adımında ligand değişimleri gerçekleşerek ara ürün oluştururlar. Oluşan ara ürünler ise spektroskopik analizler ile karakterize edilmiştir. Çapraz kenetlenme reaksiyonlarında katalizör olarak ise genellikle Ni(0), Pd(0) ve Fe(I) kullanılır.



Şekil 1.35. Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu genel reaksiyon denklemi (Suzuki, 2005)

Suzuki reaksiyonlarının mekanizması diğer çapraz kenetlenme reaksiyonlarının mekanizmalarına benzer şekilde ilerler. Şekil 4'te de görüldüğü gibi öncelikle gerçekleşen olay; organopaladyum türevlerinin oluşması için halojenürün paladyuma yükseltgen katılmasıdır. Ortamda bulunan baz ile reaksiyonda ara ürün (4) oluşur transmetalasyon basamağında organopaladyum çeşidi (8) oluşumu gözlenir. Sonrasında elde edilmesi hedeflenen ürün (9) indirgen ayrılması sonucu orijinal paladyum katalizörü (1) geri elde edilir (Şekil 1.36). Katalitik döngü bu şekilde sonlanır. Suzuki kenetlenmesi ise bazik ortamda gerçekleşir. Ancak reaksiyonlarda kullanılan bazın görevi uzun süredir anlaşılamamıştır (Matos ve Soderquist 1998; Amatore, 2011).



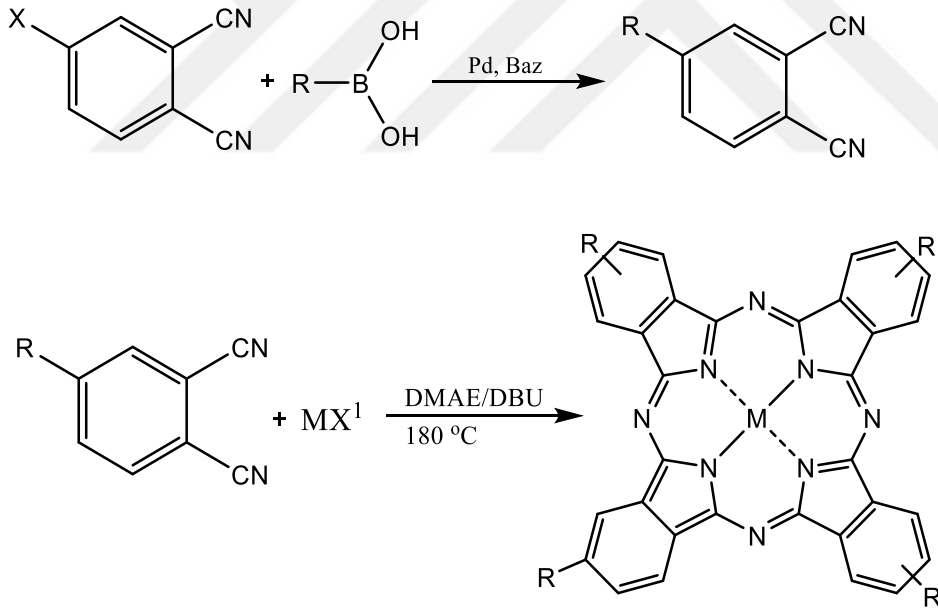
Şekil 1.36. Suzuki reaksiyonunun mekanizmasının katalitik döngüsü

1.2.7.2. Ftalosiyeninlerde Suzuki Reaksiyonlarının Kullanılması

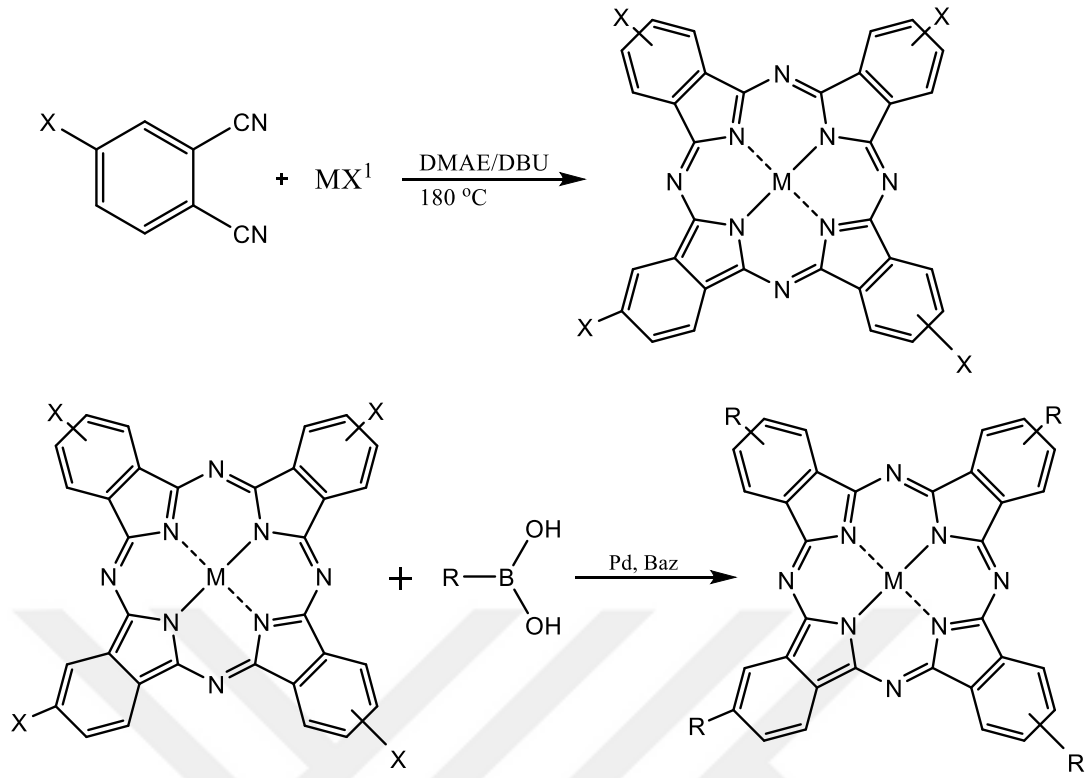
Paladyum katalizli Suzuki Çapraz Kenetlenme reaksiyonları ise ftalosiyenin sentez yöntemlerine ilginç ve bir o kadar da kullanışlı avantajlı bir yol getirmiştir. Verimin düşük olduğu klasik siklotetramerizasyon reaksiyonları yerine kullanılan Suzuki reaksiyonlarının faydalı yönleri sadece verim ile de sınırlı kalmamaktadır. Yeşil Kimya'ya uygun prosedürleri, toksik olmayan ara ürünleri, borik asitlerin ya da borik esterlerin kolay temin edilebilirliği gibi sebeplerden tercih edilmeleri günden güne artmaktadır (Yanık ve ark., 2016; Karaoglan ve ark. 2011).

Halejenür bulunduran ftalonitrillerin borik asitlerle paladyum katalizörlüğünde muamele edilmesiyle oluşan ftalosiyenin moleküllerinin saflaştırılma işlemleri de Suzuki reaksiyonlarında ki yan ürünlerin reaksiyon ortamından kolay ayrılabilmesi sebebiyle daha kolay ve hızlı gerçekleşmektedir.

Suzuki Reaksiyonları ile ftalosiyenin sentezlenmesinde uygulanan en çok tercih edilen yöntemler aşağıda verildiği gibidir (Şekil 1.37; Şekil 1.38).



Şekil 1.37. Suzuki reaksiyonlarının ftalonitrillere uygulanması



Şekil 1.38. Suzuki reaksiyonlarının ftalosiyaninlere uygulanması (MX¹: Metal Tuzu, X: Halojenür, R: Radikal Grup)

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

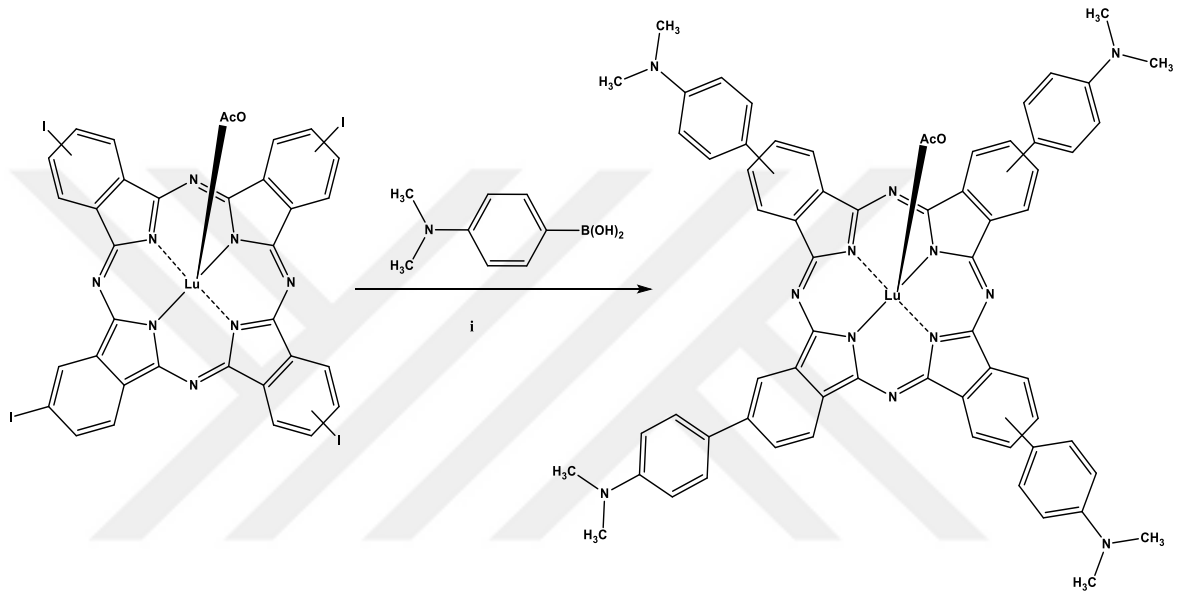
Ftalosiyanın bileşiklerinin en dikkat çekici uygulama alanı olan fotodinamik terapi (PDT)'de fotosensitizer yani ışık duyarlaştırıcı olarak kullanılması sebebiyle üzerinde yapılan çalışma sayısı bir hayli artmıştır (Ali ve Lier, 1999; Katrin ve ark., 2000). Ftalosiyanın komplekslerinin yüksek dalga boyunda ki ışık absorplama yetenekleri (~700 nm), yüksek derece de triplet hal verimleri ve triplet halde iken uzun ömürleri gibi özellikleri sebebiyle ikinci kuşak fotosensitizer olarak bilinmektedir. Verilen bu özelliklerinin yanı sıra ışık olmadığı zaman fotokimyasal reaksiyonun gerçekleşmediğinde herhangi bir toksik etkisinin olmaması malignant tümörlü hücrelerin fotodinamik terapisinde aktif bir şekilde kullanımına olanak sunmuştur. Bunlarla birlikte çözünürlüğü düşük olan ftalosiyanın bileşiklerinin, sülfonat, karbonat, fosfonat ve kuaternerleştirilebilen amino moleküllerinin (De Filippis ve ark., 2000) ftalosiyanın halkasında ki benzo gruplarına periferel ya da non-periferel konumlardan bağanmaları ile suda çözünür türevlerinin geliştirmesi mümkün olan ftalosiyanın bileşiklerinin dokuya enjekte edildiği anda ışık yardımı ile başlayan ışık reaksiyonlarının yani fotokimyasal reaksiyonlarının olması sebebiyle fotokimya da önemini bir hayli artırmıştır. Halka kavitesine yerleşen metal atomları ile kompleksler oluşturarak ve ftalosiyanın molekülünün fotofiziksel, fotokimyasal özelliklerini olumlu yönde etkileyerek PDT'de uygulamalarında kullanılabilirliklerini cazip hale getirmiştir. Özellikle başta çinko (Zn) olmak üzere, galyum (Ga), alüminyum (Al), indium (In) metalleriyle yapılmış olan ftalosiyanın kompleksi türevlerinin PDT'de kullanılması uygun görülmüştür (De La Torre ve ark., 1998; Del Rey ve ark., 1998).

Sentezlenmesinde birçok alternatif yöntemleri bulunan ftalosiyanın elde edilmesinde Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonlarını kullanılması, komplekslerin sentezlenmesinde Suzuki reaksiyonlarının avantajları sebebiyle ilginç ve bir o kadar da kullanışlı bir yol sunmaktadır.

Paladyum katalizörlüğünde gerçekleşen Suzuki kenetlenme reaksiyonlarının kolay ve kullanışlı bir metod sunmasına rağmen henüz oldukça yeni bir yöntem olması sebebiyle, periferel ve non-periferel halejenür grup süstitüeli ftalosiyanınlar, arilboronik asitler ile reaksiyonlarında oluşan yeni ftalosiyanın komplekslerinin sentezlendiği örnekler literatürde sınırlı sayıdadır (Ali ve Van Lier, 1997).

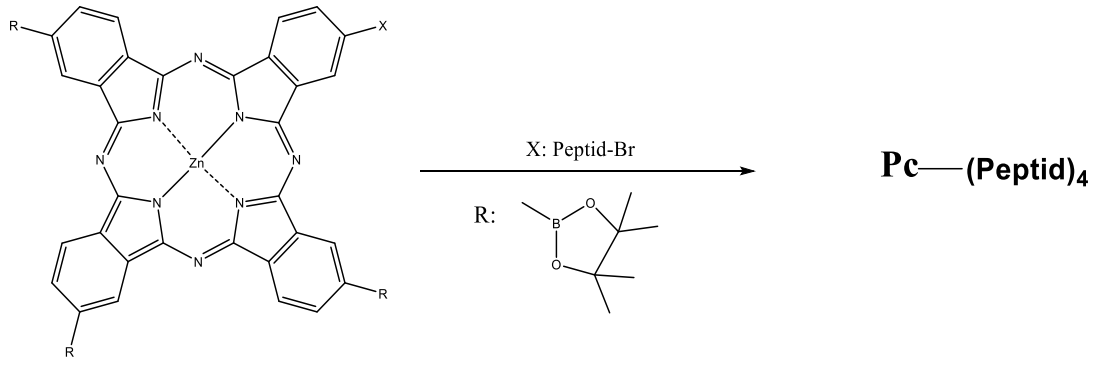
Al-Raqa ve ark. (2017) yapmış oldukları çalışmada çinko metali gibi diamanyetik olan halka kavitesinde lutesyum(III) metalli periferel pozisyonundan iyot halojenörü süstitüeli

ftalosiyanin kompleksinin Suzuki reaksiyonu için uygun şartları sağlandıktan sonra 4-(N,N-dimetilamino)fenil boronik asit ile reaksiyonu ile oluşan periferik konumdan 4-(N,N-dimetilamino)fenil grup süstitüeli lütesyum asetat ftalosiyanin kompleksi sentezlenmiştir. 4-(N,N-dimetilamino)fenil grup süstitüeli lütesyum asetat ftalosiyanin kompleksinin gerekli elektrofiziksel ve elektrokimyasal analizleri sonucu sentezlenen molekülün malignant hücrelerin PDT’de kullanılması için fotosensitizör olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu saptamıştır (Al-Raqa ve ark., 2017).



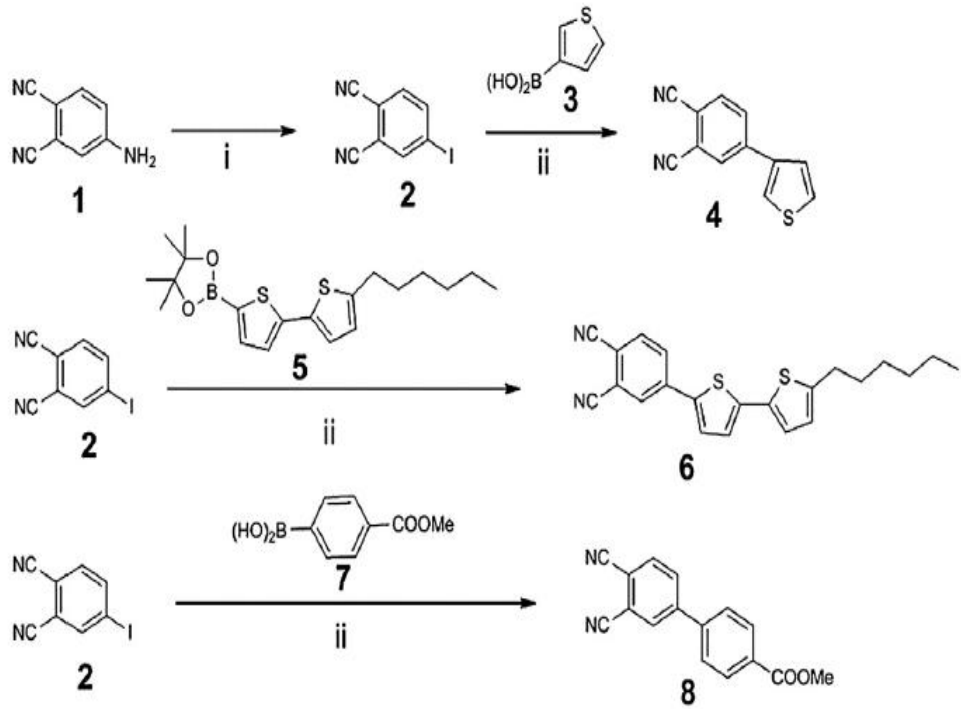
Şekil 2.1. Periferik konumdan süstitüentli Lutesyum metalli Pc reaksiyonu, i: Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, 1,4-dioksan/su (4/1), 110 °C, 15 saat

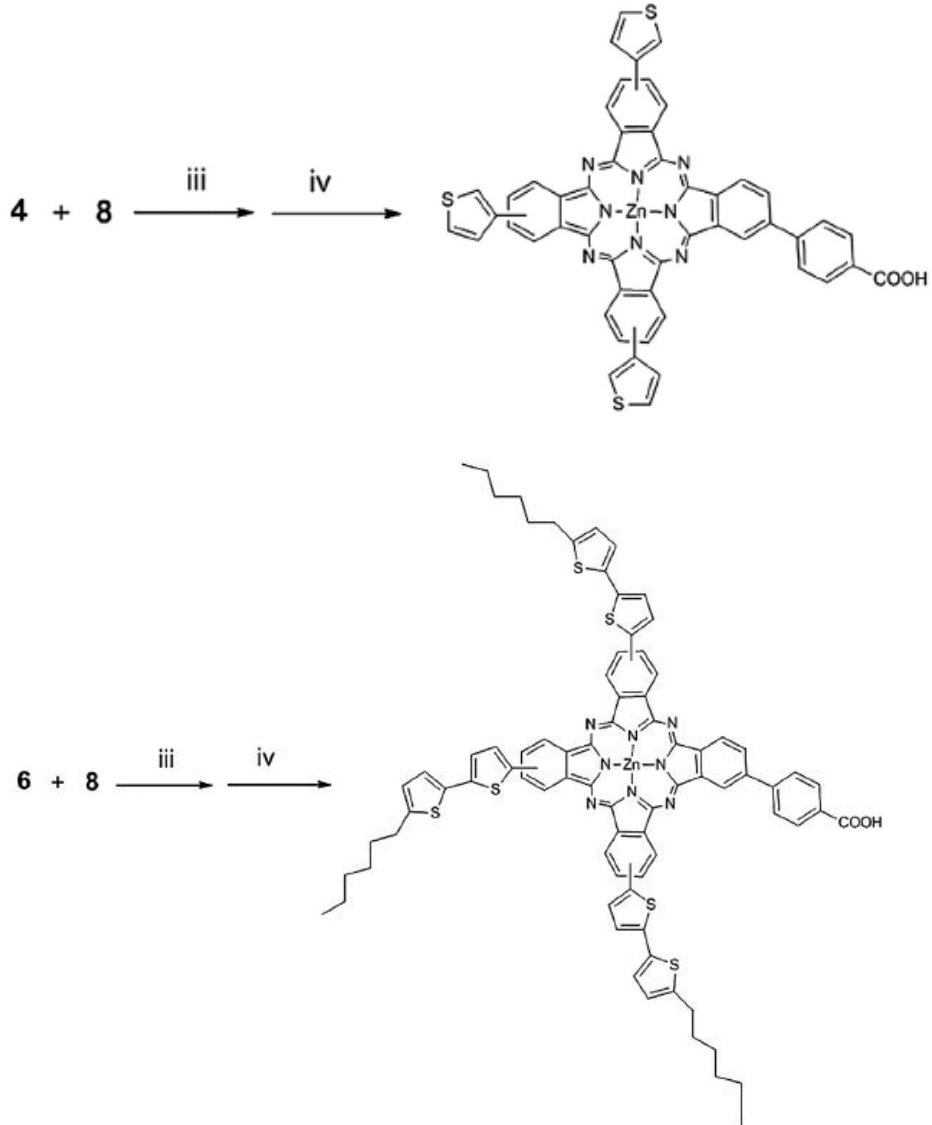
Ali ve ark. (2011) yapmış oldukları bir çalışma da ise; Suzuki reaksiyonları ile ftalosiyanin sentezlenmesine farklı ve ilginç bir yöntem ile gerçekleştirerek literatür kayıtlarına sunmuştur. Yalnızca tek bir periferik pozisyondan direkt ftalosiyanine bağlı olan 2-boronik asit esteri ftalosiyanin kompleksi halojenür içeren peptid molekülü ile uygun şartlarda muamelesi sonucunda 2-peptid ftalosiyanin kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen kompleksin PDT’de sitotoksik singlet oksijen üreten fotoduyarlaştırıcılar olduğu saptanmıştır (Ali ve ark., 2011).



Şekil 2.2. Peptid sübsttüentli ftalosiyanın kompleksinin sentezi

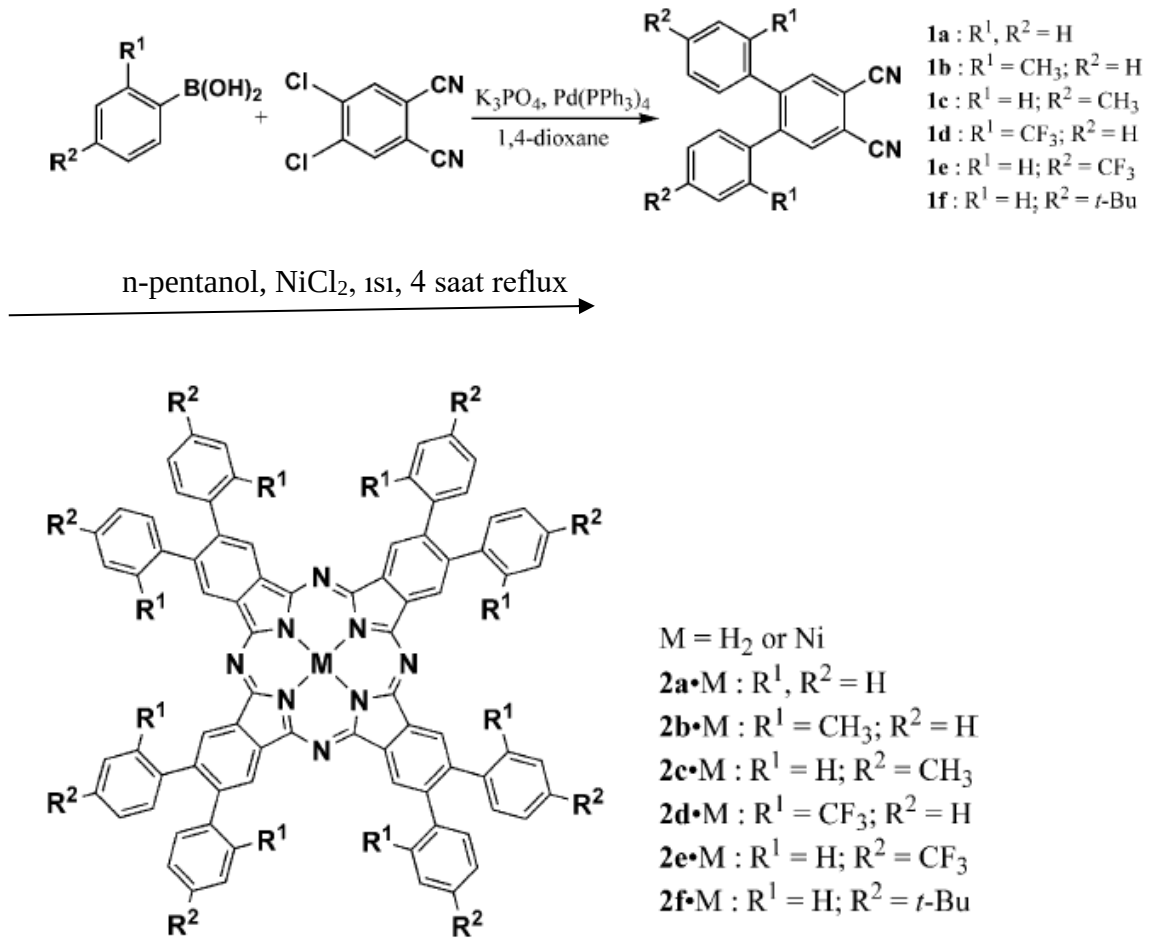
Çoğal ve ark. (2015) yapmış oldukları çalışmada, 4-iyodo ftalonitril molekülüne Suzuki reaksiyonu vasıtasıyla önce 3-tienil boronik asit ilavesi yaparak 4-(3-tienil) ftalonitril sonrasında ise yine Suzuki reaksiyonu ile 5'-hekzil-2,2'-bitiofen-5-boronik asit molekülü ile de 4-(5'-hekzil-2,2'-bitiofen)ftalonitril moleküllerini sentezlemiştir. Sonrasında bu moleküllerden ise farklı siklotetramerizasyon reaksiyonları ile birbirinden farklı çinko metalli ftalosiyanın kompleksleri elde etmişlerdir. Elde edilen ftalosiyanın komplekslerinin, boyaya duyarlı güneş pillerinde kullanılabilirliğinin olduğu rapor edilmiştir (Cogal ve ark., 2015).





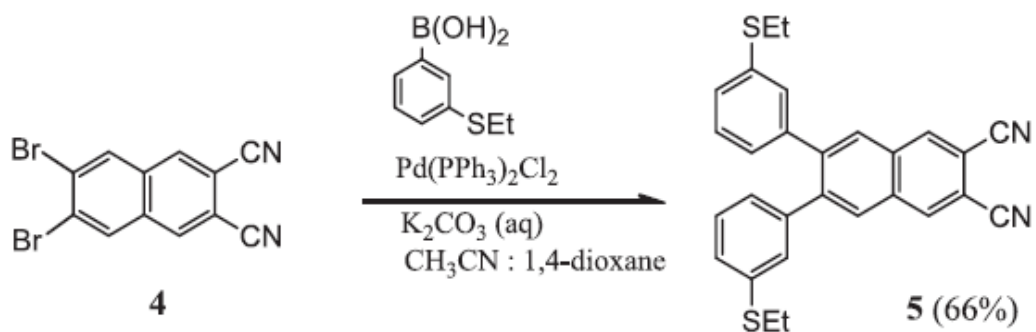
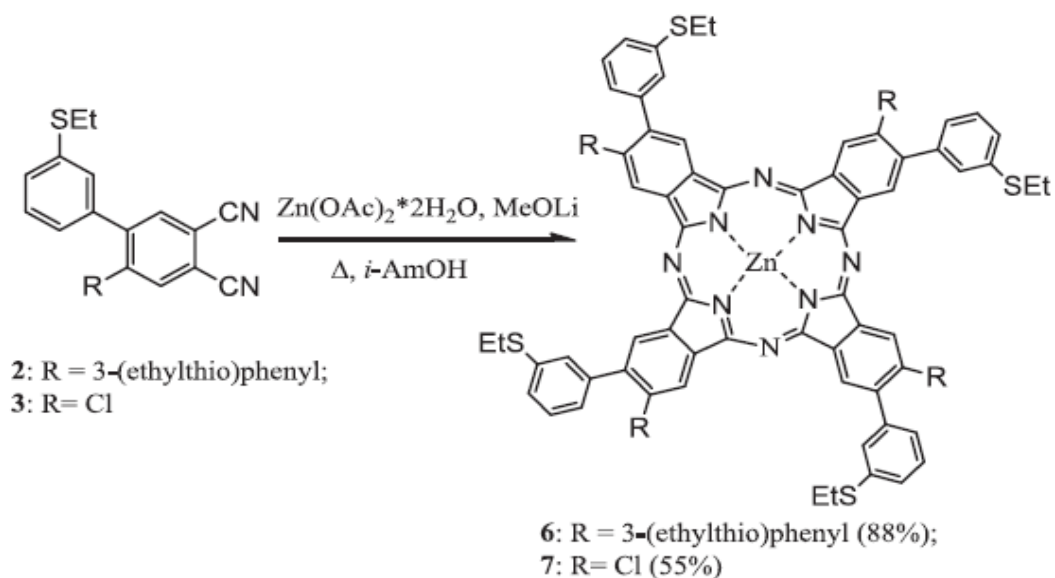
Şekil 2.3. Periferel pozisyonlardan 4-(5'-hekzil-2,2'-bitiofen) süstitüeli süstitüentli Pc Kompleksi, i) H_2SO_4 , NaNO_2 , KI; ii) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Na_2CO_3 , DME, 80 °C, refluks; iii) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, DBU, DMAE, 130 °C, refluks; iv) THF:MetOH (3:1), NaOH, 70 °C, refluks

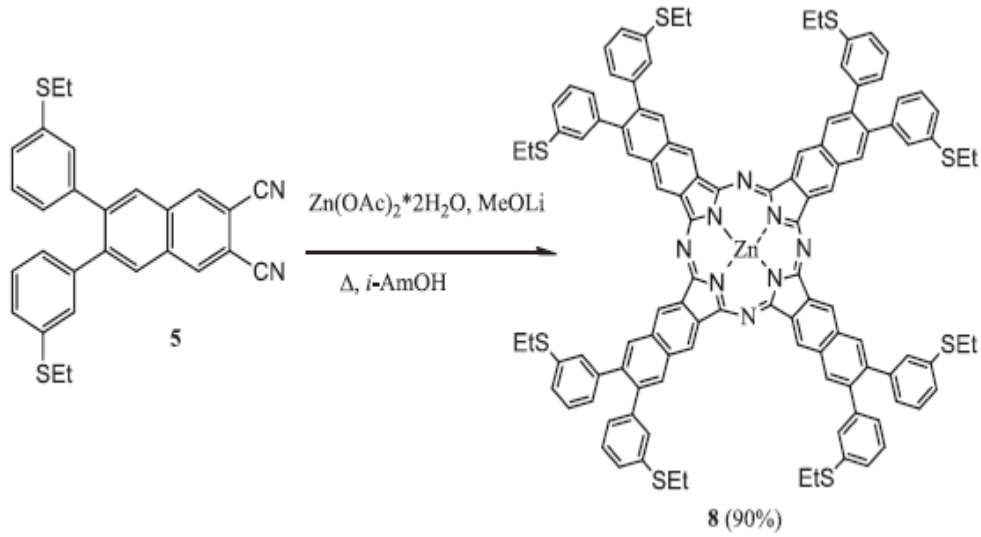
Sugimori ve ark. (2002) yapmış olduğu çalışmada, çeşitli boronik asit ile 4,5-dikloro ftalonitril molekülünü tercih etmişlerdir. Öncelikle sentezledikleri süstitüeli ftalonitrilleri metalsiz ftalosiyenin yapmışlardır, sonrasında ise Ni metalli metaloftalosiyenin kompleksini elde etmişlerdir. Son olarak elde ettikleri moleülleri ise çeşitli UV-Vis ve ^1H -NMR gibi karakterizasyon yöntemleri ile ispatlamışlardır (Sugimori ark., 2002).



Şekil 2.4. Farklı süstitüent grupları içeren Ni metalli ftalosiyanın kompleksleri sentezi

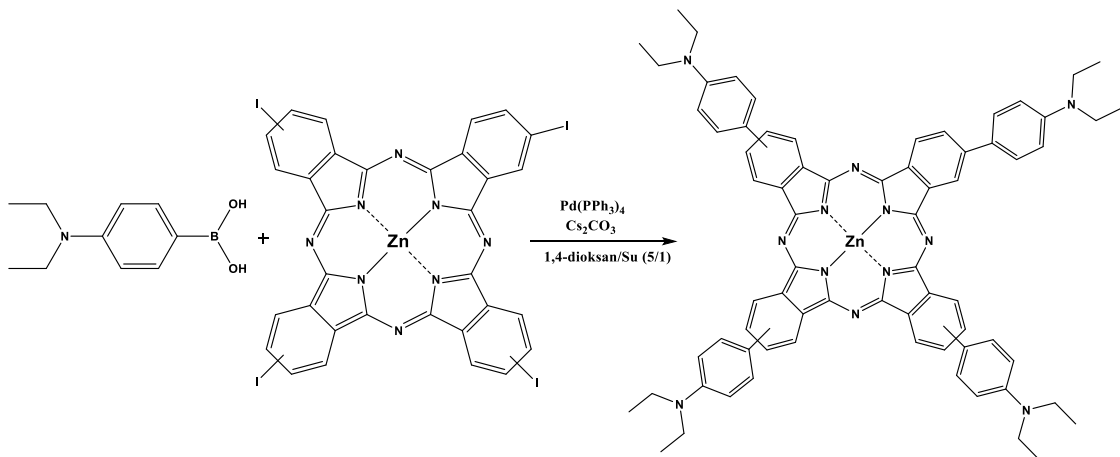
Dubinina ve ark. (2017) yapmış oldukları çalışma da ise, 4,5-dikloro ftalonitril'den çıkarak yapmış oldukları çalışmada 3-(etiltiyo) fenil boronik asit'i paladyum katalizörlüğünde Suzuki reaksiyonu ile süstitüe edilmiş ftalonitril moleküllerinin türevlerini elde etmişlerdir. Elde edilen ftalonitril türevlerini Çinko asetat dihidrat (Zn(OAc)₂.2H₂O) tuzuyla muamele edilerek çinko metalli 3-(etiltiyo)fenil süstitüeli ftalosiyanın molekülleri elde edilmiştir (Dubinina ve ark., 2017).





Şekil 2.5. 3-(etiltiyo)fenil süstitüentli çinko metalli ftalosiyanın kompleksi sentezi

Yanık ve ark. (2016) yapmış oldukları çalışmada, öncelikle 4-iyodo ftalonitril ftalonitril molekülünü, çinko asetat tuzu ile muamele ederek periferik konumda iyot süstitüeli çinko metalli ftalosiyanın kompleksine çevirmişlerdir. Sonrasında ise 4-(dietilamino)fenil boronik asit ile sentezlenen periferik konumda iyot süstitüeli çinko metalli ftalosiyanın kompleksini paladyum katalizliğinde Suzuki reaksiyonuna tâbi tutmuşlardır. Suzuki reaksiyonu sonucunda ise periferik konumda 4-(dietilamino)fenil süstitüeli çinko metalli ftalosiyanın kompleksini elde etmişlerdir. Sentezlenen kompleksin elektrofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerine bakarak singlet oksijen üretim kapasitesinin fazla olduğunu ve bu sayede ise fotodinamik terapide kullanılabilirliğinin olduğu rapor edilmiştir (Yanık ve ark., 2016).



Şekil 2.6. 4-(dietilamino)fenil süstitüeli çinko metalli ftalosiyanın kompleksi sentezi

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar

Çizelge 3.1. Sentez ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli
FT-IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spektrum 100
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS
Kütle Spektrometresi	Bruker MicroTOF ESI-TOF
Floresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse
Zaman Korelasyonlu Single Foton Sayabilen Floresans Spektrofotometresi	Horiba JobinYvon, Edison, NJ

Çizelge 3.2. Sentez ve Karakterizasyonda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	CAS-no
1,4-Dioksan	123-91-1
1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene	6674-22-2
1-Pentanol	71-41-0
3-(4-morfolinil)propil boronik asit pinakol ester	1315281-09-4
4,5-diiyodoftalonitril	175883-98-4
4-iyodoftalonitril	69518-17-8
Aseton	67-64-1
Çinko asetat dihidrat	5970-45-6
Diklorometan	75-09-2
Dimetil formamid	68-12-2
Dimetil sülfoksit	67-68-5
Dumanlı sülfirik asit	8014-95-7

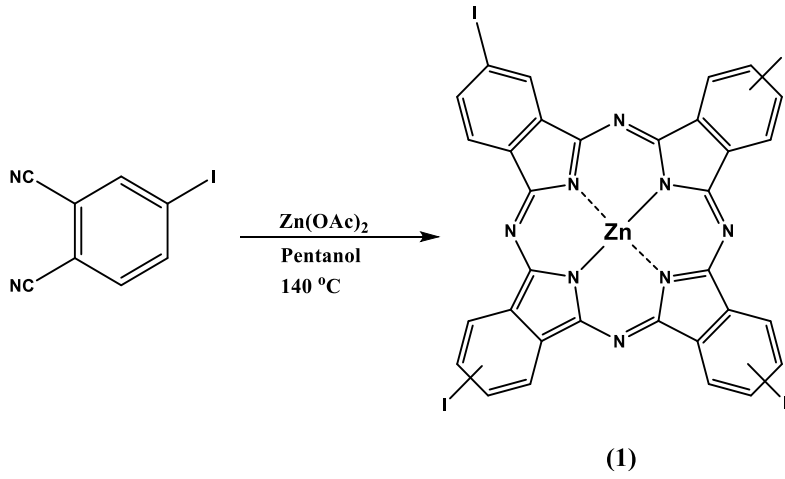
Çizelge 3.2'nin devamı;

Etanol	64-17-5
Ftalimid	91-15-6
Hekzan	110-54-3
İyot	7553-56-2
Lityum metali	7439-93-2
Metanol	67-56-1
Palladyum(II)bis(trifenilfosfin)diklorid	13965-03-2
Potasyum karbonat	584-08-7
Sezyum karbonat	534-17-8
Tetrahidrofuran	109-99-9
Toluen	108-88-3

3.2. Sentezler

3.2.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetra(İyodo) Ftalosiyanimato Çinko(II) (1) Kompleksinin Sentezi

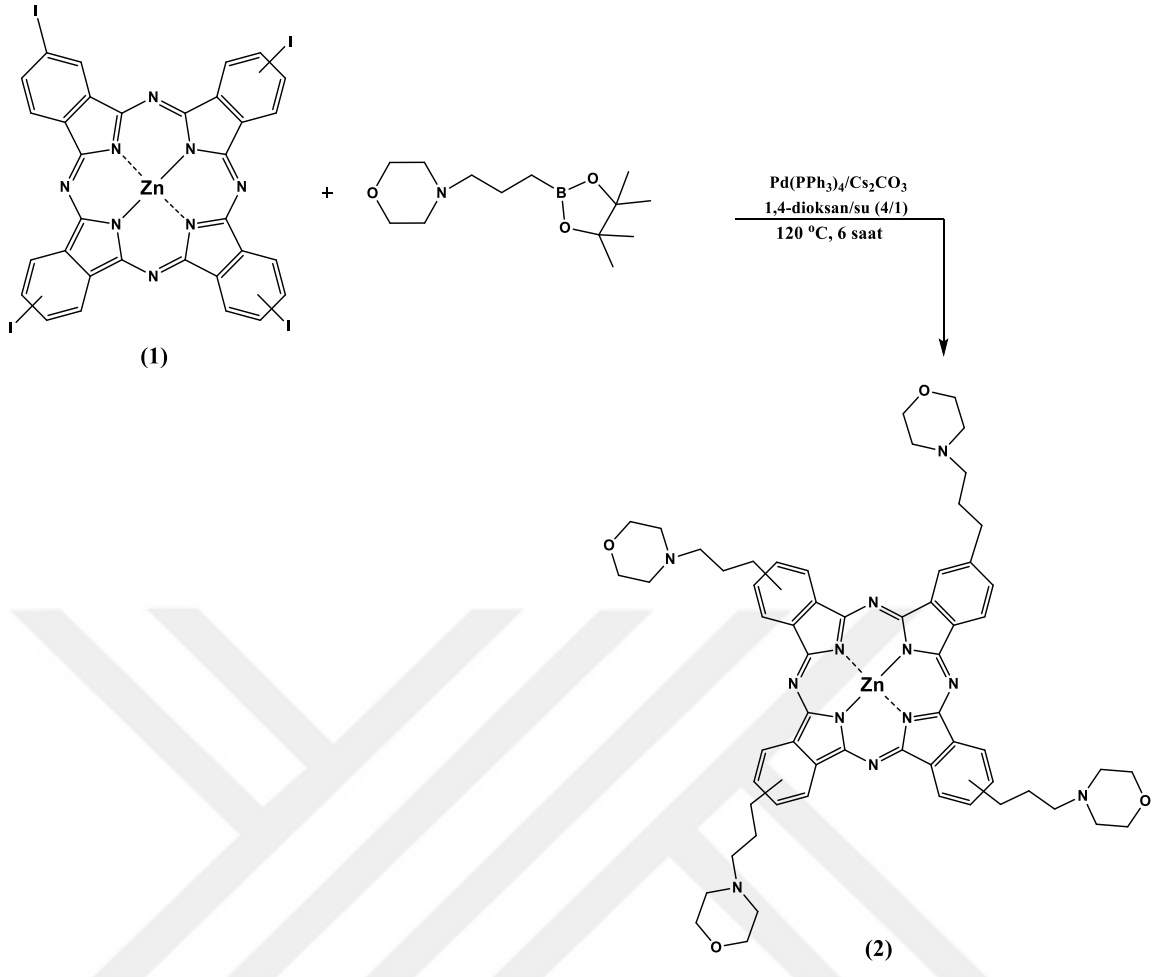
150 mg (0.60 mmol) 4-iyodoftalonitril ve 75 mg (0.27 mmol) $Zn(OAc)_2$ 140 °C'de 10 mL pentanol içerisinde 2 karıştırıldı. Bu süre sonunda elde edilen mavi renkli karışım soğuk metanolde çöktürüldü. Çöktürülen maddenin metanolde yıkanması işlemi sarı-kahverengi geçene kadar devam edilerek safsızlıklarından kurtulunması sağlandı. Saflaştırılması tamamen yapılan katı molekülün spektroskopik ölçümleri literatürde verilen sonuçlar ile kıyaslandıktan sonra mavi renkli katının, (1) kompleksi olduğu saptandı (Maya ve ark., 1998). Kapalı formülü $C_{32}H_{12}I_4N_8Zn$ olan kompleks için elde edilen analiz sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Elde edilen ürünün verim miktarı %66 (107 mg) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.1. 1 numaralı kompleksin sentez şeması

3.2.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-(4-Propilmorfolin)-Ftalosiyaninato Çinko (II) Kompleksinin (2) Sentezi

75 mg (6.93×10^{-2} mmol) 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetra(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) (1) ve 177 mg (6.93×10^{-1} mmol) 3-(4-morfolinil)propil-1-boronikasit pinakol ester 12 mL 1,4-dioksan ve 3 mL su karışımında çözüldü. Sürekli olarak argon gazı verilen sisteme 2,36 mg ($6,82 \times 10^{-3}$ mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ve 1,14 mg (3,5 mmol) Cs_2CO_3 eklendi. 110 °C’de argon atmosferinde 6 saat refluks düzeneğinde reaksiyonda bırakıldı. 6 saatin sonunda mavi-yeşil renkli çözelti soğuk metanol içerisinde çöktürülmeye bırakıldı. Çöktürülen metanol içerisinde ki organik faz susuz magnezyum sülfat kullanılarak kurutuldu ve süzildükten sonra kalan çözeltide ki çözücü döner buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen mavi-yeşil renkli katı madde kloroform ile çözülerek içi silika jel doldurulmuş kloroform eşliğinde kolondan geçirilerek elüe edildi. Kapalı formülü $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Zn}$ olan molekülün verimi % 48 (33 mg) olarak hesaplanmıştır.

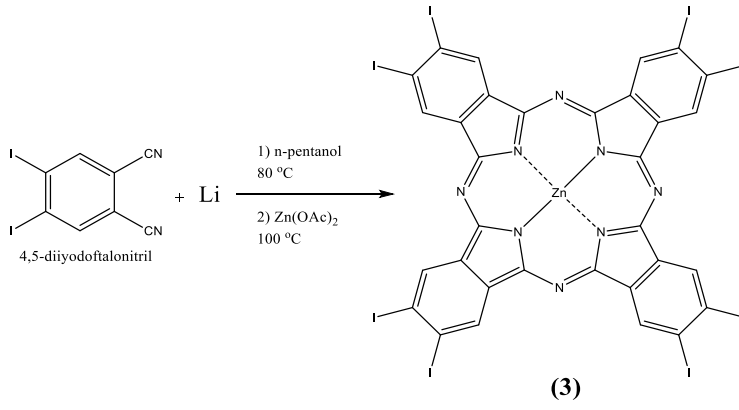


Şekil 3.2. 2 numaralı kompleksin sentez şeması

3.2.3. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis-(4-Iyodo)-Ftalosiyaninato Çinko(II) (3) Kompleksinin Sentezi

4,5-diiyodo ftalonitril literatüre göre sentezlendi. Sentezlenen bu bileşik için elde edilen spektrum ve veriler literatür ile uyum içerisindedir (Terekhov ve ark., 1996).

200 mg (0.52 mmol) 4,5-diiyodoftalonitril ve Lityum metali 80 °C sıcaklık altında n- pentanol içerisinde 4,5-diiyodoftalonitril katısı tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Üzerine 300 mg (1.36 mmol) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ tuzu ve üç damla DBU eklenildi. Hazırlanan karışım 3 saat boyunca 100 °C’de karıştırıldı. Elde edilen mavi-yeşil renkli madde metanolde yıkandıktan sonra su ile yıkanarak kurutuldu. THF içerisinde çözüldü. Silika jel doldurulmuş olan kolondan geçirildi. Kapalı formülü $C_{32}H_8N_8I_8Zn$ olan kompleks literatürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir (Terekhov ve ark., 1996). Kompleksin deneysel verimi % 58 (120 mg) olarak hesaplandı.

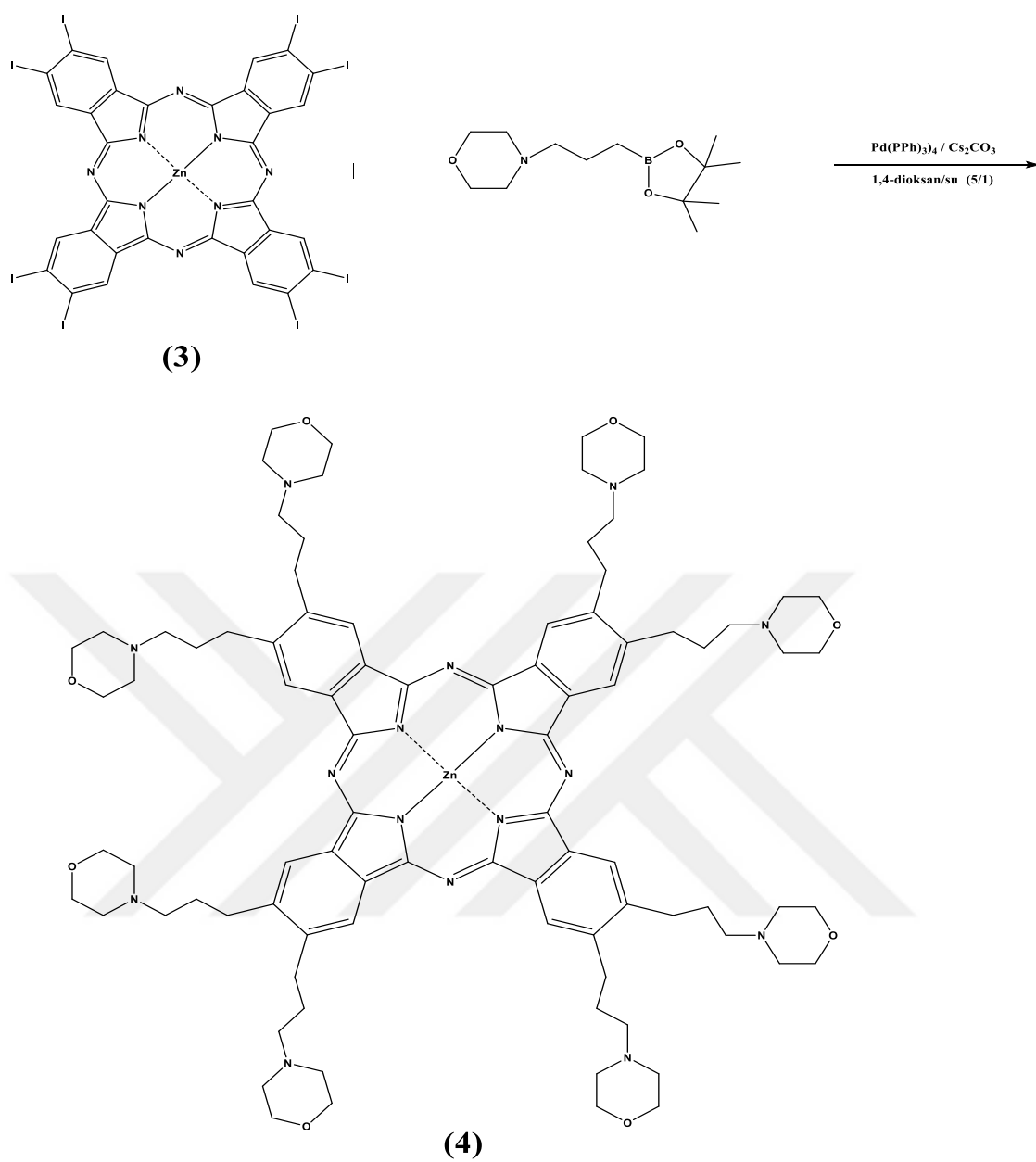


Şekil 3.3. 3 numaralı kompleksin sentez şeması

3.2.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis-(4-Propilmorfolin)-Ftalosiyanimato Çinko (II)

Kompleksi (4) Sentezi

(3) numaradan 30 mg (1.98×10^{-2} mmol) ve 3-(4-morfolinil)propil-1-boronikasit pinakol ester'den 100 mg (3.96×10^{-1} mmol), 2.77 mg (2.39×10^{-3} mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 'den musluklu şilenk tüpüne konuldu. Çözücü olarak 10 mL, 5/1 oranında 1,4-dioksan ve su kullanıldı. Argon atmosferi altında 12 saat boyunca, 100 °C'de reaksiyona devam edildi. Elde edilen karışım metanolde çöktürülerek katı madde elde edildi. Katı madde su ile de yıkanıp kurutulduktan sonra diklorometan da çözülerek silika jel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü olarak diklorometan kullanılarak saflaştırıldı.



Şekil 3.4. 4 numaralı kompleksin sentez şeması

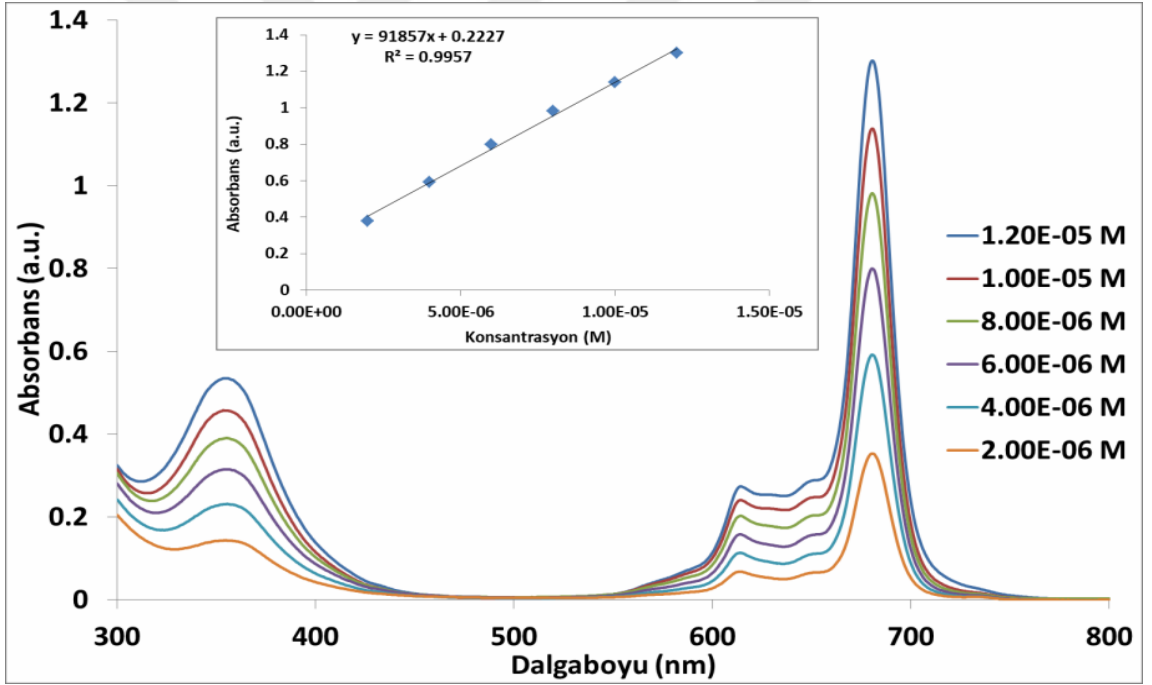
BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetra(İyodo) Ftalosiyaninato Çinko(II) Kompleksi (1) Karakterizasyonu

Çizelge 4.1. 1 numaralı kompleksin UV-Vis spektrumunda maksimum dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ve ekstinksiyon katsayıları ($\log \epsilon$)

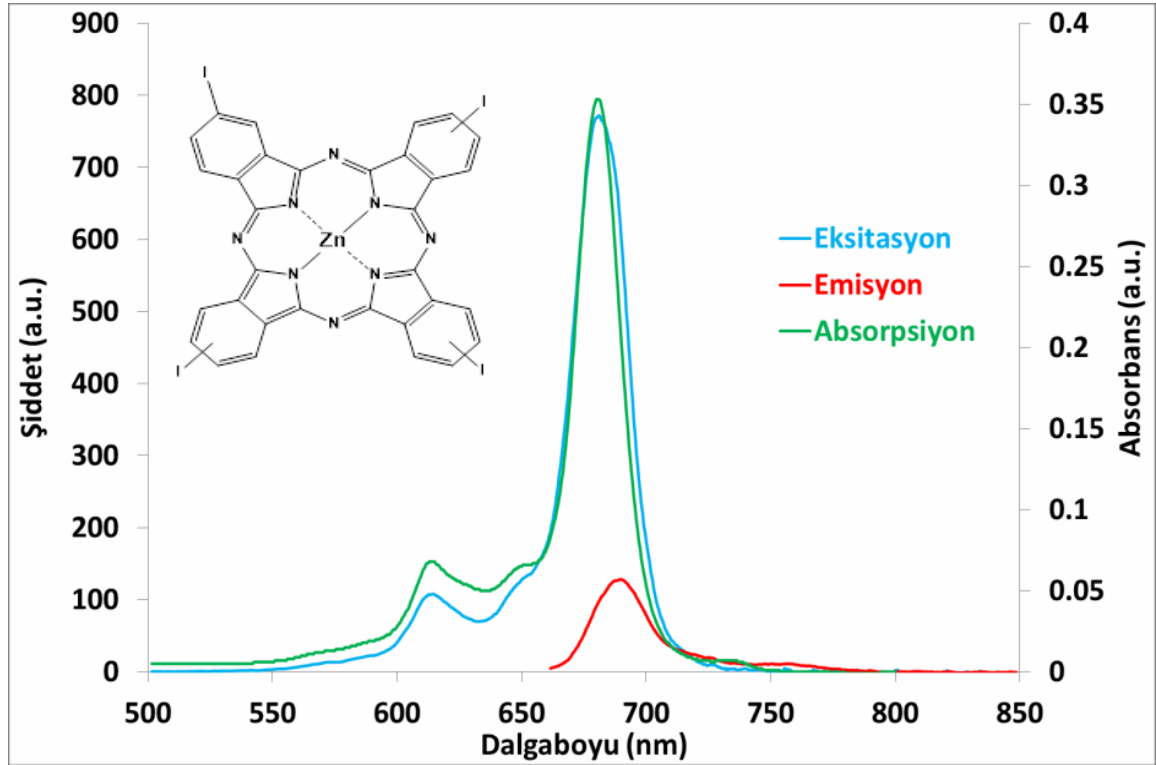
Kompleks	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
1	676	5.25
1	606	4.33
1	352	4.64



Şekil 4.1. 1 numaralı kompleksin DMSO çözücüsünde farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumu

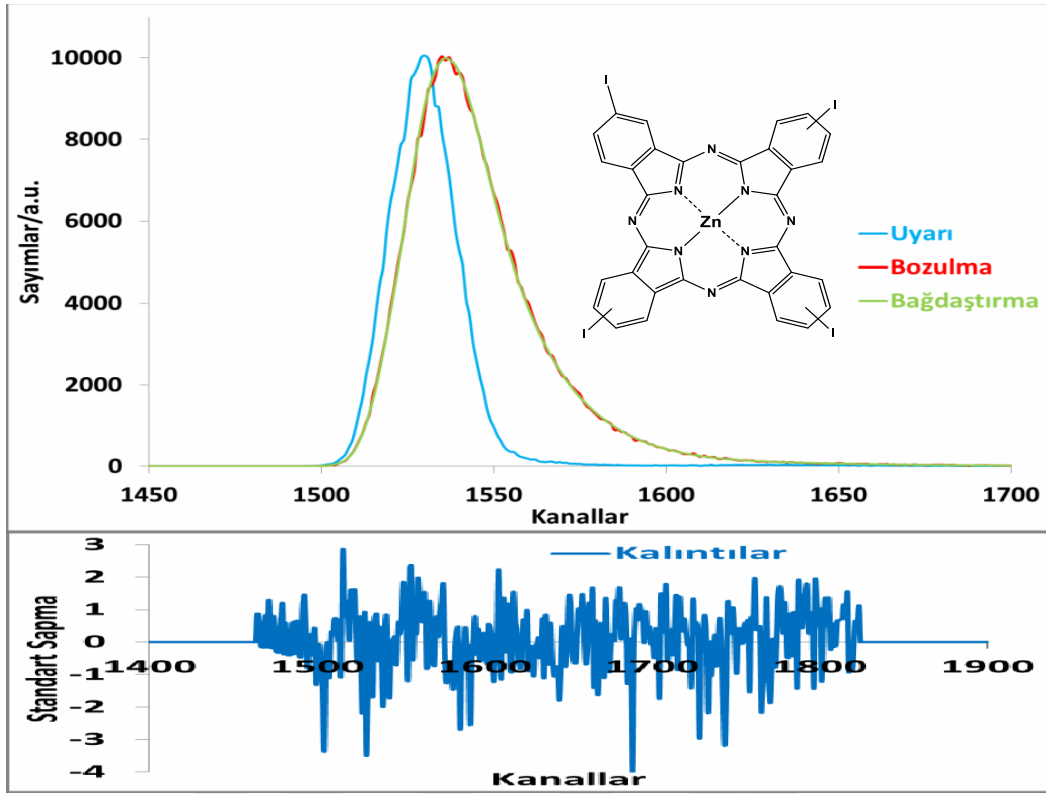
Sentezlen kompleksin DMSO çözücüsünde farklı konsantrasyonlarda çekilen UV-Vis spektrumunda 606 nm ve 676 nm’de olduğu şiddetli Q bandı ve 352 nm’de ki B(soret) bantları molekülün 1 numaralı kompleks ftalosiyanin molekülü olduğunu doğrulamıştır (Maya ve ark., 1998; Şekil 4.1). Ayrıca rapor edilen maksimum dalga boyu

değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu dalga boyu değerlerine karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.2. 1 numaralı kompleksin, DMSO çözücüsünde eksitasyon, emisyon ve absorpsiyon spektrumları

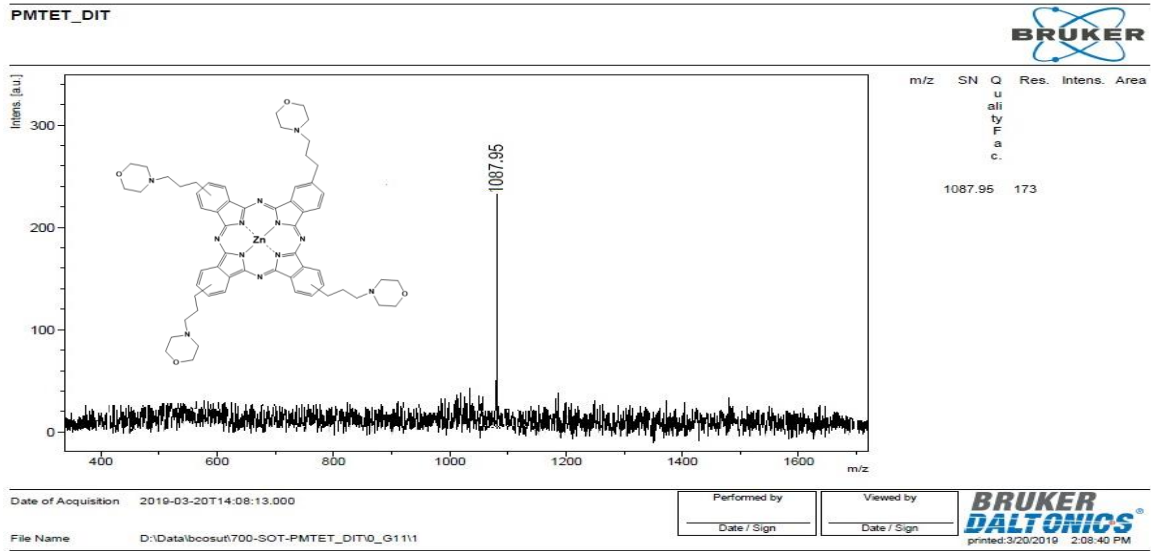
Sentezlenen 1 numaralı kompleksin floresans spektrumu verileri incelendiğinde absorpsiyon spektrumu ile eksitasyon spektrumunun birbirlerine benzemesi floresans çalışmalarında kompleksin herhangi bir bozunmaya uğramadığını göstermektedir (Şekil 4.2). Sentezlenen bu kompleks için stokes kayması 9 nm olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan 9 nm’lik stokes shift kayması DMSO çözücüsünde ki çinko (II) metalli ftalosiyeninler için idealdir.



Şekil 4.3. 1 numaralı kompleksin DMSO çözücüsünde kalıntılarla birlikte zaman korelasyonlu tek foton sayım izi

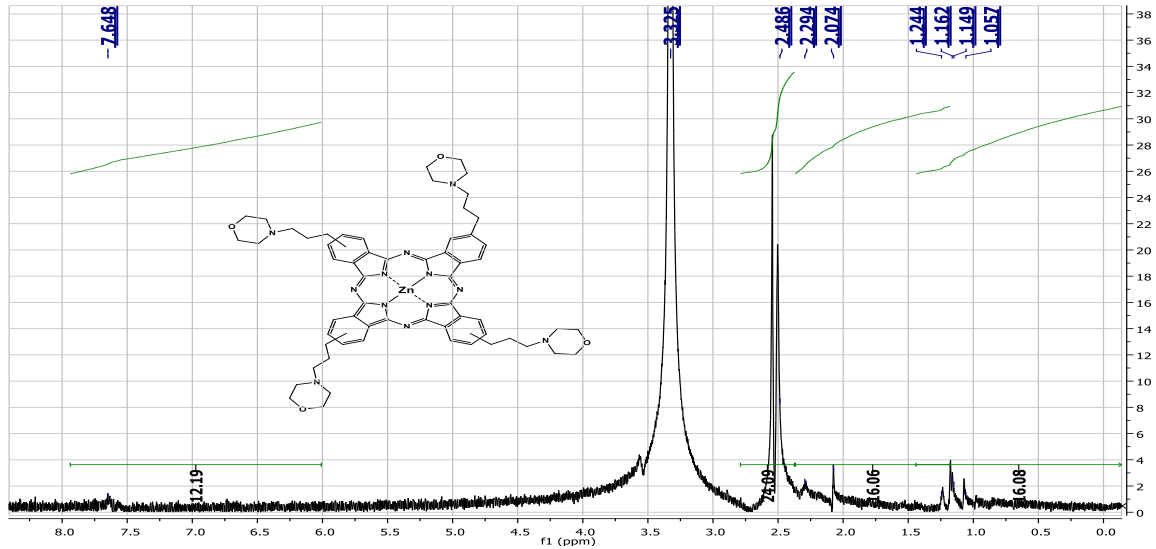
Sentezlenen 1 numaralı kompleks için floresans yaşam ömrü, kompleksin DMSO çözücüsü içerisinde emisyon maksimumunda uyarılmasının ardından floresans bozunma verilerini bir mono üstek fonksiyona yerleştirerek yapılan zaman ilişkili singlet foton sayma (TCSPC) tekniği ile elde edildi. Kullanılan bu teknik ile sentezlenen 1 numaralı kompleksin saf olduğu ve agregasyon yapmadığı saptandı (Şekil 4.3).

4.2. Periferal Tetrakis 4-Morfolino-Propil Sübstitüeli Çinko(II) Metalli Ftalosiyanin Kompleksi (2) Karakterizasyonu



Şekil 4.4. 2 numaralı kompleksin MALDI-TOF-MS kütle spektrumu

Maldi-Tof kütle spektreskopisindeki spektrum incelenildiğinde önerilen yapıyı desteklemektedir. MALDI matrisi olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) kullanıldı. 1087.95 Da'da gözlemlenen pikin $[M+H]^+$ 'ya karşılık geldiği görülmektedir (Şekil 4.4).

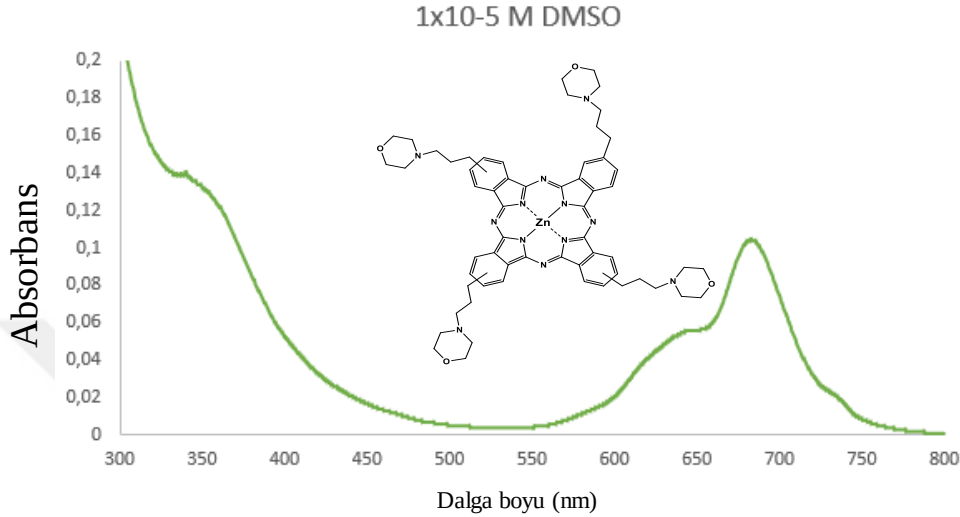


Şekil 4.5. 2 numaralı kompleksin ^1H -NMR spektreskopisi

^1H -NMR [500 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)]: DMSO- d_6 çözücüsünde kaydedilen ^1H NMR spektrumunda 7.90-6.53 ppm'lerde aromatik $-\text{CH}$ protonlarının rezonansları

gözlemlendi. Ayrıca hedef kompleksin karakteristik pikleri; O-CH₂, N-CH₂ ve N-(CH₂)₃ pikleri sırasıyla; 2.3-1.26 ppm, 2.46-1.29 ppm ve 2.3-1.26 ppm'lerde gözlemlenmiştir.

(m, Ar-H, 12H), 3.3 (dms₂-d₆), 2.3-1.26 (m, O-CH₂ 16H), 2.46-1.29 (m, N-CH₂ 24H), 2.3-1.26 (m, N-(CH₂)₃, 16H)

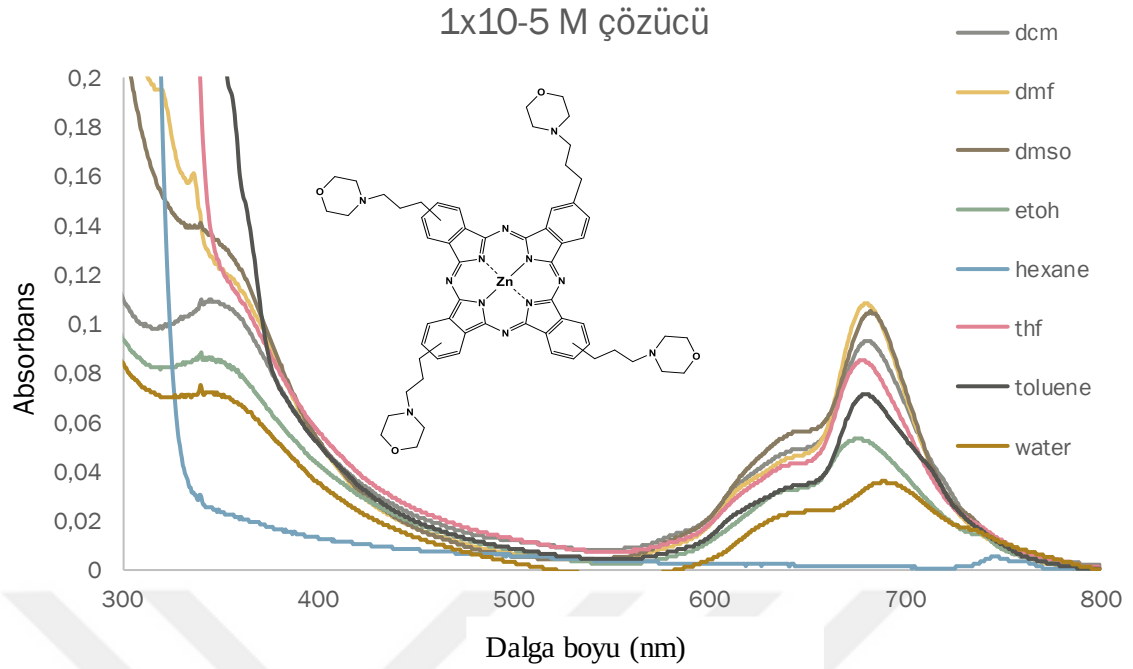


Şekil 4.6. 2 numaralı molekülün UV-Vis spektrumu (1x10⁻⁵ M, DMSO)

π -Elektronlarınca zengin olan ftalosiyanın UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm'de) ve Soret (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 farklı karakteristik band vermektedirler.

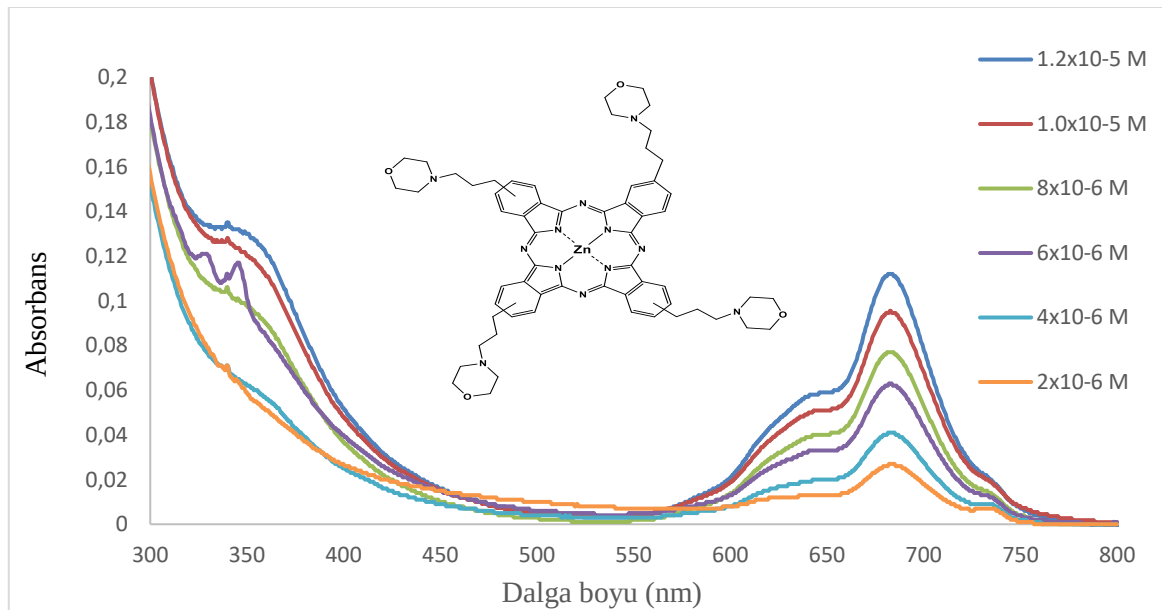
2 numaralı kompleksin DMSO çözücüsünde 1x10⁻⁵ M derişimdeki UV-Vis spektrumunda; ftalosiyaninlere ait karakteristik Q bandları 684 nm'de gözlemlenirken, B (Soret) bandı ise 352 nm civarında gözlemlenmiştir (Şekil 4.6). DMSO çözücüsünde, 4-bütil morfolin gruplarının ftalosiyanın halkasına periferik pozisyonlarda süstitüe edilmesi ile elde edilen ZnPc'nin, süstitüe olmamış ZnPc'ye göre Q bandında 22 nm kırmızıya kaydığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise Pc halkası ile 4-bütil morfolin grubu arasında herhangi bir köprü olmadan direkt olarak bağlanıp moleküller arası Foto-indüklenmiş Elektron Transferi'nin (PET) gerçekleşmesidir. Bu doğrudan ftalosiyanın halkası ile 4-bütilmorfolin grupları arasında π konjugasyonun uzaması sonucunda meydana gelir (Fukuzumi ve ark., 2012).

Hedeflenen kompleksin UV-Vis Spektrum verileri ftalosiyanınların karakteristik özelliklerine de uymaktadır.



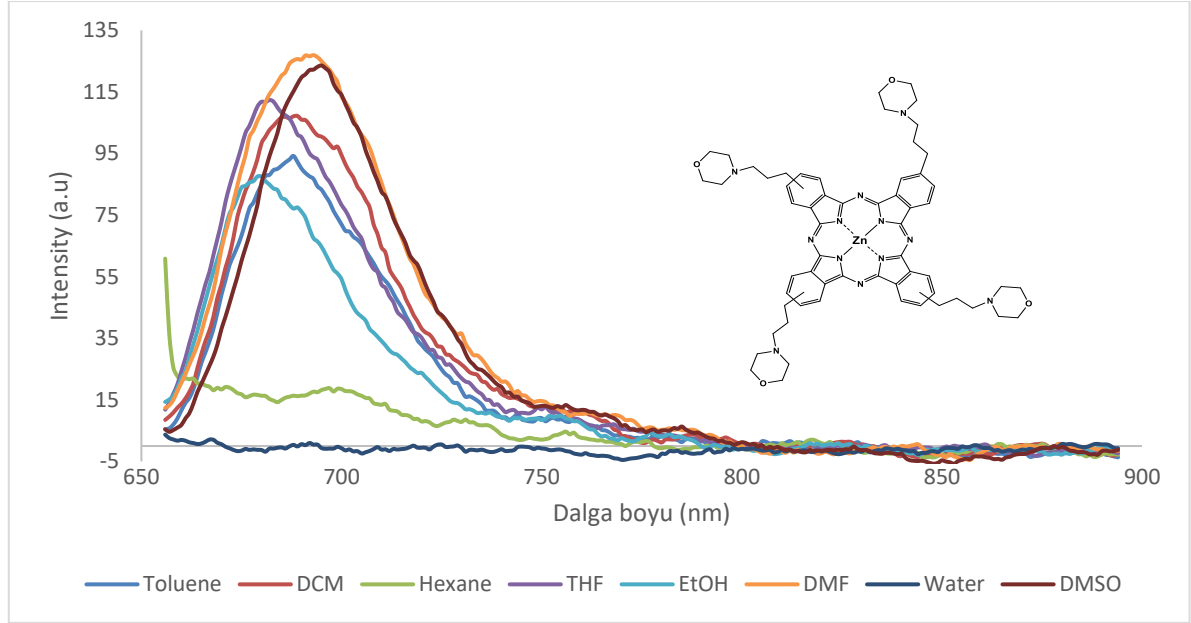
Şekil 4.7. 2 numaralı kompleksin farklı çözücülerde UV-Vis spektrumu

2 numaralı kompleksin agregasyon davranışı DCM, DMF, DMSO, etanol, hekzan, THF, tolüen ve su da incelendi (Şekil 4.7). Polar çözücü olan etanol ve su içerisinde yüksek oranda agregasyon türleri göstermiştir. Hekzan içerisindeki çözünürlüğü ise oldukça düşüktür. Ancak çalışılan diğer çözücülerde çözünürlüğü oldukça yüksektir.

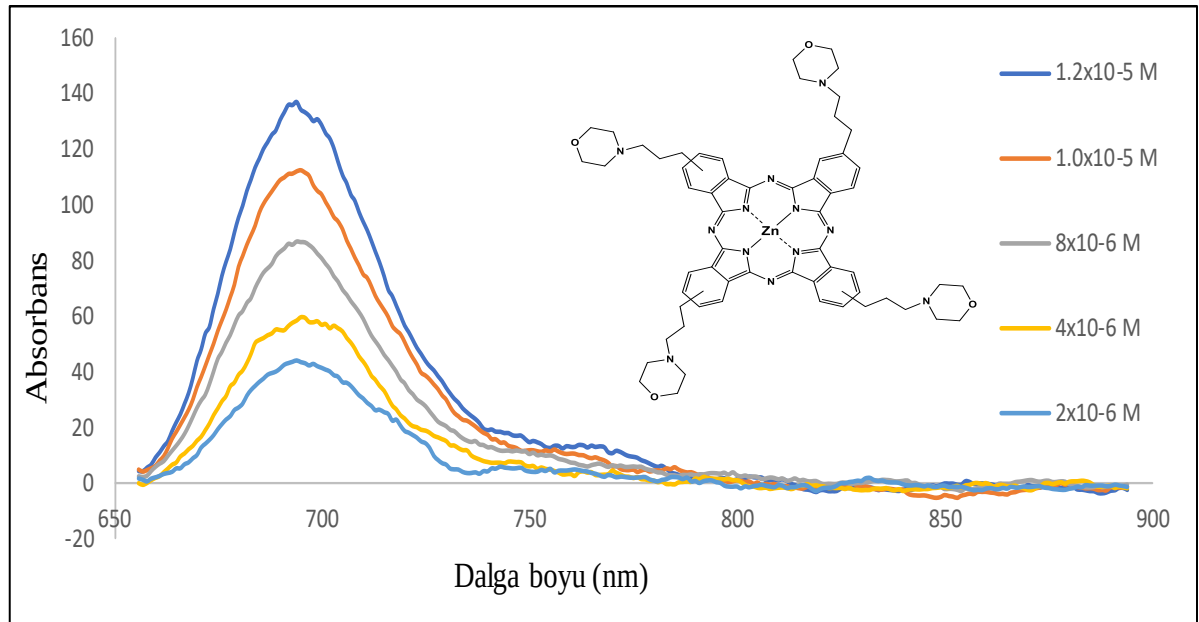


Şekil 4.8. 2 numaralı kompleksin DMSO çözücüsünde farklı derişimlerde UV-Vis spektrumu

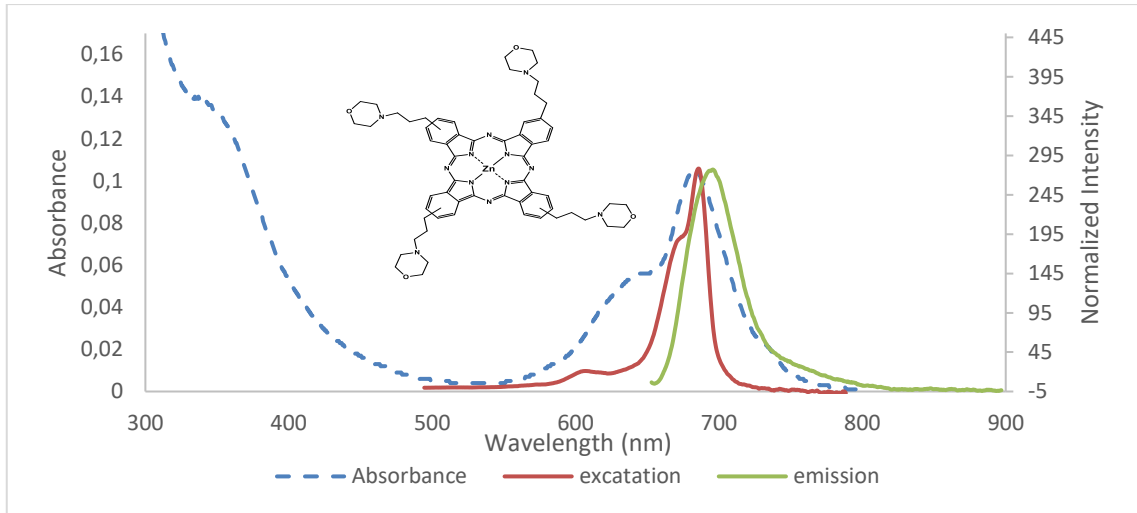
2 numaralı kompleksin DMSO çözücüsünde farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışları UV-Vis spektrokopisinde incelenmiştir (Şekil 4.8). $1,20 \times 10^{-5}$ ile $2,0 \times 10^{-6}$ M aralığındaki konsantrasyonlarda yapılan inceleme sonuçlarının Lambert-Beer yasasına uyduğu ve kompleksin agregasyon yapmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. 2 numaralı kompleksin farklı çözücülerde floresans spektrumu



Şekil 4.10. 2 numaralı kompleksin farklı derişimlerde Floresans spektrumu (DMSO)



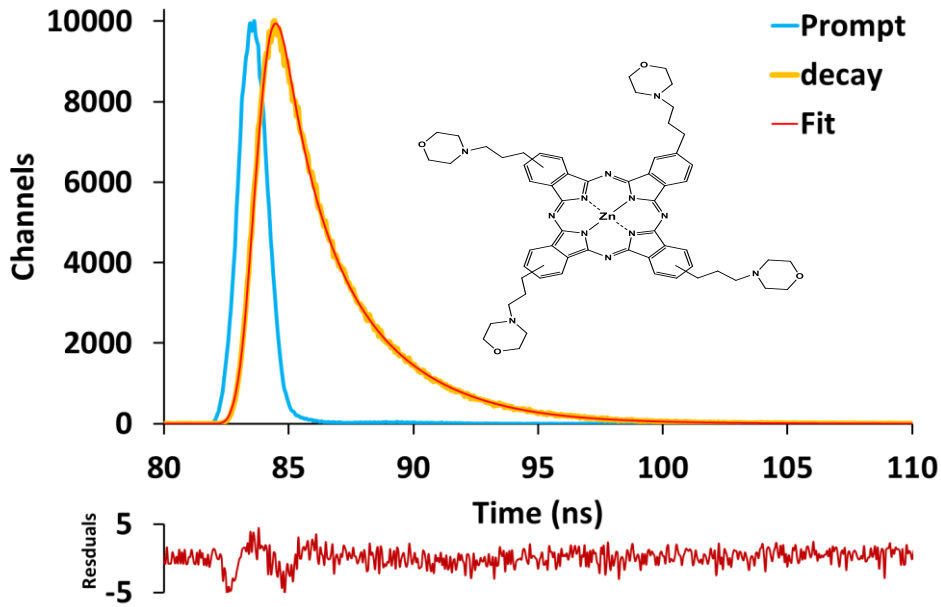
Şekil 4.11. 2 numaralı kompleksin absorbans, ekzaksiyon ve emisyon floresansları spektrumu

Çizelge 4.2. 2 numaralı kompleksi ve ZnPc kompleksleri elektronik absorbsiyon ve spektreskopik özellikleri

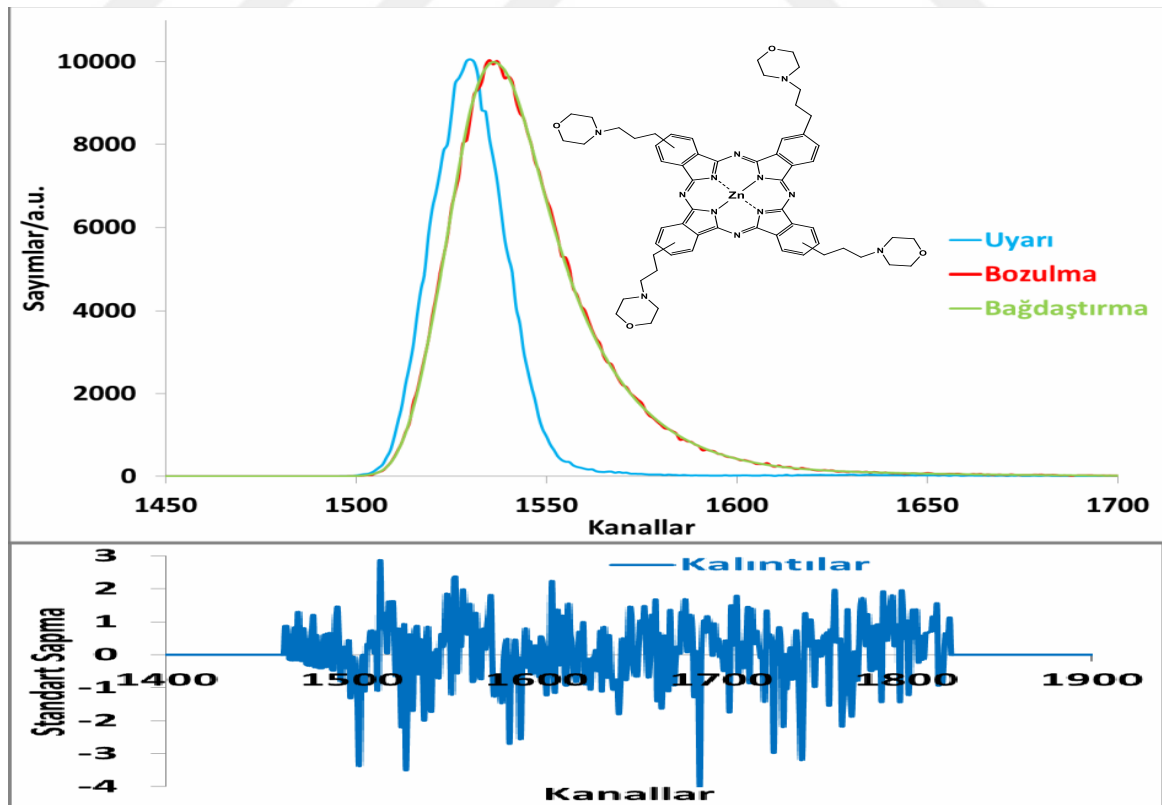
Örnek	Q band λ_{max} (nm)	(log ϵ)	Excitation λ_{Ex} (nm)	Emission λ_{Em} (nm)	Stokes shift Δ_{Stokes} (nm)
2	684	4.06	684	698	14
ZnPc (Williams ve Barry, 2004)	672	5.14	672	682	10

Floresans emisyonu, absorpsiyon ve uyarma spektrumları periferik olarak 4-propilmorfolin sübstitüentli ftalosiyanın, sırasıyla örnek olarak verilmiştir (Şekil 4.11). Çalışılan ftalosiyanın için Stokes kayması 14 nm'dir. Gözlenen Stokes kayması ftalosiyanın stokes kaymasıyla aynı bölge içinde bulunmaktadır. Gözlemlenen stokes kayması sübstitüe grup ile Pc halkası arasında gerçekleşen PET'den kaynaklanmaktadır (Fukuzumi ve ark., 2012). Eksitasyon(uyarma) spektrumu, absorbsiyon(soğurma) spektrumundan farklıdır. Bu simetri kaybına bağlı olarak büyük olasılıkla uyarılmanın ardından moleküllerde değişiklikler veya uyarılmanın ardından agregasyon davranışında ki değişiklikler olduğunu göstermektedir.

Süstitüe edilmiş çinko metalli ftalosiyanın bileşğinin Stokes Shift kayması, süstitüe edilmemiş çinko metalli ftalosiyanın bileşğinin (Williams ve Barry, 2004) ve süstitüe edilmiş bazı çinko metalli ftalosiyanın komplekslerinden daha uzun olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.12. 2 numaralı kompleksin floresans-lifetime spektrumu



Şekil 4.13. 2 numaralı kompleksin kalıntılarla birlikte zaman ilişkili tekli foton sayım izi

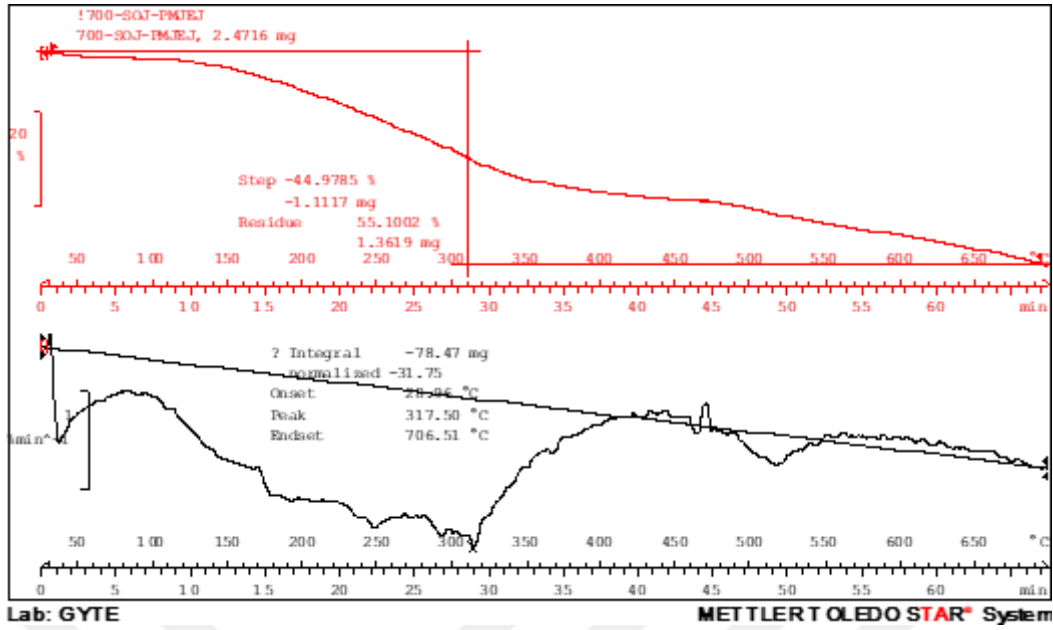
Çizelge 4.3. 2 numaralı kompleks ile ZnPc moleküllerine ait fotofiziksel özellikler

Örnek	Φ_F^{ns} (Floresans kuantum verimi)	τ_F^{ns} (Floresans yaşam ömrü)	$K_F(s^{-1})(\times 10^7)$ (Floresans hız sabiti)	$\tau_o(ns)$ (Doğal ışınım süresi)
2	0.15	2.78	5.40	18.53
ZnPc (Williams ve Barry, 2004)	0.20	3.99	5.01	19.55

Kompleksin floresans kuantum verim değeri metalli Pc'ler için karakteristik bir değer olan 0.15 olarak bulunmuştur/hesaplanmıştır. Bu değer literatürde belirtilen DMSO çözücüsü içerisinde süstitüe edilmemiş Zn(II)Pc'den daha düşüktür (Williams ve Barry, 2004). Bunun nedeni, süstitüentlerin daha fazla floresans söndürmesinden kaynaklanmaktadır.

Kompleksin florensans ömrü zamana bağlı bir tek foton sayımı kullanılarak belirlenmiştir. Değeri 2.78 ns ve bu metalli Pc'ler için karakteristiktir. Ancak süstitüe edilmemiş Zn(II)Pc'den daha kısadır (Williams ve Barry, 2004). Kompleksin floresans bozunması, yaşam süresi 2.78 ns olan mono eksene bir eğriye yol açmıştır.

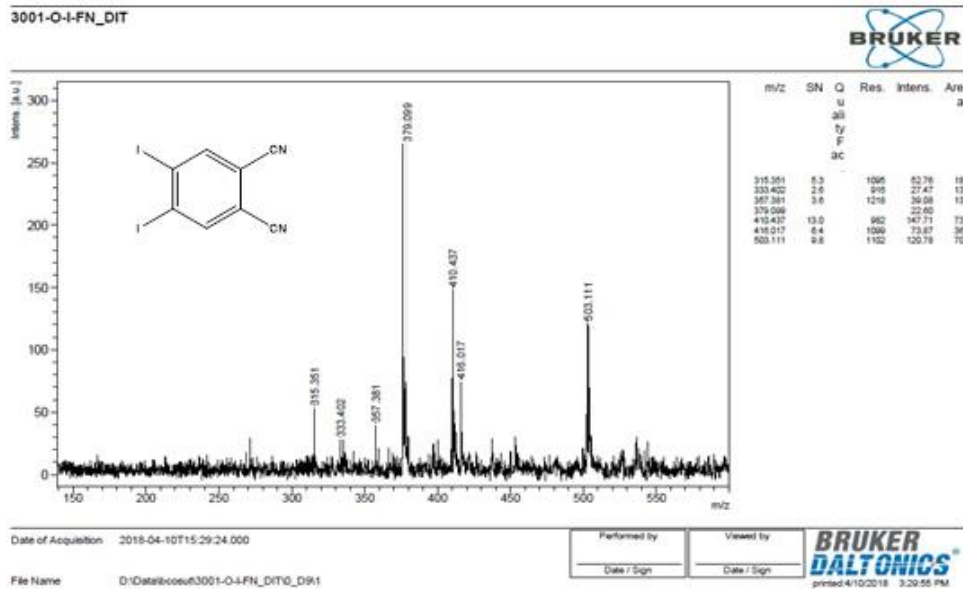
Floresans hız sabiti genellikle Pc komplekslerinin floresans kuantum verimi ile orantılıdır. Kompleksin floresans hız sabiti değeri DMSO'da $5.40 \times 10^8 \cdot s^{-1}$ ve bu değer süstitüe edilmemiş Zn(II)Pc'den daha fazladır (Williams ve Barry, 2004). Kompleksin doğal ışınım ömrü değeri ise DMSO'da 18.53 ns olarak belirlenmiştir. Bu değerde DMSO'daki süstitüe edilmemiş Zn(II)Pc'den daha kısadır (Williams ve Barry, 2004). Bu durum ise Pc halkasına periferel pozisyonlarda 4-bütil morfolin gruplarının doğrudan süstitüe edilmesi ile ilgili olabilir.



Şekil 4.14. 2 numaralı kompleksin TGA spektrumu

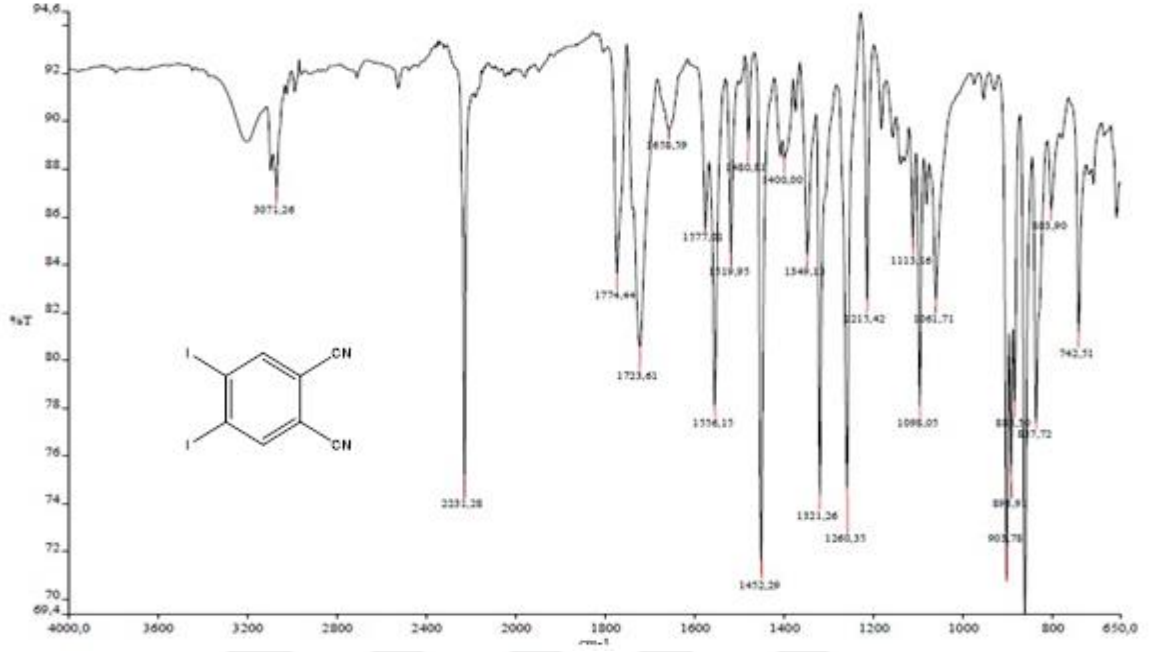
2 numaralı kompleksin termogravimetrik analizinde, iki basamaklı ağırlık azalması gözlenmiştir. Kompleks termal olarak 120-130 °C'den sonra bozunmaya başlamış ve bozunma 320 °C'ye kadar devam etmiştir. Ftalosiyanın halkasının bozunması olarak düşünülen ilk bozunma sonucunda % 45'lik bir madde kaybı söz konusudur. İkinci bozunma aralığında ise oksijenle yakma sonucunda 450-700 °C arasında %10'luk madde kaybı gözlemlenmiştir. Kompleks 700 °C den sonra tamamen bozunmuştur (Şekil 4.14).

4.3. 4,5-Diiodo Ftalonitril Molekülünün Yapısının Aydınlatılması



Şekil 4.15. 4,5-diiodo ftalonitril molekülü MALDI-TOF kütle spektrumu

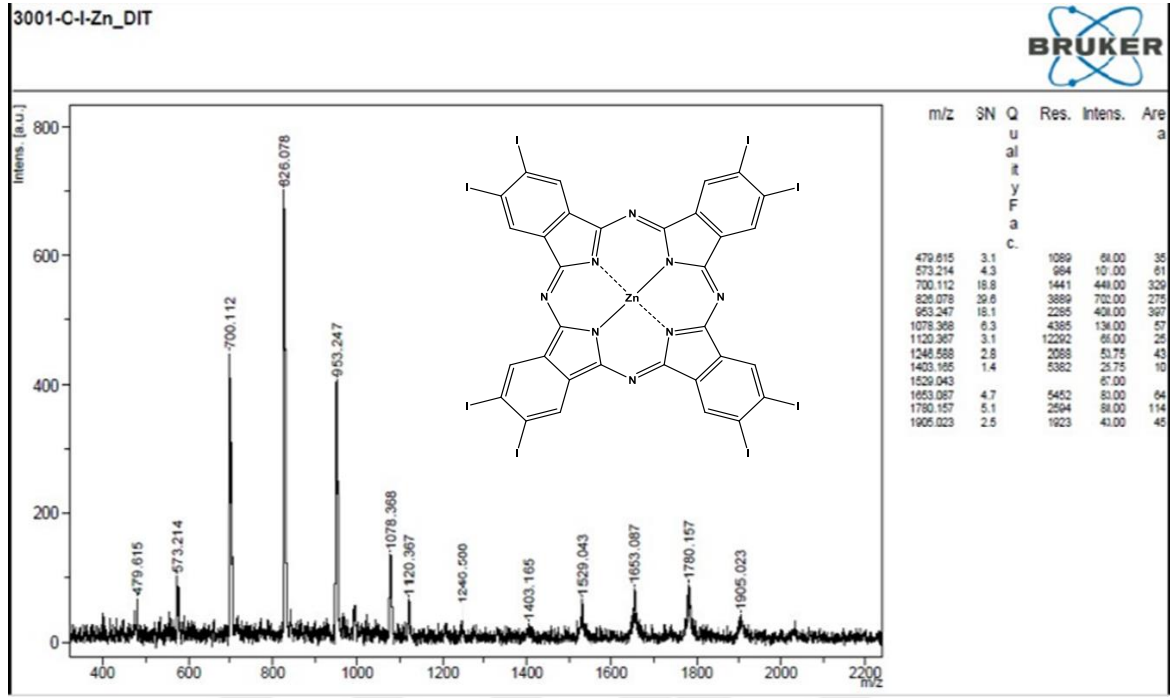
Maldi-Tof kütle spektreskopisindeki spektrum incelenildiğinde 379 Da'da gözlemlenen pikin $[M]^+$ 'ya karşılık geldiği görülmektedir (Şekil 4.15).



Şekil 4.16. 4,5-diiodo ftalonitril molekülü FT-IR spektrumu

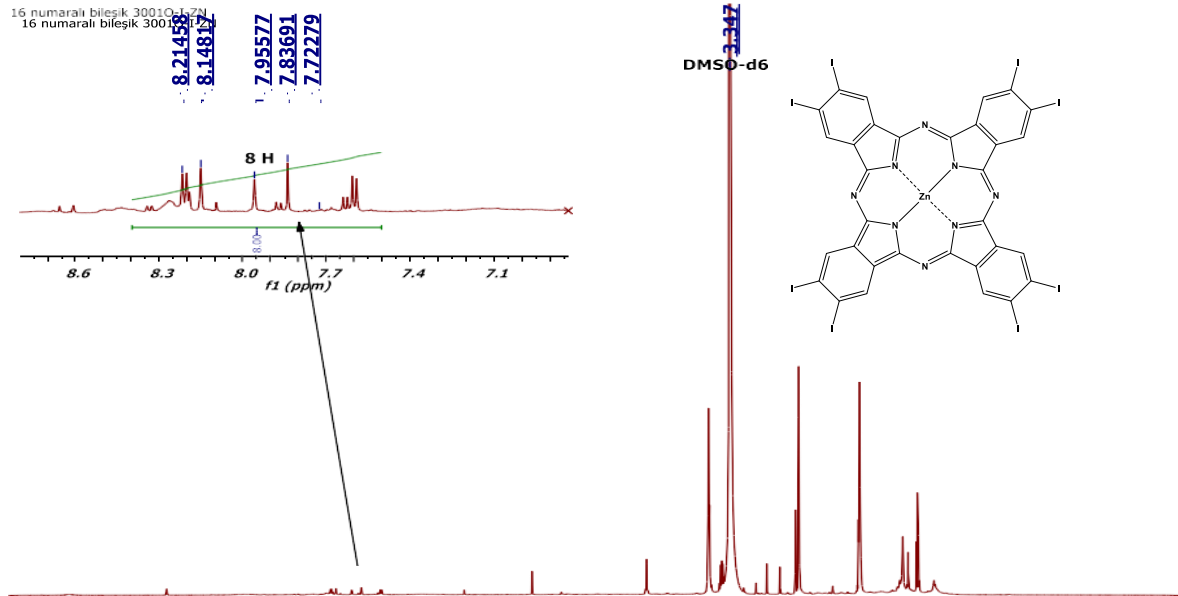
FT-IR spektreskopisi incelenildiğinde 2231 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikin; oluşması hedeflenen -CN fonksiyonel grubunun olduğu, 1556 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikin C=C fonksiyonel grubunun olduğu belirlenmiştir.

4.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis-(4-Iyodo)-Ftalosiyaninato Çinko (II) (3) Yapı Aydınlatılması ve Fotofiziksel Özellikleri:



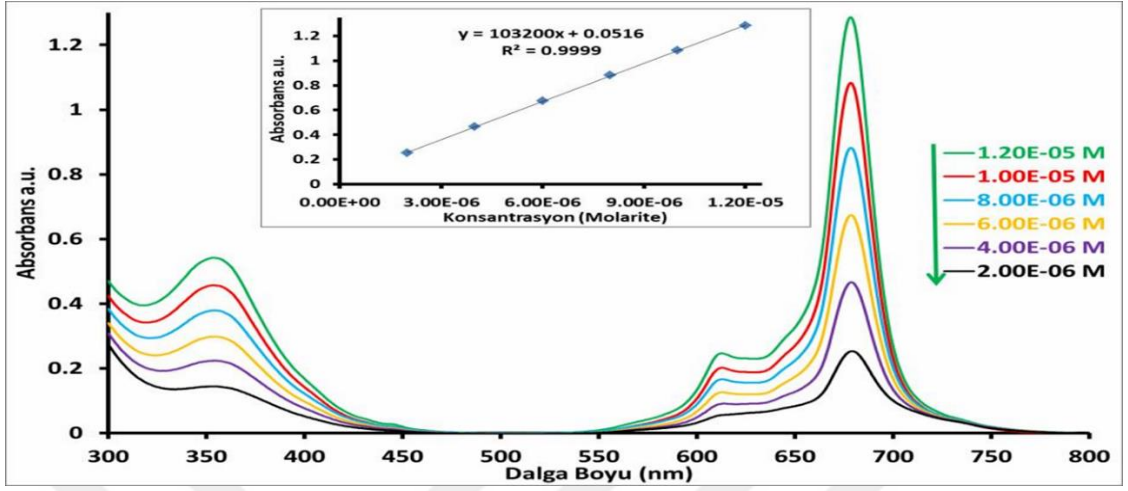
Şekil 4.17. 3 numaralı kompleksin MALDI-TOF kütle spektrumu

Maldi-tof kütle spektrumu incelenildiğinde 1653 Da'da gözlemlenen pikin $[M+Na+K]^+$ ya karşılık geldiği görülmektedir (Şekil 4.17).



Şekil 4.18. 3 numaralı kompleksin ^1H -NMR spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ [500 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$, δ (ppm)]: 8.2 ppm'de 3 numaralı komplekse ait aromatik CH pikleri gözlemlenmiştir.

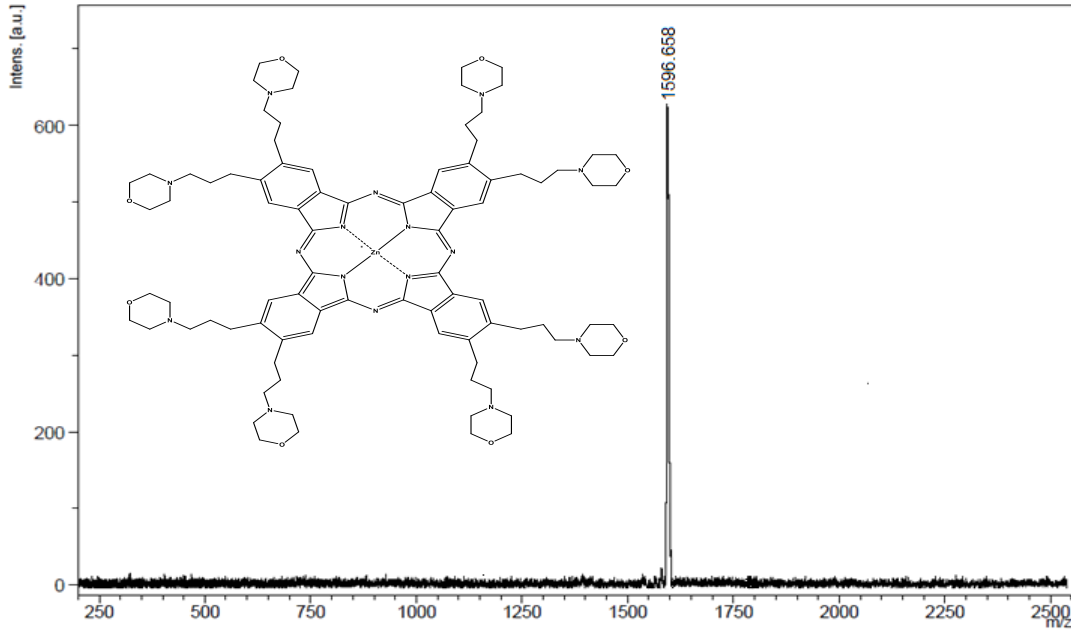


Şekil 4.19. 3 numaralı kompleksin DMSO çözücüsünde farklı konsantrasyonlarda UV-Vis absorpsiyon spektrumu

π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanimler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm'de) ve Soret (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 farklı karakteristik band vermektedirler (Terekhov ve ark., 1996). 3 numaralı kompleksin DMSO'da alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde; ftalosiyanimlere ait karakteristik Q bandları 680 nm'de, B (Soret) bandı ise 363 nm civarında gözlenmiştir. 3 numaralı kompleksin 1.20×10^{-5} M'dan 2×10^{-6} M aralığındaki konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları incelendiğinde Lambert-Beer yasasına uyduğu görülmektedir (Şekil 4.19).

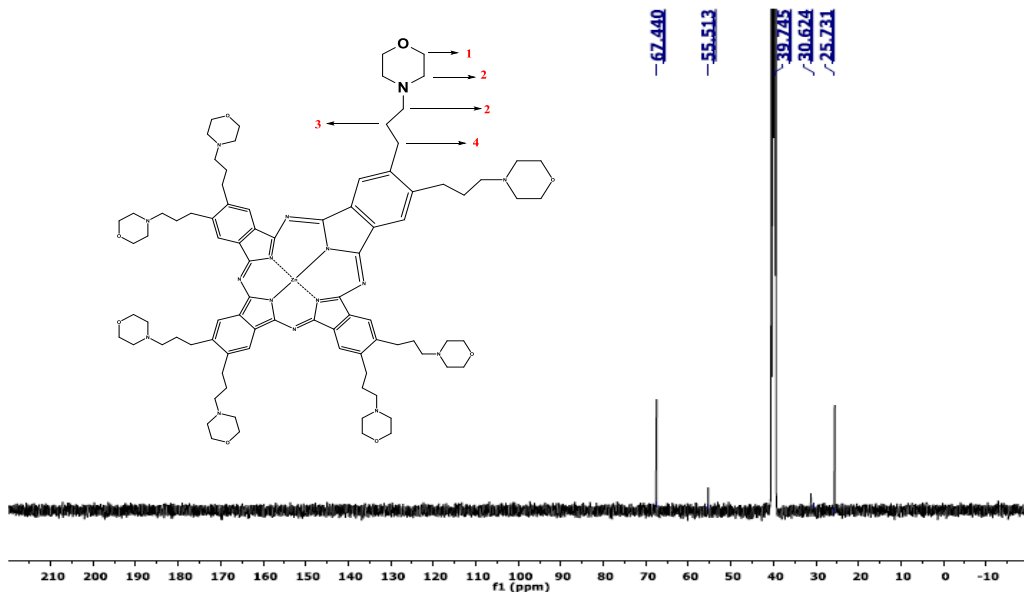
4.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis-(4-Propilmorfolin)-Ftalosiyaninato Çinko (II)

(4) Yapı Aydınlatılması ve Fotofiziksel Özellikleri



Şekil 4.20. 4 numaralı kompleksin Maldi-Tof Spektrumu

MALDI-TOF-MS spektrumları kesin karakterizasyon sağlamıştır. Doğrusal mod pozitif iyon MALDI kütle spektrumları, bir MALDI matrisi olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) kullanılarak elde edildi. Kütle spektrumunda 1596.658 [M]⁺ pikinin gözlenmesi önerilen yapının oluştuğunu desteklemektedir.



Şekil 4.21. 4 numaralı kompleksin ¹³C-NMR Spektrumu

19-000972
single_pulse

Chemical structure of compound 19-000972 is shown in the top left. The ¹H NMR spectrum (f1 (ppm)) displays several peaks with the following chemical shifts (ppm): 7.567, 3.297, 2.510, 2.367, 1.325, 1.200, 0.822, and 0.030. Integration values are provided for the peaks: 3.11 for the peak at 3.297 ppm and 3.07 for the peak at 2.367 ppm. A reference peak is visible at 0.030 ppm.

¹H-NMR [500 MHz, dms_o-d₆, δ (ppm)]: 7.90-6.53 (m, Ar-**H**, 8H), 3.29 (m, O-(CH₂)

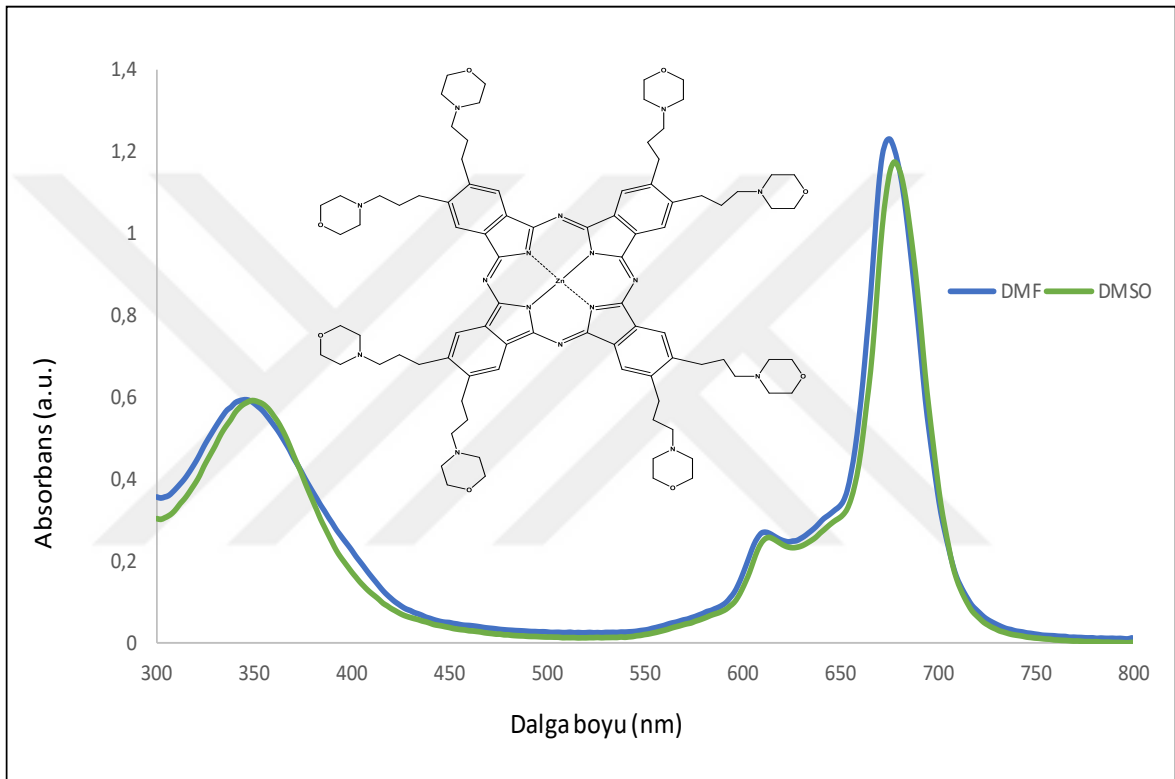
Chemical structure of compound 10 is shown in the center of the IR spectrum plot. The structure is a complex polycyclic aromatic hydrocarbon with multiple phenyl rings and a central core.

Key IR peaks (cm⁻¹) are labeled:

- 3055.94
- 2954.54
- 2919.58
- 2851.47
- 1723.91
- 1647.31
- 1607.05
- 1484.14
- 1435.57
- 1462.32
- 1377.36
- 1331.70
- 1262.22
- 1161.21
- 1090.26
- 1057.76
- 1021.99
- 1114.39
- 886.51
- 802.83
- 721.35
- 692.13

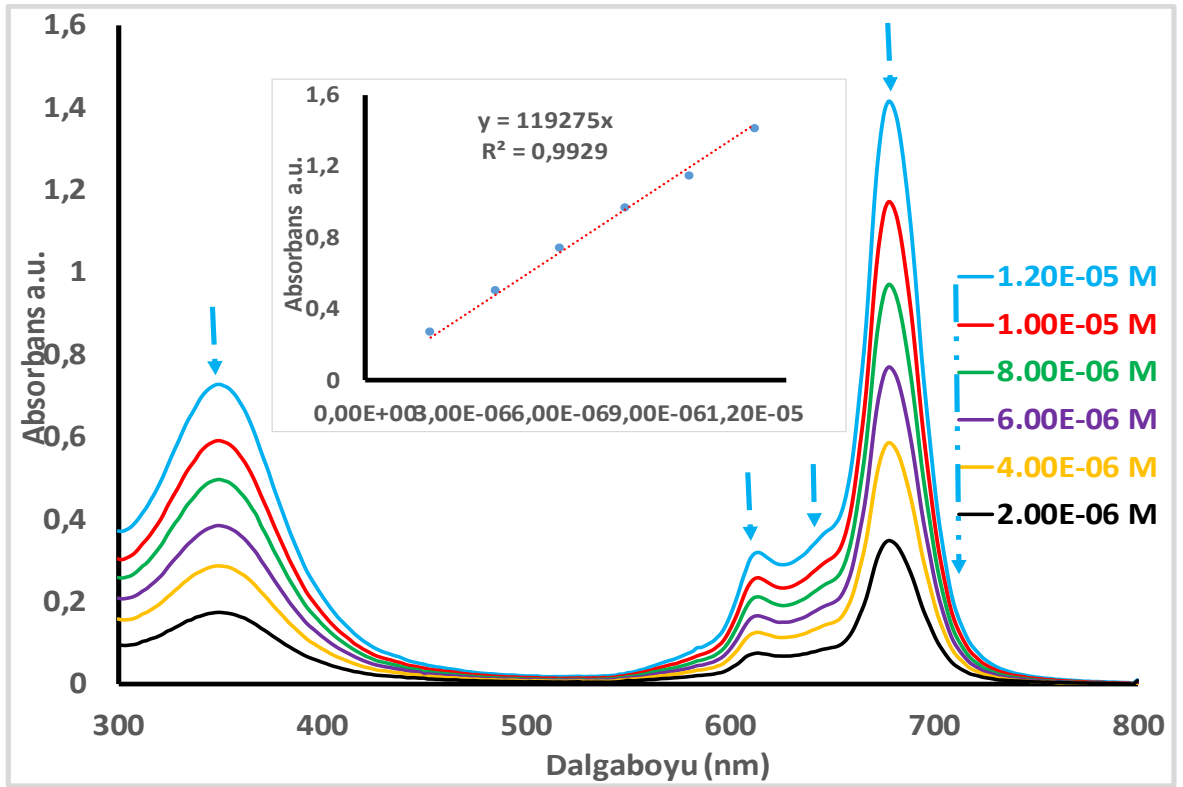
3055 (aromatik-CH), 2954, 2919, 2851 (alifatik-CH), 1647 (Ar-C=N), 1607, 1484 (Ar-C=C-), 1462, 1435(-C-N), 1377, 1331, 1262 (C-O-C), 1161, 1114, 1090, 1057, 1022, 886, 803, 721,692 (C-C).

FT-IR Spektrumu ν (cm^{-1}); 3055 (aromatik-CH gerilmesi), 2954-2851 (alifatik-CH gerilmesi), 1647 (aromatik-C=N gerilmesi), 1607-1484 (aromatik-C=C gerilmesi), 1484-1435(-C-N eğilmesi) ve 1377-1262 (C-O-C gerilmesi) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.23).

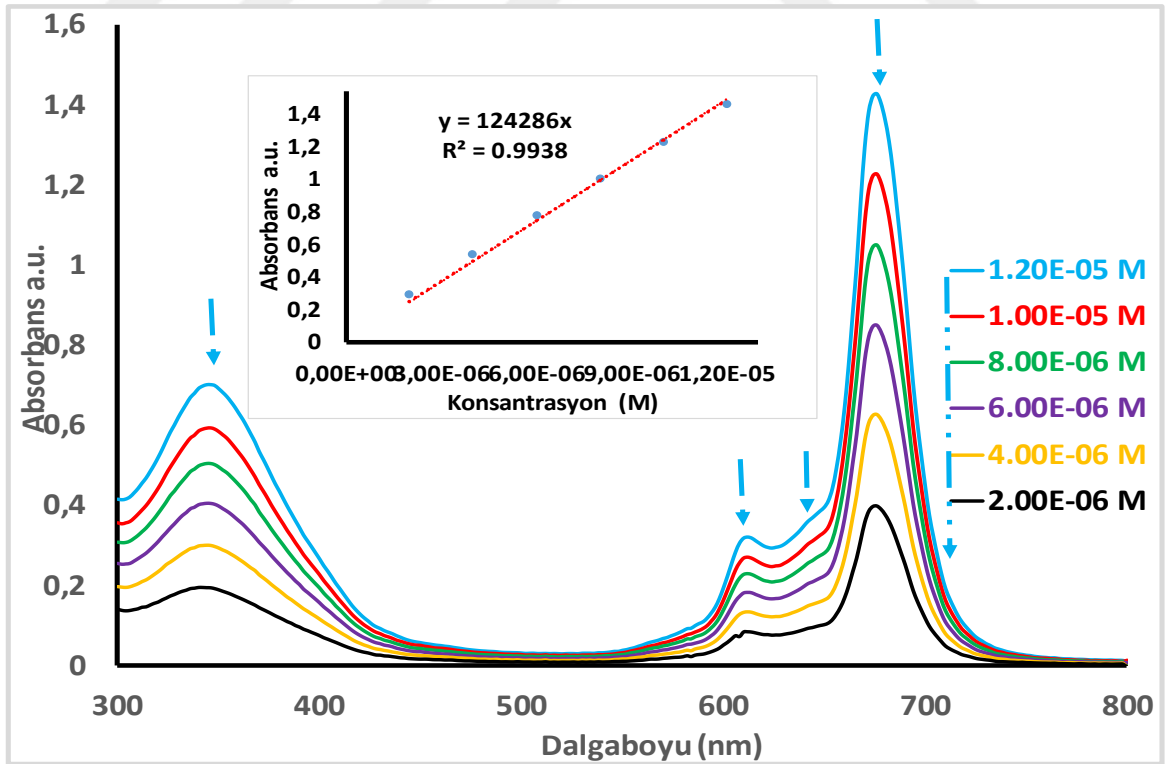


Şekil 4.24. 4 numaralı kompleksin 1×10^{-5} M derişimde DMSO ve DMF içerisinde UV-Vis spektrumu

π -elektronlarınca zengin olan Pc komplekslerinin UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm'de) ve Soret (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 farklı karakteristik band vermektedirler. 4 numaralı kompleksin DMSO ve DMF çözücüsünde 1×10^{-5} M derişimdeki UV-Vis spektrumunda; ftalosiyanimlere ait karakteristik Q bandları DMSO'da 678 nm'de DMF'de 676 nm gözlemlenirken, B (Soret) bandları ise bandları DMSO'da 352 nm'de DMF'de 350 nm civarında gözlemlenmiştir. Hedeflenen kompleksin UV-Vis Spektrum verileri ftalosiyanimlerin karakteristik özelliklerine de uymaktadır (Şekil 4.24).



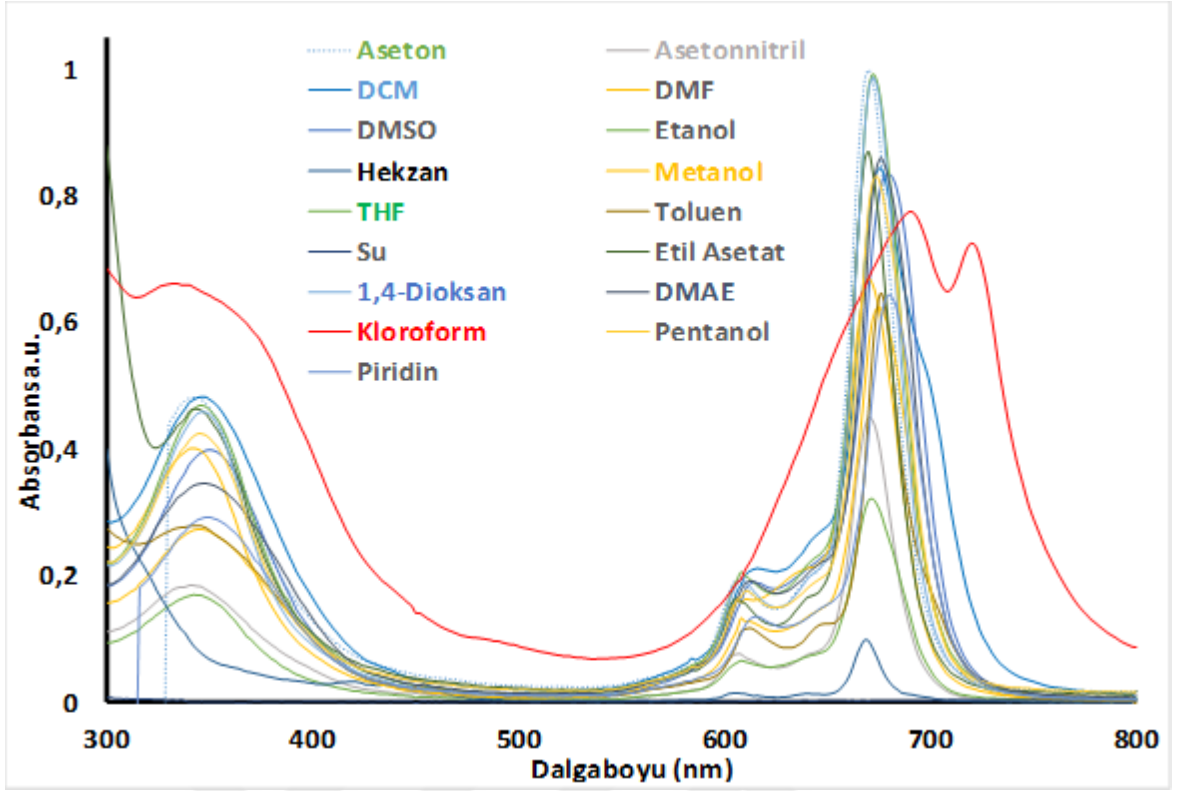
Şekil 4.25. 4 numaralı kompleksin farklı konsantrasyonlarda DMSO çözücüsünde UV-Vis spektrumu



Şekil 4.26. 4 numaralı kompleksin farklı konsantrasyonlarda DMF çözücüsünde UV-Vis spektrumu

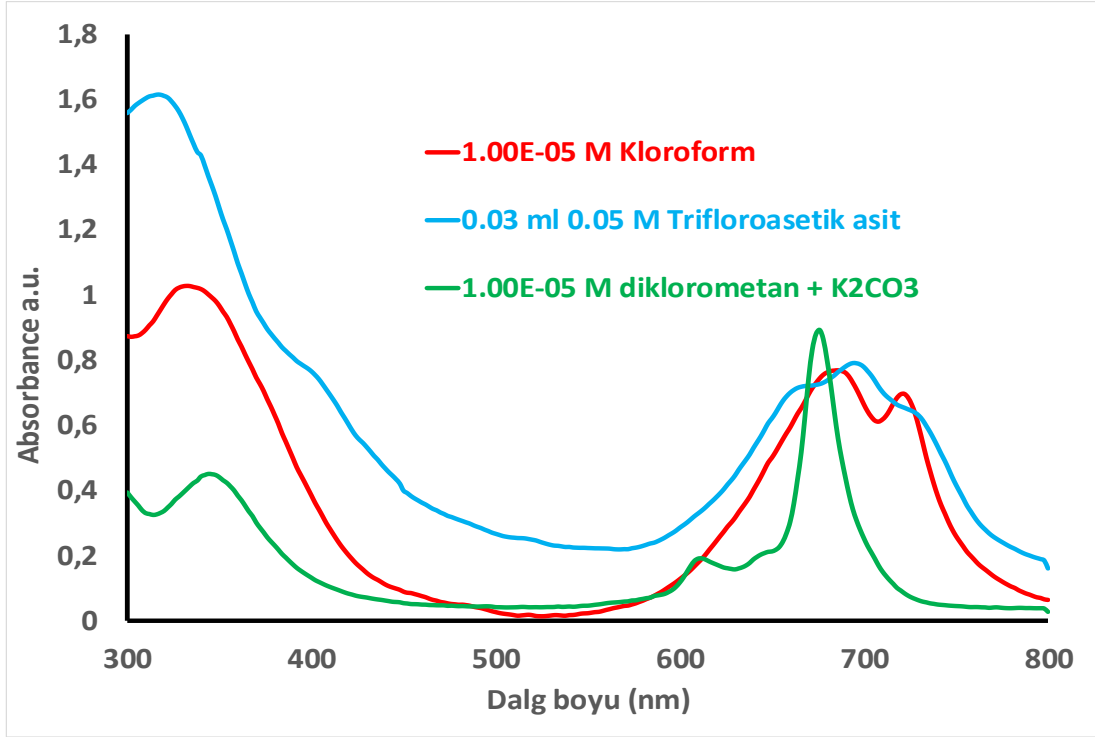
UV-Vis spektrumunda; ftalosiyaninlere ait karakteristik Q bandları 678 nm’de gözlemlenirken, B (Soret) bandı ise 348 nm civarında gözlemlenmiştir. Solventler, çözeltilerdeki absorpsiyon dalga boyunu değiştiren absorpsiyon türlerle etkileşime girebilir. Agregasyon genellikle monomerlerin, dimerlerin ve halkaların çözücü içinde daha yüksek dereceli komplekslere dahil edilmesi olarak açıklanabilir. Ftalosiyaninlerde agregasyon için, konsantrasyon, çözücünün türü, periferel veya non- periferel süstitüentler, makrosiklinin çekirdeğindeki merkezi metal iyonu ve çalışma sıcaklığı gibi bir takım parametreler vardır. Ftalosiyaninlerin uygulanmasındaki ana dezavantajlardan biri çözeltilerdeki agregasyon eğilimleridir. Ftalosiyaninlerin toplanma özelliklerinin araştırılması, PDT gibi farklı uygulamalarda kullanılabilirlikleri için foto etkinliklerinin belirlenmesi için önemlidir. Kompleksin agregasyon davranışını belirlemek amacıyla ortam sıcaklığında, ayrı ayrı DMSO (Şekil 4.25) ve DMF (Şekil 4.26) çözücülerinde 1.20×10^{-5} M ile 2.00×10^{-6} M değişen farklı konsantrasyon aralıklarında incelenmiştir.

Beer-Lambert yasası, üstte belirtilen konsantrasyon aralıklarındaki çinko(II) ftalosiyanin için uygulandı ve bu ftalosiyanin, hem DMSO hem de DMF çözücülerinde bu konsantrasyon aralıklarında hiçbir agregasyon göstermemiştir. Çinko(II) ftalosiyanin üstte belirtilen konsantrasyon aralıklarındaki monomerik davranış göstermiştir ve Beer-Lambert yasasına uyulmuştur.



Şekil 4.27. 4 numaralı kompleksin farklı çözücülerde 8×10^{-6} M konsantrasyonda UV-Vis spektrumu

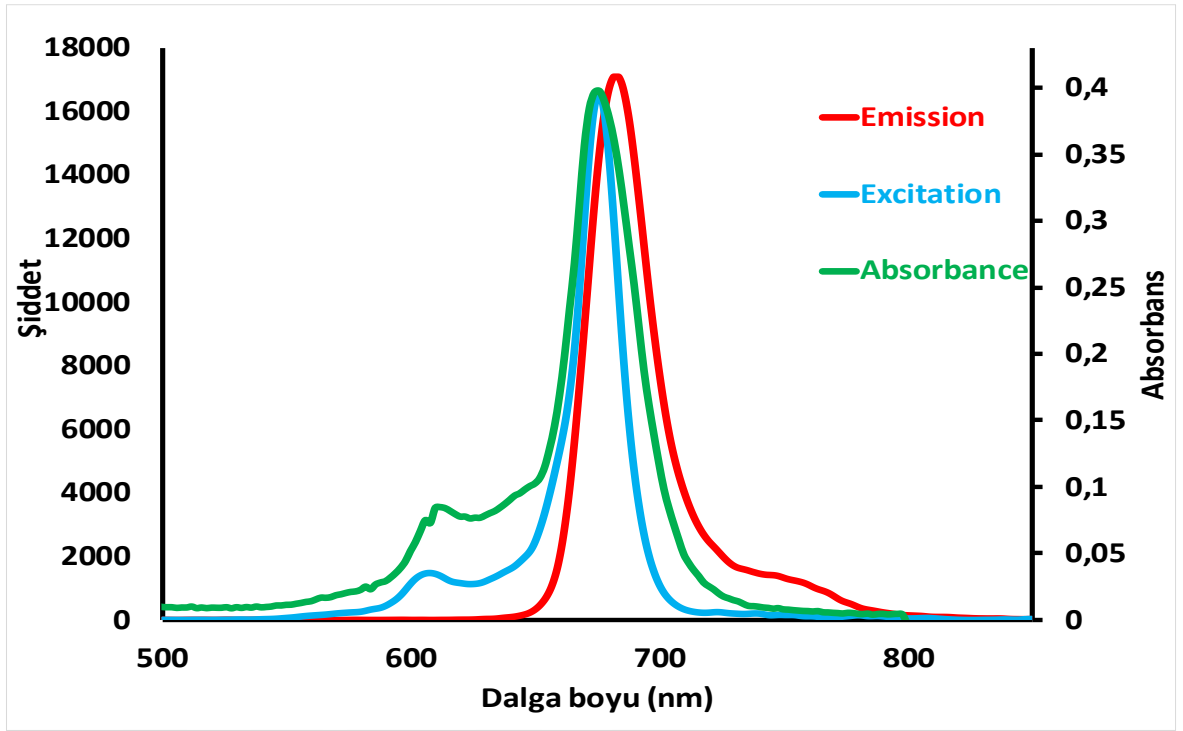
4 numaralı kompleksin agregasyon davranışı aseton, asetonitril, DCM, DMF, DMSO, etanol, hekzan, THF, toluen, su, etil asetat, 1,4-dioksan, DMAE, kloroform, pentanol, ve piridinde incelendi. Solventler, çözeltideki absorpsiyon dalga boyunu değiştiren absorpsiyon yapan türlerle etkileşime girebilir. Bu etkileşim çözücünün polaritesine, kırılma indeksine, koordinasyon gücüne ve çözünenin kimyasal yapısına bağlıdır. Belirli bir çözücü içindeki Q bandının dalga boyunun, çözücü, çözelti içindeki türlerle reaksiyona girmediği veya herhangi bir reaksiyonu tetiklemediği sürece, sadece çözücünün kırılma endeksi ile ilgili olduğu tahmin edilmektedir. Ftalosiyanın apolar çözücülerden toluen, kloroform; polar aprotik çözücülerden diklorometan, tetrahidrofuran, etil asetat, aseton, asetonitril, N,N-dimetilformamit, dimetilsülfoksit, 1,4-dioksan, piridin ve polar protik çözücülerden Metanol, etanol, pentanol, 2-dimethylaminoethanol ve suda kolayca çözünabilmektedir. Apolar solventlerden hekzanda ise az çözünmektedir. Ftalosiyanın Q bandının dalga boyunun bu farklı çözücülerden etkilendiği rapor edilmiştir (Şekil 4.27).



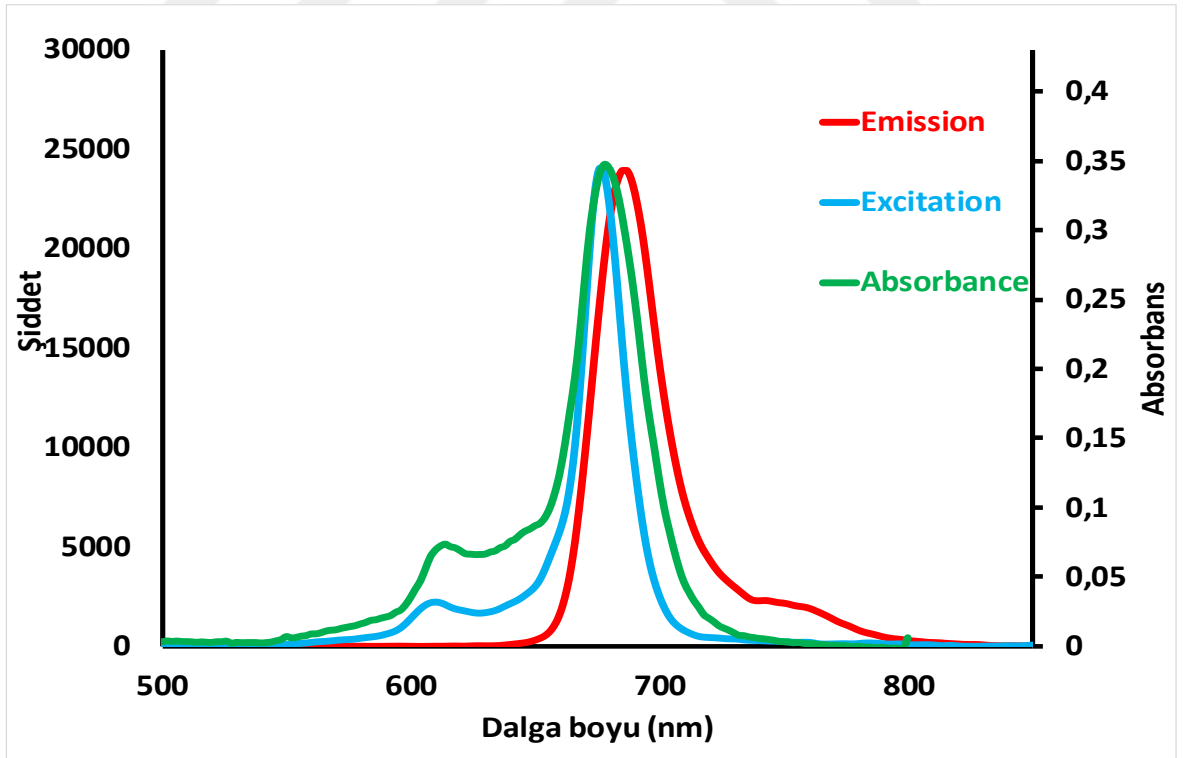
Şekil 4.28. 4 numaralı kompleksin kloroform içerisinde J-tipi agregasyon spektrumu

Ftalosiyanın farklı çözücülerdeki çözünürlük ve agregasyon özelliklerinin incelenmesi çalışmasında UV-vis spektrumunda Kloroform çözeltisinde 728 nm'de ekstra bir pik gözlemlenmiştir. Bu pik, J-tipi agregasyon yerine Pc çekirdeğindeki azot atomlarının protonlanmasıyla ilgili olabilir, çünkü kloroform az miktarda asidik safsızlıklar (genellikle HCl) içerir. Ek olarak, bu ekstra pikin absorbans şiddeti, trifloroasetik asit ilave edilerek artırıldı ve literatürde tarif edildiği gibi potasyum karbonat ilave edilerek azaldı (Zafer ve ark., 2012; Şekil 4.28).

Bu sonuç ayrıca, kloroform içindeki ftalosiyanın içindeki iç azot atomlarının protonasyonunu da doğruladı.



Şekil 4.29. 4 numaralı kompleksin DMF çözücüsünde emisyon, ekzitasyon, absorbands spektrumu

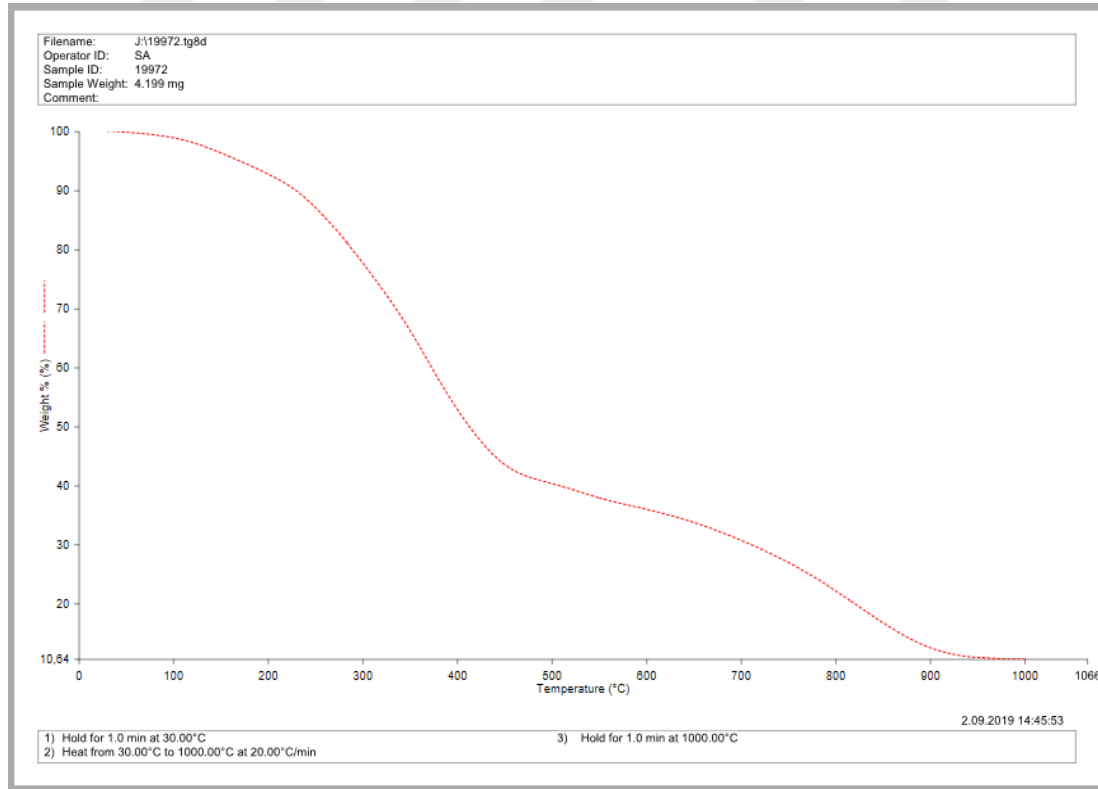


Şekil 4.30. 4 numaralı kompleksin DMSO çözücüsünde emisyon, ekzitasyon, absorbands spektrumu

Ftalosiyanilerin fotodinamik tedavide fotoduyarlastırıcı olarak kullanımını belirlemeye yönelik ilk çalışmalardan biri floresans davranışının belirlenmesidir. 4 numaralı kompleksin floresans davranışları oda sıcaklığında DMF (Şekil 4.29) ve DMSO (Şekil 4.30) çözücülerinde araştırıldı. Ftalosiyanin floresans emisyon piki DMSO çözücüsünde 687 nm’de, DMF çözücüsünde 685 nm’de gözlemlendi. Ftalosiyanin floresans eksitasyon (uyarma) piki DMSO çözücüsünde 677 nm’de, DMF çözücüsünde ise 675 nm’de gözlemlendi.

DMSO ve DMF çözücülerindeki ftalosiyanin eksitasyon (uyarma) spektrumlarının şekli DMSO ve DMF çözücülerindeki absorpsiyon spektrumlarının şekline benzerlik göstermektedir. Bu durum temel ve uyarılmış durumların nükleer konfigürasyonlarının benzer olduğunu ve bu bileşikler için hem DMSO hem de DMF çözücülerindeki uyarılmadan etkilenmediğini göstermektedir.

DMSO ve DMF çözücülerindeki ftalosiyanin için gözlenen Stokes kayması yaklaşık 10 nm olup bu durum çözücülerdeki süstitüe edilmemiş çinko(II) ftalosiyaninle (ZnPc) aynıdır. Ftalosiyaninin stokes kaymasının, süstitüe edilmiş metalli ftalosiyaninler ile benzer bölgede olduğu tespit edildi.



Şekil 4.31. 4 numaralı kompleksin TGA spektrumu

4 numaralı kompleksin termal özelliği Termogravimetrik Analiz Cihazı ile belirlenmiştir (Şekil 4.31). Ftalosiyanin kompleksinin termogravimetrik analizinde, iki basamaklı ağırlık azalması gözlenmiştir. Kompleks termal olarak 120-130 °C'den sonra bozunmaya başlamış ve bozunma 450 °C'ye kadar devam etmiştir. Ftalosiyanin halkasının bozunması olarak düşünülen ilk bozunma sonucunda %57'lik bir madde kaybı gözlemlenmiştir. İkinci bozunma aralığı ise oksijenle yakma sonucunda 450-650 °C arasında %8'lik madde kaybı ile gözlemlenmiştir. Kompleks 950 °C den sonra tamamen bozunmuştur.



BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında periferale pozisyonlardan tetrakis olarak 4-bütilmorfolin sübstitüentli çinko (II) metalli Pc kompleksi ve periferale pozisyonlardan oktakis olarak 4-bütilmorfolin sübstitüentli çinko (II) metalli Pc kompleksi Suzuki-Miyaura Kenetlenme Reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen moleküller önce çeşitli çözücülerde yıkama işlemlerine tâbii tutulmuş, sonrasında apolar çözücü sistemleri kullanılarak kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılmıştır.

Sentezlenen komplekslerin yapıları UV-Vis, ¹H-NMR, MALDI-TOF ve Floresans gibi spektreskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.

Sentezlenen yeni moleküllerin ve hedef kompleksler için çıkış maddesi olarak kullanılmak amacıyla literatürde bulunan moleküllerin moleköl ağırlıkları MALDI-TOF kütle spektreskopisi ile doğrulandı. Buna göre 2 numaralı kompleksin 1087.95 Da'da gözlemlenen pikinin [M+H]⁺ya karşılık geldiği ve 4 numaralı kompleksin 1596.658 gözlemlenen pikini [M]⁺ 'ya karşılık geldiği saptanmıştır. Sentezlenen yeni komplekslerin MALDI-TOF kütle spektreskopisi sonucu moleköl ağırlıkları doğrulanmıştır.

2 numaralı kompleksin DMSO'da 1.20×10⁻⁵ M ile 2.00×10⁻⁶ M aralıklarında konsantrasyonlarda alınan UV-Vis sonuçlarına göre komplekslerin 4-bütil morfolin gruplar ile sübstitüe edilmiş yeni Pc komplekslerinin apolar, polar, aprotik ve protik çözücülerde oldukça yüksek çözünürlüğe sahip oldukları gözlenmiştir. Polar protik çözücülerde (etanol, su) ise agregasyon yaptıkları görülmüştür. Etanol ve su dışındaki çözücülerde agregasyon yapmadığı gözlenmiştir. Yapılan UV-Vis analizleri sonucunda, sentezlenen periferale tetrakis 4-bütil morfolin sübstitüentli ftalosiyanin kompleksinin karakteristik Q bandı 684 nm'de, B (Soret) bandı ise 352 nm'de gözlenmiştir. DMSO çözücüsünde, 4-bütil morfolin gruplarının ftalosiyanin halkasına periferale pozisyonlarda tetrakis olarak sübstitüe edilmesi ile elde edilen ZnPc'nin, sübstitüe olmamış ZnPc'ye göre Q bandında 22 nm kırmızıya kaydığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, Pc halkası ile 4-bütil morfolin grubu arasında herhangi bir köprü olmadan direkt olarak bağlanıp moleküller arası Foto-indüklenmiş Elektron Transferi'nin (PET) gerçekleşmesidir. Bu doğrudan ftalosiyanin halkası ile 4-bütilmorfolin grupları arasında π konjugasyonun uzaması sonucunda meydana gelmektedir (Fukuzumi ve ark., 2012). 4 numaralı ftalosiyanin kompleksine ait karakteristik Q bandı DMSO'da 678 nm'de, DMF'de 676 nm'de; B (Soret) bandı ise DMSO'da 352 nm'de, DMF'de ise 350 nm'de gözlenmiştir. 4 numaralı kompleksin DMF ve DMSO çözücülerinde

1.20×10^{-5} M ile 2.00×10^{-6} M değişen farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumları incelenmiş ve bu konsantrasyon aralıklarında hiçbir agregasyon gözlemlenmemiştir. Elde edilen sonuçların Lambert-Beer yasasına uyduğu ve kompleksin monomerik davranış sergilediği gözlemlenmiştir. 4 numaralı kompleksin agregasyon davranışı aseton, asetonitril, DCM, DMF, DMSO, etanol, hekzan, THF, toluen, su, etil asetat, 1,4-dioksan, DMAE, kloroform, pentanol, ve piridinde incelendi. Solventler, çözeltideki absorpsiyon dalga boyunu değiştiren absorpsiyon yapan türlerle etkileşime girebilir. Bu etkileşim çözücünün polaritesine, kırılma indeksine, koordinasyon gücüne ve çözünenin kimyasal yapısına bağlıdır. Belirli bir çözücü içindeki Q bandının dalga boyunun, çözücü, çözelti içindeki türlerle reaksiyona girmediği veya herhangi bir reaksiyonu tetiklemediği sürece, sadece çözücünün kırılma endeksi ile ilgili olduğu tahmin edilmektedir. Ftalosiyanın apolar çözücülerden toluen, kloroform; polar aprotik çözücülerden diklorometan, tetrahidrofuran, etil asetat, aseton, asetonitril, N,N-dimetilformamit, dimetilsülfoksit, 1,4-dioksan, piridin ve polar protik çözücülerden Metanol, etanol, pentanol, 2-dimethylaminoethanol ve suda kolayca çözünebilmektedir. Apolar solventlerden hekzanda ise az çözünmektedir. Ftalosiyanın Q bandının dalga boyunun bu farklı çözücülerden etkilendiği rapor edilmiştir. Sentezlenen 4 numaralı kompleksin UV-vis spektrumunda kloroform çözeltisinde 728 nm'de ekstra bir pik gözlenmesi, 4 numaralı kompleksin kloroform içerisinde J-tipi agregasyon yerine Pc çekirdeğindeki azot atomlarının protonlanmasıyla ilgili olabileceği belirlendi. Bunun nedeni kloroformun az miktarda asidik safsızlıklar (genellikle HCl) içermesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu ekstra pikin absorbans şiddeti, trifloroasetik asit ilave edilerek arttırıldı ve literatürde belirtildiği gibi potasyum karbonat ilave edilerek azaltıldı (Zafer ve ark., 2012). Bu sonuç ayrıca, kloroform içindeki ftalosiyanın içindeki iç azot atomlarının protonasyonunu da doğrulamaktadır.

Periferal tetrakis ve oktakis olarak 4-bütilmorfolin sübstitüentli çinko(II) ftalosiyanınların DMSO'daki floresans kuantum verimleri, floresans ömürleri, floresans hız sabitleri ve doğal ışımaya ömürleri değerleri belirlenip rapor edilmiştir. Elde edilen spektrum ve veriler makrosiklik halkada 4-bütilmorfolin sübstitüentlerinin varlığı floresans özelliklerini oldukça zenginleştirdiğini göstermiştir.

Yapılan ^1H -NMR analizi sonuçlarına göre; Sentezlenen periferal tetrakis ve oktakis 4-bütıl morfolin sübstitüentli ftalosiyanın komplekslerine ait ^1H -NMR spektrumlarının önerilen yapılar ile uyum içerisinde olduğu rapor edildi. Buna göre 2 numaralı kompleksin ^1H NMR spektrumunda; aromatik $-\text{CH}$ protonlarının rezonansları, 7.90-6.53 ppm'lerde; gözlemlendi. Ayrıca 2 numaralı kompleksin karakteristik pikleri; O atomuna yakın metil

grubu protonları (O-CH₂), 2.3-1.26 ppm'de; N atomuna yakın metil grubu protonlarından (N-CH₂) ve N-(CH₂)₃'ün pikleri sırasıyla; 2.46-1.29 ppm ve 2.3-1.26 ppm'lerde gözlenmiştir. 4 numaralı kompleksin ¹H NMR spektrumunda; 7.90-6.53 ppm'lerde, aromatik -CH protonlarının rezonansları gözlemlendi. Ayrıca 4 numaralı kompleksin karakteristik pikleri; 3.29 ppm'de, O atomuna yakın metil grubu protonları (O-CH₂); 2.5-2.36 ppm'lerde, C atomuna yakın metil grubu protonlarının (C-CH₂) ve 2.46-2.29 ppm'lerde N atomuna yakın metil grubu protonlarından (N-CH₂) piki gözlenmiştir

Sentezlenen komplekslerin DMSO'da; eksitasyon spektrumlarının, absorpsiyon spektrumlarından farklı olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise simetri kaybından veya uyarılmadan sonra agregasyon davranışı göstermesinden kaynaklanmaktadır. 2 numaralı kompleksin floresans emisyonu, absorpsiyon ve uyarma spektrumları periferik olarak 4-propilmorfolin sübstitüentli ftalosiyanin, sırasıyla örnek olarak verilmiştir. Çalışılan ftalosiyanin için Stokes kayması 14 nm'dir. Gözlenen Stokes kayması ftalosiyaninlerin stokes kaymasıyla aynı bölge içinde bulunmaktadır. Gözlemlenen stokes kayması sübstitüe grup ile Pc halkası arasında gerçekleşen PET'den kaynaklanmaktadır (Fukuzumi ve ark., 2012). Eksitasyon(uyarma) spektrumu, absorpsiyon(soğurma) spektrumundan farklıdır. Bu simetri kaybına bağlı olarak büyük olasılıkla uyarılmanın ardından moleküllerde değişiklikler veya uyarılmanın ardından agregasyon davranışında ki değişiklikler olduğunu göstermektedir. Sübstitüe edilmiş çinko metalli ftalosiyanin bileşiğinin Stokes Shift kayması, sübstitüe edilmemiş çinko metalli ftalosiyanin bileşiğinin (Williams ve Barry, 2004) ve sübstitüe edilmiş bazı çinko metalli ftalosiyanin komplekslerinden daha uzun olduğu bulunmuştur. 4 numaralı kompleksin floresans davranışları oda sıcaklığında DMSO ve DMF çözücülerinde araştırıldı. Kompleksin floresans emisyon piki DMSO çözücüsünde 687 nm'de, DMF'de 685 nm'de gözlemlendi. Kompleksin floresans eksitasyon (uyarma) piki DMSO çözücüsünde 677 nm'de, DMF çözücüsünde ise 675 nm'de gözlemlendi. DMSO ve DMF'deki ftalosiyanin eksitasyon (uyarma) spektrumlarının şekli DMSO ve DMF çözücülerindeki absorpsiyon spektrumlarının şekline benzerlik göstermektedir. Bu durum temel ve uyarılmış durumların nükleer konfigürasyonlarının benzer olduğunu ve bu bileşikler için hem DMSO hem de DMF çözücülerindeki uyarılmadan etkilenmediğini göstermektedir. DMSO ve DMF çözücülerindeki ftalosiyanin için gözlenen Stokes kayması yaklaşık 10 nm olup bu durum çözücülerdeki sübstitüe edilmemiş çinko(II) ftalosiyaninle (ZnPc) aynıdır. Ftalosiyaninin stokes kaymasının, sübstitüe edilmiş metalli ftalosiyaninler ile benzer bölgede olduğu tespit edildi.

Sentezlenen komplekslerin, yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık göstermektedir. TGA analizleri sonucunda ise sentezlenen kompleksler Pc'lere ait tipik termal kararlılıklarını göstermiştir. Hem 2 numaralı kompleksin termogravimetrik analizinde hem de 4 numaralı kompleksin termogravimetrik analizinde iki basamaklı ağırlık azalması gözlenmiştir. İlk bozunma aralığında ftalosiyanin halkasının bozunması gözlemlenirken ikinci bozunma aralığında oksijenle yakma sonucunda madde kaybının olduğu gözlemlenmiştir.

Periferal pozisyonlarında oktakis ve tetrakis olarak 4-bütil morfolin grupları içeren bu iki yeni çinko(II) metalli ftalosiyanin komplekslerinin sahip oldukları bazı özelliklerinden (yüksek dalga boyunda absorpsiyon yapabilmeleri, molekül içinde yüksek enerjili etkileşimleri, polar ve apolar çözücülerde yüksek çözünürlükleri) dolayı fotodinamik terapilerde uygun fotoduyarlastırıcılar olarak kullanılabilmesi söz konusudur (Pişkin, 2010).

Biyoaktif moleküller olan morfolin türevi grubun ftalosiyanin kompleksine sübstitüent olarak bağlanması, bu komplekslerin biyolojik alanlarda daha fazla kullanılabilmesine olanak sağlayabilir.

KAYNAKLAR

- Ahsen V., Yilmazer E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu Ö., 1988. Synthesis and Characterization of Metal Free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2: 401-406.
- Ali H., Van Lier J.E., 1999. Metal Complexes as Photo- And Radio Sensitizers. Chem.Rev., 99: 2379-2450.
- Ali H., van Lier J.E., 1997. Synthesis of Mono Functionalised Phthalocyanines Using Palladium Catalysed Cross-Coupling Reactions. Tetrahedron Lett. 38: 1157–1160.
- Al-Raqa S.Y., Köksoy B., Durmus M., 2017. A Novel Lutetium(III) Acetate Phthalocyanine Directly Substituted With N,N' Dimethylaminophenyl Groups via C-C Bonds and its Water-Soluble Derivative for Photodynamic Therapy, Tetrahedron Letters 58: 685-689.
- Amatore C., 2011. Kinetic Data for the Transmetalation/Reductive Elimination in Palladium Catalyzed Suzuki–Miyaura Reactions: Unexpected Triple Role of Hydroxide Ions Used as Base. Chem. Eur. J., 17: 2492-2503.
- Astruc 2011. The 2010 Chemistry Nobel Prize to R.F Heck, E. Negishi and A. Suzuki for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Anal. Bioanal. Chem., 399: 1811-1814.
- Aytekin A., 2016. Schiff Baz Fonksiyonel Grup İçeren Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, Türkiye.
- Chaabane R. B., Adne`ne Ltaie Kaabi L., Ben Ouada H., Jaffrezic-Renault N., Davenas J., 2006. Influence of Ambient Atmosphere on the Electrical Properties of Organic Thin Film Transistors. Materials Science and Engineering C. 26: 514-518
- Cogal S., Erten-Ela S., Ocakoglu K., 2015. Oksuz A. U., Asymmetric Phthalocyanine Derivatives Containing 4-Carboxyphenyl Substituents for Dye-Sensitized Solar Cells, Dyes and Pigments 113: 474-480.
- Çapkın A., 2014. 7-Oksi-4,8-Dimetilkumarin-3- Propanoik asit Etil ester Sübstitüentli Çinko, İndiyum ve Magnezyum Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokimyasal Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Marmara

Üniversitesi, Türkiye.

De Filippis M.P., Dei D., Fantetti L., Roncucci G., 2000. Tetrahedron Lett., 41: 9143.

De La Torre G., Vazquez P., Agullo-Lopez F., Torres T., 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications. J. Mater. Chem, 109: 1671-1683.

Del Rey B., Keller U., Torres T., Rojo G., Agullo-Lopez F., Nonell S., Marti C., Brasselet S., Ledoux I., Zyss J., 1998. Synthesis and Nonlinear Optical, Photophysical, and Electrochemical Properties of Subphthalocyanines. J. Am. Chem. Soc., 120: 12808-12817.

Dinçer H.A., Gül A., Koçak M.B., 2004. A Novel Route to 4-chloro-5-alkyl Phthalonitrile and Phthalocyanines Derived From It. J. Porphyrins Phthalocyanines, 8: 1204-1208.

Dodsworth E. S., Lever, A. B. P., Seymour P. ve Leznoff C. C., 1985. Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines. J. Phys. Chem., 89: 5698-5705.

Dubinina T. V., Tychinsky P. I., Borisova N. E., Maklakov S. S., Sedova M. V., Kosov A.D., Tomilova L. G., Zefirov N. S., 2017. Zinc Complexes Of 3-(Ethylthio)Phenyl-Substituted Phthalocyanines and Naphthalocyanine: Synthesis and Investigation of Physicochemical Properties, Dyes and Pigments, 144: 41-47

Engelkamp H., Van Nostrum C.F., Nolte R.J.M., Picken S.J., 1998. Shish Kebab- Lik Chirality. Chem. Commun., 9: 979-980.

Fernandez-Lazaro F., Torres T., Hauschel B., Hanack M., 1998. Hemiporphyrazines as Targets for the Preparation of Molecular Materials: Synthesis and Physical Properties, Chem. Rev., 98: 563-575.

Fukuzumi S., Honda T., Kojima T., Structures and Photoinduced Electron Transfer of Protonated Complexes of Porphyrins and Metallophthalocyanines, Coord. Chem. Rev. 256: 2488-2502.

Günsel A., 2008. Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyenin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, Türkiye.

Hamuryudan E., 1994. Diaza-Dioksa Sübstitüe Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.

- Hanack M., Renz G., Ströhle J., Schmid, S., 1991. Synthesis and Characterization of Substituted (1,2 Naphthalocyanine) Iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes. *J.Org.Chem.*, 56: 3501-3509.
- Hanack M., Schmid G., Sommerauer M., 1993. Chromatographische Trennung Der Vier Möglichen Konstitutionsisomere Eines Tetrasubstituierten Phthalocyanins am Beispiel von Tetrakis(2-Ethylhexyloxy)Phthalocyaninatonicel(II). *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 105: 1540-5422.
- Hasrat Ali, Ait-Mohand S., Gosselin S., Van Lier J. E., Guêrin B., 2011. Phthalocyanine Peptide Conjugates via Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions,. *The Journal of Chemistry*, 76: 1887–1890,
- Henari F., Davey A., Blau W., Haisch P., Hanack M., 1999. The Electronic and Non-Linear Optical Properties of Oxo-Titanium Phthalocyanines. *J. Porphyrin Phthalocyanines*, 3: 331-338.
- Jasat A., Dolphin D., 1997. Expanded Porphyrins and Their Heterologs. *Chem. Rev.*, 97: 2267–2340.
- Jiang J., Kasuga K., Arnold D. P., Nalwa H. S., 2001. Supramolecular Photosensitive an Electro-active Materials. Academic Press, New York, 113 p.
- Kahl S.B., Li J., 1996. Synthesis and Characterization of a Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy. *Inorg. Chem.*, 35: 3878-3880.
- Kalz W., Homborg H., Küppers H., Kennedy B..J, Murray M.S., 1984. *Naturforsch., Teil B*, 39: 1478.
- Kantar C., 2009. Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Türkiye.
- Karaoglan G.K., Gümrükçü G., Koca A., Gül A., 2011. The Synthesis, Characterization, Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of a Novel, Cationic, Water Soluble Zn Phthalocyanine With Extended Conjugation. *Dyes and Pigments*, 88: 247- 256.

- Katrin K., Nihal A., Tracy C., David B., Hasan M., 2000. Up-regulation Of Clusterin During Phthalocyanine 4 Photodynamic Therapy Mediated Apoptosis of Tumor Cells and Ablation Of Mouse Skin Tumors. *Cancer Res.*, 60: 5984-5987.
- Kennedy B. J., Murray K.S., Zwack P.R., Homborg H., Kalz W., 1986. *Inorg. Chem.*, 25: 2539-2545.
- Kim S. J., Matsumoto M., Shigehara K., 2000. Synthesis Andelectrical Properties of on Dimensional Octacyanmetallophthalocyanine (M:Fe,Co). *J. Porphyrin Phthalocyanines*, 41: 136-144.
- Kimura M., Nakada K., Yamaguchi Y., Hanabusa K., Shirai H., Kobayashi N., 1997. Dendric Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization of a Zinc(II)Phthalocyanine[8]3-Arborol, *J.Chem. Soc.. Chem. Commun.*, 13: 1215-1216.
- Kobayashi N., Lever A.B.P., 1987. Cation or Solvent-Induced Supermolecula Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 109: 7433-7441.
- Koray A.R., Ahsen V. ve Bekaroğlu Ö., 1986. Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 127: 932-933.
- Koshev E.I., Solev'eva L.I., Mikhalenko S.A. ve Luk'yanets E.A., 1976. *Mendeleev Chem. J. (V. 21)* 465 p.
- Kurti L. and Czako B., 2005. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier Academic Press, USA, 810 p.
- Leznoff C.C. ve Hall T.W., 1982. *Terahedron Lett.*, (V. 23) New York. 3023 p.
- Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., 1996. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, (V.4). Weinheim.
- Leznoff C.C., Lever A.B.P., 1993. *Phthalocyanines Properties and Applications*. (V. 1) VCH, Weinheim.
- Mabeck J.T., Malliaras G.G., 2006. Chemical and Biological Sensors Based on Organic Thin Film Transistors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384: 343-353.

- Mathews S.J., Chaitanya Kumar S., Giribabu L., Venugopal Rao S., 2007. Nonlinear Optical and Optical Limiting Properties of Phthalocyanines in Solution and Thin Films of PMMA at 633 nm Studied Using a cw Laser. *Materials Letters*, 61: 4426–4431.
- Maya E.M., Haisch P., Vazquez P., Torres T., 1998. Synthesis and Characterization of Tetraethynylphthalocyanines. *Tetrahedron*, 54: 4397-4404.
- McHugh A. J., Gouterman M., Weiss C., 1972. Porphyrins XXIV. Energy, Oscillator Strength, and Zeeman Splitting Calculations (SCMO-CI) for Phthalocyanine, Porphyrins, and Related Ring Systems. *Theoret. Chim. Acta*, 24: 346-370
- McKeown N.B., 1998. *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function* Cambridge University Press, Cambridge. 197 p.
- Moan J. and Peng Q., 2003. Sensitizers for PDT: Phthalocyanines. *Photodynamic Therapy* (Patrice T., ed.), Sun Fung Offset Binding Co. Ltd., Hong Kong.
- Mohammed K. A., Collins R. A., 1986. Phase Behaviour of Copper and Zinc Phthalocyanines. *Ther. Acta*, 104: 377-381.
- Monahan A.R., Brado J.A. De Luca A.F., 1972. The Dimerization of a Copper(II) Phthalocyanine Dye in Carbon Tetrachloride and Benzene. *J. Phys. Chem.*, 7: 446-449.
- Moser F.H. ve Thomas A.L., 1983. *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*. CRC. (V. 2). Boca Raton: Florida.
- 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. *Inorg. Chem.*, 27: 1287-1291.
- Ogunsipe A., Nyokong T., 2005. Photophysical and Photochemical Studies of Sulphonated Non-Transition Metal Phthalocyanines in Aqueous and Non-Aqueous Media. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 173: 211-220.
- Pawlowski G., Hanack M., 1980. A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines. *Synthesis*, 4: 287-289.
- Phillips D., 1997. *Progress in Reaction Kinetics*. 3/4, 22: 173-300

- Pişkin M., 2010. 2h-1-Benzopiran-2-On Türevi Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Doktora Tezi. Marmara Üniversitesi, Türkiye
- Qiu L., Zhai J., Shen Y., Guo L., Ma G., Liu Y., Mi J., Qian S., 2005. Preparation of a Novel Class of A Phthalocyanine Containing Cross-Linked Polymers and Their Thin Films. *Thin Solid Films*, 471: 96–99.
- Roderick B., 2000. *The Transition Metals Used in Organic Synthesis*. Sheffield Academic Edition. London,
- Saranavan S., Mathai, C. J., Anantharaman M. R., Venkatachalm S., Prabhakarn P. V. J., 2004. Dielectric and Conductivity Studies on Tetrameric Cobalt Phthalocyanines. *Appl Polym. Sci*, 91: 2529-2535.
- Sastre A., del Rey B., Torres T., 1996. Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push Pull Phthalocyanines. *J. Org. Chem.*, 61: 8591–8597.
- Schaffer A. M., Gouterman M., Davidson E. Theoret R., 1973. *Chim. Acta*, 30: 9.
- Schouten P. G., Van der Pol J. F., Zwikker J. W., Drenth W., Picken, S. J., 1991. Microwave Conductivity in The Columnar, Discotic Mesophase of Undoped, Peripherally Octa-alkoxy Substituted Phthalocyanines. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 195: 291-305.
- Schutte W.J., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H., 1993. Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution. *J. Phys. Chem.*, 97: 6069-6073
- Sielcken O. E., van Tilborg M. M., Roks M. F. M., Hendriks R., Drenth W., Nolte, R. M. J., 1987. Synthesis and Aggregation Behavior of Hots Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, *J. Am. Chem. Soc.*, 109: 4261-4265.
- Sommerauer M., Rager C., Hannack M., 1996. *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 10085.
- Sugimori T., Torikata M., Nojima J., Tominaka S., Tobikawa K., Handa M., Kasuga K., 2002. Preparation and Properties of Octa-Substituted Phthalocyanines Peripherally Substituted With Phenyl Derivatives, *Inorganic Chemistry Communications* 5: 1031–1033.
- Suzuki A., 2005. Carbon-Carbon Bonding Made Easy, *Chem. Commun.* 4759-4763.

- Tanese M.C., Fine D., Dodabalapur A., Torsi L., Interface and Gate Bias Dependence Responses of Sensing Organic Thin-Film Transistors. *Biosensors and Bioelectronics*, 21: 782-788
- Terekhov D. S., Nolan K. J. M., McArthur C. R., Leznoff C. C., 1996. Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkynylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on Their ¹H NMR Spectra. *The Journal of Organic Chemistry*, 61: 3034-3040.
- Thomas A.L., 1990. *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton Florida. 285 p.
- Topal T., 2008. Mikrodalga Enerjisi ile Yeni Ftalosiyenin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi. Gebze Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Turek P., Petit P., Andre J. J., Simon J., Even R., Boudjema B., Guillaud G., Maitrot M., 1987. A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 109: 5119-5122.
- Williams A.C., Barry B.W., 2004. Penetration Enhancers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 56: 603-618.
- Wöhrle D., Benters R., Suvorova O., Schnurpfeil G., Trombach N. ve Rai T. B., 2000. Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 4: 491-497.
- Wöhrle D., Meyer G., Wahl B., 1980. Polymere Phthalocyanine Und Ihre Vorstufen, 1. Reaktive Oktafunktionelle Phthalocyanine Aus 1,2,4,5-Tetracyanbenzol. *Di Makromol. Chem.*, 181: 2127–2135.
- Wöhrle D., Shopova M., Müller S., Milev A.D., Mantareva V.N., Krastev K.K., 1993. Liposome-Delivered Zn(II)-2,3-Naphthalocyanines as Potential Sensitizers For PDT: Synthesis, Photochemical, Pharmacokinetic and Phototherapeutic Studies. *Photochem. Photobiol. B.*, 21: 155-165.
- Yanık H., Al-Raqa S., Aljuhani A., Durmus M., 2016. The Synthesis of Novel Directly Conjugated Zinc(II) phthalocyanine via Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction and its Quaternized Water-Soluble derivative: Investigation of Photophysical and Photochemical Properties *Dyes and Pigments*, 134: 531-540.

- Yuksel F., Atilla D., Ahsen V., 2007. Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines. *Polyhedron*, 26: 4551–4556.
- Zafer O., Efe B.O., Durmuş M., Dumludağ F., Özkaya A.R., Bulut M., 2012. Novel Alpha-7-Oxy-4-(4-Methoxyphenyl)-8-Methylcoumarin Substituted Metal-Free, Co(II) and Zn(II) Phthalocyanines: Photochemistry, Photophysics, Conductance and Electrochemistry. *Dyes Pigm*, 95: 540-552.
- Zyskowski C.D., Kennedy V.O., 2000. Compounds in the Series From Boron Subphthalocyanine to Boron Subphthalocyanine. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4: 07-712.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatih MUTLU

Doğum Yeri : Buca/İzmir

Doğum Tarihi : 23.08.1992

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat
Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-
Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı devam
ediyor.

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- a) Yayınlar -SCI -Diğer
- b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal
- c) Katıldığı Projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

- Akdeniz Yaş Gıda : 2018-2019
- Birleşim Eğitim Kurumları : 2019-

İLETİŞİM

E-posta Adresi : fatihmutlu35@gmail.com -
fatihmutlu@stu.comu.edu.tr