



T.C.
AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2-HİDROKSİ-6-METOKSİİSONİKOTİNİK ASİT İÇEREN ÇİNKO
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aslı YILDIRIM

TEMMUZ

ASLI YILDIRIM

KİMYA ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2022

**2-HİDROKSİ-6-METOKSİİSONİKOTİNİK ASİT İÇEREN ÇİNKO
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Aslı YILDIRIM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Nesuhi AKDEMİR

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2022

Yüksek Lisans Tezi Kabul ve Onay Sayfası

Aslı YILDIRIM tarafından hazırlanan “2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotirik Asit içeren Çinko Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Amasya Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Nesuhi AKDEMİR

Kimya Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin,kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Başkan: Prof. Dr. Erbil AĞAR

Kimya Anabilim Dalı, Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Bu tezin,kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Aysin ZÜLFİKAROĞLU

Kimya Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin,kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 26/07/2022

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Ümit YILDIRIM

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Aslı Yıldırım

26.07.2022

2-HİDROKSİ-6-METOKSİİSONİKOTİNİK ASİT İÇEREN ÇİNKO FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

ASLI YILDIRIM

AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2022

ÖZET

Kimyasal kararlılığı ve yapısal özelliği bakımından birçok alanda görebileceğimiz ftalosiyanın, sudaki çözünürlüğünün düşük olması gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu özellik biyolojik ve medikal alanda kullanımını kısıtlamaktadır. Giderilmesi içinde hidrofobik özelliğe sahip olan ftalosiyanine (periferal veya non periferal kısımlarına) hidrofilik süstitüentler bağlanması yeterlidir.

Yapılan bu çalışmanın ilk basamağında Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat sentezlendi. İkinci basamağında ise 3-nitro ftalonitril, 4-nitroftalonitri ve 4,5-dikloro ftalonitril sentezlendi. İlk basamakta sentezlenen Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat ile 2.basamakta elde edilen ftalonitrillerle sırasıyla etkileştirildi. Etkileşim sonucu sırasıyla, Metil 2-(3,4-disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat, Metil 2-(2,3 Disiyan-6-Metoksifenoksi)-6-Hidroksiisonikotinate, Metil 2-(2-Kloro-4,5-Disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat maddeleri elde edildi. Elde edilen bu başlangıç maddeleri çinkoasetetat ve kinolinle etkileştirilerek siklotetramerizasyon gerçekleştirilerek ftalosiyaninler oluşturuldu. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın, Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın, Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın elde edildi. Elde edilen ftalosiyaninler LiOH çözeltisi ile etkileştirildi.

Elde edilen ftalosiyaninler IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve UV-vis. spektrumları ile karakterize edildi.

Sayfa adeti : 90
Anahtar Kelimeler : Suda Çözünebilen Ftalosiyaninler, Ftalonitril, Metil 2-Hidroksi-6-
Metoksiisonikotinat
Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Nesuhi AKDEMİR

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZINC PHTHALOCYANINES
CONTAINING 2-HYDROXY-6-METHOXYISONICOTINIC ACID

(M.Sc. Thesis)

Ash YILDIRIM

AMASYA UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2022

ABSTRACT

Phthalocyanine, which we can see in many areas in terms of its chemical stability and structural properties, has some disadvantages such as its low solubility in water. This feature restricts its use in the biological and medical field. It is sufficient to bind hydrophilic substituents to phthalocyanine (peripheral or non-peripheral parts), which have a hydrophobic property in order to eliminate it.

In the first step of this study, Methyl 2-Hydroxy-6-Methoxyisonicotinate was synthesized. In the second step, 3-nitro phthalamide, 4-nitrophthalamide and 4,5 dichloro phthalamide were synthesized. It was respectively affected by 6-methoxyisonicotinate synthesized in the first step and phthalamides obtained in the second step. The result of the interaction, respectively, Metil 2-(3,4-disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat, Metil 2-(2,3 Disiyano-6-Metoksifenoksi)-6-Hidroksisonikotinate, Metil 2-(2-Kloro-4,5-Disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat materials were obtained. These initial substances obtained were reacted with zincacetate and quinoline and cyclotetramerization was carried out to form phthalocyanines. Zinc Phthalocyanines containing Methyl 2-Hydroxy-6-Methoxyisonicotinate in the Peripheral Position, Zinc Phthalocyanine containing Methyl 2-Hydroxy-6-Methoxyisonicotinate in the Nonperipheral Position, Chlorine and Methyl 2-Hydroxy-6-Methoxyisonicotinate in the Peripheral Position were obtained. The obtained phthalocyanines were affected by LiOH solution.

The obtained phthalocyanines are characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and UV-vis spectra.

Page Number : 90
Key Words : Water Soluble Phthalocyanines, Phthalonitrile,
Methyl 2-Hydroxy 6-methoxyisonicotinate
Supervisor : Asst.Prof.Dr. Nesuhi AKDEMİR

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya başlamama vesile olan ve çalışma süresi boyunca gerek laboratuvar gerek araştırma gerekse teorik konularda engin tecrübeleriyle beni aydınlatan, yol gösteren danışman hocam Dr.Öğr. Üyesi Nesuhi AKDEMİR'e, sonsuz teşekkür ederim. Lisansüstü öğrencilerinden Hatice UYSAL'a tez aşamasında yardımları için teşekkür ederim.

Amasya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve yüksek lisans öğrencilerine yardımları için teşekkür ederim.

Beni bugüne getiren, emeklerinin boşa gitmediğini bilmesini istediğim cennet kokulu rahmetli annem Safiye GÜNEŞ'e edemeyeceğim kadar çok teşekkür ederim.

Ayrıca eşim Serkan YILDIRIM ve aileme maddi, manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Ftalosiyanın ve Özellikleri.....	2
2.2. Ftalosiyanın UV-vis Spektrum Özellikleri.....	5
2.3. Ftalosiyanınlerde Agregasyon.....	6
3.SUDA ÇÖZÜNEBİLEN FTALOSİYANİNLER.....	8
3.1.Anyonik Suda Çözünebilen Ftalosiyanınler.....	9
3.1.1. Sülfolanmış ftalosiyanınler	10
3.1.2. Fosfor bazlı süstitüe ftalosiyanınler.....	23
3.1.3. Karboksilat ve karboksilat süstitüe ftalosiyanınler.....	24
3.2.Katyonik Suda Çözünebilen Ftalosiyanınler	30
3.2.1. Kuaternizasyon reaktifleri.....	30
3.2.2. Kuaternize aminler	31
3.2.3. Kuaternize aromatik azot atomları	33
3.3.Zwıteryonik Ftalosiyanınler	38
3.4.İyonik Olmayan Suda Çözünebilen Ftalosiyanınler	39

	Sayfa
3.4.1. Polietilen glikol süstitüe ftalosiyanimler	39
3.4.2. Polihidroksi ve benzeri bileşikler	43
3.4.3. Tiyoller.....	44
3.4.4. Aminler	45
4. PİRİDİN VE TÜREVLERİ.....	46
4.1.Piridinin Yapısı.....	46
5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	48
5.1. Deneylede Kullanılan Kimyasal Maddeler	48
5.2. Kullanılan Cihazlar	49
5.3. Sentezlenen Bileşikler.....	49
5.3.1 3-Nitroftalik Anhidrit sentezi.....	49
5.3.2. 3-Nitroftalimid sentezi.....	49
5.3.3 3-Nitroftalamid sentezi	50
5.3.4. 3-Nitroftalonitril sentezi	50
5.3.5. 4-Nitroftalimid sentezi.....	51
5.3.6 4-Nitroftalamid sentezi	51
5.3.7. 4-Nitroftalonitril sentezi	52
5.3.8. 4,5-Dikloroftalik Anhidrit sentezi	52
5.3.9. 4,5-Dikloroftalimid sentezi	53
5.3.10. 4,5-Dikloroftalamid sentezi.....	53
5.3.11. 4,5-Dikloroftalonitril sentezi.....	54
5.3.12. Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat sentezi	54
5.3.13. Metil 2-(3,4-disiyanoftenoksi)-6-Metoksiisonikotinat sentezi.....	55
5.3.14. Metil 2-(2,3 Disiyano-6-Metoksifenoksi)-6-Hidroksisonikotinate sentezi	57

	Sayfa
5.3.15. Metil 2-(2-Kloro-4,5-Disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat sentezi ..	60
5.3.16. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyenin sentezi.....	63
5.3.17. Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyenin sentezi.....	66
5.3.18. Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyenin sentezi.....	69
5.4. Deneysel Bulgular.....	72
6. SONUÇLAR VE YORUM.....	76
7. KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5. 1. Çinko ftalosiyanınların farklı çözücülerdeki UV-Vis değerleri	74
Çizelge 5. 2. Bileşiklerin hesaplanan ve bulunan elementel analiz sonuçları	75



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2. 1. Ftalosiyanın bileşiği.....	2
Şekil 2. 2. Ftalosiyanın merkezi atomuna yerleştirilebilen periyodik tablodaki elementler.....	4
Şekil 2. 3. Temel Ftalosiyanın başlangıç maddeleri	4
Şekil 2. 4. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın UV-Vis spektrumları	5
Şekil 2. 5. Ftalosiyanınlerde elektronik geçiş	6
Şekil 2. 6. Agregasyona uğramış metalli ftalosiyanın kompleksindeki enerji seviyelerindeki geçişler	7
Şekil 2. 7. Ftalosiyanın agregasyonu	7
Şekil 3. 1. Ftalosiyanınlerin süstitüe edilebilen kısımları.....	8
Şekil 3. 2. Karboksilik ve sülfonik asitlerle süstitüe edilmiş ftalosiyanın	10
Şekil 3. 3. Weber ve Bush'un yöntemiyle tetrasülfonatlı ftalosiyanınlerin sentezi	12
Şekil 3. 4. Tetrasülfo süstitüe ftalosiyanınlerine tetra alkil amonyum katyonunun bağlanması (M:Ni(II), Co(II), Fe(III)Cl	13
Şekil 3. 5. Aril sülfonlu ftalosiyanınler 6,7 ve 8 nolu bileşikler	14
Şekil 3. 6. Trisülfonat süstitüe subftalosiyanınin sentezi	15
Şekil 3. 7. Disülfonatlı ftalik asitin hazırlanması	15
Şekil 3. 8. Tetrahalojenli tetrasülfonatlı ftalosiyanınlerin sentezi	16
Şekil 3. 9. Süstitüe edilmiş ftalosiyanıninden elde edilen sülfö ftalosiyanınlerin karışımı.....	17
Şekil 3. 10. Bis (2,3) Piridinporfirazinlerin sülfonasyonu	18
Şekil 3. 11. Metalli Oktafeniltetrapirazinporfirazinin sülfonlanması	18
Şekil 3. 12. Sodyumvinilsülfonat süstitüe ftalosiyanınlerin eldesi	19
Şekil 3. 13. Aksiyel sülfonat süstitüe ftalosiyanın sentezi	20
Şekil 3. 14. Ampifilik sülfon süstitüe ftalosiyanın.....	21

Şekil	Sayfa
Şekil 3. 15. Farklı Diiminoizondoiller kullanılarak subftalosiyenin genişlemesi	22
Şekil 3. 16. (i): Pd ₂ (dba) ₃ /(S)-BINAP, CS ₂ CO ₃ , ve (ii): Alkin, PdCl ₂ (Ph ₃ P) ₂ , CuI, THF, Et ₃ N	23
Şekil 3. 17. Fosfonat sübstiüe ftalosiyenin sentezi	24
Şekil 3. 18. Tetrakarboksilik asit sübstiüe ftalosiyenin asit 49 ve 50 nolu bileşiklerden hazırlanması.....	25
Şekil 3. 19. Karboksilik asit sübstiüe ftalosiyenin sentezi	26
Şekil 3. 20. Floro ve karboksilik asit sübstiüe ftalosiyeninlerin 62 ve 63'den hazırlanması	27
Şekil 3. 21. Tetrakarboksilatlı ftalosiyenin sentezi	28
Şekil 3. 22. Tetrakarboksilatlı çinko ftalosiyenin sentezi	28
Şekil 3. 23. Dendrimerik ftalosiyeninler	29
Şekil 3. 24. 75 nolu bileşiği hazırlamak için 74 nolu bileşiğin kumarin halkalarının açılması	30
Şekil 3. 25. 1.3 Propansulton'un yapısı	31
Şekil 3. 26. Kuaternize amin taşıyan ilk katyonik ftalosiyeninlerin sentezi	32
Şekil 3. 27. Dodekaamonyum sübstiüe Pd(II) ftalosiyenin sentezi	33
Şekil 3. 28. Kuaternize pridin sübstiüe ftalosiyeninlerin sentez yöntemi	34
Şekil 3. 29. Aromatik sübstitüsyonla pridin bağlanması (M:2H veya Zn)	35
Şekil 3. 30. 90 nolu bileşiğin izonikonitik asitle esterleşmesi	36
Şekil 3. 31. Kuaternize tetrpridinporfirazinlerin genel yapısı	37
Şekil 3. 32. Etilbromovalerat ile kuaternize edilmiş tetraptidinporfirazin	37
Şekil 3. 33. Zwitteryonik ftalosiyenin.....	38
Şekil 3. 34. Kobalt-karbonil sübstiüe ftalosiyeni.....	39
Şekil 3. 35. Dodeca PEG sübstiüe ftalosiyenin yapısı	40
Şekil 3. 36. Okta sübstiüe ftalosiyenin sentezi	41
Şekil 3. 37. Polietilenglikol içeren ftalosiyenin sentezi	42

Şekil	Sayfa
Şekil 3. 38. İlk Karbonhidrat sübtitüe ftalosiyanın.....	43
Şekil 3. 39. Sübtitüsyonun sayısı ve pozisyonuna bağlı olarak gliserol sübstiüte ftalosiyanınlerin suda çözünlüğüünün değişimi	44
Şekil 3. 40. Tiyol sübtitüe ftalosiyanın sentezi	44
Şekil 3. 41. Amin sübtitüe ftalosiyanınlerin yapısı	45
Şekil 4. 1. Piridin yapıları.....	46
Şekil 4. 2. Nikotinamid, izoniazid ve nikotin bileşikleri	47
Şekil 4. 3. Sülfapiridin, paraquat, plazmokin, atofan bileşikleri	47
Şekil 5. 1. 3-Nitroftalik anhidrit sentezi.....	49
Şekil 5. 2. 3-Nitroftalimid sentezi.....	50
Şekil 5. 3. 3-Nitro ftalamid sentezi	50
Şekil 5. 4. 3-Nitro ftalonitril sentezi.....	51
Şekil 5. 5. 4-Nitroftalimid sentezi.....	51
Şekil 5. 6. 4-Nitroftalamid sentezi	52
Şekil 5. 7. 4-Nitroftalonitril sentezi	52
Şekil 5. 8.. 4,5-Dikloroftalik anhidrit sentezi	53
Şekil 5. 9. 4,5-Dikloroftalimid sentezi	53
Şekil 5. 10. 4,5-Dikloroftalamid sentezi.....	54
Şekil 5. 11. 4,5-Dikloroftalonitril sentezi.....	54
Şekil 5. 12. Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat sentezi	55
Şekil 5. 13. Metil 2-(3,4-disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (17) sentezi	55
Şekil 5.14. Metil 2-(3,4-disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (17)'ın IR spektrumu.....	56
Şekil 5.15. Metil 2-(3,4-disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (17)'ın ¹ H-NMR spektrumu	56
Şekil 5. 16. Metil 2-(3,4-disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (17)'ın ¹³ C-NMR spektrumu.	57

Şekil	Sayfa
Şekil 5. 17. Metil 2-(2,3 Disiyano-6-Metoksifenoksi)-6-Hidroksisonikotinat (18) sentezi.	58
Şekil 5. 18. Metil 2-(2,3 Disiyano-6-Metoksifenoksi)-6-Hidroksisonikotinate (18)'in IR spekturumu.	58
Şekil 5. 19. Metil 2-(2,3 Disiyano-6-Metoksifenoksi)-6-Hidroksisonikotinate (18)'in ¹ H-NMR spektrumu.	59
Şekil 5. 20. Metil 2-(2,3 Disiyano-6-Metoksifenoksi)-6-Hidroksisonikotinate (18)'in ¹³ C-NMR spekturumu.	60
Şekil 5. 21. Metil 2-(2-Kloro-4,5-Disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (19) sentezi.	61
Şekil 5. 22. Metil 2-(2-Kloro-4,5-Disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (19)'in IR spekturumu.	61
Şekil 5. 23. Metil 2-(2-Kloro-4,5-Disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (19)'in ¹ H-NMR spektrumu.	62
Şekil 5. 24. Metil 2-(2-Kloro-4,5-Disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (19)'in ¹³ C-NMR spektrumu.	63
Şekil 5. 25. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat (20) İçeren Çinko Ftalosiyanın sentezi.	64
Şekil 5. 26. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat (20) içeren Çinko Ftalosiyanın IR spekturumu.	64
Şekil 5. 27. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın bileşiğinin farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları.	65
Şekil 5. 28. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın bileşiğinin DMSO içinde farklı derişimlerde elde edilen UV- Vis spektrumları.	65
Şekil 5. 29. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın bileşiğinin DMFi içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları.	66
Şekil 5. 30. Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın sentezi.	67
Şekil 5. 31. Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın IR spekturumu.	67

Şekil	Sayfa
Şekil 5. 32. Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın bileşiminin farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları	68
Şekil 5. 33. Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın bileşiminin DMSO içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları	68
Şekil 5. 34. Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın bileşiminin DMF içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları	69
Şekil 5. 35. Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın sentezi	70
Şekil 5. 36. Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko ftalosiyanın IR spekturumu	70
Şekil 5. 37. Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat İçeren Çinko Ftalosiyanın bileşiminin farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları	71
Şekil 5. 38. Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın Bileşiminin DMSO içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları	71
Şekil 5. 39. Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın Bileşiminin DMF içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları	72

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

Kısaltmalar	Açıklama
BINAP	2,2- Bis(difenilfosfin)-1,1 binaftil
DBU	1,8-Diazobisiklo [5.4.0] undec-7-en
DMS	Dimetil sülfat
DMSO	Dimetil sülfoksit
DES	Dietil sülfat
Et ₂ N	N-Dietilamin
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
MPc	Metalli Ftalosiyenin
NBS	N-Bromosüksünimid
Pd ₂ (dba) ₃	Tris(dibenzilidenaseton)dipalladium
PEG	Poli Etilen Glikol
PDT	Fotodinamik Terapi
Ph	Fenil
Pc	Ftalosiyenin
TBA	Tetrabütülamonyum
TPPS	Trimetilfosfin Monosülfonat
TPPTS	Trifenilfosfin-3,3,3-trisülfonat
THF	Tetrahidrofuran

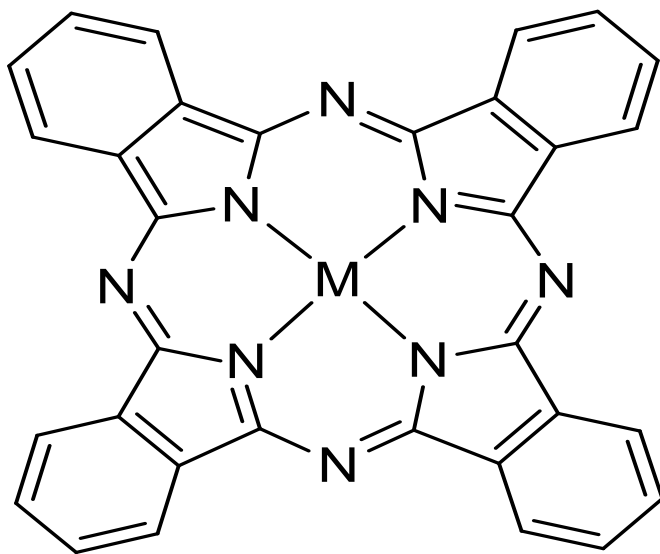
1. GİRİŞ

1900'lerin başlarında tesadüfi keşiflerinden ve tanımlanmalarından bu yana, ftalosiyanimler son derece yoğun mavi-yeşil renkleri, yüksek boyama gücü, fotostabilite, çoğu çözücüde çözünmezlik ve kimyasal kararlılık sayesinde boya, baskı, tekstil ve kâğıt endüstrilerinde boyalar ve pigmentler olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bakır ftalosiyanimin, bugün üretilen en büyük sentetik renklendiricidir. Buna ek olarak, ftalosiyanimler çok sayıda kimyasal tepkime için bilinen katalizörlerdir. Örnek olarak, benzin fraksiyonlarında kükürt bileşiklerinin oksitlenmesi için Merox sürecinde kullanılan kobalt ftalosiyanimin türevlerine sahip endüstriyel katalizör olarak kullanılan tek tetrapirrolik bileşendir. Daha yakın zamanlarda, ftalosiyanimler elektrofotografi ve mürekkep püskürtmeli baskıda ve fotokopi cihazlarında fotoiletken maddeler olarak yüksek teknoloji uygulamalarında kullanılmıştır. Ayrıca, ftalosiyanimlerin önemi ve potansiyeli birçok başka alanlarda da hızla büyümektedir. Bunlar arasında kimyasal sensörler, elektrokromizm vardır. Elektrokromizm elektrokromik özellik ihtiva eden bir malzemenin bir elektrik potansiyeli çevrimi uygulaması esnasında renk değiştirmesine denir. Bu renk değiştirme esnasında malzemede optik olarak ışık geçirgenliği, yansıtması ve emiliminde değişiklikler gerçekleşir, moleküler metaller, sıvı kristaller, Langmuir-Blodgett filmleri, fonksiyonel polimerler, yarı iletken optik uygulamalar için ışığa duyarlaştırıcılar, fotodinamik terapi ve doğrusal olmayan optik uygulamalar yer alır. Bu kadar geniş bir uygulama yelpazesine uyum sağlama potansiyeli tekil kimyasal yapısı, yüksek derecede aromatiklik, benzersiz elektronik spektra ve ftalosiyanimin sentezinde yer alan esneklikten kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanimlerin bazı uygulamaları için, belirgin ve iyi tanımlanmış fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklere sahip bileşikler gerektirir. Bu bileşikleri elde etmek için sentetik yöntemler uygulanmalı, çeşitli sübstitüeller bölgesel seçicilikle yapılmalıdır. Mevcut sentetik metodlar genellikle eksik kalmaktadır ve bu nedenle ftalosiyanimlerin özelliklerinin yerine getirebilmeleri için yeni yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır (Kadish, Smith, K.M., & Guillard, R., 2003, s. 1-2).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanın ve Özellikleri

Doğada bulunan tetrapirrolik makrosikliklerin önemi büyüktür. Hem (hemoglobinde bulunan demirli porfirinli grup) ve klorofil gibi bileşikler, oksijenin vücuttaki hücrelere taşınmasından ve bitkilerde ışığın faydalı enerjiye dönüştürülmesinden sorumlu biyolojik sistemlerde hayati rol oynarlar. Bir başka makrosiklikler mitokondrideki elektron taşıma zincirinde ve hücrelerin oksidatif hasardan korunmasında rol oynar. Bu bileşiklerin eşsiz fiziksel, kimyasal ve spektral özellikleri ile yapısal özelliklerinde bulunan çeşitlilikler, bunların doğadaki önemini ve geniş dağılımını ve etkileyici bir potansiyel uygulamalar listesindeki faydalarını yöneten önemli faktörlerdir. Ftalosiyanınlar gibi sentetik tetrapirrolik bileşikler (Şekil 2.1) (Kadish, ve diğerleri:1-2) yapısal benzerlikleri nedeniyle porfirinler de dâhil olmak üzere doğal olarak oluşan tetrapirrolik makrosikliklerin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi için uygun moleküler modeller olarak önerilmişlerdir. Bununla birlikte, artan kararlılıkları, geliştirilmiş spektroskopik özellikleri, çeşitli koordinasyon özellikleri ve çeşitli süstitüe grupların bağlanabilmesi nedeniyle ftalosiyanınlar, birçok uygulamada porfirinleri geride bırakmıştır ve çeşitli alanlardaki muazzam potansiyelleri, onları en çok çalışılan makrosiklik ve koordinasyon bileşiği haline getirmiştir (Kadish, ve diğerleri:1-2).



Şekil 2. 1. Ftalosiyanın bileşiği.

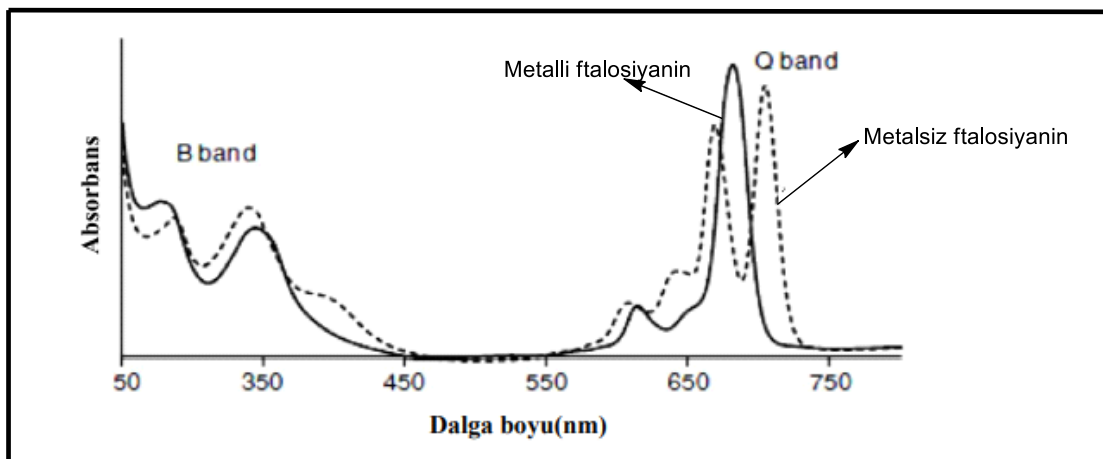
Ftalosiyenin keşfinden bu yana (Makhseed, Cook, A., & McKeown, N. B., 1999), kimyagerlerin ana odak noktası daha önce hedeflenen tıbbi ve teknolojik uygulamaları için (De la Torre, Claessens, C. G., & Torres, T., 2007) moleküler malzemeler üretmek ve üretilen bu moleküler malzemelerin (Rio, Salomé Rodríguez-Morgade, & Torres, 2008) özelliklerini hedeflere (Bedioui ve diğerleri, 2007) göre değiştirmektir (Darwent, Douglas, P., Harriman, A., Porter, G., & Richoux, M.-C., 1982). Bu nedenle olası moleküllerin (Martínez-Díaz, Quintiliani, M., & Torres, T., 2008) aralığını artırmak için sentetik yollara yönelik birçok çaba harcanmaktadır (De la Torre & Torres, T., 2008). Ftalosiyenin yoğun yeşil mavi rengi 18π elektronlarının elektronik delokalizasyonundan kaynaklanmaktadır (Leznoff & Lever, A.B.P., 1989-1996). Bu özellik başlangıçta endüstrinin çeşitli alanlarında boya (Gregory, 1999) ve pigment olarak kullanılmalarını sağlamıştır (Gregory, 2000). Ftalosiyenlerin sonraki kullanım evresi, değiştirilebilir (Eichhorn, 2000) ve seçkin özelliğinden dolayı sıvı kristallik özellikleri (Nolte ve diğerleri., 2006), singlet oksijen üretimi (Nyokong, 2007) (MacDonalds & Dougherty, T.J, 2001) (DeRosa, 2002), redoks özellikleri (Rawling & McDonagh, A., 2007) (Alexiou & Lever, A.B.P., 2001), fotodinamik antimikrobiyal kemoterapi (Phillips D., 1995) (Pandey, 2000) (ftalosiyenlerin kullanıldığı teknik şu an en umut verici bileşik sınıftır), fotodinamik (Maisch, 2007) (Jori & Coppelotti, O., 2007) terapi uygulamaları, biyosensörleri de içine alan sensörler (Valli, 2005) (Bouvet B., 2005), non-lineer optik uygulamaları (Flom, Kadish, K., Smith, K.M., & R. Guillard, 2003, s. 179) (Chen, Hanack, M., Araki, Y., & Ito, O., 2005), boya seçici fotovoltajik üretim (Wrobel, 2003), yarı iletken materyaller (Inabe, et al., 2006) (Bouvet, Kadish, K., Smith, K.M., & Guillard, R., 2003, s. 37), yükseltgenme ve indirgenme katalizörleri (Kaliya, Lukyanets, E. A., & Vorozhtsov, G. N., 1999) ve fotokatalizörler gibi yüksek teknolojik uygulamalardır (Bressan, D'Alessandro, N., Liberatore, L., & Morvillo, A., 1999). Bu yüksek teknolojik uygulamalarındaki kullanım verimliliği yıllar içerisinde geliştirilen sentetik yollarla artmıştır (Meunier & Sorokin, A., 1997). Ftalosiyenlerin nano materyallerle (kuantum dotlar, nano tüpler, lipozomlar, dendrimerler), (Zhang & Wang, L., 2008) birleştirilmesi arzu edilen özelliklerini etkili biçimde arttıracığı düşünülmektedir (Nishiyama, Jang, W.D., & Kataoka, K., 2007).

Periyodik tablonun hemen hemen her elementiyle koordine olabilen büyük Pc halkası, büyük Pc merkezi boşluğunda içinde koordine edilen elementlerin iyonik çapları (yaklaşık

ftalonitrillerin bir metal iyonu varlığında; ya tepkenlerin ısıtılmasını ya da uygun yüksek kaynama noktalı çözücü içinde kaynatılmasını içerir. Ftalonitriller daha yüksek saflıkta tepkimelere yol açar ve genellikle daha pahalı olduklarından, kullanımları yüksek teknolojik uygulamalarla ve maliyetin değil kalitenin temel hususlar olduğu küçük ölçekli sentezlerle sınırlı olma eğilimindedir. Bunun ötesinde, ftalonitriller genellikle çoğu ftalosiyanın sentezi için tercih edilen öncüllerdir, çünkü bu bileşikler bir dizi sentetik yolla kolayca hazırlanabilir ve bunların kondenzasyon reaksiyonları genellikle diğer *o*-ftalik asit türevlerine kıyasla daha sorunsuz ve daha iyi verimle ilerler (Kadish, ve diğerleri,2003, s. 3-4).

2.2. Ftalosiyanın UV-Vis Spektrum Özellikleri

Metalofталosiyanın, elektromanyetik spektrumun kırmızı bölgesinde karakteristik olarak güçlü, izole bir absorpsiyon gösterir ve buna karşılık gelen yüksek molar absorbtivite katsayısı bulunur (Nyokong, Gasyna, Z., & Stillman, M. J. , 1987). Yaklaşık 700 nm'lik bu belirgin yoğun absorpsiyon piki Q-bandı olarak adlandırılır ve titreşim bantlarıyla birlikte gelir. İkinci, daha az yoğun bir bant, bant-B, 300 ile 400 nm arasında görünür (Şekil 2.4) (Nyokong ve diğerleri, 1987).

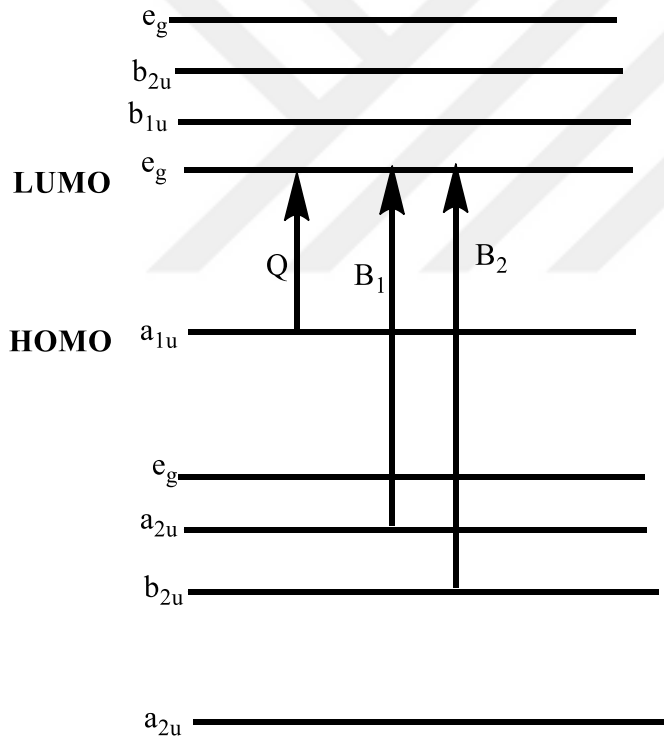


Şekil 2. 4. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın UV-Vis spektrumları.

Absorpsiyon spektrumundaki bantlar öncelikle Pc ligandındaki π - π^* elektronik geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve Q, B bantlarının belirlenmesi Goutermans grubu tarafından önerilen dört orbital modele dayanmaktadır (McHugh, Gouterman, M., & Weiss. C., 1987). Bu model, en çok kullanılan en yüksek iki moleküler orbitali (HOMO)

ve en düşük boş molekül orbital (LUMO), (Nyokong ve diğerleri, 1987) Şekil 2.5'de gösterildiği gibidir. Q bandı absorpsiyonu, HOMO'nun a_{1u} 'sundan LUMO'nun çift bozulmuş e_g geçişine bir geçiş nedeniyle ortaya çıkarken, a_{2u} veya b_{2u} 'dan LUMO'nun e_g 'ine bir geçiş, B bandı absorpsiyonu ile sonuçlanır. Metalsiz bir ftalosiyanınin absorpsiyon spektrumu, metalli ftalosiyanıninkinden gözle görülür şekilde farklıdır. Bölünmüş Q bandı, LUMO'nun bozulmamasına ve değişen enerjide izin verilen iki elektronik geçişin artmasına neden olan çekirdek protonların varlığından kaynaklanır (Schaffer, Gouterman, M., & Davidson, E.R., 1973).

B bandına göre Q bandının izolasyonu, kırmızıya kayması ve yoğunlaşması (Şekil 2.4) a_{1u} ve a_{2u} orbitalleri arasındaki büyük enerji boşluğundan kaynaklanmaktadır (Şekil 2.5).

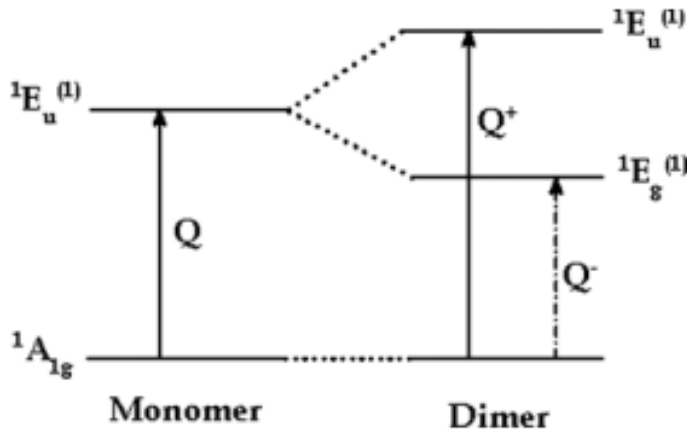


Şekil 2. 5. Ftalosiyanınlerde elektronik geçiş.

2.3. Ftalosiyanınlerde Agregasyon

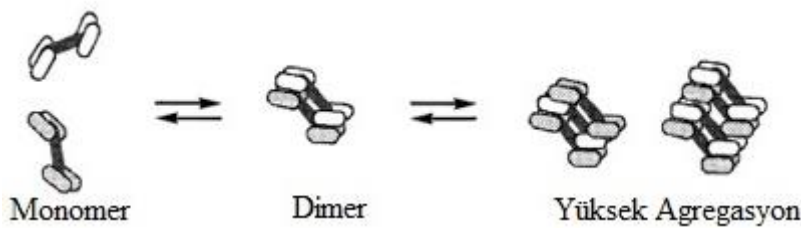
Agregasyon genellikle monomer'den dimer'e ve daha yüksek sıra komplekslerine ilerleyen halkaların eş düzlemsel bir ilişkisi olarak tanımlanır (Şekil 2.7). Metalli Ftalosiyanındeki agregasyon, konsantrasyona, çözücünün doğasına, süstitüentlerin doğasına, kompleks metal iyonlarına ve sıcaklığa bağlıdır. Agregasyon durumunda, kompleks ftalosiyanın

halkalarının elektronik yapısı bozulur bu da temel ve uyarılmış elektronik yapılarının değişmesine neden olur. Suda çözünür Pc kompleksleri kolayca agregasyona uğrar. Sülfonathlı Metalli Ftalosiyanın kompleksleri genellikle dimerleri veya daha yüksek agregasyonu oluşturur. Kasha'nın moleküler eksiton teorisine göre, monomerin polarizasyon eksenleri ile agregatın moleküler merkez çizgisi arasındaki açı $54,7^\circ$ 'den büyük olduğunda, agregatların absorpsiyon bandı monomer bandına göre maviye kayar (Şekil 2.6) (Kadish, Smith, K.M., & Guillard, R., 2010, s. 278-279).



Şekil 2. 6. Agregasyona uğramış metalli ftalosiyanın kompleksindeki enerji seviyelerindeki geçişler.

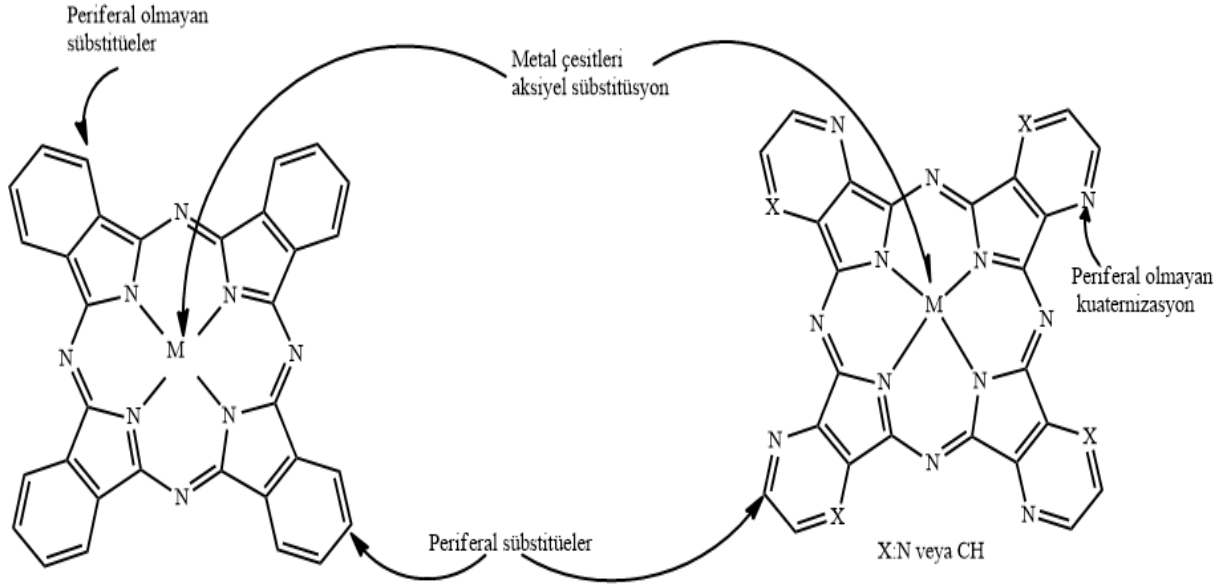
Açı 90° ise, moleküller yüz yüzedir (H-tipi agregat olarak adlandırılır). Öte yandan, açı $54,7^\circ$ kritik açıdan daha küçük olduğunda, agregat pik noktası kırmızıya kayar (J-tipi agregat olarak adlandırılır). Kofasiyal düzenleme (çoğu Pc agregasında ortaktır) genellikle maviye kaydırılmış H agregatları verir, oysa J agregalarının uçtan uca bir düzenlemesi daha az yaygındır. H agregatları yaklaşık 630 nm 'lik bir absorpsiyon bandını gösterir. Metalli ftalosiyanın fotosenzitör özelliğinin verimi, dimerleşme ve daha yüksek agregasyonda düşer (Kadish ve diğerleri, 2010, s. 278-279).



Şekil 2. 7. Ftalosiyanın agregasyonu.

3. SUDA ÇÖZÜNEBİLEN FTALOSİYANİNLER

Çözünabilir ftalosiyanın sentezlemek amaçlayan bir kimyacı için uygun kısımlar (Dumoulin, Durmuş, M., Ahsen, V., & Nyokong, T., 2010), metal seçiminin yanı sıra süstitüsyon (makro halka ve/veya aksiyel) noktalarıdır (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1. Ftalosiyanın süstitü edilebilir kısımları.

İzoindol alt ünitelerinde (azoftalosiyanınlar gibi yaygın olarak dizayn edilen prizoporfirazin ve tetrapridinoporfirazin bileşiklerinde) (Kudrevitch & van Lier, J.E., 1996) bir veya iki azot atomları süstitü grupların eklenebileceği diğer noktalardır. Suda çözünürlük, çeşitli alanlarda birçok kimyacı için bir arayıştır. Ftalosiyanınların mevcut uygulamalarının birçoğu (biyolojik ilgi ve/veya çevre dostu olma gibi) için çeşitli konsantrasyonlarda ve değişik pH aralığında suda çözünürlük gerektirir. Özellikle fotodinamik terapi gibi medikal ve biyolojik uygulamalarda suda çözünürlük önemlidir. Suda çözünebilir ftalosiyanınların bir diğer uygulaması, temel amaç kirleticilerin bozunması olan sulu ortamda tepkimelerin katalizlenmesidir. Sulu ortamda tepkimelerin katalizlenmesi büyük ilgi görmektedir (Wöhrle ve diğerleri, 2004). Bundan dolayı bir ftalosiyanın tasarlanırken, belirli bir uygulamada da talep edilen veya hedeflenen özelliği için suda çözünürlük gerekli olabilir. Sulu ortamda ftalosiyanını kullanmak için ilk tarihsel yaklaşım esas olarak çözünmeyen ftalosiyanınları kullanarak emülsiyon hazırlanması (Jacques & Braun, A.M., 1981) veya daha zayıf etkileşimlerle (Kimura, Nishigaki, T.,

Koyama, T., Hanabusa, K., & Shira, H., 1996) suda çözünür polimerlere kovalent bağlarla bağlanmasıyla (Moskalev, Sibilev, A.I., & Sibileva, M.A., 1998) ya da diyaliz prosedürü ile olmuştur (Taillefer, Jones, M.C., Brasseur, N., van Lier, J.E., & Lerou, J.C., 2000). Ftalosiyanimlere suda çözünürlük kazandırmak iki ana yönteme dayanmaktadır: iyonik ve güçlü hidrofilik sübstitüentlerdir. Genellikle karbonhidratlar veya polietilen glikoller gibi bileşikler hidrofilik sübstitüentler olarak kullanılır.

Suda çözünmeyen bazı ftalosiyanimler uygun polimerlere bağlanarak suda çözünür hale getirilebilirler (Wöhrle, Krawczyk, G., & Paliuras, M., 1988).

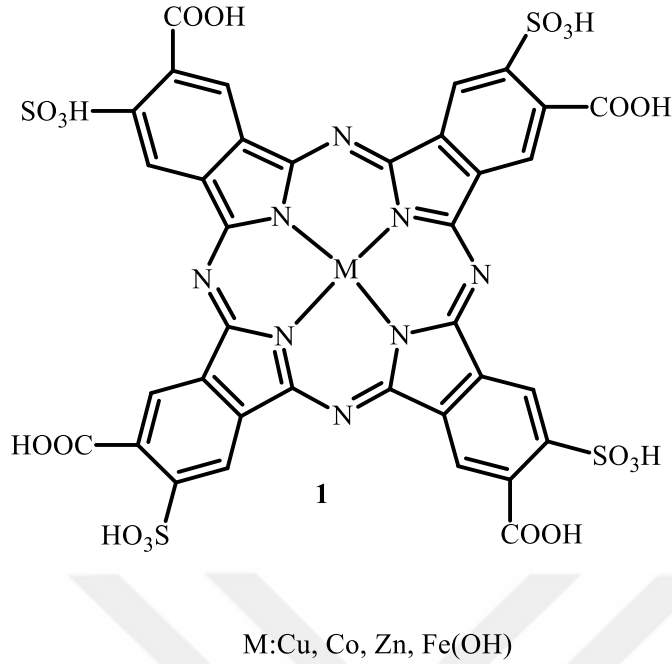
Bu noktada bahsettiğimiz ftalosiyanim için suda çözünürlüğün de tanımlaması önemlidir. Suda çözünür ftalosiyanimler için söylenen uygulamaların birçoğu aslında sulu ortamda gerçekleşmektedir, örnek olarak tampon çözeltiler.

Makro halkalı bir bileşik olan ftalosiyanim hidrofobik bir sistemdir: suda çözünür hale getirmek için hidrofilik kısımlar eklenmelidir ve ortaya çıkan sistem aşağı yukarı amfifiliktir. Ftalosiyanimin suda çözünürlüğü, genel olarak amfifilik dengesine ve ayrıca agregasyon gibi diğer parametrelere, pH'a (Minnes, Weitman, H., Lee, H.-J., Gorun, S.M., & Ehrenberg, B., 2006) iyonik kuvvete, ortak çözücünün varlığına (Cormick, Rovera, M., & Durantini, E.N., 2008) bağlıdır.

3.1. Anyonik Suda Çözünebilen Ftalosiyanimler

Suda çözünürlük sağlamak için yaygın olarak kullanılan anyonik sübstitüentler, ftalosiyanimine doğrudan makro halkaya veya çeşitli ara fonksiyonlara bağlanabilen; sülfonat, karboksilat veya fosfor bazlı gruplardır.

Suda çözünürlükleri büyük ölçüde pH'a bağlıdır, bu grupların konjuge asit formları mutlaka suda çözünür olmak zorunda değildir. Bildirilen ftalosiyanimler genellikle bu grupların yalnızca bir türünü taşımasına rağmen; sülfonik ve karboksilik asiti birlikte bulundurana istisnai durumlarda bulunur (1) (Şekil 3.2) (Lutsenko, Kulinich, V. P., Shaposhnikov, G. P., & Lyubomtsev, A. V., 2004).



Şekil 3. 2. Karboksilik ve sülfonik asitlerle süstitüe edilmiş ftalosiyanın.

Süstitüe olmamış metalli ftalosiyanınlar siyanür iyonlarıyla aksiyel olarak kompleksleşebilirler (Paquette, Ali, H., Langlois, R., & van Lier, J.E., 1990). Fe, Ru ve Os gibi süstitüe olmamış metalli ftalosiyanınlar (Casay, Meadows, F., Daniels, N., Roberson, A., & Patonay, G., 1995) aksiyel pozisyonunda siyanür ile kompleksleştiklerinde sulu ortamda çözünebilirler (Weber & Busch, D.H., 1965).

3.1.1. Sülfolanmış ftalosiyanınlar

Anyonik ftalosiyanınların çoğu sülfonat veya sülfonik asit grupları taşır. Farklı yöntemlerle sentezlenebilirler; başlangıç maddelerinin sülfonat türevleri kullanılarak veya ftalosiyanınin makro halkalarının sülfolanmasıyla ya da aksiyel pozisyonunda sülfon grubu bağlanmasıyla hazırlanabilirler. Aynı zamanda sülfolanmış naftofthalosiyanınlarda rapor edilmiştir (Casay ve diğerleri, 1995).

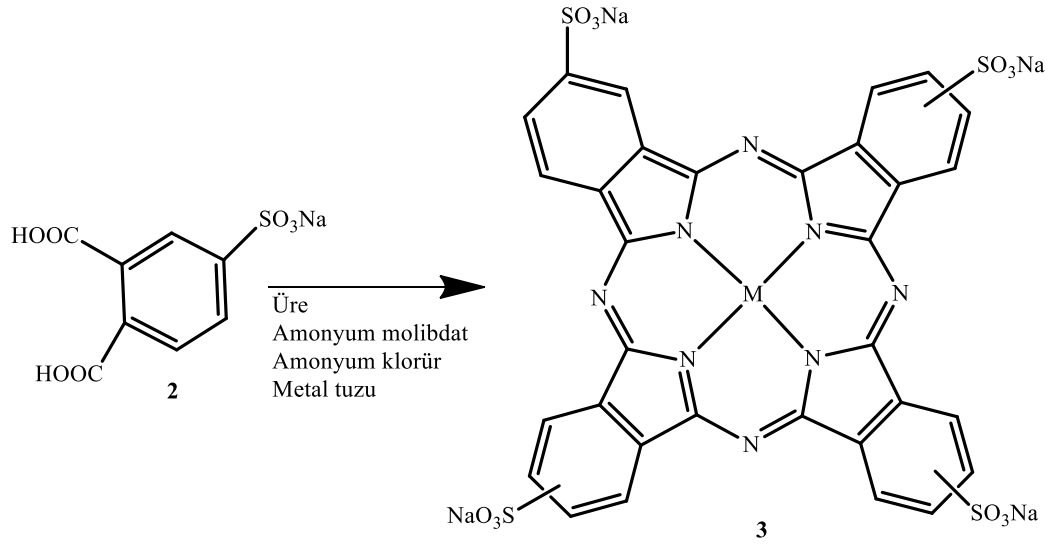
Simetrik Sülfon Ftalosiyanınlar

Bu bileşiklerin sentezi için iki yöntem vardır. Birincisi başlangıç maddelerinin sülfolanması, ikincisi ise ftalosiyanınin makro halkasının sülfolanmasıdır.

Sülfolanmış Başlangıç Maddelerinden

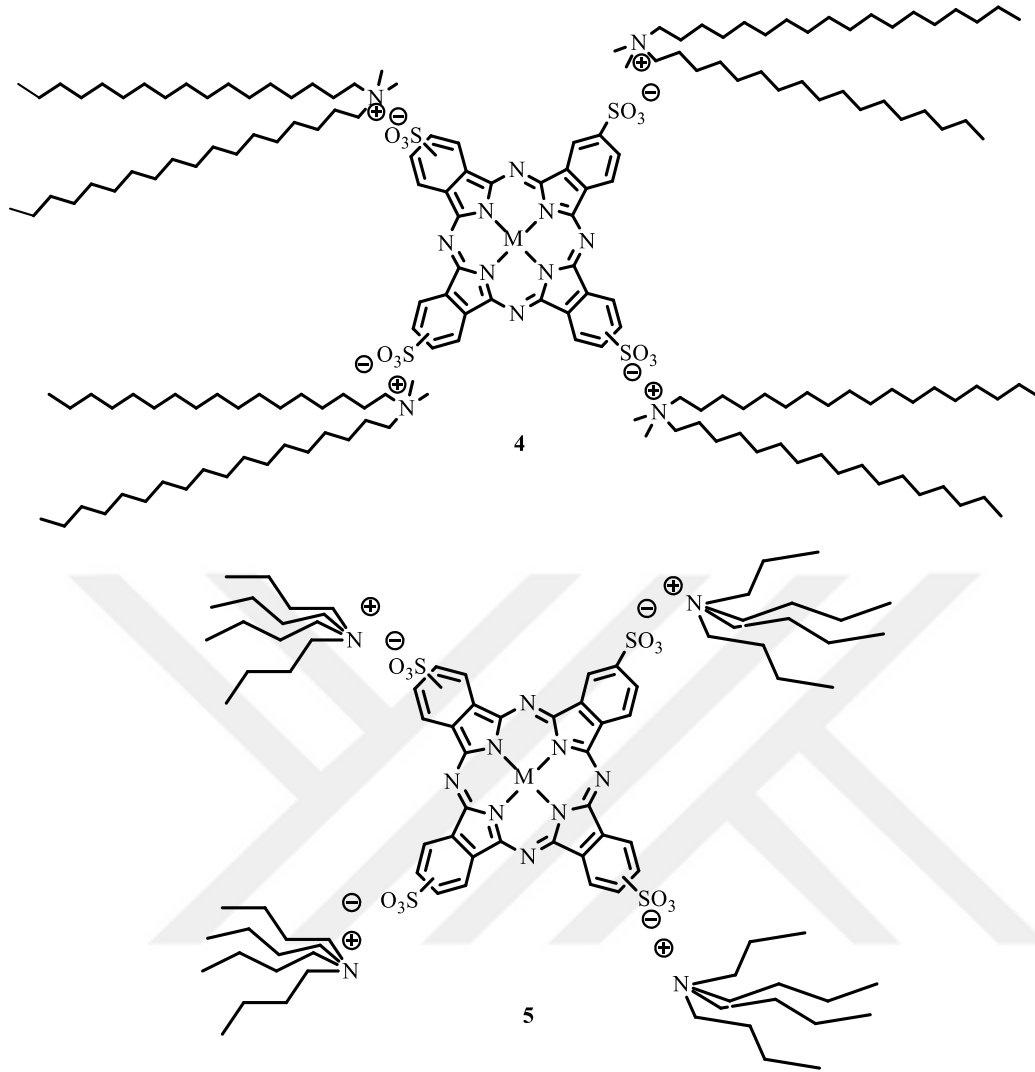
Tetrasülfonatlı ftalosiyenin sentezindeki başlangıç maddeleri sülfonatlı ftalik asit ve sülfonatlı ftalik anhidritlerdir. Bu bileşikler sülfonik asit veya sodyum tuzları şeklindedir. Sülfonatlı ftalosiyenin ilk tanımlamaları Baumann (Baumann, 1952) ve Fukuda (Fukada & Nippon Kagaku Zasshi, 1954) tarafından 1950'lerde yapılmıştır. Metalik safsızlıkları en aza indirmek için Weber ve Bush (Weber & Busch, D.H., 1965) tarafından yeniden gözden geçirilmiştir. Mikrodalga yönteminin (Tierney & Lidström, P., 2002) ftalosiyenin sentezi üzerinde bilinen verim artırıcı etkisi, sülfonali ftalosiyenin sentezin üzerinde de başarıyla uygulanmıştır. Sülfolanmış başlangıç maddeleri, mikrodalga kullanılarak, Zn, Cu, Co, AlCl, Mg, Ga(OH) (Masilela & Nyokong, T., 2010), Sn (Khene, Ogunsipe, A., Antunes, E., & Nyokong, T., 2007), Ni, Pd, Pt (Shaabani, Safari, N., Bazgir, A., Bahadoran, F., Sharifi, N., & P.R. Jamaat, 2003) ftalosiyenleri yüksek verimle elde edilmesini sağlamıştır (Liu, Tai, C.-H., & Hu, A.T., 2004).

Başlangıç maddesi olan 4-sülfo ftalik asitin mono sodyum tuzu (**2**), üre ile karıştırılır. Bu karışıma amonyum molibdat, amonyum klorür ve yeterince metal tuzu ilave edilir ve nitro benzen içinde 180°C'de ısıtılır (Şekil 3.3.) (Hadasch, Sorokin, A., Rabion, A., & Meunier, B., 1998).



Şekil 3. 3. Weber ve Bush'un yöntemiyle tetrasülfonatlı ftalosiyanın sentezi.

Tetrasülfonlu ftalosiyanın amfifikliği sodyum iyonunun çeşitli süstitüe amonyum katyonlarıyla değiştirilerek geliştirilebilir. Şekil 3.4'de görülen Tetrasülfo Süstitüe Ftalosiyaninine Tetra Alkil Amonyum Katyonunun bağlanmasıyla oluşan bileşikler, dikloro metan ve suda çözünebilen bu tür bileşiklerdir (Sanchez, Fache, E., Bonnet, D., & Meunier, B., 2001).

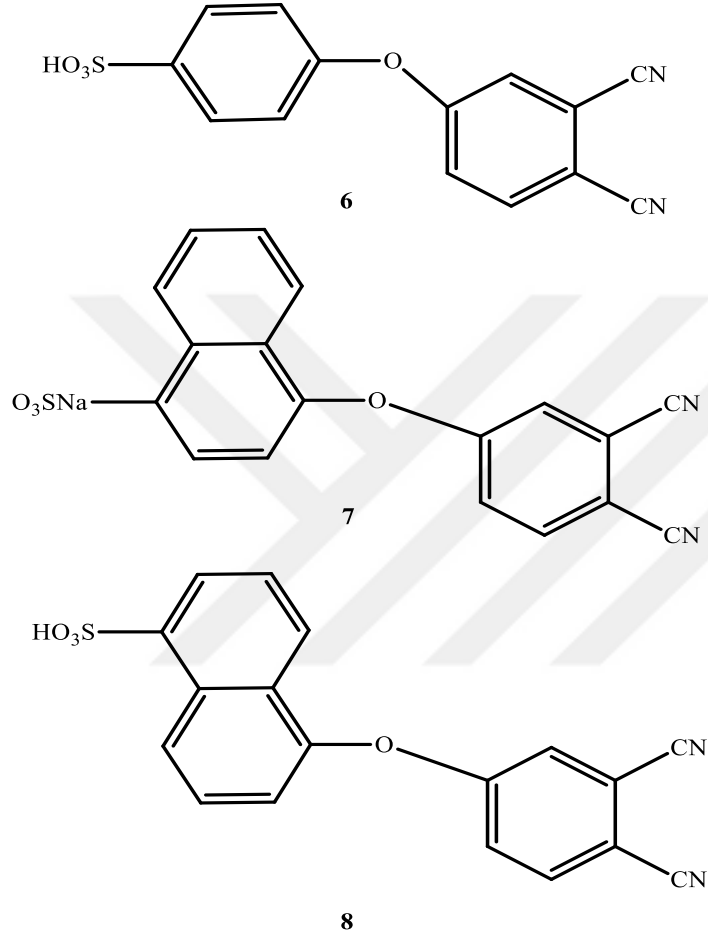


Şekil 3. 4. Tetrasülfo süstitüe ftalosiyanimlerine tetra alkil amonyum katyonunun bağlanması (M: Ni(II), Co(II), Fe(III)Cl).

Diğer sülfo ftalosiyanim başlangıç maddeleri, sülfonik asit fonksiyonunun aromatik halkalara bağlandığı süstitüe ftalonitrillerdir (**6,7 ve 8**) (Şekil 3.5). Bu bileşikler 4-nitroftalonitrile 4-hidroksi benzen sülfonik asit (Kliesch, Weitemeyer, A., Müller, S., & Wöhrle, D., 1995), monosülfo naftol (1-naftol-4-sülfonik asit) sodyum tuzu (Arslan & Yılmaz, I., 2007) ve 5-hidroksi-1-naftalin sülfonik asit (Wei, Zhou, J., Huang, D., Wang, X., Zhang, B., & Shen, J., 2006) kondenzasyonu ile hazırlanmıştır.

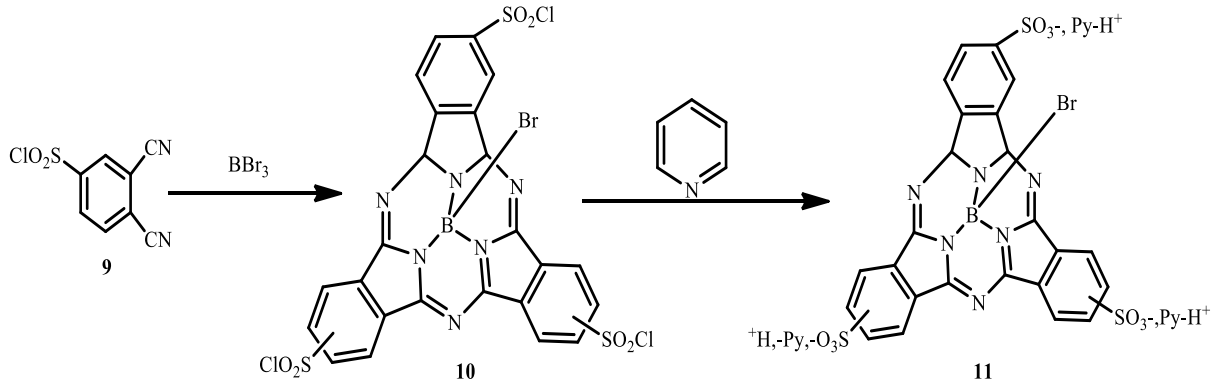
Bileşik **6**'dan, n-pentanol içinde kaynatılarak metallsiz ftalosiyanimler elde edilmiştir. Sonrasında ise metallsiz olanlar kullanılarak metalli ftalosiyanimler sentezlenmiştir (Fang ve diğerleri, 1997). Ftalonitril, **7** nolu bileşiğin n-hekzanol içinde DBU ilave edilerek kaynatılmasıyla metallsiz ftalosiyanimler sentezlenmiştir (Nazeeruddin ve diğerleri, 1999).

Metaller ilave edilerek de metalli (Cu, Zn, Co) türevleri hazırlanmıştır (Arslan & Yılmaz, I., 2007). Ftalonitril (**8**) n-pentanol ve DBU kullanılarak Zn ftalosiyenin oluşturulmuştur (Arslan & Yılmaz, I., 2007).



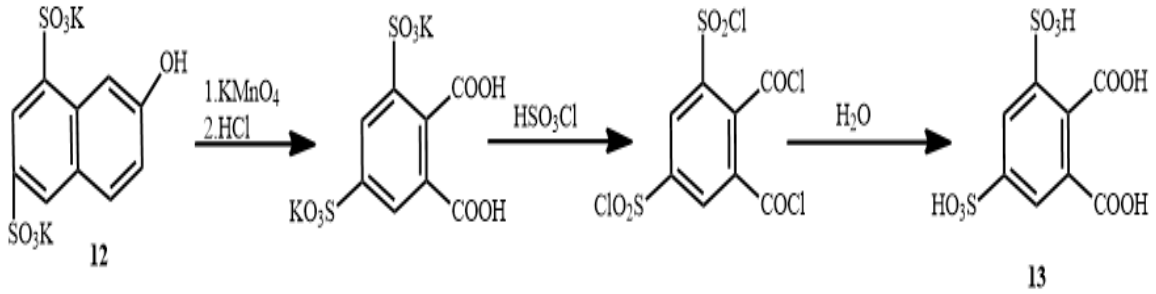
Şekil 3. 5. Aril sülfonlu ftalosiyeninler **6,7** ve **8** nolu bileşikler

Bir başka başlangıç maddesi olan 4-kloro sülfonilftalonitril (**9**), sülfö subftalosiyenin oluşumu için başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Klorosülfonil grubunun aktive edici etkisinden dolayı 1-kloro benzen çözücü olarak 40°C'nin altında kullanılmıştır. Benzer tepkimeler 1-kloro naftalininin kaynama noktasında yapılabilmektedir (Kudrevitch & van Lier, J.E., 1996). Subftalosiyenin yüksek verimle (%60 civarı) elde edilmiş ve sülfonathl pridinyum tuzuna dönüştürülmüştür (Kudrevich, Brasseur, N., La Madeleine, C., Gilbert, S., & Van Lier, J. E. , 1997). Daha sonra Kobayashi halka genişleme tepkimelerinde kullanılmıştır (Şekil 3.6).



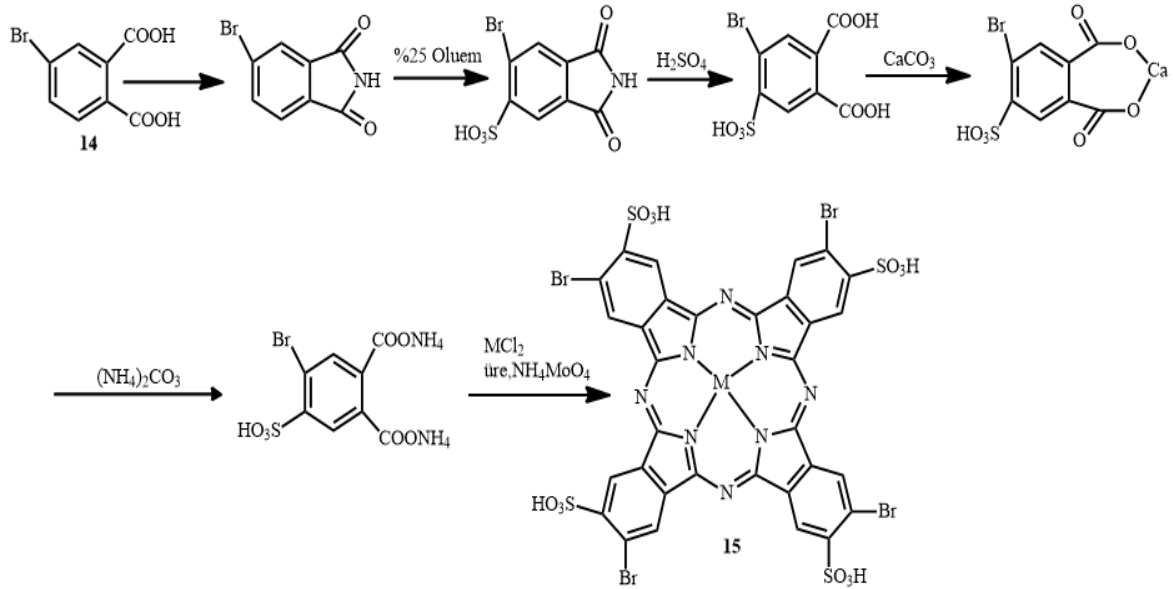
Şekil 3. 6. Trisülfonat sübsitüe subftalosiyenin sentezi.

Oktasübsitüe sülfo ftalosiyanimler de sentezlenmiştir. Di potasyum 2-hidroksinaftalin-6-8-di sülfonat (**12**) (Şekil 3.7) kullanılarak 3 basamakta elde edilen 3,5-di sülfoftalik asit başlangıç maddesi (**13**) oluşturulmuş, daha sonra siklotramerizasyonla okta sülfo ftalosiyanimlerin izomerik karışımı elde edilmiştir (Kulinich, Shaposhnikov, G. P., Gorelov, V. N., & Chernyaeva, E. A. , 2006).



Şekil 3. 7. Disülfonatlı ftalik asitin hazırlanması.

Şekil 3.8'de görüldüğü gibi, tetrasülfo ve tetra bromo ftalosiyanimler (**15**) izomerik karışımı, 4-bromo ftalik asit başlangıç maddesi (**14**) kullanılarak altı basamakta hazırlanmıştır (Lutsenko, Kulinich, V. P., & Shaposhnikov, G. P., 2003).



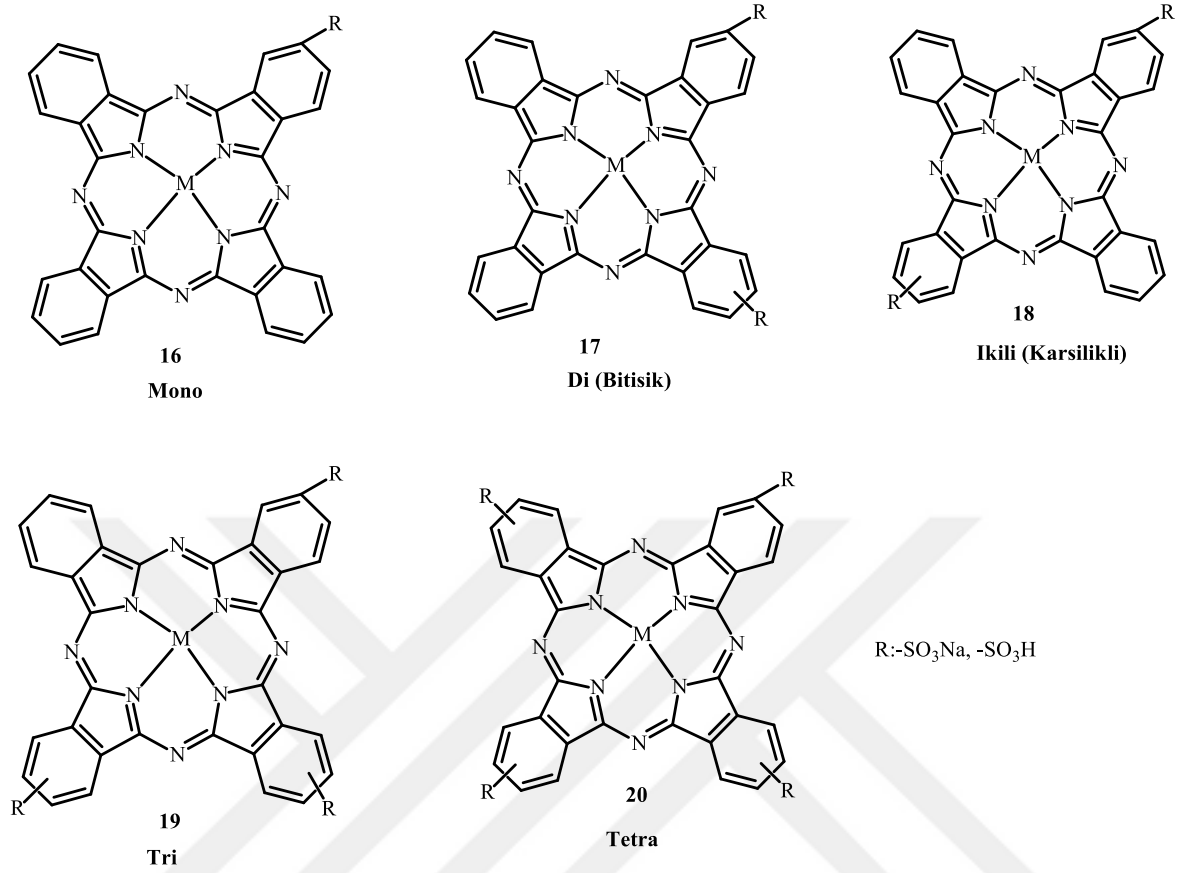
Şekil 3. 8. Tetrahalojenli tetrasülfonatlı ftalosiyanın sentezi.

Ftalosiyanın Sülfonasyonu

Sülfolanmış ftalosiyaninleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılan ikinci yöntem, makro halkanın kendisinin sülfonasyonudur.

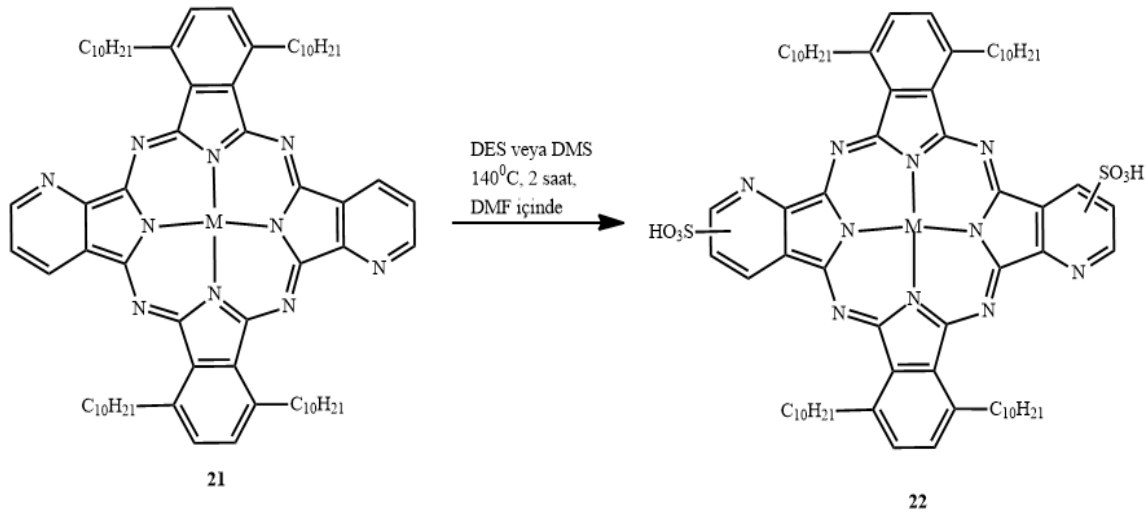
Metalli veya metallsiz süstitüe olmamış ftalosiyaninler, 80-100°C'de konsantre sülfürik asitle (H_2SO_4 , %35 serbest SO_3) ile etkileştirildiğinde sülfolanabilir. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi mono-di-tri ve tetra sülfolanmış karışımından oluşan ftalosiyaninler elde edilmiştir (16-20). Sülfonasyonun derecesi (mono, di, tri, tetra gibi) yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile tespit edilebilir. Sülfonasyon işlemi sonucunda metalin varlığı UV-Vis ölçümleriyle kanıtlanabilir. Sonraki aşamada sodyum sülfonat haline getirilebilirler (Al, Ce veya 2H'li ftalosiyaninler) (Brasseur, Ali, H., Langlois, R., Wagner, J. R., Rousseau, J., & Lier, J. E., 1987). Linstead 1950 yılında (Linstead & Lunt, J. C., 1950) her bir isoindol ünitesinin 4 pozisyonunda (Barrett, Bradbrook, E. F., Dent, C. E., & Linstead, R. P., 1939) sadece tek bir sülfü grubunu rapor etmiş olsa da halojenlemede görüldüğü gibi, önceki çalışmalarda çelişen bir durum gözlenmektedir (Haddock, 1945).

Bu metot daha sonra referans prosedürleri takiben diğer metalli ftalosiyaninlere (Ogunsipe & Nyokong, T. , 2005)(AlPcSmiks, SiPcSmiks, GePcSmiks, SnPcSmiks ve ZnPcSmiks) uygulandı. Sülfonasyon sürecinin ve oranının kontrolü sıcaklık ve asit konsantrasyonu üzerinde değişiklik yapılarak sağlanmıştır (Neşpüre, et al., 2007).



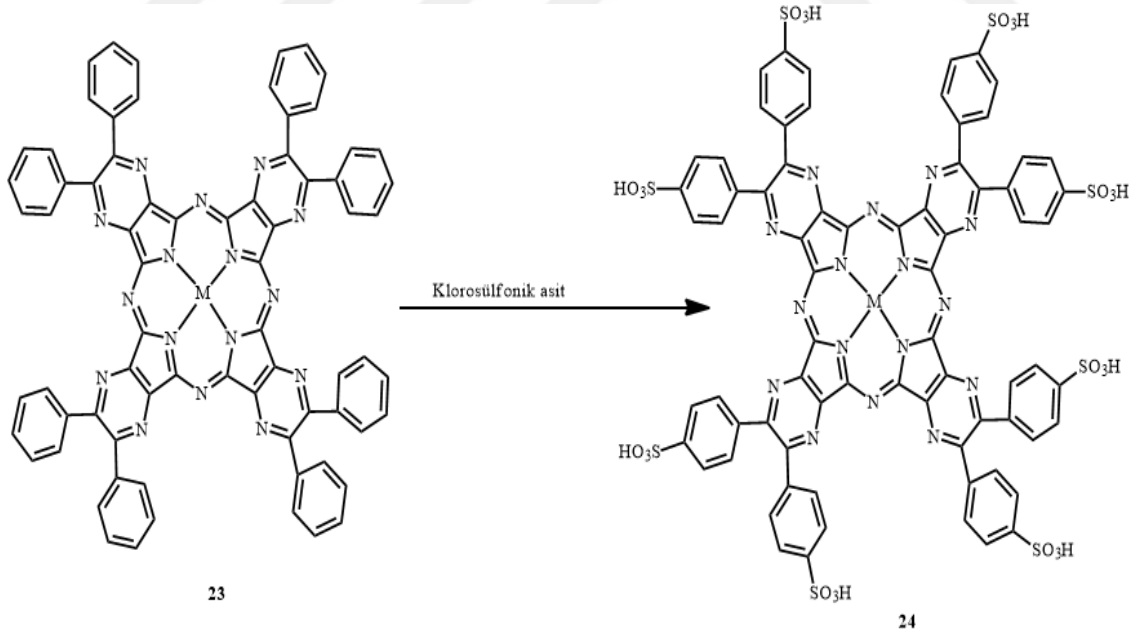
Şekil 3. 9. Süstitüe edilmiş ftalosiyanimden elde edilen sülfö ftalosiyanimlerin karışımı.

Bileşik **21**'deki piridin gruplarını kuaternize etmek için kullanılan yaygın kuaternize edici ajanlar (Sakamoto, Ohno-Okumura, E., Kato, T., Watanabe, M., & Cook, M. J., 2008), dietil sülfat (DES) veya dimetil sülfat (DMS) ile etkileştirildiğinde sülfonasyon işleminin gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 3.10) (Sakamoto ve diğerleri, 2008) .



Şekil 3. 10. Bis (2,3) Piridinoporfirazinlerin sülfonasyonu.

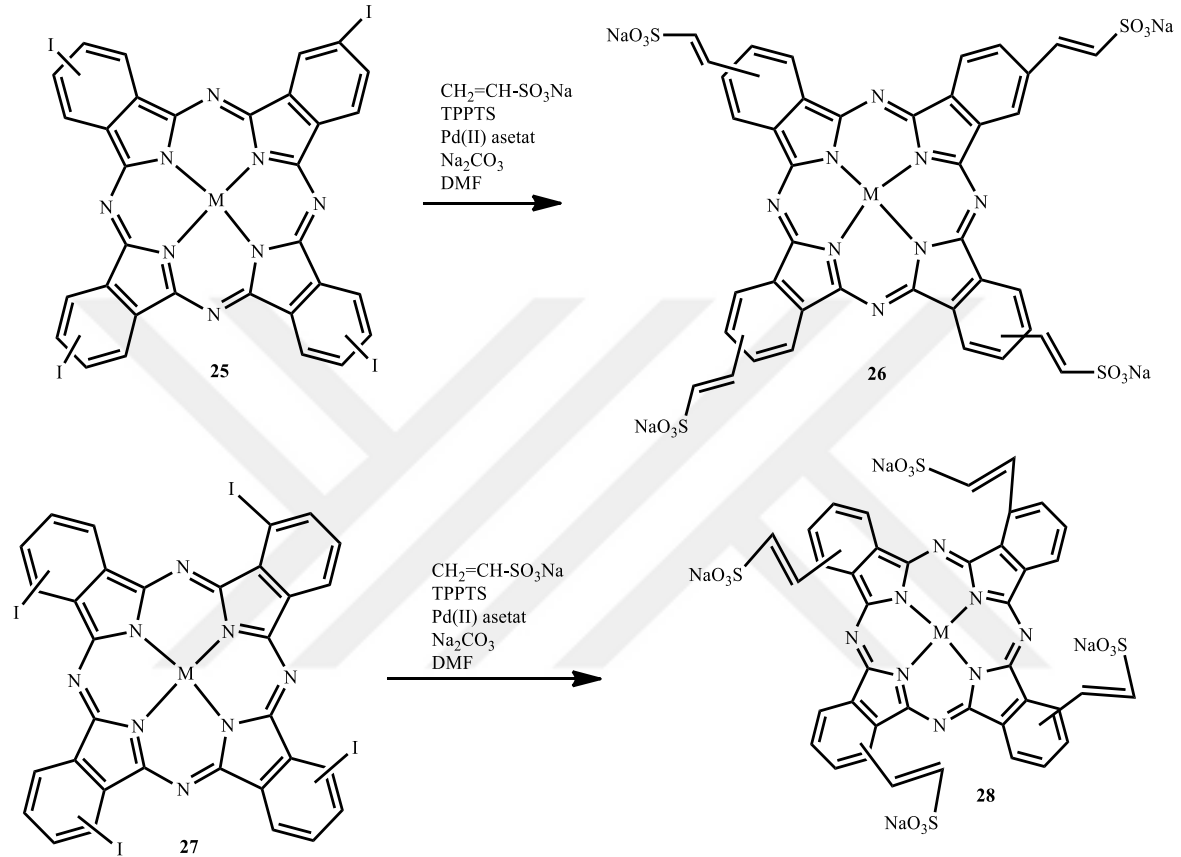
Metalli oktafeniltetrapirazinoporfirazinler (**23**) (M: Fe+2,Co+2,Cu+2,Ni+2) (Kudrik, Van Eldik, R. , & Makarov, S. V., 2004), sekiz fenil grubu seçici olarak sülfolanabilir ve suda çözünür türevler elde edilir (**24**) (Şekil 3.11) (Shishkin, Kudrik, E. V., & Shaposhnikov, G. P., 2005) .



Şekil 3. 11. Metalli oktafeniltetrapirazinoporfirazininin sülfonlanması.

Sentezi yapılmış bir ftalosiyanın üzerine sülfonat gruplarının eklenmesinin diğer bir yolu, su içinde Heck coupling yöntemi kullanılmasıyla, tetraiyotlu bileşik (**25 ve 27**) (M=Zn,AlOH ve GaOH) ile vinyl sülf grubunu etkileştirilmesidir (Ali, St-Jean, O.,

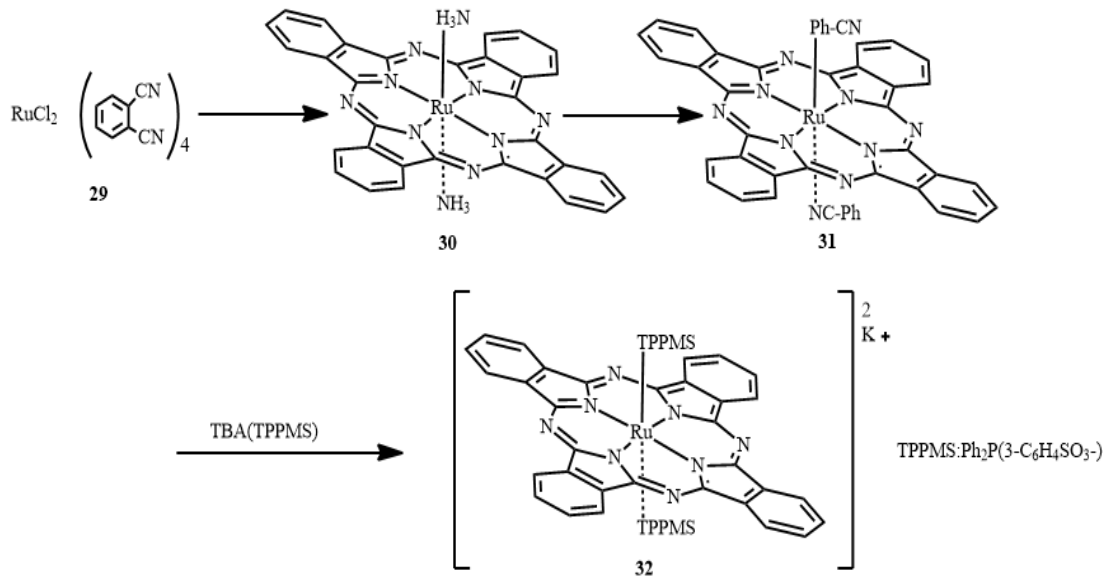
Tremblay-Morin, J., & Van Lier, J. , 2006). Sodyum vinil sülfonat, tri sodyum trifenil-3,3,3-tri sülfonik asit (TPPTS) (Şekil 3.12) (Ali, Cauchon, N., & Van Lier, J. E, 2009) varlığında sulu ortamda bağlanmıştır. Toplam verim **26** ve **28** nolu bileşikleri için %30-40 civarındadır.



Şekil 3. 12. Sodyumvinilsülfonat süstitüe ftalosiyeninlerin eldesi.

Ftalosiyeninlerin Aksiyel Sülfonasyonu

Metalli ftalosiyeninlerin aksiyel pozisyonunda anyonik süstitüsyonuyla ilgili çalışmalar oldukça azdır ve bunlarda zirkonyum, hafniyum ve L grupları sülfonat ve amino grupları olan, $(\text{Pc})\text{RuL}_2$ gibi aksiyel süstitüe grupları içeren ftalosiyenlerdir (Gerasymchuk, Y., Volkov, S., Chernii, V., Tomachynski, L., & Radzki, S., 2004). Rutenyum ftalosiyenlerde öncelikli sentez çözünmeyen $\text{Ru}(\text{Pc})(\text{NH}_3)_2$ kompleksidir. Bu bileşik öncelikle çözünebilir $\text{Ru}(\text{Pc})(\text{PhCN})_2$ bileşiğine dönüştürülür. Sonrasında ise tetrabutil amonyum trifenil fosfin mono sülfonat (TBA(TPPS)) ile ligand değişimiyle sülfat içeren Rutenyum ftalosiyenin yüksek verimle elde edilir (Şekil 3.13).



Şekil 3. 13. Aksiyel sülfonat sübstütüe ftalosiyanın sentezi.

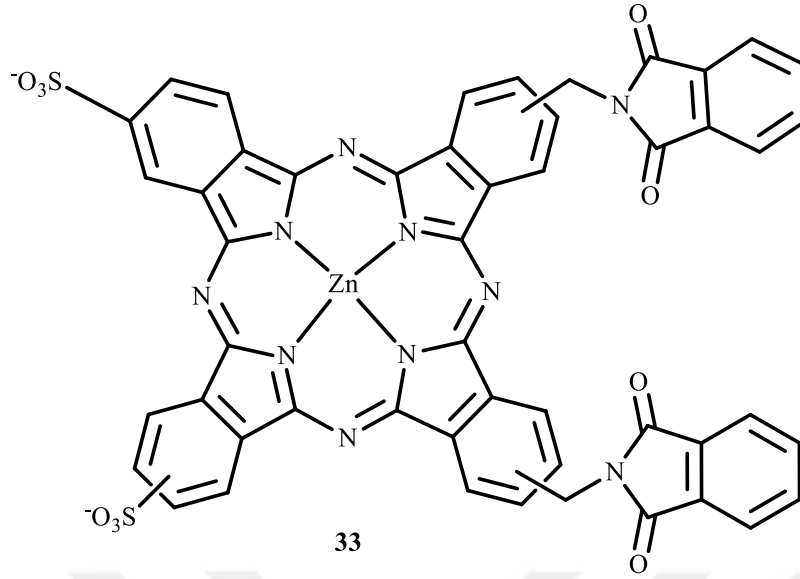
Asimetrik olarak Sülfolanmış Ftalosiyaninler

Asimetrik sülfö sübstütüe ftalosiyaninler, hem önceden yapılmış ftalosiyaninlerin etkileştirilmesiyle hem de Kobayashi'nin subftalosiyanın halka genişlemesi yöntemi kullanılarak seçici olarak sentezlenmesi veya iki farklı tip başlangıç maddelerinin karışımının tepkimesiyle sentezlenebilir.

Ftalosiyaninler Üzerine Gerçekleşen Tepkimeler

Makro halkanın direk sülfonasyonu, biyolojik aktiviteleri çalışılmış olan farklı sülfonasyon derecelerine sahip ftalosiyaninlerin oluşmasına izin verir (Wagner, Ali, H., Langlois, R., Brasseur, N., & Ller, J.E., 1987).

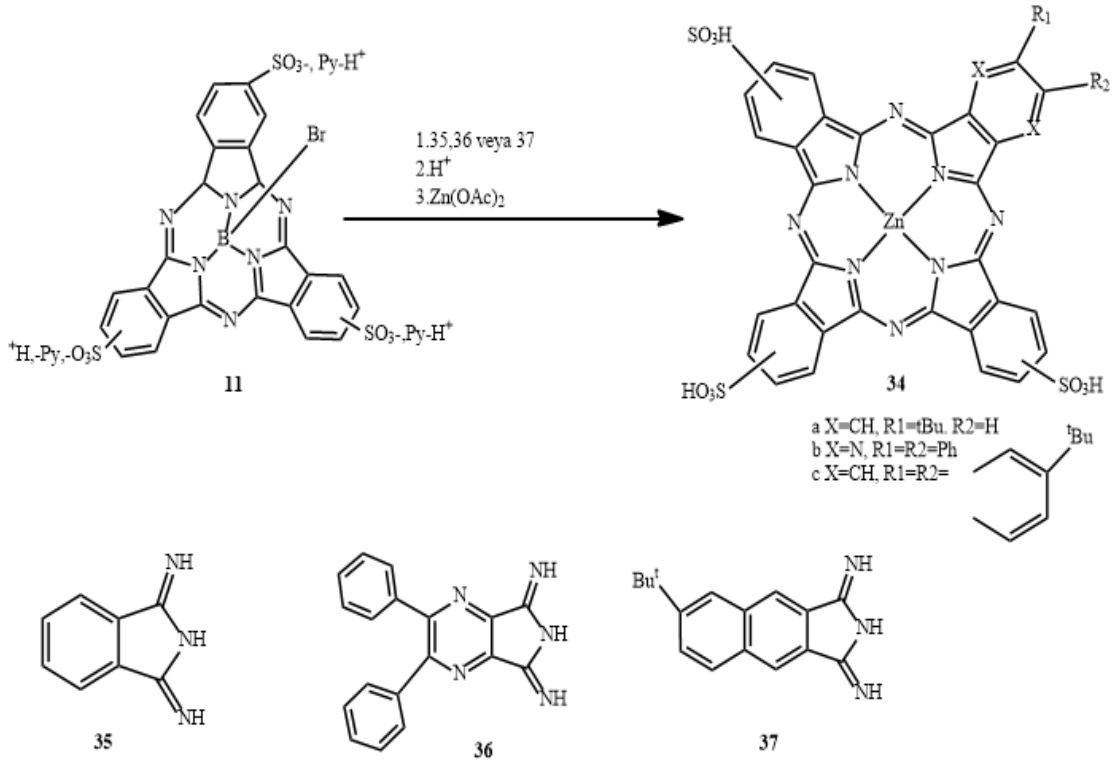
Bileşik **33** ftalimidometil ve sülfonat grupları içeren asimetrik ftalosiyanindir (Şekil 3.14). Bu bileşiğin sentezi için sübstütüe olmayan ftalosiyanın öncelikle sülfürik asit ile karıştırılır. Daha sonra ftalimid, paraformaldehit ve oleum ilave edilerek birkaç saat kaynatılır. Bileşik bir çok kez çözücü ile yıkama ve HPLC kullanılarak izole edilmiştir (Huang ve diğerleri, 2001).



Şekil 3. 14. Amfilik sülfon süstitüe ftalosiyenin.

Subftalosiyeninlerin Halka Genişlemesi

Daha önce bahsedilen simetrik sülfosubftalosiyenin **11** nolu bileşik iminoizondol türevleriyle DMSO içinde etkileştirilerek %30 verim üzerinde asimetric ftalosiyeninler hazırlanır. Amfilik suda çözünür ftalosiyeninler (**34a-c**), diiminoindolin (**35**) diiminoizondol (**36**) veya naftodiiminoizondol (**37**) bileşikleri kullanılarak elde edilir. Çinko metali sentezin son adımında eklenir (Şekil 3.15).

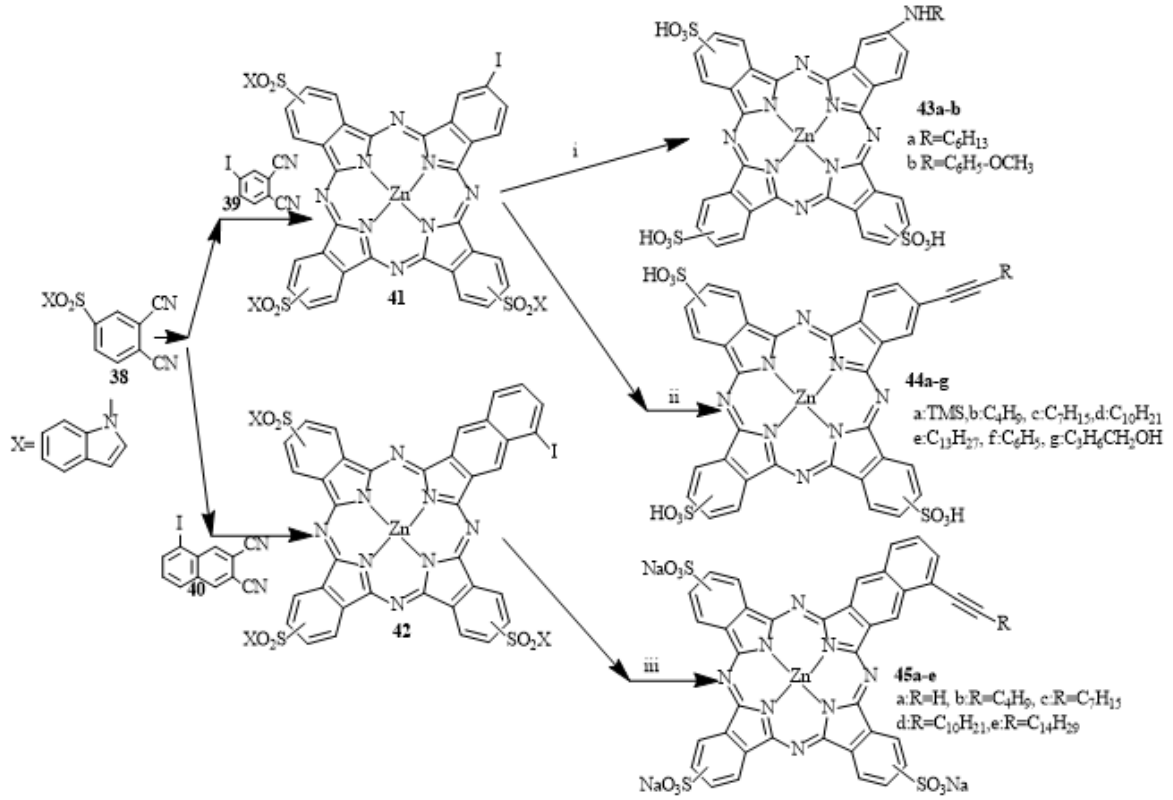


Şekil 3. 15. Farklı diiminoizondoiller kullanılarak subftalosiyenin genişlemesi.

Karışık İstatistiksel Kondenzasyon

İki farklı başlangıç maddesinin karışık istatistiksel kondenzasyonu, asimetric sübtitüe ftalosiyeninlerin eldesi için diğere bir yöntemdir. Weber ve Busch'un metodu olan ftalik asit ve sülfotalik asidin karışık siklotetramerizasyonu asimetric ftalosiyeninlerin eldesi için kullanılabilir.

İndol içeren sülfotalonitril (**38**) (Li, Lier, J. V., & Leznoff, C. C., 1999), istatistiksel olarak iyodoftalonitril (**39**) (Tian, Ali, H., & Van Lier, J. E., 2000) veya 5-iodo-2,3-disiyano naftalin (**40**) ile Zn tuzu varlığında etkileştirilir (Cauchon ve diğere, 2005). Zayıf bazik ortamda indol gibi koruyucu grubun varlığı sayesinde (Van Lier, Tian, H., Ali, H., Cauchon, N., & Hasséssian, H., 2009) üç indol sülfonat ve bir iyot içeren asimetric ftalosiyeninler (41-42) elde edildi. Bu bileşikler daha sonra çeşitli Alkinlerle coupling (kenetlenme) tepkimesi verebilir. İndol grupları metanol-THF içinde Lityum metilat kullanılarak uzaklaştırılabilir ampifilik ftalosiyeninlerin (**43a-b, 44a-g ve 45a-c**) üç tipi, sırasıyla Buchwald'ın palladyum katalize aminleştirme tepkimesi ve palladyum katalize Sonogashira coupling tepkimesi sonrasında elde edilir (Şekil 3.16).

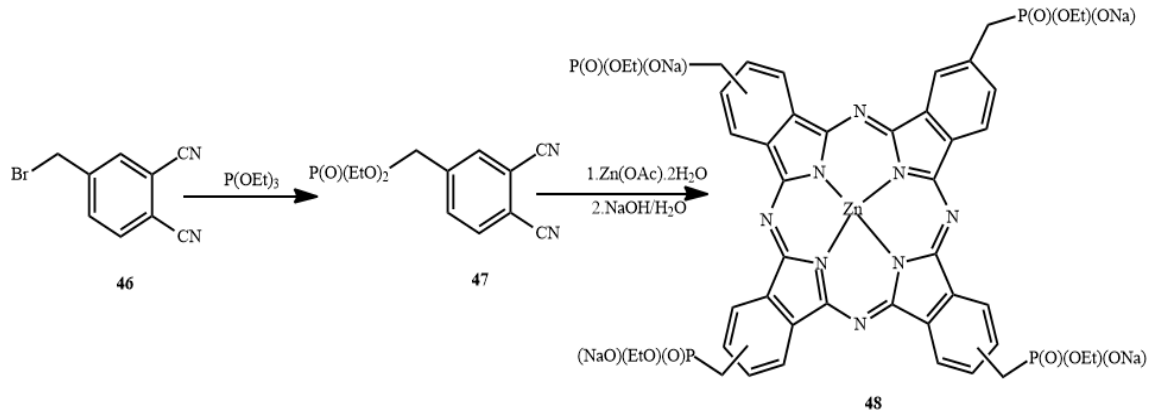


Şekil 3. 16. (i): Pd₂(dba)₃/(S)-BINAP, CS₂CO₃, ve (ii): Alkin, PdCl₂(Ph₃P)₂, CuI, THF, Et₃N.

3.1.2. Fosfor bazı süstitüe ftalosiyanimler

Fosfor içeren sadece birkaç suda çözünür ftalosiyanimlere literatürde rastlanmıştır. Fosfat, fosfonat veya fosfinat grupları gözlenmiştir.

Bromometil ftalonitril, 4-metilftalonitrilin NBS (N-Bromsüksinimid) ile etkileştirilmesiyle elde edilmiştir. Bileşik **46**, tetrasülfosfit ile etkileştirilmesiyle dimetil 3,4-disiyonobenzilfosfonat ftalonitril (**47**) (Boyle & Van Lier, J. E., 1993) hazırlanmıştır. Fosfonat içeren çinko ftalosiyanimin, çinko varlığında sentezlenmiştir. Sonrasında bir etil grubu bazik hidrolizle uzaklaştırılarak elde edilmiştir (Şekil 3.17).



Şekil 3. 17. Fosfonat sübstüü fталosiyanın sentezi.

3.1.3. Karboksilat ve karboksilat sübstüü fталosiyanınlar

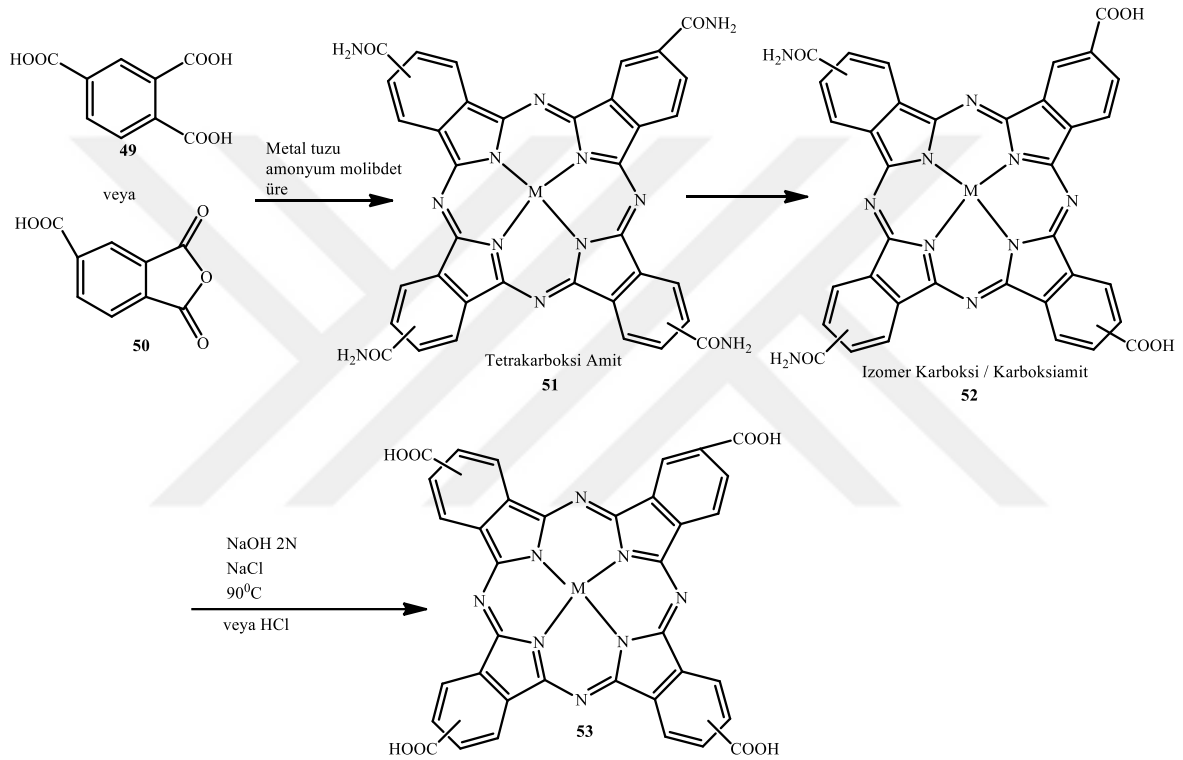
Polikarboksilli fталosiyanınlar, alkali sulu ortamda çözümler. Nötral veya asidik çözeltilerde de bu bileşikler çözümler. Fakat çözümlükleri sübstüüya ve içerdikleri metale bağıdır (Lagorio, M., Dicalio, L. E., San Román, E. A., & Braslavsky, S. E., 1989). Kütle spektroskopisi ile karboksilli fталosiyanınların karakterizasyonu kapsamlı bir şekilde çalışılmış ve kompleks yapıları kanıtlanmıştır (Shankai, Feng, Z., Weide, H., Zhongping, Y., & Hanhui, W., 1993). Karboksilli fталosiyanınlar birkaç türe ayrılabilir; tetra, okta ve makro halkanın karboksilasyonu ile karboksil gruplarının makro halkaya bağı yapılar bağılanması.

Doğrudan Makro Halka Tarafından Taşınan Karboksilik Fonksiyonlar

Tetrasübstüüsyon

Tetra karboksilli asit sübstüü fталosiyanınların ilk sentezi, Weber ve Busch'un metodlarından esinlenerek Achar vd. (Achar, Fohlen, G. M., Parker, J. A., & Keshavayya, J., 1987) ve Shirai vd. tarafından yapılmıştır. Başlangıç maddesi metilik asit (49) (Shaposhnikov, Maizlish, V. E., & Kulinich, V. P., 2005) veya trimetilik anhidrit (50) (Negri, Zalts, A., Roman, E. A., Aramendia, P. F., & Braslavsky, S. E., 1991), üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat varlığında, (Bourdelaude ve diğerleri, 1997) (CuSO₄, CoCl₂, Co(Ac)₂, AlCl₃ veya ZnCl₂) metal tuzları beraberinde etkileştirilmiştir (Orihashi ve diğerleri, 1987) (Şekil 3.18.). Tepkime sonunda tetra amido türevi 51 nolu

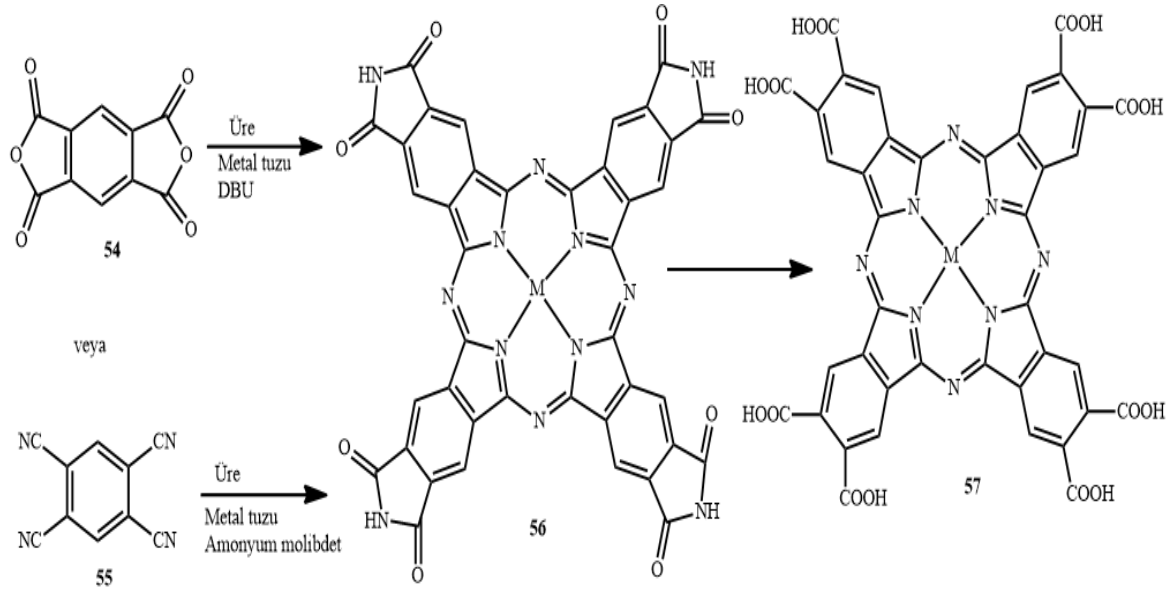
bileşik, elde edilmiştir. Ara ürün olarak diamino dikarboksi türevi **52** nolu bileşik (Daraio, Aramendía, P. F., Román, E. A., & Braslavsky, S. E. , 1991) elde edilmiştir (Griffiths, Schofield, J., Wainwright, M., & Brown, S., 1997). Bu ürün sert alkali (Takahashi, Kuroyama, Y., Sonogashira, K., & Hagihara, N., 1980) veya asidik hidrolizle karboksilli türevine dönüştürülebilmiştir (Banfi, Caruso, E., Buccafurni, L., Ravizza, R., Gariboldi, M., & Monti, E., 2007). Periferal olmayan türevleri benzen-1,2,3-trikarboksilik asitten benzer metodla hazırlanmıştır (Shaposhnikov ve diğerleri, 2005).



Şekil 3. 18. Tetrakarboksilik asit süstitüe ftalosiyanın asit **49** ve **50** nolu bileşiklerden hazırlanması.

Oktasüstitüsyon

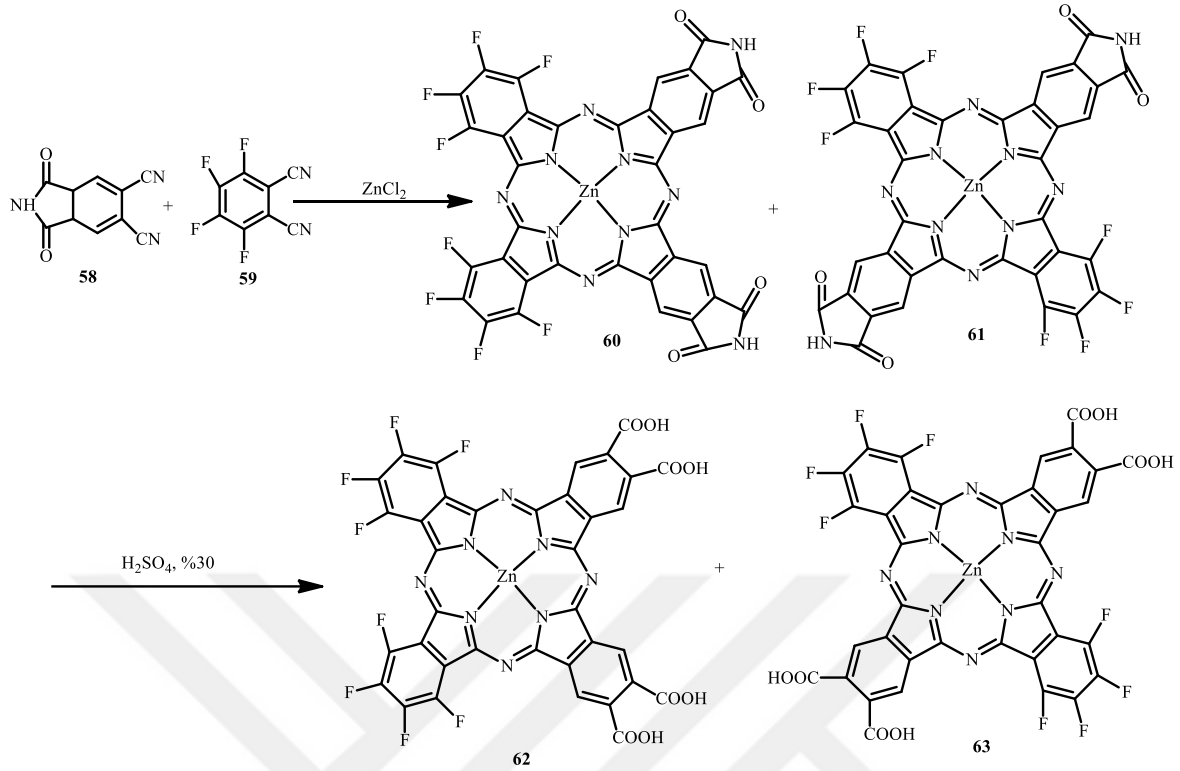
Pirometilik anhidrit'ten (**54**) elde edilen tetrafitalamid ftalosiyanınin (**56**), oldukça sert asidik şartlarda (%20 sülfonik asit içinde 3 günden fazla kaynatma) okta karboksilik ftalosiyanın (Sakamoto & Ohno, E. , 1997) **57** nolu bileşiğe, hidroliz edilerek dönüştürülebilir (Masilela & Nyokong, T., 2010). Amonyum molibdat, üre ve metal tuzları varlığında tetrasiyonobenzen kullanılarak oktaamido ftalosiyanın elde edilmiştir. Bu bileşik alkali hidrolizle okta karboksilli türeve dönüşebilir (Şekil 3.19), (Tolbin & Tomilova, L. G., 2007).



Şekil 3. 19. Karboksilik asit sübstiüe ftalosiyanın sentezi.

Asimetrik Sübstitüsyon

İki farklı başlangıç maddesi 3:1 oranında karıştırılarak AB3 tipi asimetrik ftalosiyanın türevleri hazırlanabilir. Flor grupları içeren tetraftalonitril (**58**) ve ftalamit içeren ftalonitril (**59**) karıştırılarak asimetrik asimetrik ftalosiyanınlar (**60-61**) sentezlenmiştir. Güçlü asidik hidrolizle yüksek amfifilik özelliğe sahip ve alkali ortamda çözünebilen türevleri (**62,63**) yapılmıştır (Şekil 3.20) (Oda, Ogura, S., & Okura, I., 2000).



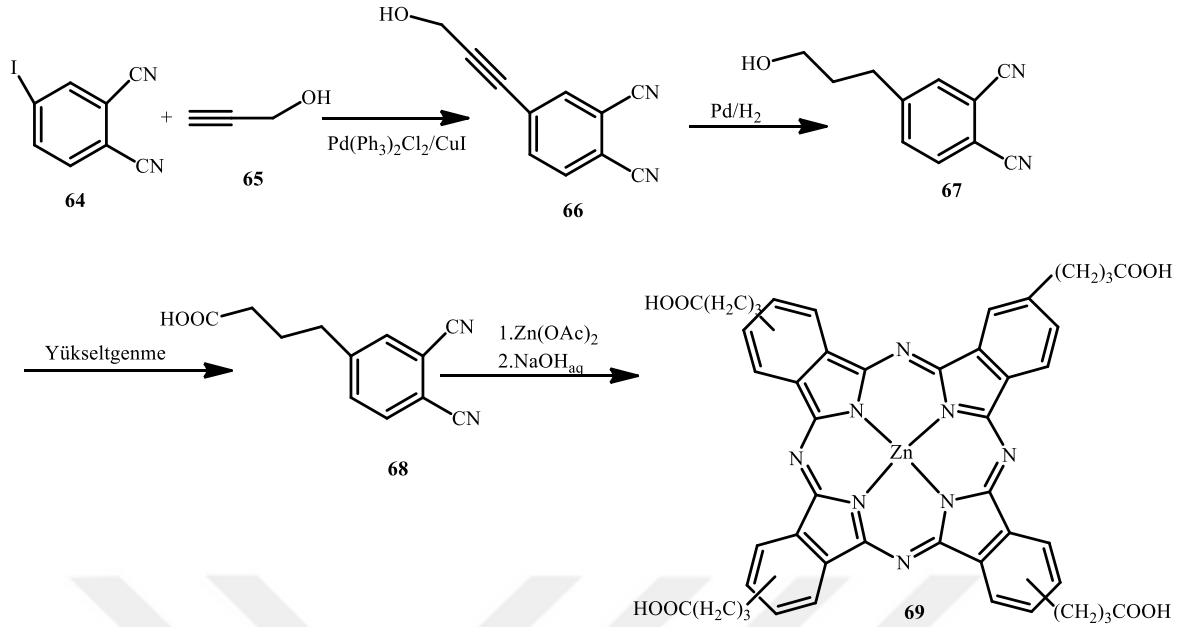
Şekil 3. 20. Floro ve karboksilik asit süstitüe ftalosiyanınların **62** ve **63**'den hazırlanması.

Ara Gruplar Üzerinden Karboksilli Fonksiyonlar

Ara gruplar üzerinden karboksilli ftalosiyanınları sentezlemek için alternatif yöntemler geliştirilmiştir. Karboksilli gruplar ftalosiyanın başlangıç maddelerine veya ftalosiyanine sonradan eklenebilir. Karboksilli başlangıç maddeleri genellikle ftalonitrillere bir veya iki karboksilli fonksiyon halinde esterleşme ile korunmuştur.

Karboksilli Ftalonitrillerden

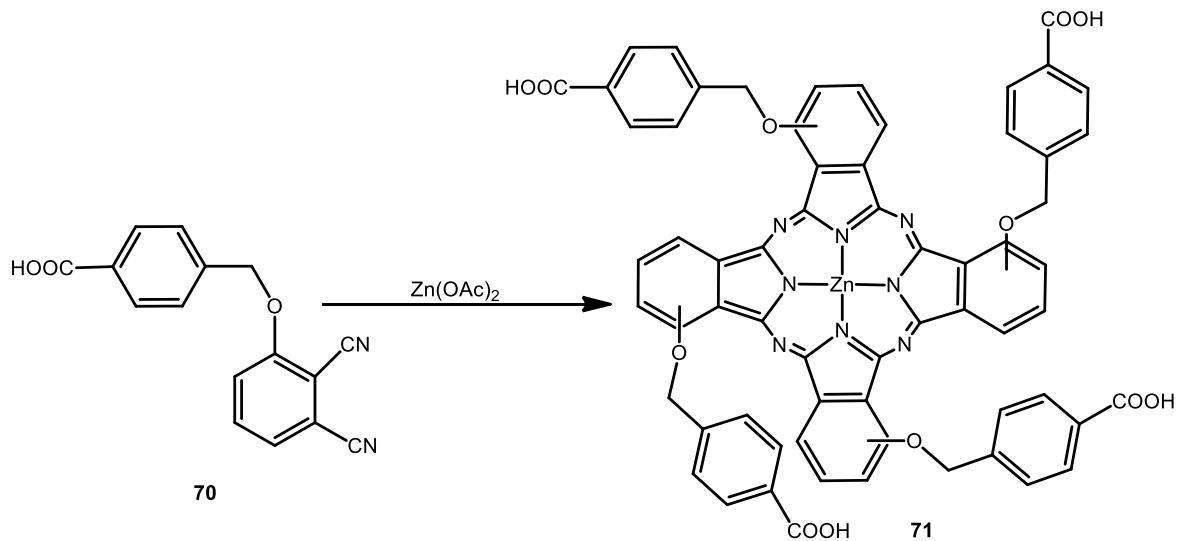
Ftalik türevler ftalosiyanın sentezinde başlangıç maddesi olarak seçildiğinde amonyak kullanımından dolayı tetraamit grupları oluşur ve bu grupları hidroliz etmek zordur (Negri, Zalts, A., Roman, E. A., Aramendia, P. F., & Braslavsky, S. E., 1991). Van Lier ve arkadaşları, iyodoftalonitril (**64**) ve propargil alkolden üç basamakta elde edilen karboksilli ftalonitril (**68**) direkt olarak tetrapropiyonik asit süstitüe ftalosiyanın (**69**) hazırlanmıştır (Şekil 3.21) (Boyle & Van Lier, J. E., 1993).



Şekil 3. 21. Tetrakarboxilatlı ftalosiyanın sentezi.

Başlangıç maddesi serbest karboksil taşıyan ftalonitrilden, n-pentanol içinde siklotetramerizasyonla ester gruplu ftalosiyanın sentezlenmiştir. Daha sonra metanol ve sodyum hidroksitin sulu çözeltisi kullanılarak tekrar serbest karboksil gruplarına dönüştürülmüştür.

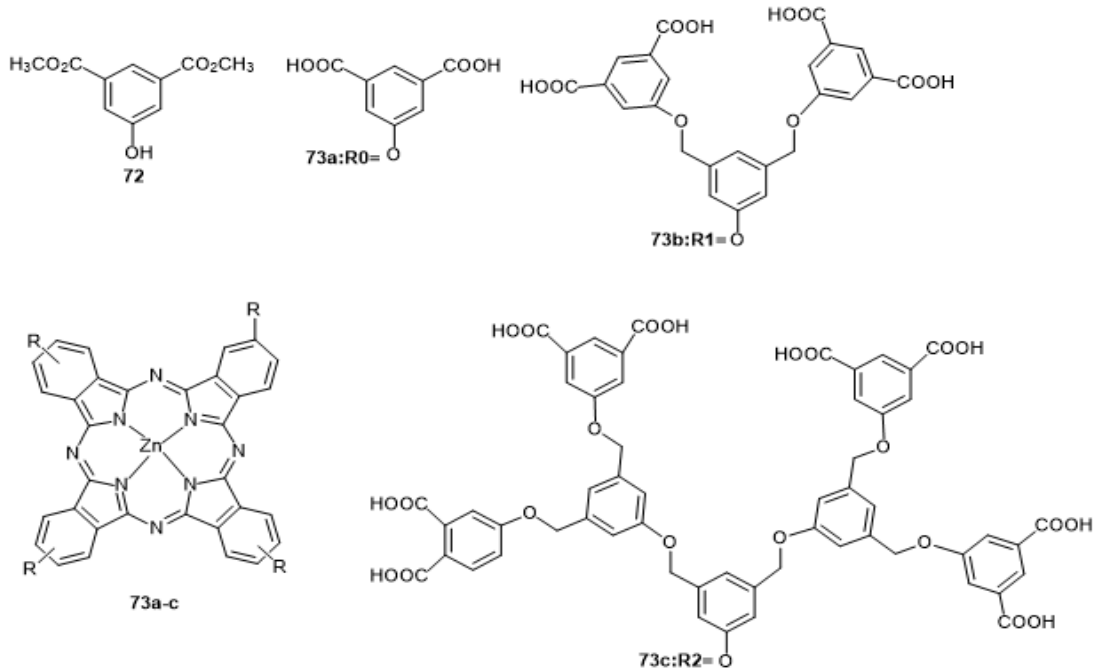
Oluşan **71** no'lu bileşik periferel pozisyonundaki karboksil gruplu ftalosiyanıninde, dendrimerik yapıdan dolayı düşük agregasyona sahip olduğu görülmüştür (Nishida, Momotake, A., Shinohara, Y., Nishimura, Y., & Arai, T., 2007) (Şekil 3.22).



Şekil 3. 22. Tetrakarboxilatlı çinko ftalosiyanın sentezi.

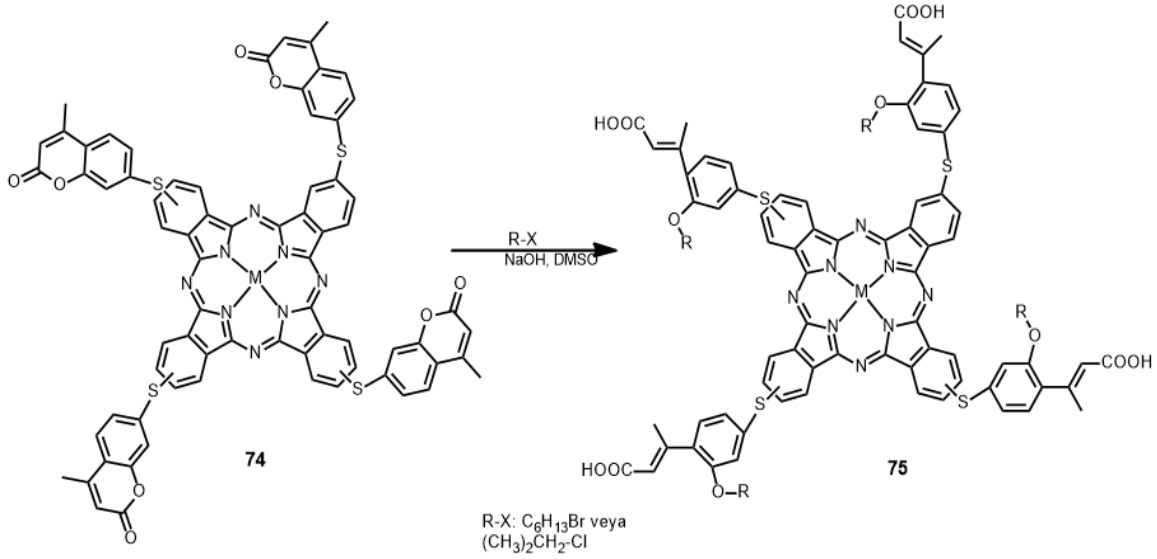
Esterleşmiş Ftalonirillerden

Dimetil 5-hidroksiisofthalat yaygın bir biçimde dendimer sentezinde kullanılmıştır. 4-nitroftalonitril, $n=0-2$ ve G dimetil 5-hidroksiisofthalat (**72**) olmak üzere, farklı [Gn]-OH ile süstitüe edilmiştir. Elde edilen ftalonitril türevleri tetramerizasyon işlemi ile ftalosiyanine dönüştürülmüş, sonrasında ester grupları hidroliz edilerek (Ng, Li, X., & Ng, D. K., 1999) suda çözünebilen dendrimerik gruplu ftalosiyanimler sentezlenmiştir 73a-c (Şekil 3.23) (Li, He, X., Ng, A. C., Wu, C., & Ng, D. K., 2000). Böylece dendrimerik ftalosiyanimlerde görülen agregasyon yeterli derecede azalmıştır (Li & Aida, T. , 2009).



Şekil 3. 23. Dendrimerik ftalosiyanimler.

Kumarin süstitüe ftalosiyanim (**74**) (Esenpınar, Özkaya, A. R., & Bulut, M. , 2009) karboksilik fonksiyonu laktonize formudur. Lakton halkası sodyum hidroksit çözeltisiyle açıldıktan sonra, oluşan fenol grupları alkil halojenür ile etkileştirilmiştir (Şekil 3.24) (Esenpınar ve diğerleri, 2009). Karboksilli asit grupları sulu sodyum hidroksit içinde iyi derecede suda çözümlü ftalosiyanimlerin **75** nolu bileşiğin oluşumuna izin verir.



Şekil 3. 24. **75** nolu bileşiği hazırlamak için **74** nolu bileşiğin kumarin halkalarının açılması.

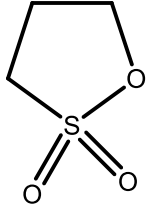
3.2. Katyonik Suda Çözünebilen Ftalosiyaninler

Katyonik gruplar, alifatik veya aromatik azot atomunun kuaternize edilmesiyle elde edilir. Kuaternize edilmesi için sentetik yol, ftalosiyaninin oluşumundan sonra olur. Azot atomu, ftalosiyanine bağlı amino veya piridin türevlerinde (Özdeşmeci, Okur, A. İ., & Gül, A., 2007) veya tetra piridin porfirazindeki gibi temel yapıda olabilir (Tolbin & Tomilova, L. G., 2007). Katyonik kuaternize ftalosiyaninler ilk kez 1989 yılında tetrapridinoporfirazinin kuaternize edilmesiyle başlamıştır.

3.2.1. Kuaternizasyon reaktifleri

Sadece tek kuaternize hedeflendiğinde, çoklu metilleme en basit yoldur. Birçok kuaternize reaktifleri yaygın olarak kullanılabilir. Bunlar; metil bromür/ iyodür ve dimetil sülfat bileşikleridir. Tüm metilleme reaktifleri potansiyel insan sağlığı için tehlikelidir. Bromoetilvalerat (Martí, Nonell, S., Nicolau, M., & Torres, T., 2000) veya monoklorik asit (Sakamoto, Kato, T., Ohno-Okumura, E., Watanabe, M., & Cook, M. J., 2005) gibi bileşiklerde kuaternize reaktif olarak kullanılmıştır. Suda çözünür ftalosiyaninlerin ampifilik dengesini ayarlamak için, genel formülü CH₃(OCH₂CH₂)_nI olan iyodopoliieitilen glikol veya çeşitli uzun alkil grubu içeren ya da alkanlar kullanılabilir.

1,3-Propansulton (**76**) (Şekil 3.25) (Łapok, Claessens, C. G., Wöhrle, D., & Torres, T., 2009) zwitteryon tuzu üretiminde kullanılabilen özel kuaternize reaktiftir.



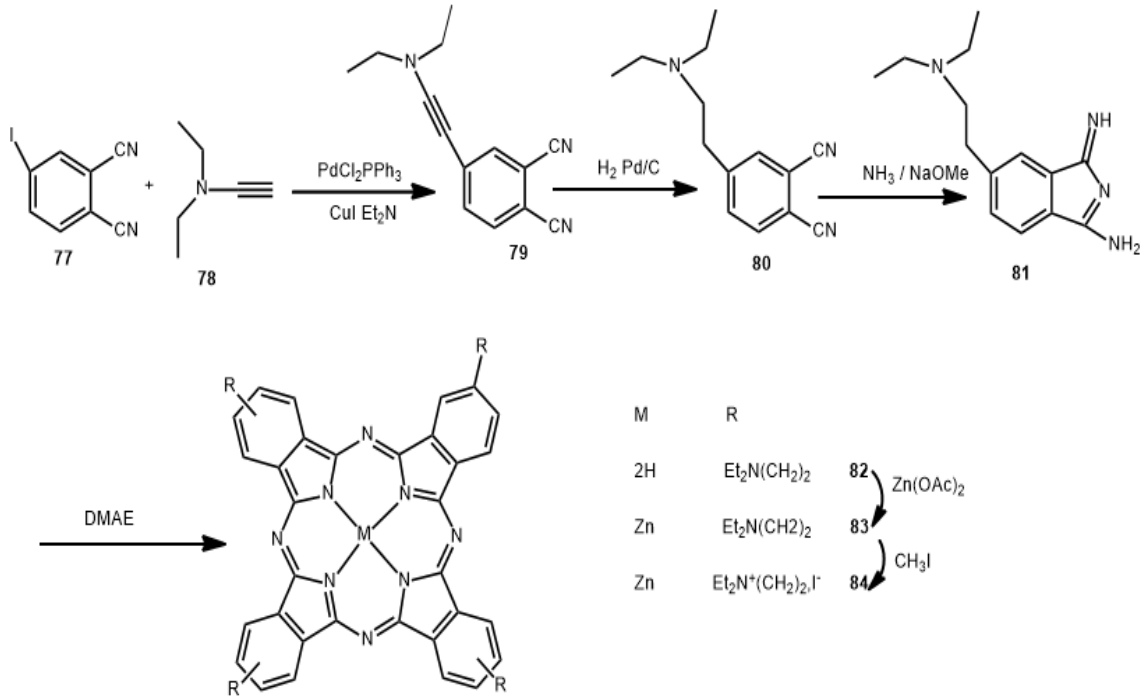
76

Şekil 3. 25. 1.3 Propansulton'un yapısı.

3.2.2. Kuaternize aminler

Sentezdeki temel amaç, her zaman ftalosiyanın oluştuktan sonra amino grubun son basamakta kuaternize edilmesidir. Amino grubu temel yapının içinde veya süstitüe gruplarda bulunabilir.

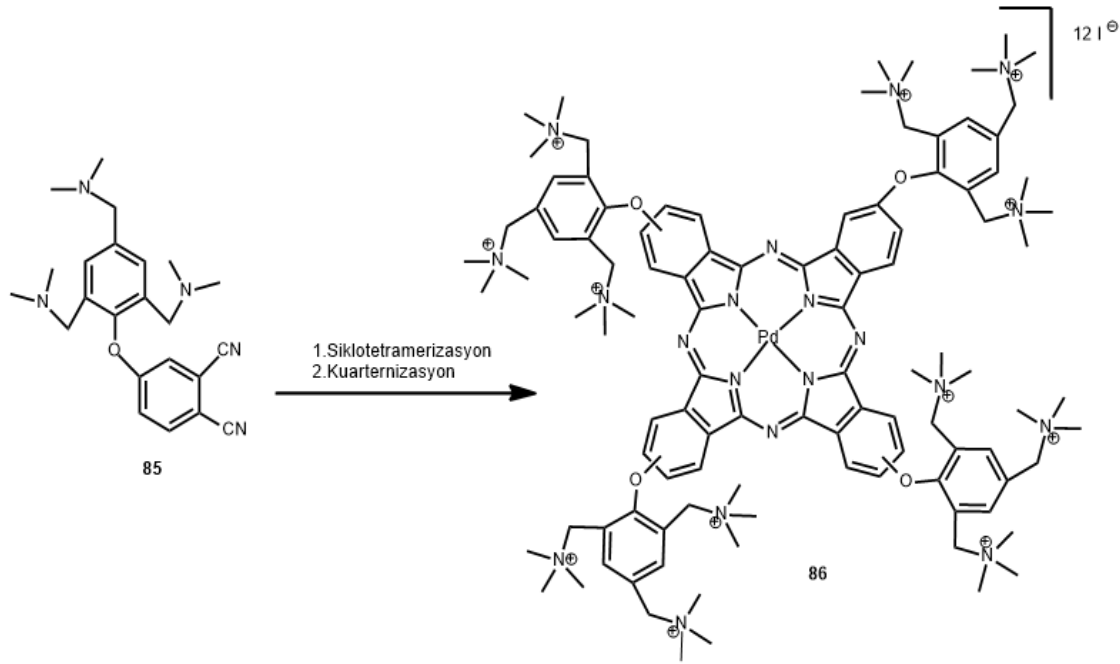
Kuaternize aminler içeren ilk katyonik ftalosiyanın (**84**), Leznoff ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır (Leznoff ve diğerleri, 1989). İyodoftalonitiril (**77**), 3-N,N'-Dietilaminoprop-1-en (**78**) ile bistrifenil fosfin, CuI (Takahashi, Kuroyama, Y., Sonogashira, K., & Hagihara, N., 1980) beraberinde coupling tepkimesiyle **79** nolu bileşik ftalonitril elde edilmiştir. Sonrasında üçlü bağ indirgenir ve alkilamino ftalonitril (**80**) sentezlenir. Metalsiz ftalosiyanın (**82**), diiminoizondol (**81**) türevinden sentezlenmiştir. Sonrasında Zn tuzu ilave edilerek metalli türevi hazırlanmıştır ve iyodometan ile kuaternize edilmiştir 84. Kobalt ve bakır kuaternize türevleri aynı metotla hazırlanmıştır (Şekil 3.26) (Kobayashi, Ojima, F., Osa, T., Vigh, S., & Leznoff, C., 1989).



Şekil 3. 26. Kuaternize amin taşıyan ilk katyonik ftalosiyanın sentezi.

İlk kuaternize ftalosiyanın, anyonik ve nötral olan türleri ile farklı özellikleri açısından karşılaştırılmıştır. Bu ilk öncü çalışmadan beri, mono veya di sübstitüe amino grupları taşıyan birçok ftalonitril sentezlenmiş, ftalosiyanın sentezinden sonra ise azot atomları kuaternize edilmiştir. Ayrıca çok farklı metal türevleri elde edilmiştir.

4-nitroftalonitril ile 2,4,6-tris (N,N'-dimetilaminometil) fenol etkileştirilerek oluşan ftalonitril türevinden (**85**) elde edilen Pd(II) ftalosiyanın (**86**), oniki kuaternize amino grubu taşımaktadır. Oluşan ftalosiyanın su içinde agregasyona uğramadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.27) (Sesalan, Koca, A., & Gül, A., 2008).



Şekil 3. 27. Dodekaamonyum süstitüe Pd(II) ftalosiyenin sentezi.

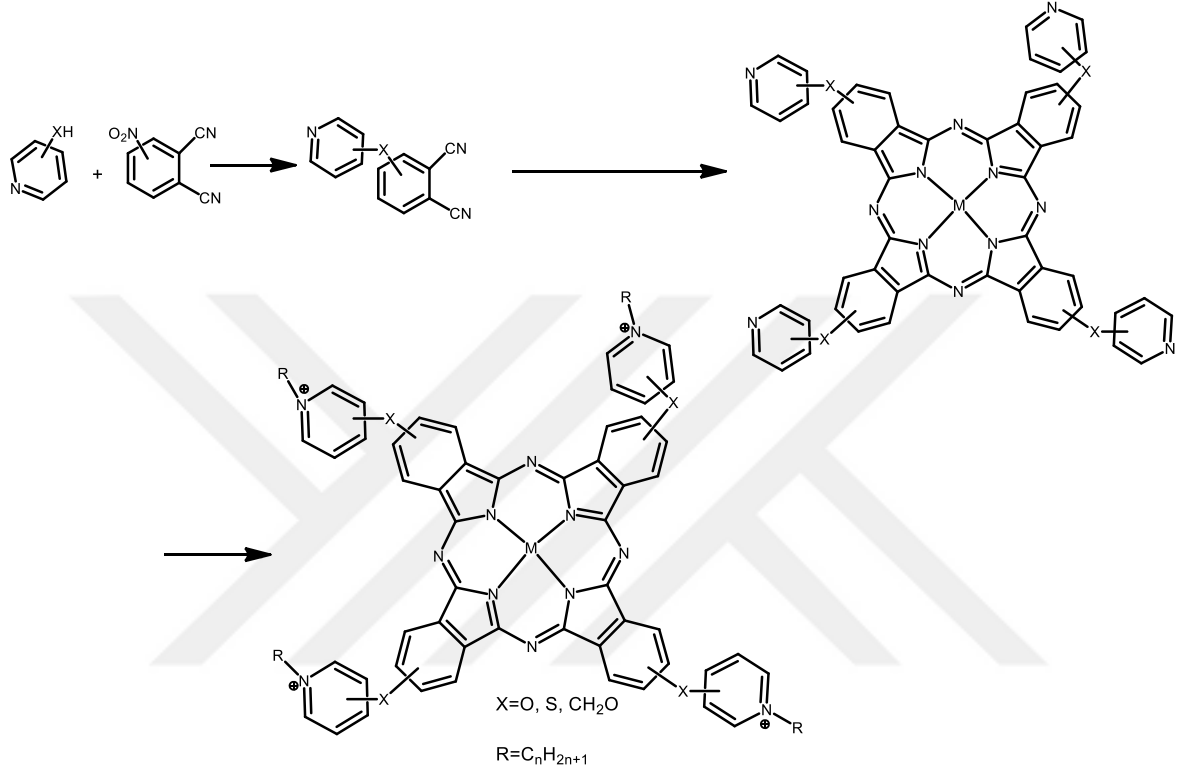
3.2.3. Kuaternize aromatik azot atomları

Bunların türevlerinin suda çözünebilir olması beklenir ama muhtemelen piridin halkalarından ve daha önce alkillenmiş olanlardan daha az hacimli olduklarından, genellikle aynı sayıda kuaternize yük taşıyan alkil amonyum ftalosiyaninlerden daha fazla agregasyona uğrayabilirler.

Pridin Süstitüe Başlangıç Maddelerinden Sentez

Tetrapridin süstitüe ftalosiyaninler genellikle üç basamakta hazırlanır. Süstitüe piridinler 3 veya 4-nitroftalonitril ile etkileştirilerek (Banfi, Caruso, E., Buccafurni, L., Ravizza, R., Gariboldi, M., & Monti, E., 2007) mono-piridin içeren ftalonitril elde edilir. En çok kullanılan piridin türevleri; 4-hidroksi piridin (Spesia, Caminos, D. A., Pons, P., & Durantini, E. N., 2009), 3-hidroksipiridin (Durmuş & Nyokong, T., 2007) (Mantareva, et al., 2005), 2-hidroksi piridin (Hadasch, Sorokin, A., Rabion, A., & Meunier, B., 1998), 2-merkaptopridin (Matemadombo ve diğerleri, 2009) (Durmuş & Ahsen, V., 2010), 4-hidroksi metil piridin (Özçesmeçi, Güner, S., Okur, A. I., & Gül, A., 2007).

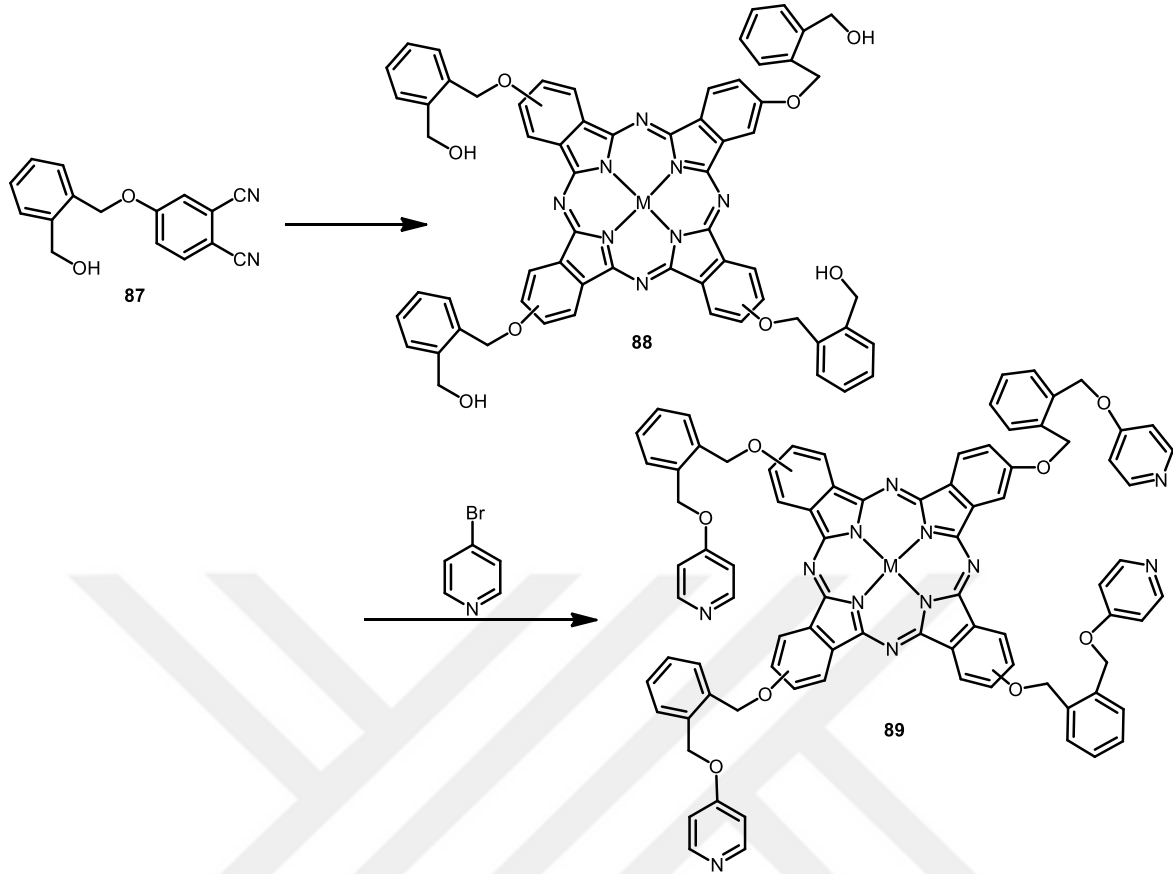
Ftalosiyenin oluşumundan sonra, pridin azot atomları kuarternize edilir ve böylece suda çözünebilen daha fazla veya daha az agregat olabilen bileşikler elde edilir (Şekil 3.28). Bu tür bileşiklerin metalli türevleri, metal tuzları varlığında veya diiminoizondol bileşiklerinden hazırlanabilir (Łapok ve diğerleri, 2009).



Şekil 3. 28. Kuarternize pridin süstitüe ftalosiyeninlerin sentez yöntemi.

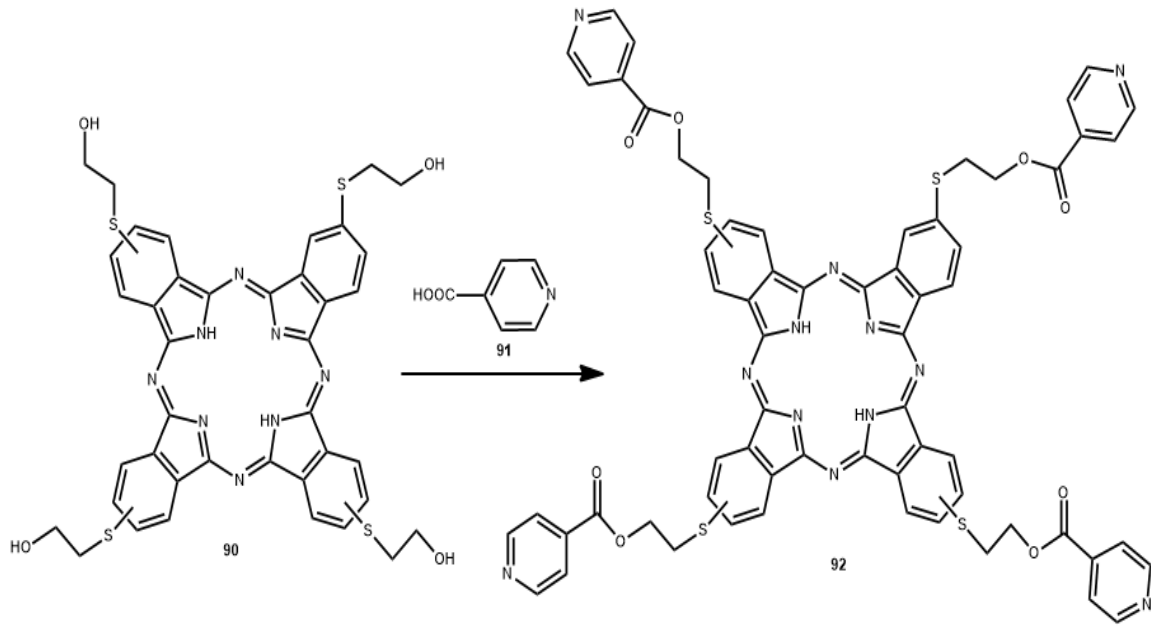
Ftalosiyaninlere Pridin Bağlanması

Genellikle pridin grubu ftalosiyenin uygun fonksiyonel kısımlarına, iyot, hidroksi veya karboksi grupları sayesinde bağlanabilir. Öncelikle tetrahidroksilli ftalosiyenin (**88**) hazırlandıktan sonra, 4-bromopridin (4 veya 5 katı fazla kullanılır) nükleofilik süstitüsyon tepkimesiyle etkileştirilerek %80 verimle tetra pridinyum içeren Zn veya metallsiz ftalosiyenin sentezlenmiştir (Şekil 3.29) (Tolbin & Tomilova, L. G., 2007).



Şekil 3. 29. Aromatik süstitüsyonla pridin bağlanması (M:2H veya Zn).

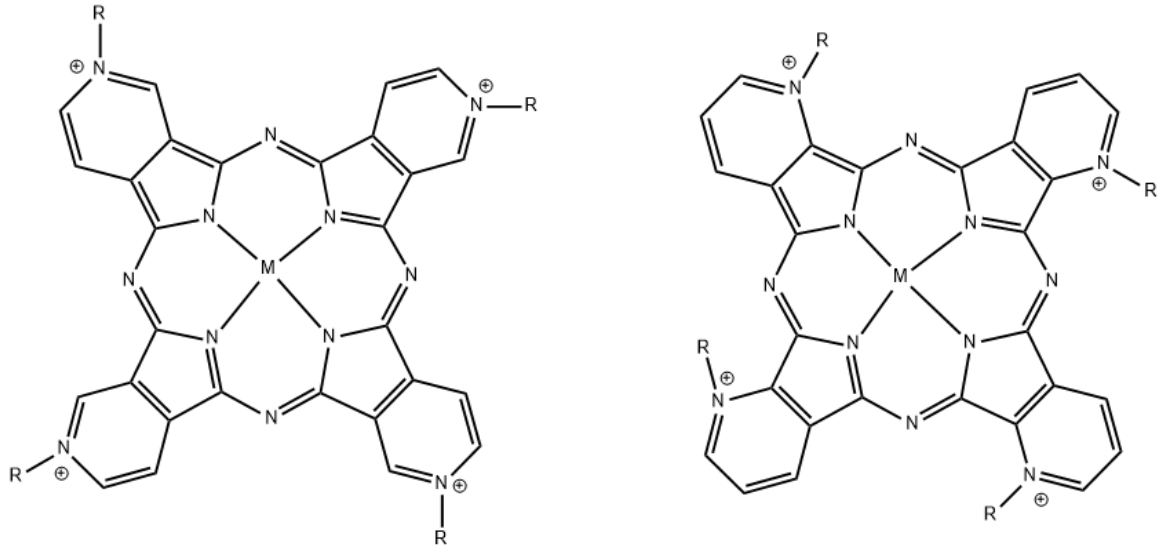
Tetra (2-hidroksi etil tiyo) ftalosiyanın hazırlandıktan sonra 4-pridin karboksilik asit (isonikotik asit) (**91**) ile esterleştirilerek **92** nolu bileşik sentezlenmiştir (Şekil 3.30) (Özçesmeçi ve diğerleri, 2007). Pridin grupları kuaternize edilmiş ve aynı zamanda vanadil asetilasetonat ($\text{VO}(\text{acac})_3$) ile metalli türevi hazırlanmıştır.



Şekil 3. 30. **90** nolu bileşiğin izonikonic asitle esterleşmesi.

Kuaternize Tetrapiridinoporfirazin

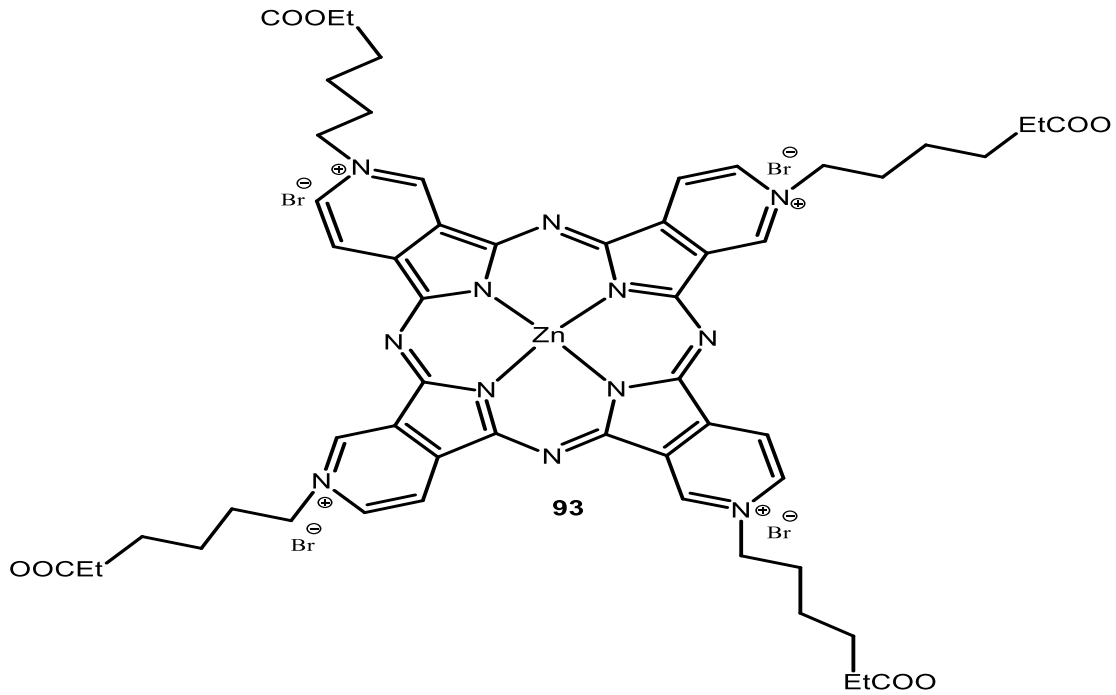
Tetrapiridinoporfirazinler yapılarında bulunan azot atomları ile kuaternize edilirler (Şekil 3.31). Bu tür bileşikler ilk defa Linstead tarafından incelenmiştir (Linstead, Noble, E. G., & Wright, J. M., 1937). Piridin-2,3-di karboksilik asit veya disiyanopiridinden hazırlanan ftalosiyanın türevlerin merkezinde Pd, Pt (Sekota & Nyokong, T., 1999), Co (Thamae & Nyokong, T., 2001), Ge, Si, Zn, Sn (Seotsanyana-Mokhosi, Kuznetsova, N., & Nyokong, T., 2001) gibi metaller bulunabilir.



Şekil 3. 31. Kuarternize tetrapridinporfirazinlerin genel yapısı

Pridin halkasındaki elektron çifti ftalosiyanınin aromatikliğinde etkisi olmadığından kolaylıkla kuarternize edilebilir. Kuarternizasyon bromo veya iyodo metan, dimetilsülfat kullanılarak yapılabilir.

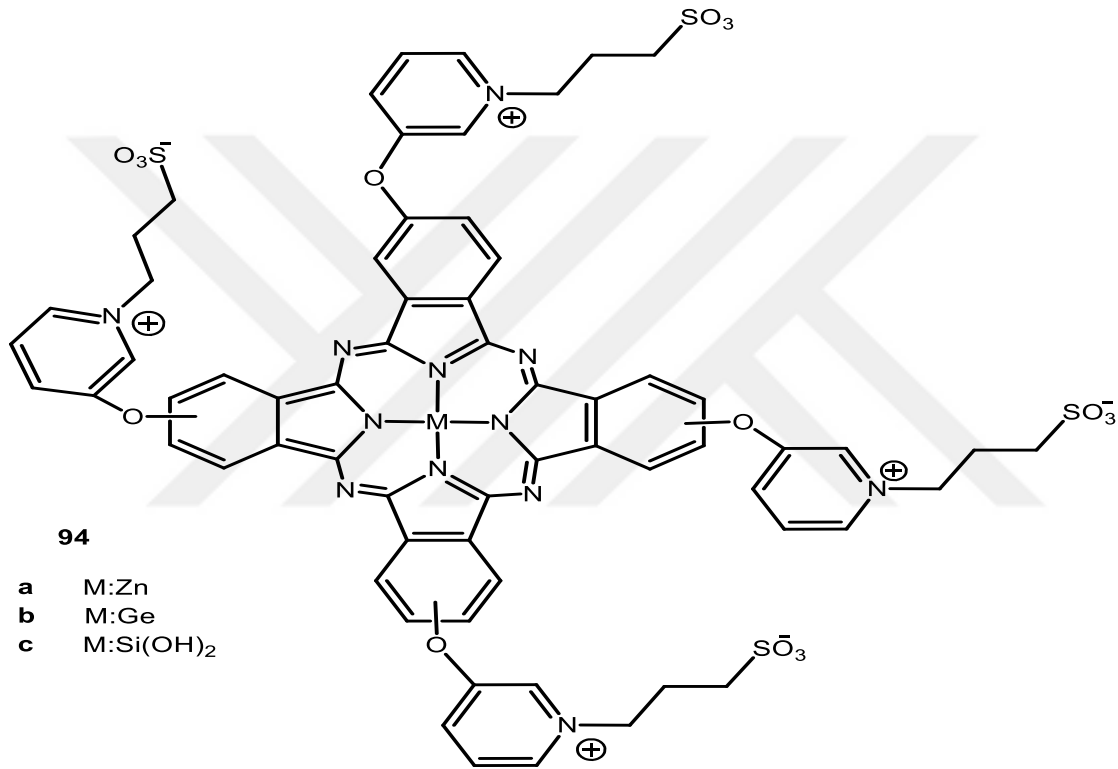
Daha sonraki çalışmalarda, etil-5-bromo valerat veya monoklorik asetik asit gibi farklı halojen türevleri kullanılmıştır (Şekil 3.32) (Sakamoto ve diğerleri, 2005).



Şekil 3. 32. Etilbromovalerat ile kuarternize edilmiş tetrapridinporfirazin.

3.3. Zwitteryonik Ftalosiyanimler

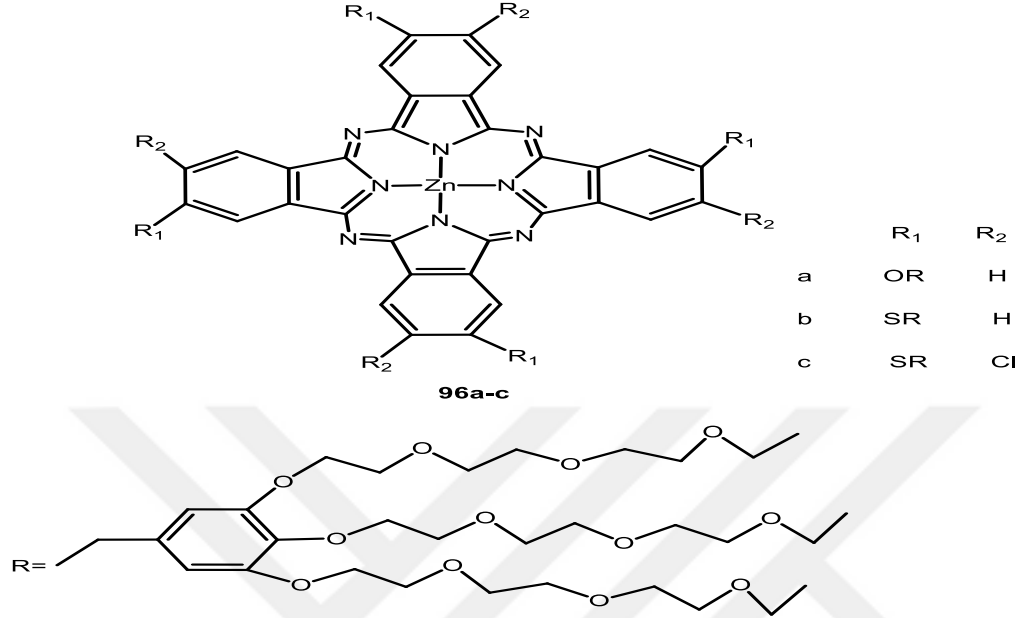
Sadece birkaç tane ftalosiyanimin de hem anyonik hem katyonik yükler içerdiğini gösteren çalışmalar vardır. Bu bileşikler genellikle, süstitüe azot atomlarının propansulton (**76**) ile kuaternize edilmesiyle oluşturulur (Şekil 3.33). Propansulton tepkime sonunda halka açılmasıyla (Kaneko ve diğerleri, 2005) kuaternizasyonunu tamamlar. Şekil 3.33'te Zn(II), Ge ve Si(OH)₂ içeren bu tür ftalosiyanimler görülmektedir (Łapok, ve diğerleri, 2009).



Şekil 3. 33. Zwitteryonik ftalosiyanim.

Kobalt-karbon süstitüe asimetrik ftalosiyanim (**95**), zwitteryonik karaktere sahip olmasına rağmen suda çözünmez (Şekil 3.34) (Li, Fronczek, F. R., & Vicente, M. G., 2009).

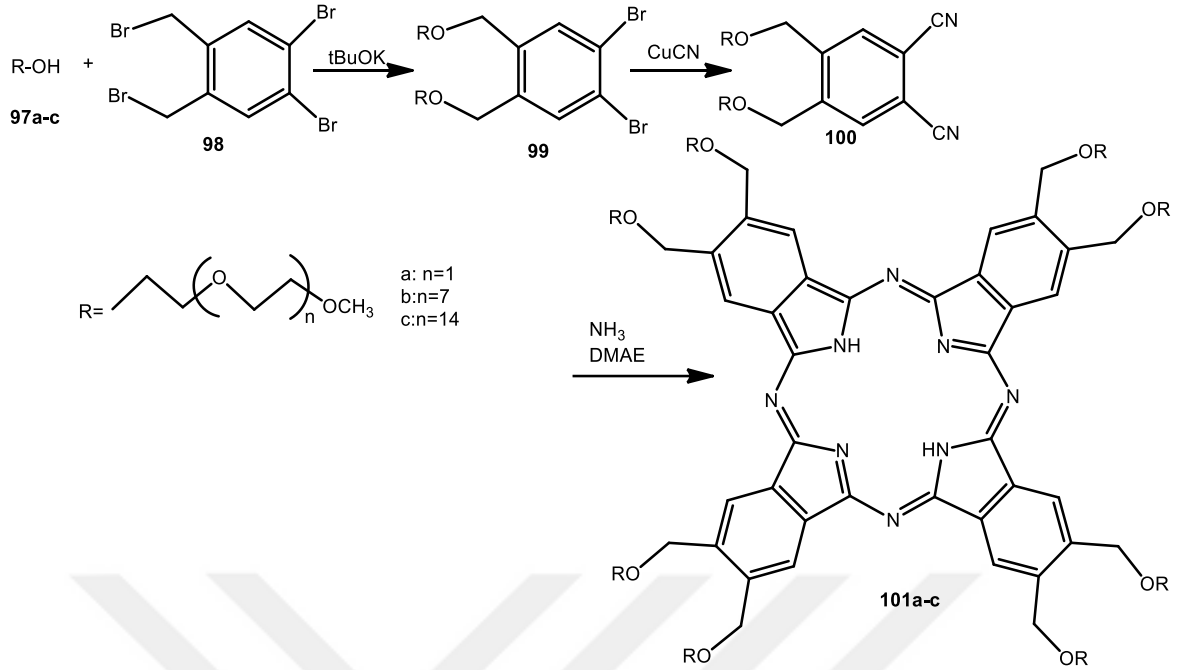
ftalosiyaninler (**96a-c**) suda çözünür değildir (Gürol, Durmuş, M., Ahsen, V., & Nyokong, T. , 2007).



Şekil 3. 35. Dodeca PEG süstitüe ftalosiyanin yapısı.

Doğrusal Süstitüsyon

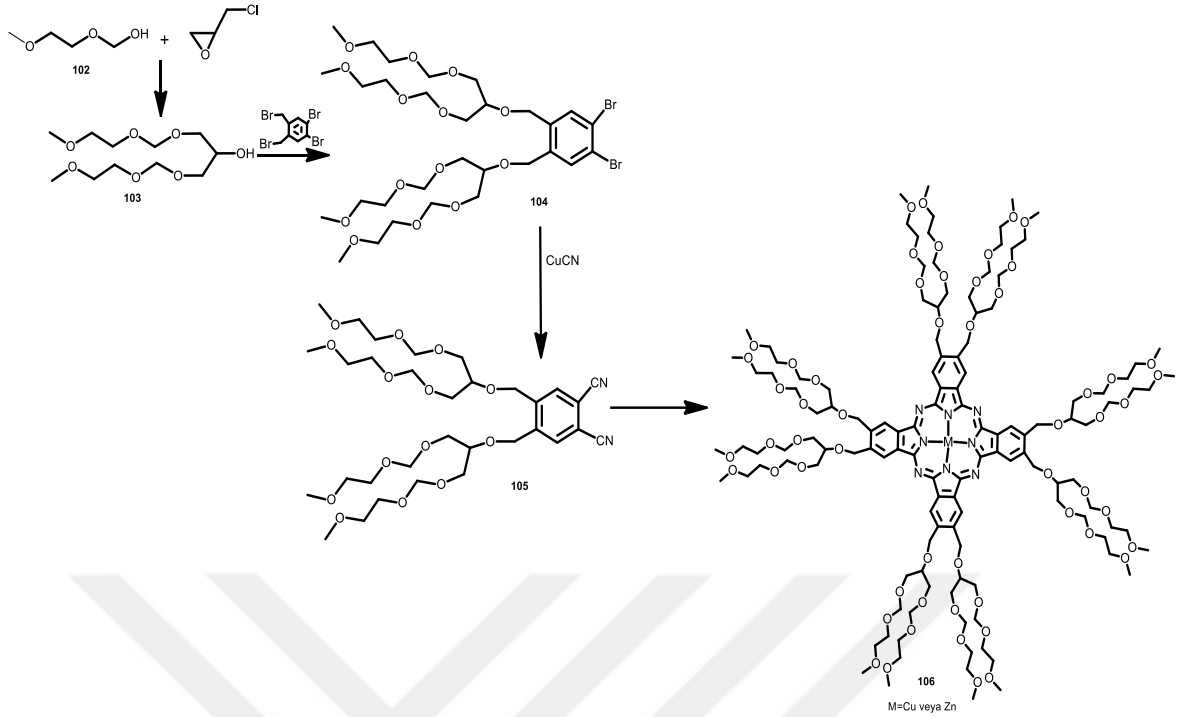
PEG grubu içeren ilk ftalosiyaninler (**101a-c**), üç farklı yapıdaki metallsiz olanlardır. Bu polietilen grupları 1,7 veya 14 tane etilen glikol içeren bileşiklerdir (Şekil 3.36) (Piechocki & Simon, J., 1985). Sonrasında metalli türevleri sentez edilmiştir (Maillard, Gaspard, S., Guerquin-Kern, J. L., & Momenteau, M., 1989). Elde edilen ftalosiyaninler yüksek derecede agregasyona uğramasına rağmen suda çözünürler.



Şekil 3. 36. Okta Sübstitüe ftalosiyanın sentezi.

Dallanmış Sübstitüsyon

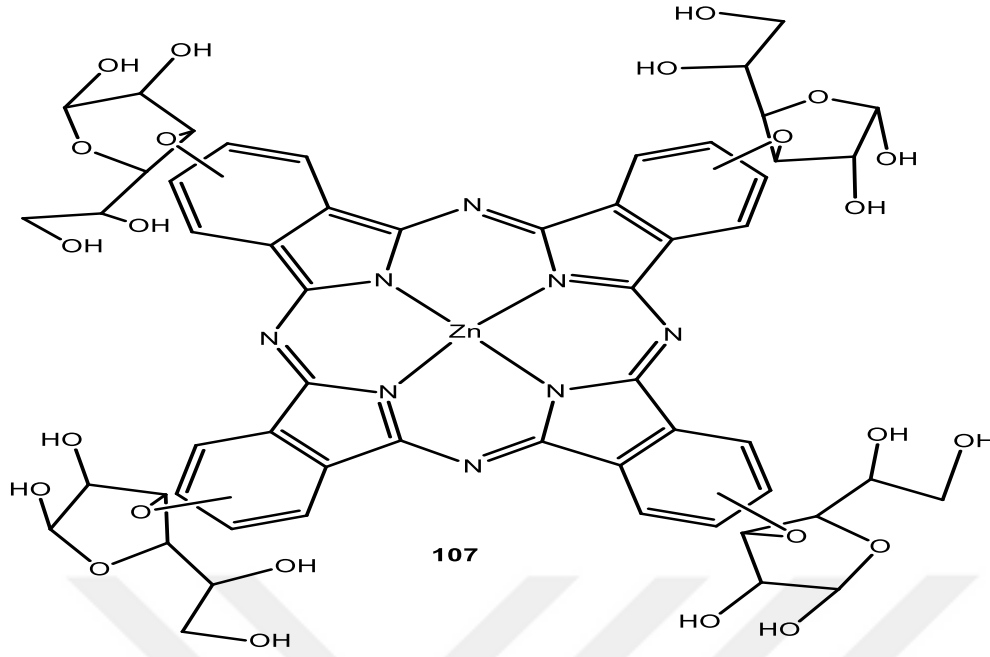
Daha önce Şekil 3.36'da verilen sentetik yöntem, ftalonitril 105 Şekil 3.37'den, ftalosiyanın 106'nın hazırlanmasında kullanılmıştır. Ftalonitril 3 basamakta sentezlenmiştir. Öncelikle bazik şartlarda epiklorhidrin açılarak **103** nolu birleşik elde edilmiş, nükleofilik sübstitüsyon tepkimesi ile **104** nolu bileşik hazırlanmış ve son olarakta dinitrilyasyonla ftalonitril sentezlenmiştir. Oluşan ftalosiyanın (**106**) suda çözünürlüğü oldukça iyidir (Simon ve diğerleri, 1995).



Şekil 3. 37. Polietilenglikol içeren ftalosiyanin sentezi.

Karbonhidrat Sübstitüe Ftalosiyaninler

İlk karbonhidrat sübstitüe ftalosiyanin 1989'da yayımlandıktan sonra 2005 yılına kadar birkaç tane daha sentezlenmiştir (Şekil 3.38) (Maillard ve diğerleri, 1989). 2005 yılından sonra ise çalışmaların oldukça fazla arttığı görülmüştür. PDT (fotodinamik terapi) uygulamaları için Zn(II) ve Si(IV) karbonhidrat sübstitüe ftalosiyaninler dizayn edilmiştir. Elde edilen birçok ftalosiyanin simetrik (özellikle tetrasübstitüe) olmasına karşın sadece birkaç tane asimetrik sübstitüe türevleride hazırlanmıştır.



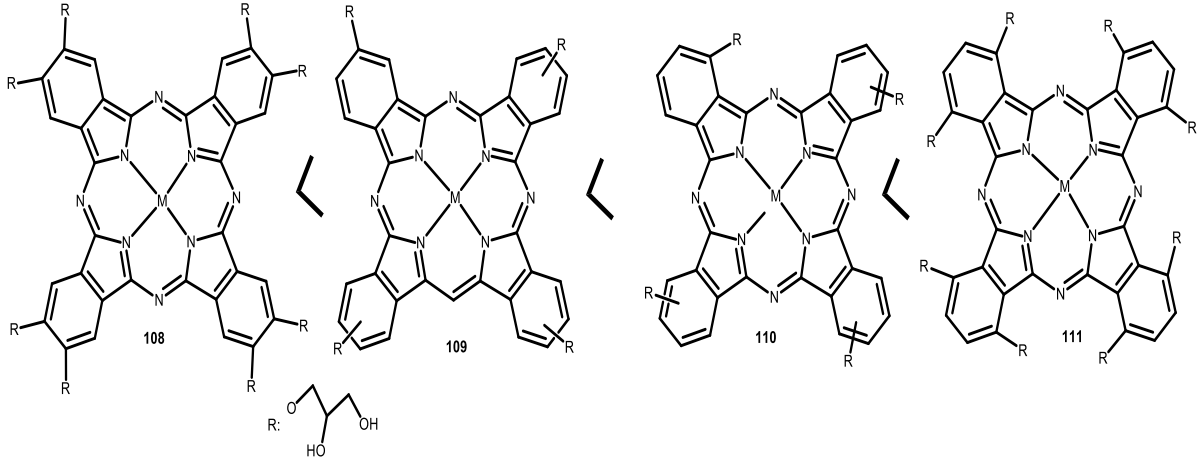
Şekil 3. 38. İlk karbonhidrat süstitüe ftalosiyanın.

3.4.2. Polihidroksi ve benzeri bileşikler

Polihidroksilasyon

Polihidroksilasyon molekülü suda çözünür hale getirmenin yaygın bir yöntemidir (Hu, Brasseur, N., Yıldız, S. Z., Van Lier, J. E., & Leznoff, C. C., 1998). Ftalosiyanın üzerinde birkaç hidroksil gruplarının varlığı potansiyel suda çözünürlüğü artırır (Rosenthal, Ben-Hur, E., Greenberg, S., Concepcion-Lam, A., Drew, D. M., & Leznoff, C. C., 1987).

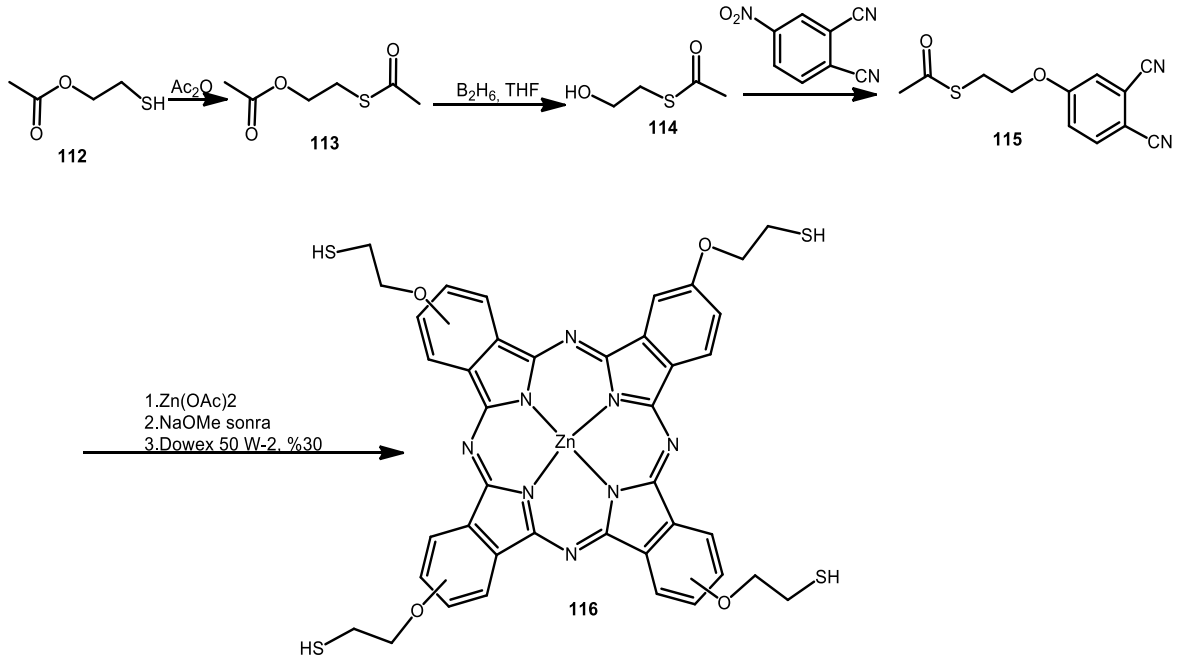
Polihidroksi süstitüe ftalosiyanınlar daha önce sentezlenmelerine rağmen, suda çözünürlükleri üzerinde çok gözlem yapılamamıştır (Boyle, Leznoff, C., & Van Lier, J., 1993). Sadece hidroksil gruplarının varlığı suda çözünürlük için yeterli değildir. Yapılan incelemelerde suda çözünürlük (Zorlu Y. E., 2009) için hidroksil grubunun sayısından daha fazla (Kobayashi, 2001) önemli olan faktörün, süstitüentin pozisyonu olduğu görülmüştür (Hofman, et al., 2007). Simetrik gliserol süstitüe ftalosiyanınların suda çözünürlük derecesi Şekil 3.39'da görülmektedir (Zorlu, Dumoulin, F., Bouchu, D., Ahsen, V., & Lafont, D., 2010).



Şekil 3. 39. Süstitüsyonun sayısy ve pozısyonuna bağlı olarak glıserol süstitüte ftalosıyanınlerın suda çözünlüğünün değışımı.

3.4.3. Tıyoller

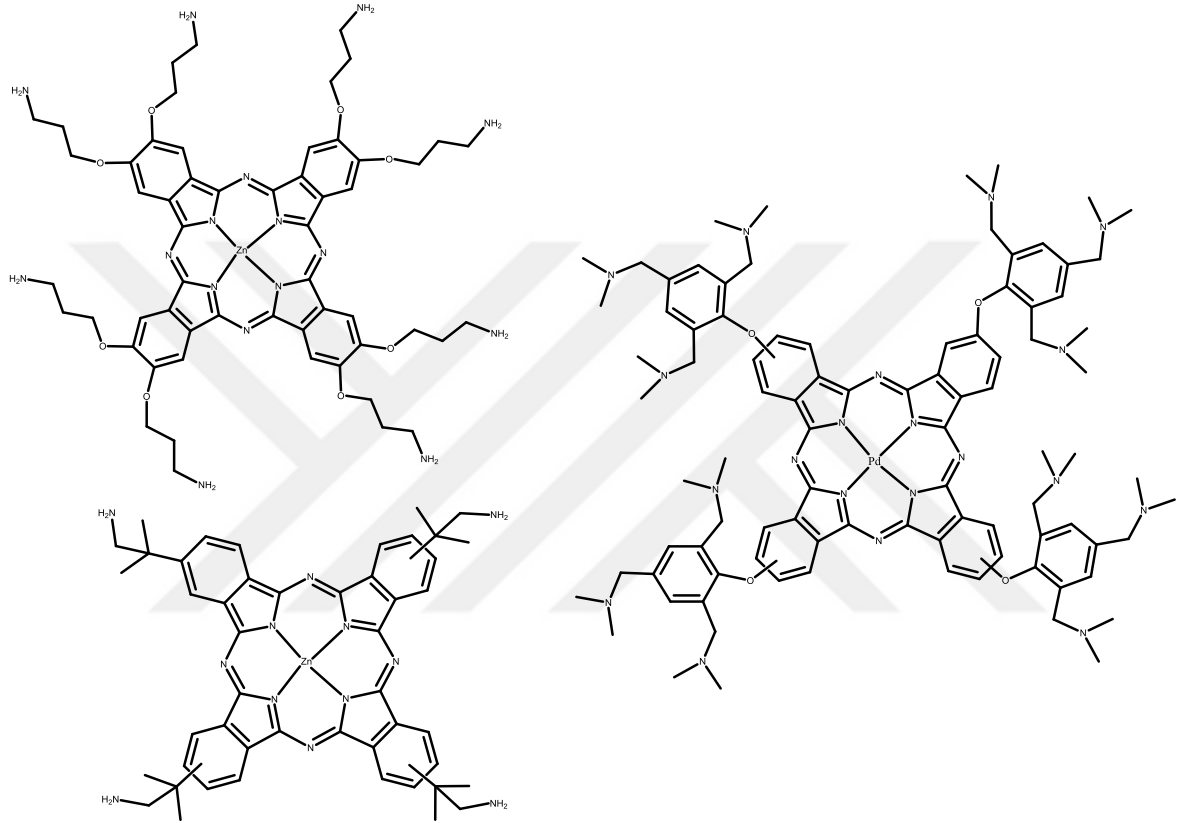
Tıyol gruplarının varlığı suda çözümlne imkânı sağlayabılır. Tıyol süstitüte ftalosıyanınler kısmı olarak suda çözünebilir. Şekil 3.40'da görülen ftalosıyanın metil 3-merkaptopropıyonat **112** nolu bileşikten, beş basamakta hazırlanmıştır (García Vior, Cobice, D., Dıcelio, L. E., & Awruch, J., 2009).



Şekil 3. 40. Tıyol süstitüte ftalosıyanın sentezi.

3.4.4. Aminler

Amin gruplu ftalosiyanimler suda az çözünürler ve sulu asidik ortamda daha iyi çözünürler (Şekil 3.41.) (Fernández, Dixelio, L. E., & Awruch, J. , 1995) (Strassert, Rodriguez, M. E., Fernandez, D. A., & Dixelio, L. , 2006).



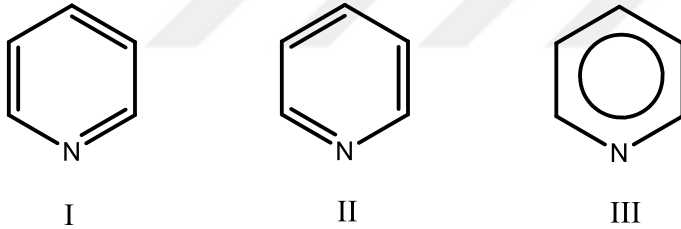
Şekil 3. 41. Bazı amin süstitüe ftalosiyanimlerin yapısı.

4. PİRİDİN ve TÜREVLERİ

Piridin K.N.116⁰C olan karakteristik ve pis kokulu bir bileşiktir. İlk olarak kemiğin pirolizinden ele geçmiştir. Piridin ve basit alkil türevleri uzun süre taş kömürü katranından elde edilmişlerse de, bugün bu yöntemlerin yerini sentetik elde edilmiş metodları almıştır. Piridin ve basit türevleri kararlı bir ölçüde az reaktif bileşiklerdir. Bir çok reaksiyonda bir baz olarak kullanılan piridinin çözgen olarak da büyük değeri vardır (İkizler, 1996, s. 9-14).

4.1. Piridin Yapısı

Piridin yapısı hemen hemen tamamı ile benzen strüktürüne benzer ki aradaki fark benzendeki =CH- grubunun =N- ile yer değiştirmiş olmasıdır. Piridin'in esas kanonik şekilleri, benzende olduğu gibi, kekula yapıları olan I-II'dir ve piridin bu iki strüktürün bir rezonans hibridi olarak göz önüne alınabilir (III) (İkizler, 1996, s. 9-14).



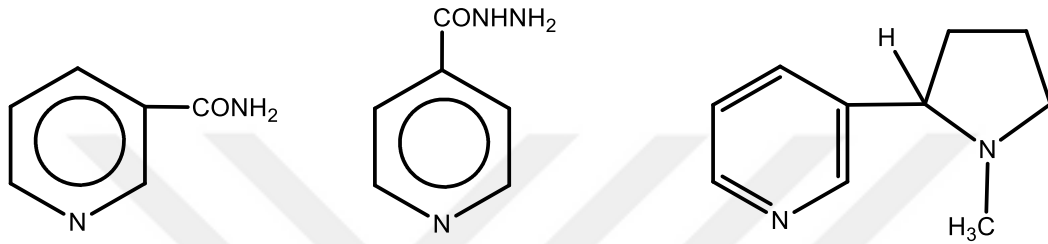
Şekil 4. 1. Piridin yapıları.

Piridin halkası düzlemsel olup halka üyeleri sp^2 hibridize haldedir. Halkadaki azot atomu ve herbir karbon atomu birer elektron taşıyan sp^2 hibrid orbitallerini kullanarak σ bağları ile birbirlerine bağlanmışlardır. Herbir karbon atomunun birer elektron taşıyan üçüncü sp^2 hibrit orbitali C-H σ bağının oluşumu için kullanılmıştır.

Azot atomunun elektro negativitesi nedeniyle, piridin halkası benzen halkası gibi tam bir düzgün altıgen olmayıp halkadaki bağ uzunlukları farklıdır. Benzendeki karbon-karbon bağ uzunluklarının $1,39\text{Å}$ ve karbon-hidrojen bağ uzunluklarının $1,09\text{Å}$ olduğu hatırlanmalıdır.

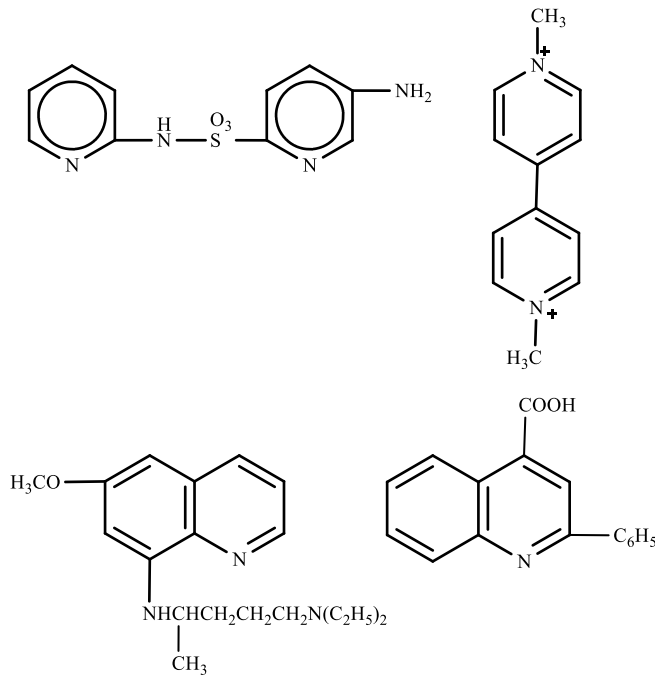
Nikotik asit “Niasin” adı ile bilinen ve vitamin etkisi olan bir bileşiktir. Bunun amidi ise “Nikotinamid” veya “Niasinamid” adı ile tanınır ve pellegra hastalığına karşı ilaç olarak kullanılır (Şekil 4.2).

İzonikotik asidin hidrazidi ise “İzoniazid” adı ile tanınan ve verem tedavisinde kullanılan bir bileşiktir. Tütünde bulunan ve insan sağlığına büyük ölçüde zarar veren bir alkaloid “Nikotin” de piridin türevidir (Şekil 4.2) (İkizler, 1996, s. 9-14).



Şekil 4. 2. Nikotinamid, izoniazid ve nikotin bileşikleri.

Bir antibakteriyal bileşik olan “Sülfapiridin” ile bahçecilikte tarımsal ilaç olarak kullanılan “Paraquat” da önemli piridin türevleridir. Gene bir sıtma ilacı olan “Plazmokin” ile romatizma tedavisinde kullanılan “Atofan” birer benzopiridin (Kinolin) türevidir (Şekil 4.3) (İkizler, 1996, s. 9-14).



Şekil 4. 3. Sülfapiridin, paraquat, plazmokin, atofan bileşikleri.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan Malzemeler	Firma İsmi
2,6-dihidroksiisonikotinic asit	Sigma Aldrich
3-nitroftalik asit	Sigma Aldrich
Çinko asetat	Sigma Aldrich
Metanol	İsolab chemicals
Etanol	İsolab Chemicals
Potasyum karbonat	Sigma Aldrich
Potasyum bromür	Merck
Hekzan	Sigma Aldrich
Sodyum hidroksit	Merck
Benzen	Carlo Erba Reagenti
Klorbenzen	J.T.Baker
Toluen	Merck
Etil asetat	Merck
THF	Sigma Aldrich
DMSO	Merck
DMF	Merck
N ₂ (gazı)	Karbogaz
Kinolin	Sigma Aldrich
Kloroform	Reidel-de Haen
Aseton	Carlo Erba
1,4-Dioksan	İsolab Chemicals
Sülfürük asit	Sigma Aldrich
Hidroklorik asit	Sigma Aldrich
Asetonitril	J.T.Baker

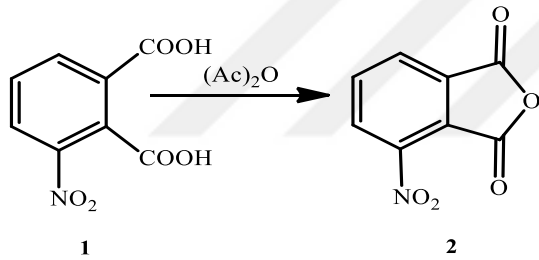
5.2. Kullanılan Cihazlar

Perkin Elmer Frontier FT-IR spektrometer, Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Spectrophotometer, Precisa XB220 A marka 0,0001g duyarlıkta terazi.

5.3. Sentezlenen Bileşikler

5.3.1 3-Nitroftalik Anhidrit Sentezi

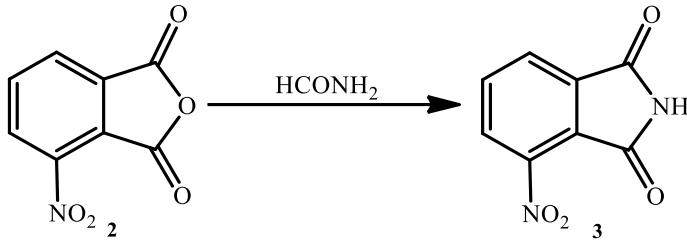
250 mL'lik balona 50g (236,97 mmol) 3-nitroftalik asit ve 75 mL Ac₂O eklendi. 5 saat kaynatıldıktan sonra, basit damıtma düzeneği kullanılarak 25 mL destilat toplandı ve soğumaya bırakıldı. Oluşan madde süzüldü, petrol eteri ile yıkandı ve kurutuldu. Erime noktası 182°C, verim 39,91g % 87,27 (George & Snow, A. W., 1995).



Şekil 5. 1.3-Nitroftalik anhidrit sentezi

5.3.2. 3-Nitroftalimid Sentezi

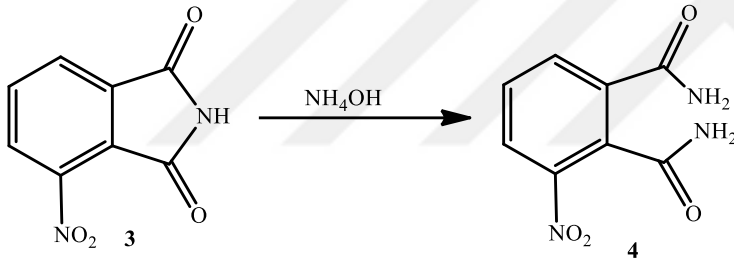
35g (181,35 mmol) 3-nitro ftalik anhidrit 65 mL formamid içerisinde 3 saat kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan ürün süzüldü ve saf suyla yıkandı. Elde edilen çökelek vakum desikatöründe kurutuldu. Erime noktası 203°C, verim 30,57g % 87,79 (George & Snow, A. W., 1995).



Şekil 5. 2. 3-Nitroftalimid sentezi

5.3.3 3-Nitro Ftalamid Sentezi

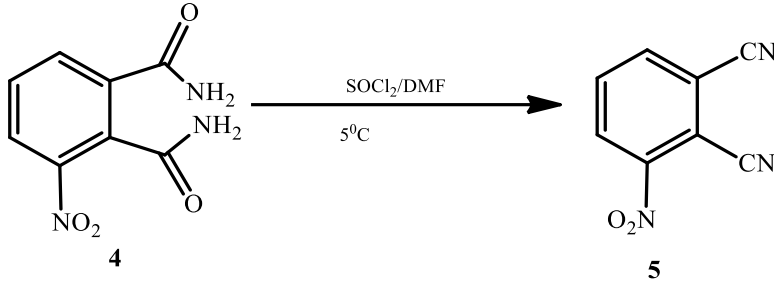
25g (130,21 mmol) 3-nitroftalimid ve 70 mL % 32'lik NH_4OH çözeltisi 250 mL'lik balona ilave edildi ve karıştırılmaya başlandı. Karışım 45°C ' ye kadar yavaşca ısıtıldı ve 5 saat bu sıcaklıkta karıştırma işlemine devam edildi. Karışım soğutulduktan sonra süzüldü. Soğuk saf su ile yıkandı, vakum desikatöründe kurutuldu. Erime noktası 223°C verim 20,41g % 75,00 (George & Snow, A. W., 1995).



Şekil 5. 3. 3-Nitro ftalamid sentezi

5.3.4 3-Nitro Ftalonitril Sentezi

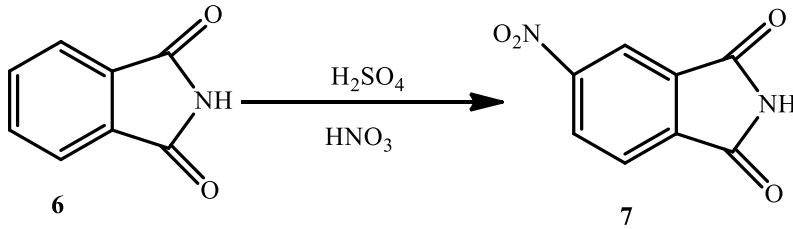
175 mL DMF 3 boyunlu balon içine ilave edildi ve balon buz banyosu üzerinde konularak 0°C 'ye kadar soğutuldu. Azot atmosferi altında, sıcaklığın 5°C 'yi geçmemesine dikkat edilerek 85 mL tiyonil klorür basınç kontrollü damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş eklendi. Ekleme işlemi bitince karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır. 20g (95,69 mmol) 3-nitroftalamid sıcaklık 5°C 'yi geçmemesine dikkat edilerek yavaş yavaş ilave edildi, daha sonra 4 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım 500g buz üzerine yavaş yavaş eklendi, oluşan beyaz çökelek süzüldü ve % 5'lik NaHCO_3 çözeltisiyle yıkandı. Bol miktarda saf suyla yıkandıktan sonra, vakum desikatöründe kurumaya bırakıldı. Erime noktası 160°C . Verim 12,78g % .77,20 (George & Snow, A. W., 1995).



Şekil 5. 4. 3-Nitro ftalonitril sentezi

5.3.5. 4-Nitroftalimid Sentezi

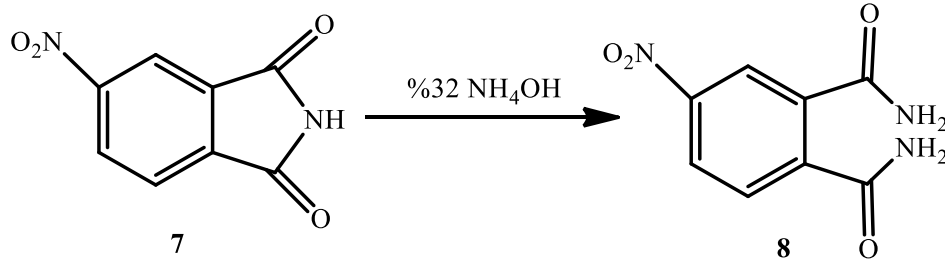
500 mL'lik bir behere 240 mL H_2SO_4 (%98) eklendi ve üzerine 60 mL %65'lik HNO_3 dikkatli bir şekilde yavaş yavaş ilave edildi. 10-12°C'ye soğutulan karışım üzerine küçük kısımlar halinde 50g (340,14 mmol) ftalimid sıcaklık 15°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş eklendi. İlave işlemi bittikten sonra, bir saat daha karıştırıldı. Karışım 1kg buz üzerine yavaş yavaş ilave edildi. Oluşan çökelti süzülde ve saf suyla yıkandı. Elde edilen katı madde etanolde kristallendirildi. Oluşan beyaz renkli katı madde vakumlu etüvde kurutuldu. Erime noktası 198°C, verim 37,69g % 57,71 (Young & Onyebuagu, W. , 1990).



Şekil 5. 5. 4-Nitroftalimid sentezi

5.3.6 4-Nitroftalamid Sentezi

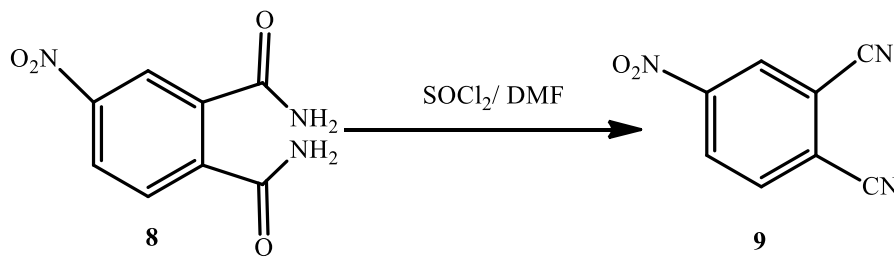
25g (130,21 mmol) 4-nitroftalimid, 200 mL %32'lik NH_4OH çözeltisine eklendi ve 24 saat 45-50°C sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime soğutulduktan sonra süzülde, saf su ile yıkandı. Beyaz renkli madde vakumlu etüvde kurutuldu. Erime noktası 198°C, verim 21,70g % 79,74 (Young & Onyebuagu, W. , 1990).



Şekil 5. 6. 4-Nitroftalamid sentezi

5.3.7. 4-Nitroftalonitril Sentezi

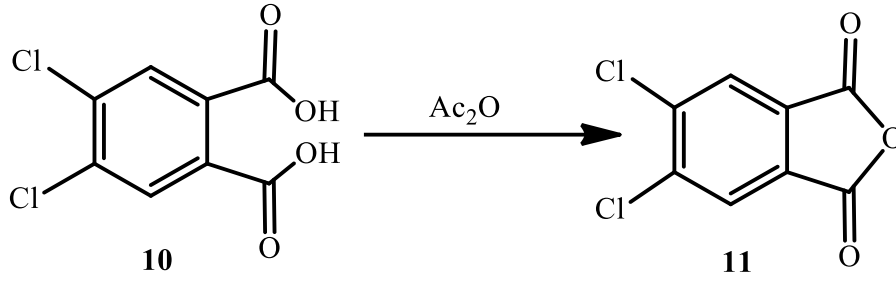
100 mL DMF 3 boyunlu balon içine ilave edildi ve balon buz banyosu üzerinde konularak 0°C'ye kadar soğutuldu. Azot atmosferi altında, sıcaklığın 5°C'yi geçmemesine dikkat edilerek 40 mL tiyonil klorür basınç kontrollü damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş eklendi. Ekleme işlemi bitince karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır. 20g (95,69 mmol) 4-nitroftalamid sıcaklık 5°C'yi geçmemesine dikkat edilerek yavaş yavaş ilave edildi, daha sonra 4 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım 600 g buz üzerine yavaş yavaş eklendi, oluşan beyaz çökelek süzüldü ve % 5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle yıkandı. Bol miktarda saf suyla yıkandıktan sonra, vakum desikatöründe kurumaya bırakıldı. Erime noktası 141°C. Verim 13,51g % .81,58 (Young & Onyebuagu, W. , 1990).



Şekil 5. 7. 4-Nitroftalonitril sentezi

5.3.8. 4,5-Dikloroftalik Anhidrit Sentezi

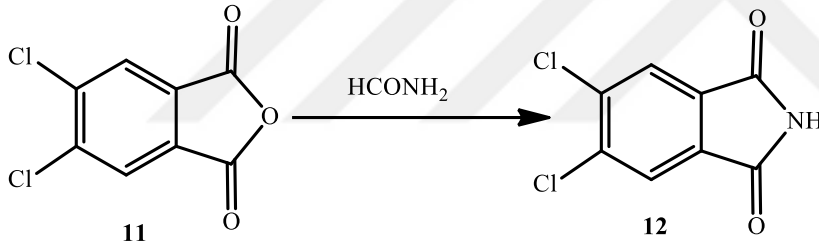
250 mL'lik tek boyunlu balona 40g (170,21 mmol) dikloroftalik asit ve 75 mL Ac₂O eklendi. Karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra, basit damıtma düzeneği ile 30 mL distilat toplandı. Karışım soğutulduktan sonra madde süzüldü, petrol eteri ile yıkandı. Oluşan gri-beyaz madde vakum etüvünde kurutuldu. Erime noktası 182°C, Verim 35,51g % 96,13 (Wöhrle, Eskes, M., Shigehara, K., & Yamada, A. , 1993).



Şekil 5. 8. 4,5-Dikloroftalik anhidrit sentezi

5.3.9. 4,5-Dikloroftalimid Sentezi

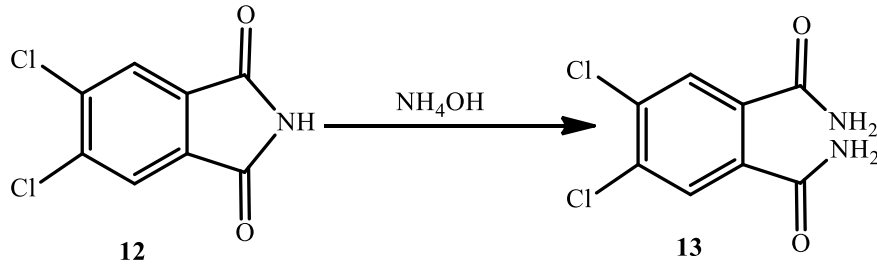
35g (161,29 mmol) dikloroftalik anhidrit ve 55 mL $HCONH_2$ 100mL'lik tek boyunlu balona eklendi. Geri soğutucu takılarak 3 saat kaynatıldı. Soğumaya bırakıldı, süzülür saf su ile yıkandı. Oluşan madde vakumda kurutuldu. Erime noktası $190^{\circ}C$, Verim 33,48g % 96,10 (Wöhrle ve diğerleri, 1993).



Şekil 5. 9. 4,5-Dikloroftalimid sentezi

5.3.10. 4,5-Dikloroftalamid Sentezi

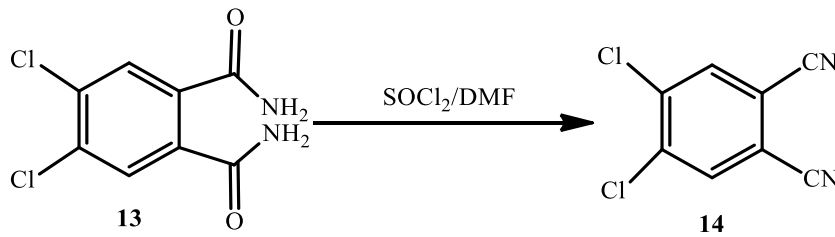
30g (138,89 mmol) 4,5-dikloroftalamid 1L'lik balona konur üzerine 260 mL%30'luk NH_4OH eklendi. 24 saat karıştırıldıktan sonra 260 mL %25 NH_4OH ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan madde süzülür saf su ile yıkandı. Elde edilen madde vakum desikatöründe kurutuldu. Erime noktası $243^{\circ}C$, verim 27,83g % 86,00 (Wöhrle ve diğerleri, 1993).



Şekil 5. 10. 4,5-Dikloroftalamid sentezi

5.3.11. 4,5-Dikloroftalonitril Sentezi

155 mL kuru DMF azot atmosferinde 500 mL'lik üç boyunlu balona konuldu, balon buz banyosuna üzerine konarak 0°C'ye soğutuldu. Balona 115 mL tiyonil klorür yavaş yavaş 5°C'yi geçmeyecek şekilde eklendi. Ekleme işlemi bitince üzerine 25g (107,30 mmol) 4,5-dikloroftalamid porsiyonlar halinde tepkime sıcaklığı 5°C'yi geçmemesine dikkat edilerek eklendi. İlave işlemi bitince 4 saat buz banyosunda, 24 saatte oda sıcaklığında karıştırma işlemine devam edildi. 1kg buz üzerine dikkatli biçimde yavaş yavaş ilave edildi. Oluşan katı madde süzüldü ve saf su ile yıkandı. Metanolde kristallendirildi. Vakum desikatöründe kurutuldu. Erime noktası 180°C, verim 17,05g % 80,64 (Wöhrle ve diğerleri, 1993).

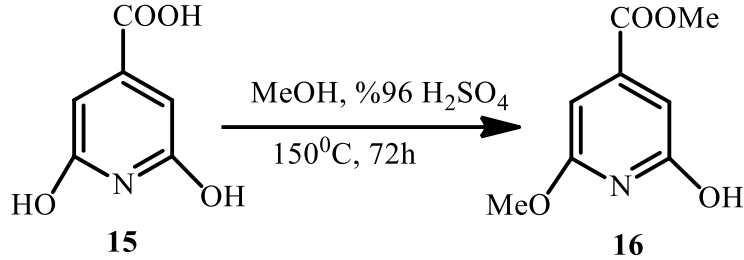


Şekil 5. 11. 4,5-Dikloroftalonitril sentezi

5.3.12. Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat Sentezi

250 mL'lik tek boyunlu balona 10,94g (70,58 mmol) 2,6-dihidroksiisonikotinic asit ve 66 mL metanol ilave edildi. 0°C de 11mL H₂SO₄ (%96), bu karışıma damla damla ilave edildi. Sonrasında sıcaklık yavaş yavaş 150°C ye çıkarılarak geri soğutucu altında 72 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduktan sonra, metanol evaporatörde çekildi. Kalan ham ürün içerisine doymuş NaHCO₃ çözeltisi ilave edilerek nötrale edildi. Karışım EtOAc (3x200 mL) ile ekstrakte edildi. EtOAc fazı NaHCO₃ çözeltisi, tuzlu su ve su ile yıkandı. Organik

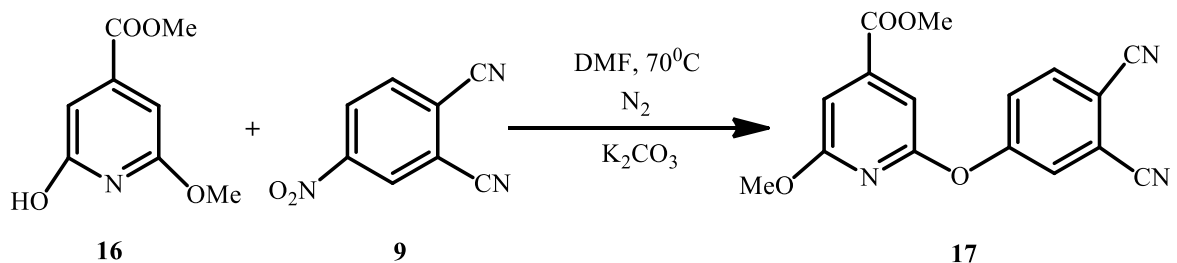
faz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra evaporatörde çekildi ve açık sarı renkli madde elde edildi. Erime noktası 174°C . Verim $3,46\%$ $26,82$ (Upto ve diğerleri, 2017).



Şekil 5. 12.. Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat sentezi

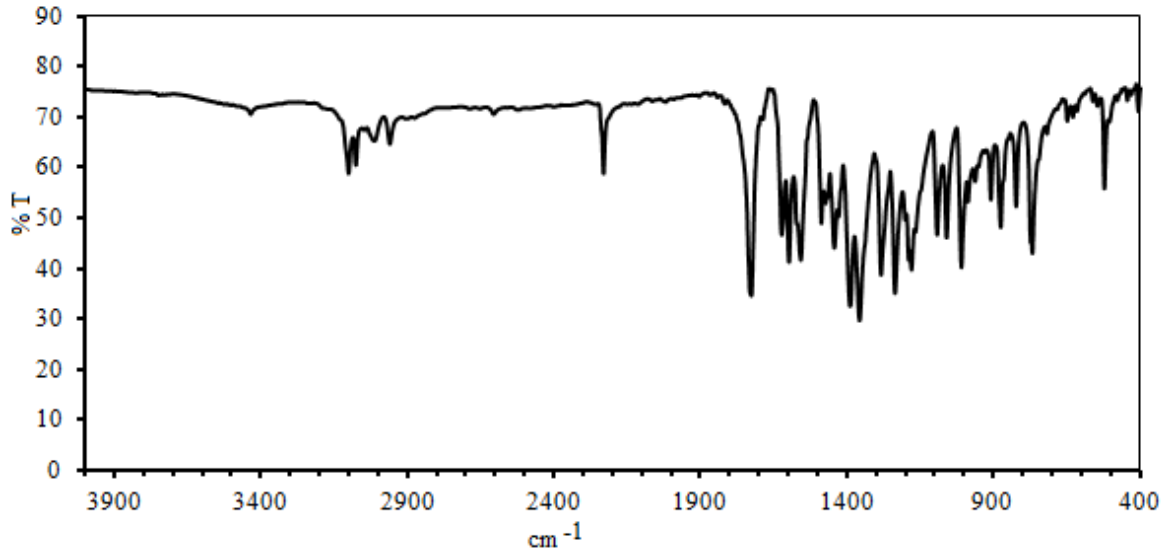
5.3.13. Metil 2-(3,4-disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat Sentezi

250 mL iki boyunlu balon içine 2,51g (13,72 mmol) Metil 2-Hidroksi-6-Metoksisonikotinat, 3,80g (27,54 mmol) K_2CO_3 ve 50 mL susuz DMF ilave edildi. Karışım 70°C de azot atmosferi altında 1 saat karıştırıldıktan sonra, 2,33g (13,47 mmol) 4-nitroftalonitrilin 50 ml susuz DMF içindeki çözeltisi damla damla 5 saatte ilave edildi. Tepkime 70°C de azot atmosferi altında 72 saat karıştırıldıktan sonra, buz-tuzlu su karışımı üzerine döküldü. Buzlar eridikten sonra 50 mL %10'luk NaOH çözeltisi ilave edildi ve 10 dakika karıştırıldıktan sonra süzüldü. Nötral olana kadar su ile yıkandı. Etanolde kristallendirildi. Tekrar %10'luk NaOH çözeltisi ile yıkandıktan sonra, nötral olana kadar su ile yıkandı ve kurutuldu. Bileşiğin etil alkol, etil asetat, aseton, THF, 1,4-dioksan, asetonitril, toluen, benzen, klorbenzen, diklorometan, kloroform ve DMF'de çözündüğü gözlemlendi. Hekzanda çözünmediği görüldü. Erime noktası 153°C , Verimi $2,55\%$ $61,27$.

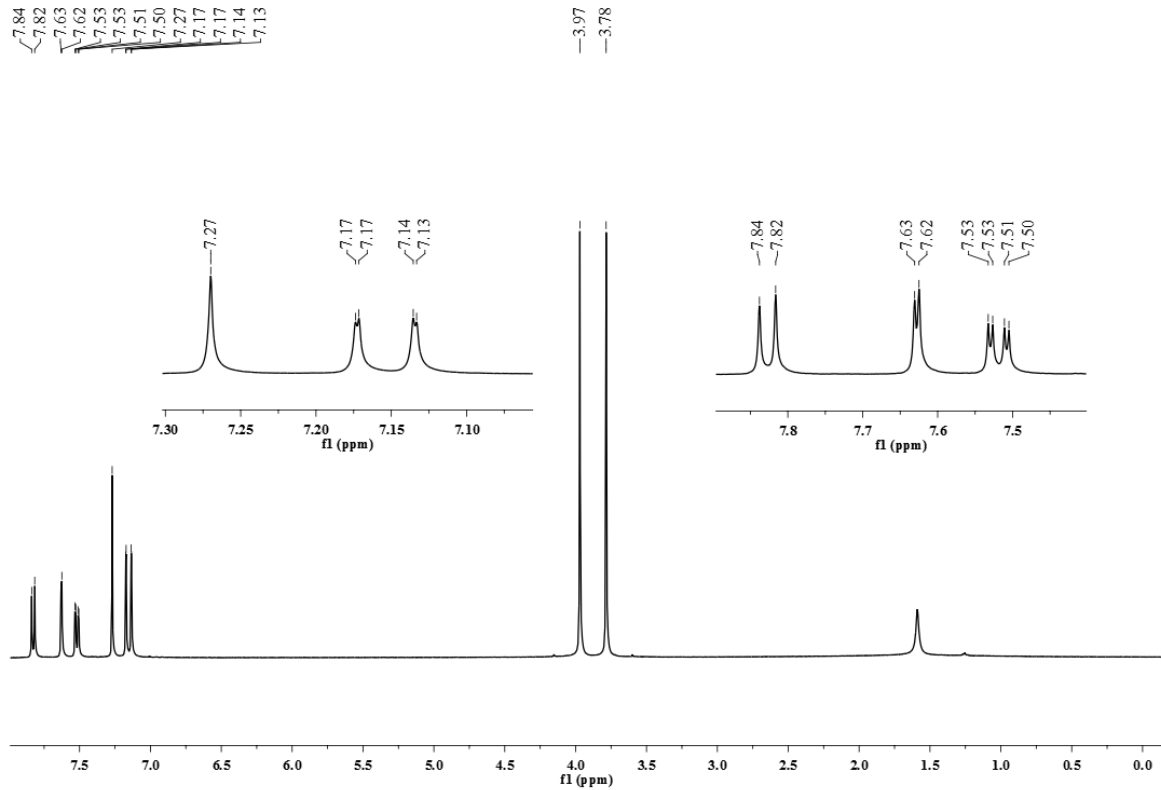


Şekil 5. 13. Metil 2-(3,4-disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (17) sentezi

FTIR (KBr), ν/cm^{-1} : 3104(Aromatik CH), 3078, 3047, 2965(Alifatik CH), 2233(CN), 1733(Ester C=O), 1620, 1601, 1563, 1490, 1447, 1394, 1362, 1013¹, 770, 525.

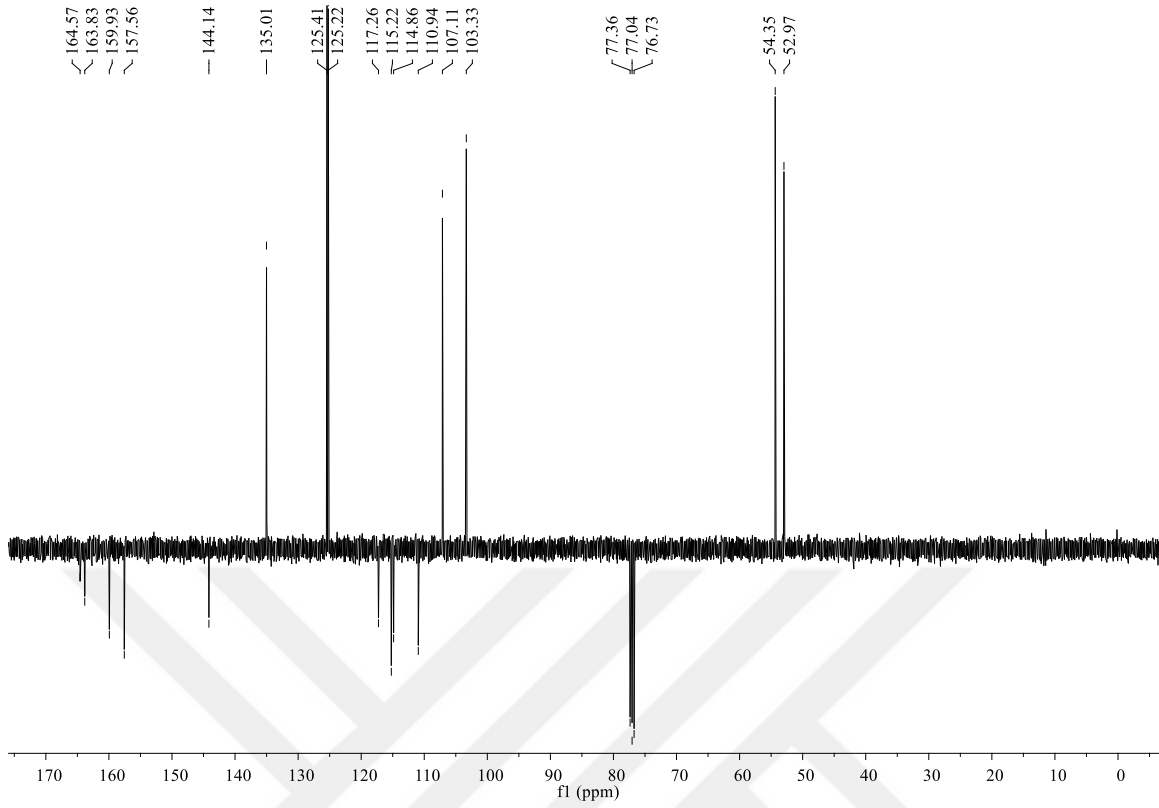


Şekil 5.14. Metil 2-(3,4-disiyano fenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (17)'in IR spektrumu



Şekil 5.15. Metil 2-(3,4-disiyano fenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (17)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

$^1\text{H NMR}$ (400 Mhz, CDCl_3) (δ : ppm): 7,84-7,13 (çoklu, Aromatik ve Pridin CH, 5H), 3,97 (tekli, OCH_3 , 3H), 3,78 (tekli, OCH_3 , 3H).



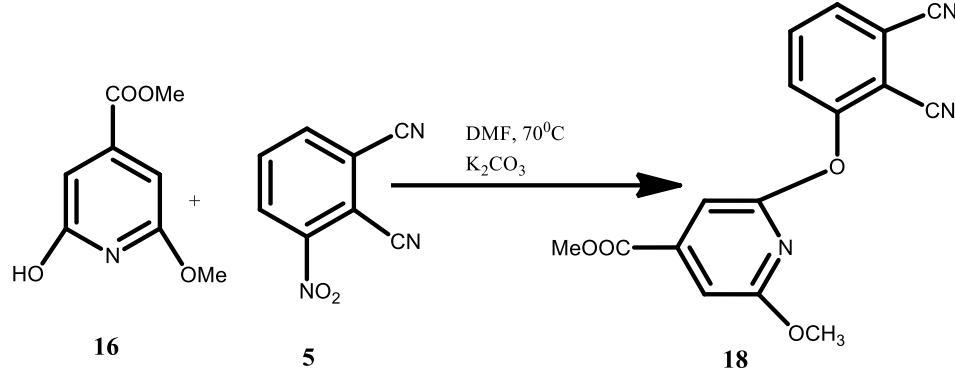
Şekil 5. 16. Metil 2-(3,4-disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (17)'in ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR –APT (CDCl_3) (δ : ppm): 164.57(C=O), 163.83, 159.93, 157.56, 144.14, 135.01, 125.41, 125.22, 117.26, 115.22 (CN), 114.86 (CN), 110.94, 107.11, 103.33, 54.35 (OCH_3), 52.97 (OCH_3).

5.3.14. Metil 2-(2,3 Disiyanofenoksi)-6-Metoksifenoksi)-6-Hidroksisonikotinate Sentezi

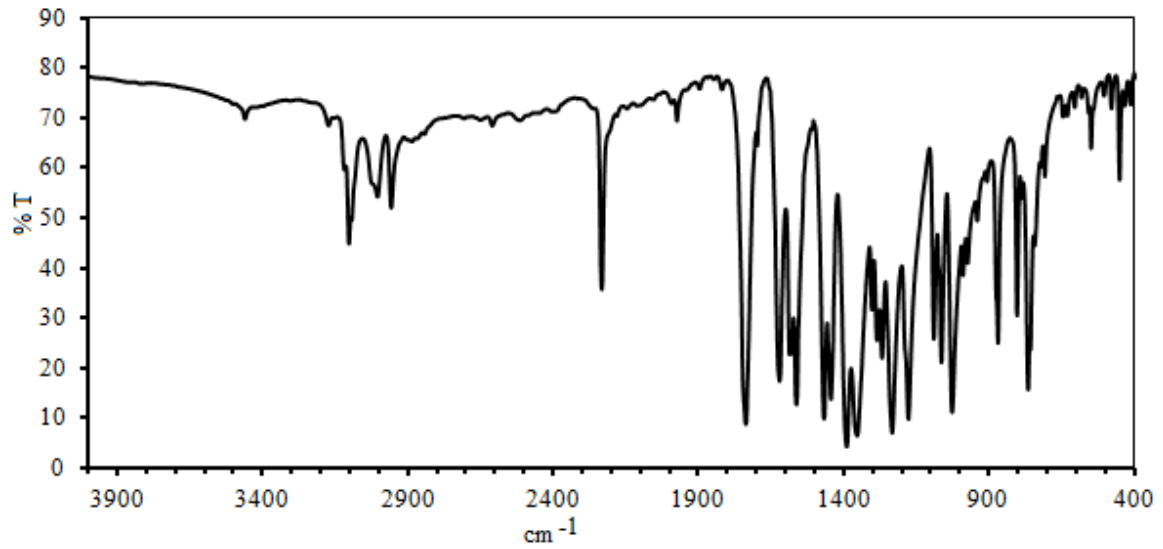
250 mL iki boyunlu balon içine 5,00g (27,32 mmol) Metil 2-Hidroksi-6-Metoksisonikotinat, 7,50g (54,35 mmol) K_2CO_3 ve 50 mL susuz DMF ilave edildi. Karışım 70°C de azot atmosferi altında 1 saat karıştırıldıktan sonra, 4,71g (27,23 mmol) 3-nitro ftalonitrilin 70 ml susuz DMF içindeki çözeltisi damla damla 5 saatte ilave edildi. Tepkime 70°C de azot atmosferi altında 72 saat karıştırıldıktan sonra, buz-tuzlu su karışımı üzerine döküldü. Buzlar eridikten sonra 50 mL %10'luk NaOH çözeltisi ilave edildi ve 10 dakika karıştırıldıktan sonra süzüldü. Nötral olana kadar su ile yıkandı. Etanolde kristallendirildi. Tekrar %10'luk NaOH çözeltisi ile yıkandıktan sonra, nötral olana kadar su ile yıkandı ve kurutuldu. Bileşiğin etil alkol, etil asetat, aseton, THF, 1,4-dioksan,

asetonitril, toluen, benzen, klorbenzen, diklorometan, kloroform ve DMF'de çözüldüğü gözlemlendi. Hekzanda çözünmediği görüldü. Erime noktası 155°C, Verim 5,38g % 63,95.

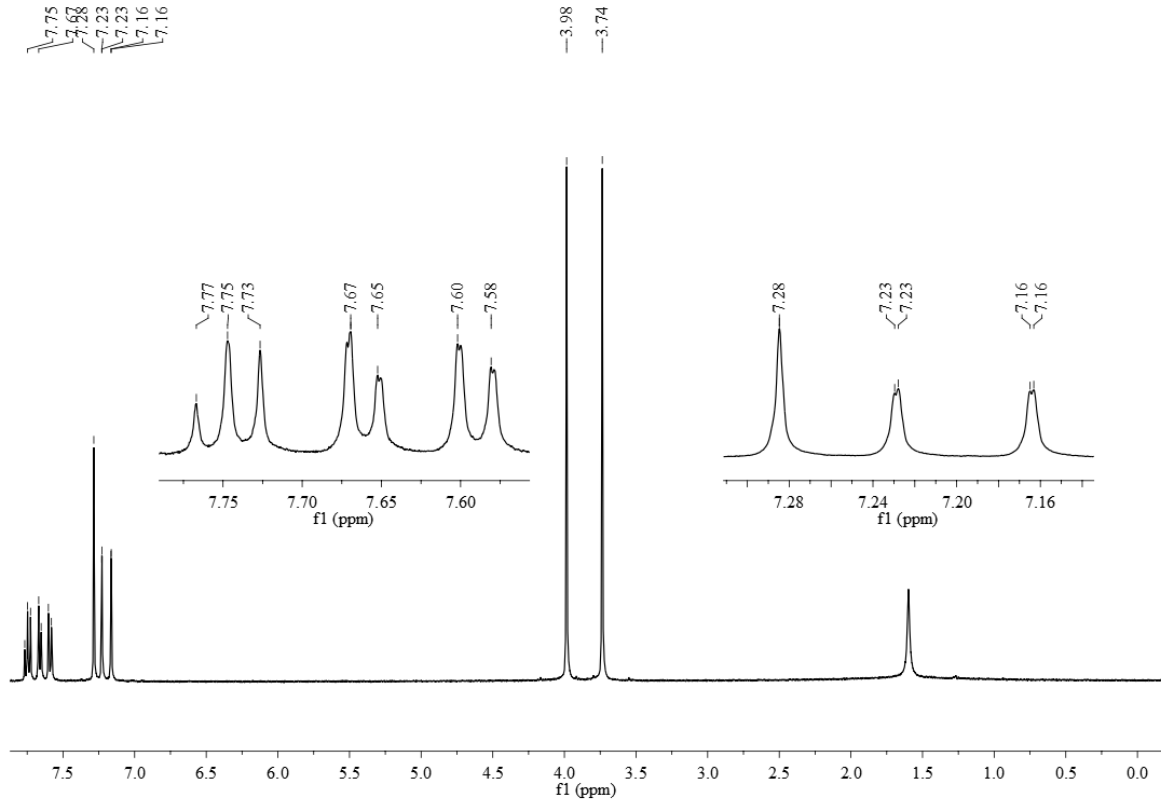


Şekil 5. 17. Metil 2-(2,3 Disiyano-6-Metoksifenoksi)-6-Hidroksisonikotinat (18) sentezi.

FTIR (KBr), v/cm⁻¹: 3123(Aromatik CH), 3104, 3000, 2960(Alifatik CH.), 2235(CN), 1741(Ester C=O), 1709, 1627, 1589, 1567, 1395, 1238, 1031, 872, 769, 552, 454.

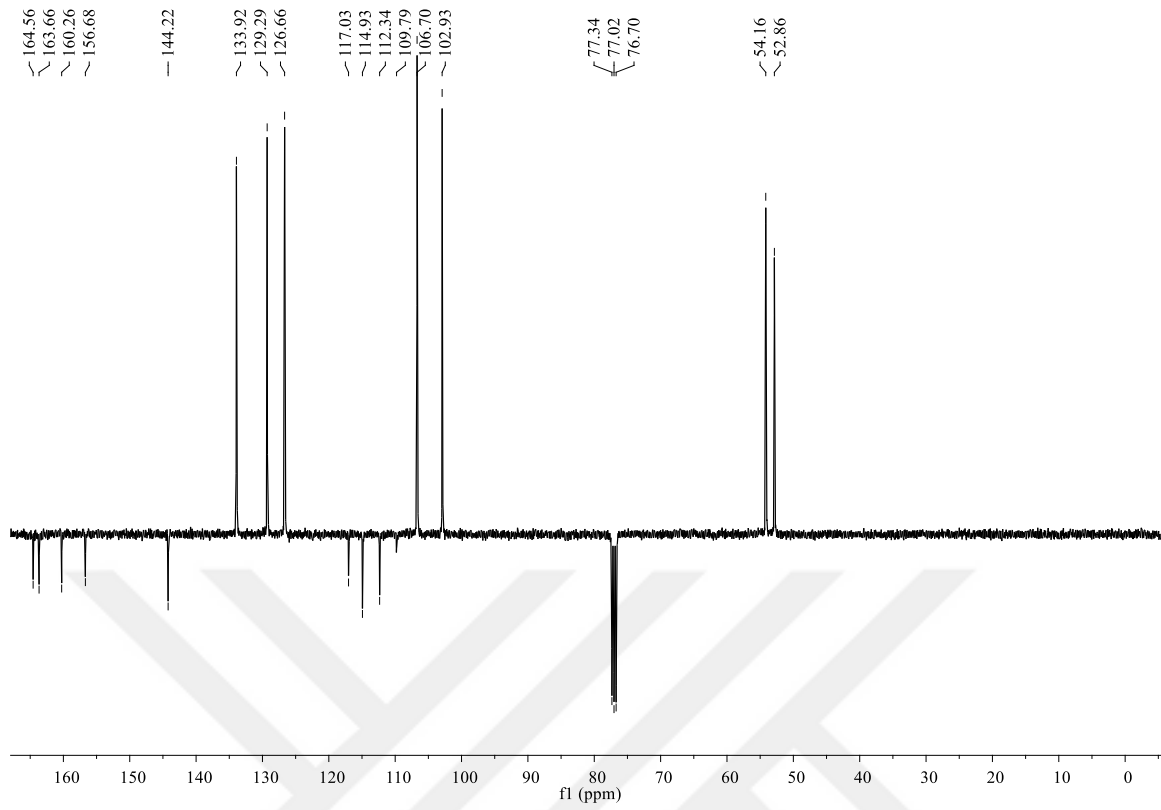


Şekil 5. 18. Metil 2-(2,3 Disiyano-6-Metoksifenoksi)-6-Hidroksisonikotinate (18)'m IR spekturumu.



Şekil 5. 19. Metil 2-(2,3 Disiyano-6-Metoksifenoksi)-6-Hidroksisonikotinate (18)'in ¹H-NMR spektrumu.

¹H NMR (400 Mhz, CDCl₃) (δ: ppm): 7,77-7,16 (çoklu, Aromatik ve Pridin CH, 5H), 3,98 (tekli, OCH₃, 3H), 3,74 (tekli, OCH₃, 3H).



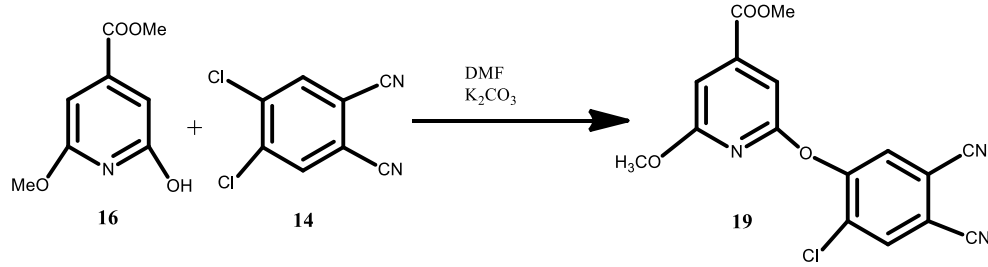
Şekil 5. 20. Metil 2-(2,3 Disiyano-6-Metoksifenoksi)-6-Hidroksisonikotinate (18)'in ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR –APT (CDCl_3) (δ : ppm): 164.56 (C=O), 163.66, 160.26, 156.68, 144.22, 133.92, 129.29, 126.66, 117.03, 114.93 (CN), 112.34 (CN), 109.81, 106.70, 102.93, 54.16 (OCH_3), 52.86 (OCH_3).

5.3.15. Metil 2-(2-Kloro-4,5-Disiyano-6-Metoksiisonikotinat Sentezi

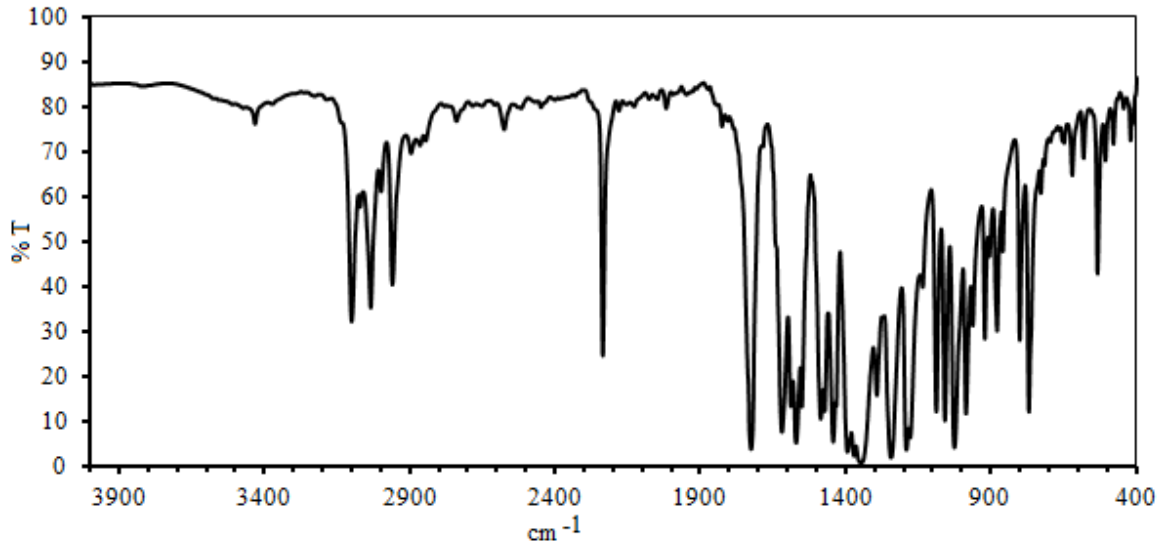
250 mL iki boyunlu balon içine 6,24g (34,10 mmol) Metil 2-Hidroksi-6-Metoksisonikotinat, 7,03g (50,94 mmol) K_2CO_3 ve 50 mL susuz DMF ilave edildi. Karışım 70°C de azot atmosferi altında 1 saat karıştırıldıktan sonra, 6,68g (33,91 mmol) 4,5-dikloroftalonitrilin 70 ml susuz DMF içindeki çözeltisi damla damla 5 saatte ilave edildi. Tepkime 70°C de azot atmosferi altında 72 saat karıştırıldıktan sonra, buz-tuzlu su karışımı üzerine döküldü. Buzlar eridikten sonra 50 mL %10'luk NaOH çözeltisi ilave edilerek 10 dakika karıştırıldıktan sonra süzülde. Nötral olana kadar su ile yıkandı. Etanolde kristallendirildi. Tekrar %10'luk NaOH çözeltisi ile yıkandıktan sonra, nötral olana kadar su ile yıkandı ve kurutuldu. Bileşimin etil alkol, etil asetat, aseton, THF, 1,4-dioksan, asetonitril, toluen, benzen, klorbenzen, diklorometan, kloroform ve DMF'de

çözündüğü gözlemlendi. Hekzanda çözünmediği görüldü. Erime noktası 155°C, Verim 6,91g % 59,33.

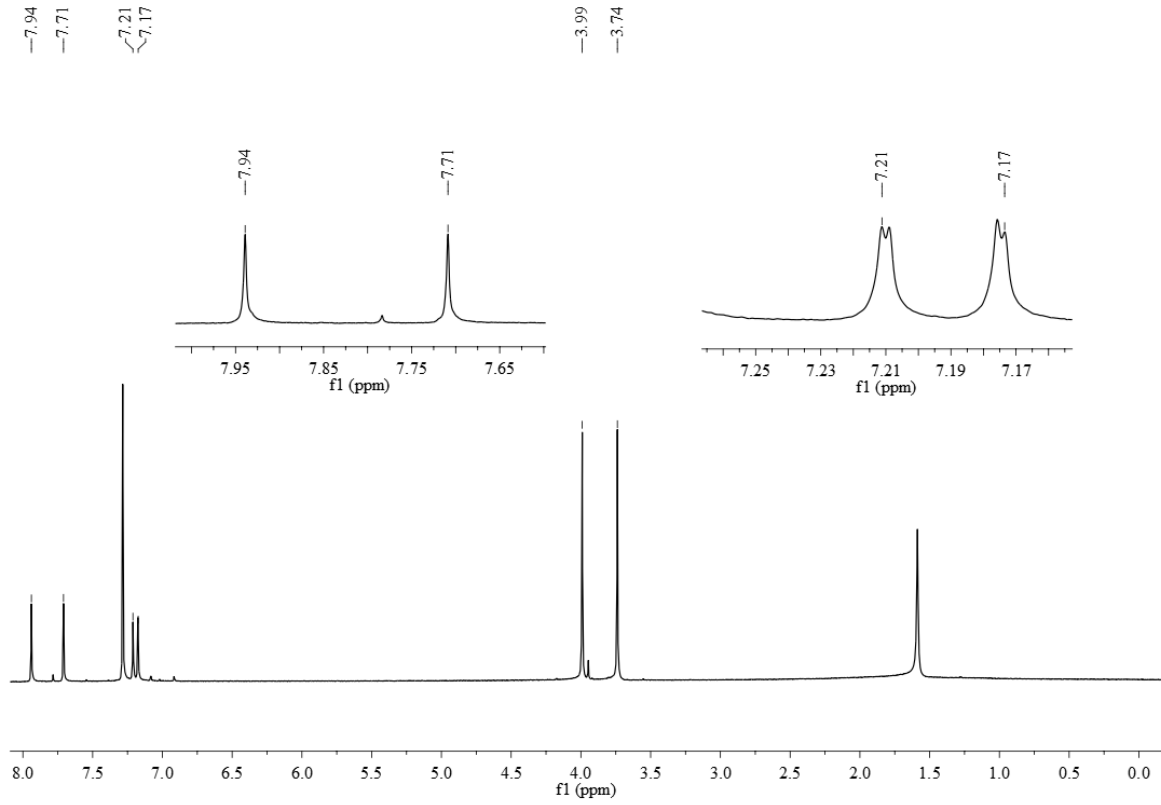


Şekil 5. 21. Metil 2-(2-Kloro-4,5-Disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (19) sentezi.

FTIR (KBr), ν/cm^{-1} : 3102(Aromatik CH), 3036, 2962(Alifatik CH), 2901, 2743, 2581, 2237(CN), 2023, 1730 (Ester C=O), 1623, 1592, 1575, 1564, 1490, 1447,1399, 1376,1251, 1157, 1029, 772, 536.

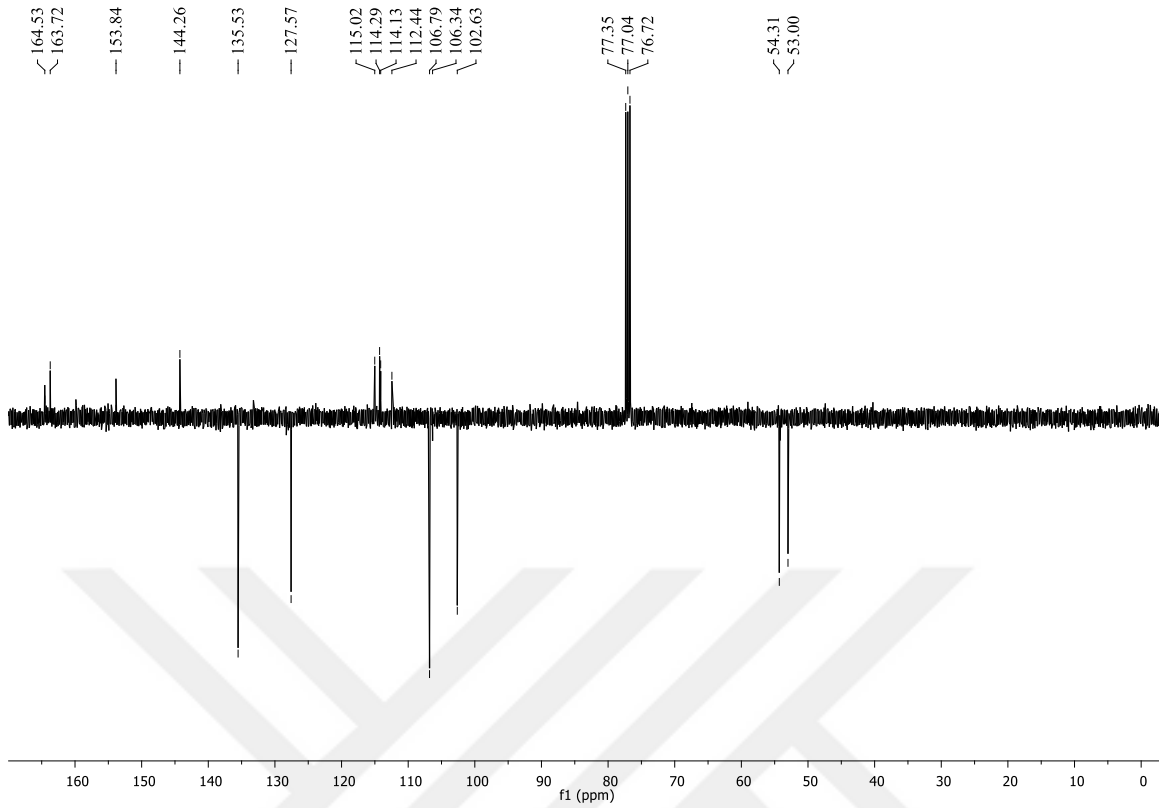


Şekil 5. 22. Metil 2-(2-Kloro-4,5-Disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (19)'ın IR spekturumu.



Şekil 5. 23. Metil 2-(2-Kloro-4,5-Disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (19)'ın ¹H-NMR spektrumu.

¹H NMR (400 Mhz, CDCl₃) (δ: ppm): 7,94-7,17 (Çoklu, Aromatik ve Pridin CH, 5H), 3,99 (tekli, OCH₃, 3H), 3,74 (tekli, OCH₃, 3H).

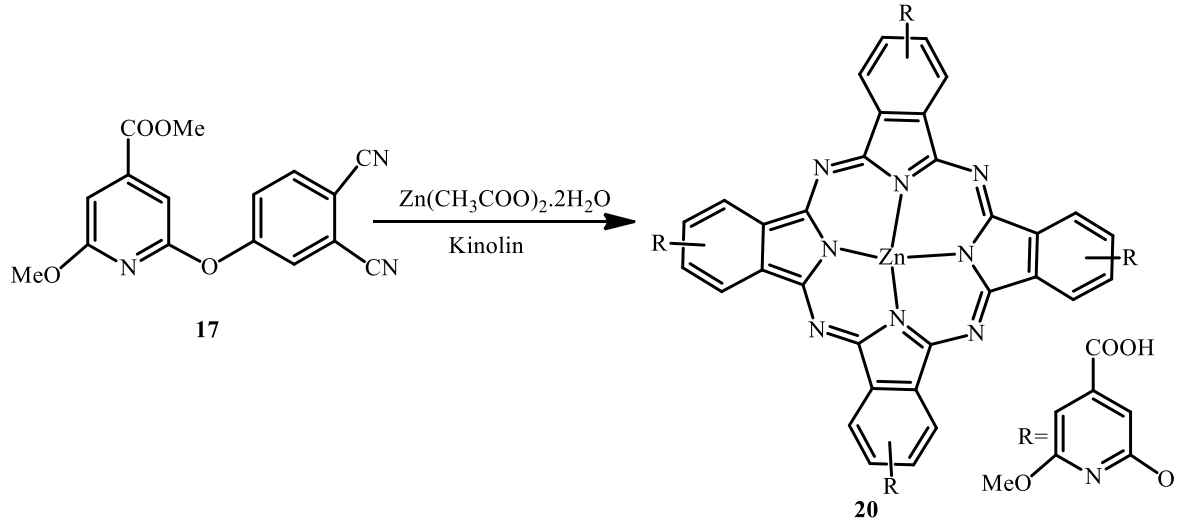


Şekil 5. 24. Metil 2-(2-Kloro-4,5-Disiyanofenoksi)-6-Metoksiisonikotinat (19)'ın ¹³C-NMR spektrumu.

¹³C NMR –APT (CDCl₃) (δ: ppm): 164.53 (C=O), 163.72, 160.26, 153.84, 144.26, 135.53, 127.57, 115.02, 114.29 (CN), 114.13 (CN), 112.44, 106.79, 102.63, 54.31 (OCH₃), 53.00 (OCH₃).

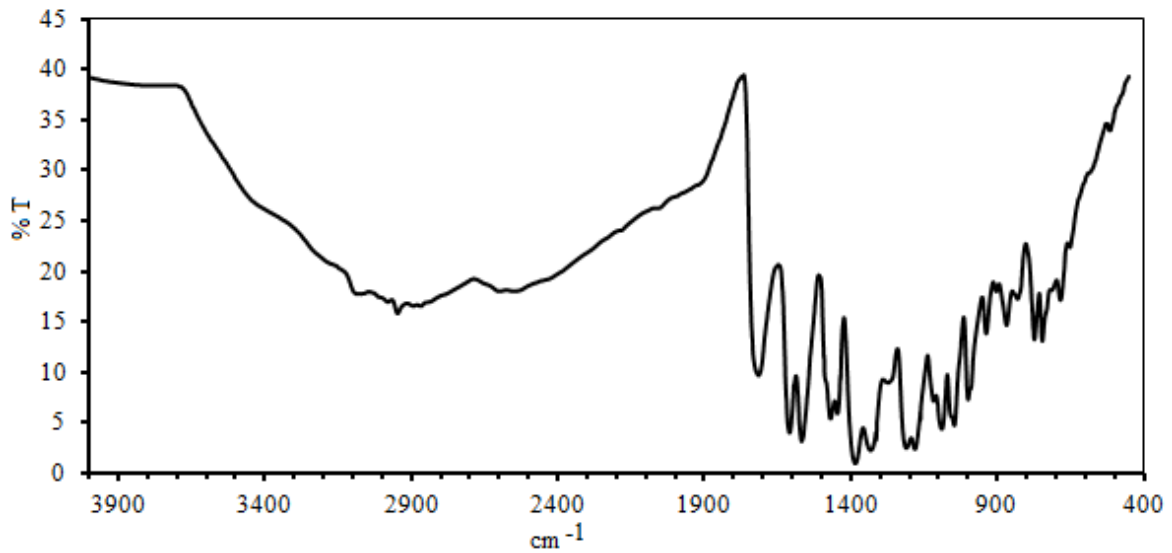
5.3.16. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın Sentezi

İki boyunlu 100 mL lik balon içine 2,00g (6,47 mmol) Metil 2-(3,4-disiyanofenoksi)-6-metoksiisonikotinat, 0,41g (1,87 mmol) Zn(CH₃COO)₂.2H₂O, 12 mL kinolin ilave edildi ve N₂ atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli karışım soğutulduktan sonra metanol eklenerek süzüldü. Ham ürün soğuk su, sıcak su, sıcak hekzan ve dietil eterle yıkandı. Sonrasında soksilet düzeneği kullanılarak metanol ile 24 saat yıkandı. Yeşil ürün tek boyunlu balona alınarak aşırı miktarda sulu LiOH içinde, oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı ve süzüldü. Süzüntüye HCl ilave edildi. Yeşil ürün çöktükten sonra süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Erime noktası 200°C üzerinde. Verim 1,14g % 56,35.

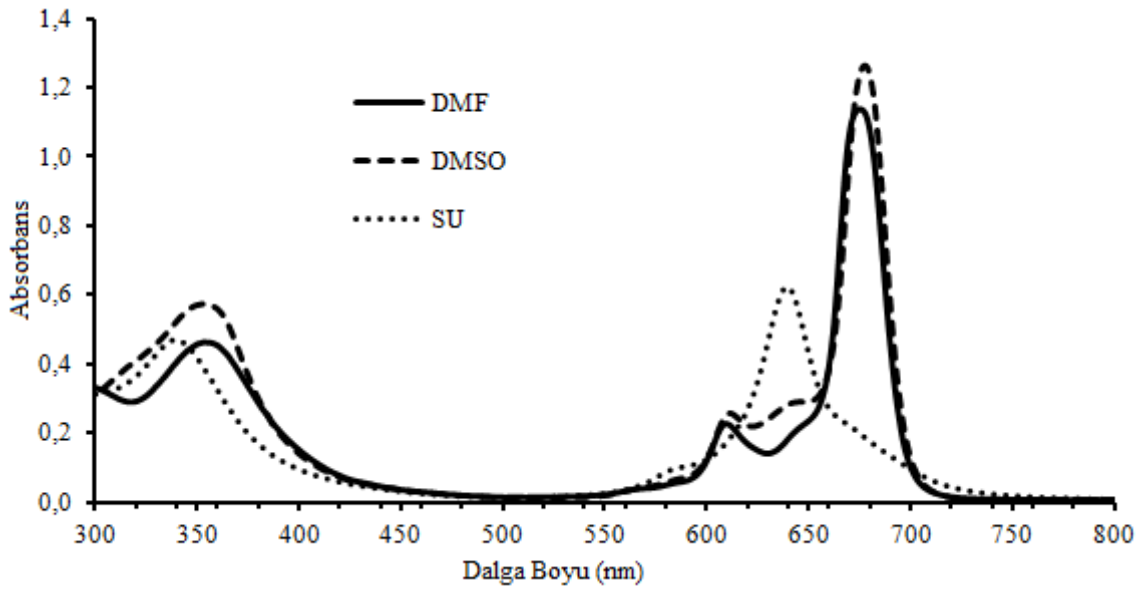


Şekil 5. 25. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat (20) içeren Çinko Ftalosiyanın sentezi.

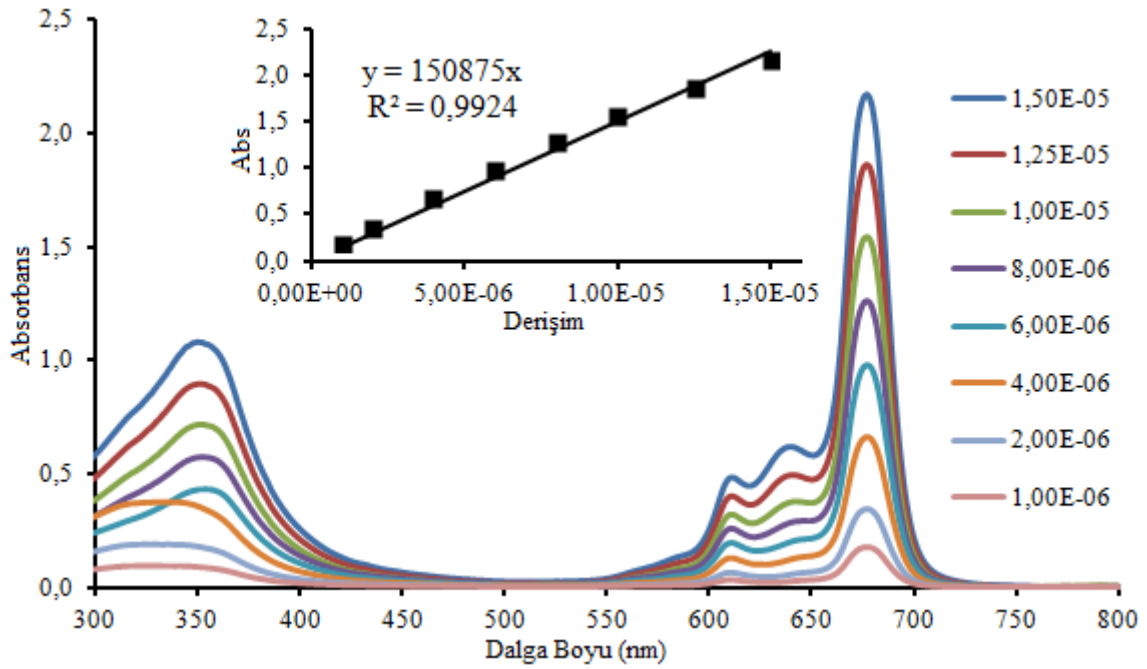
FTIR (KBr), ν/cm^{-1} : 3500-2500 (Karboksilli Asit OH), 2957 (Alifatik CH), 1727 (Karboksilli Asit C=O), 1615, 1573, 1474, 1472, 1394, 1347, 1220, 1211, 1098, 1052, 999, 974, 874, 776, 775.



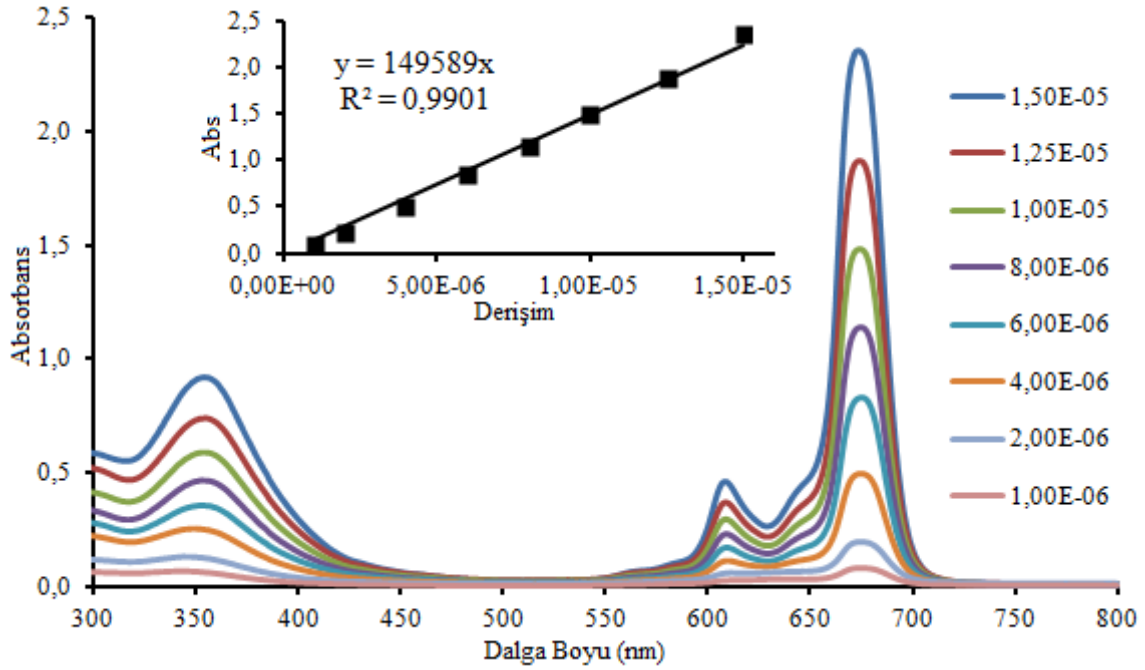
Şekil 5. 26. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat (20) içeren Çinko Ftalosiyanın IR spektrumu.



Şekil 5. 27. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın bileşiğinin farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları (Sulu çözeltide Ftalosiyanın /NaOH mol oranı;1:4) (Derişim: $0,8 \times 10^{-5}$ M).



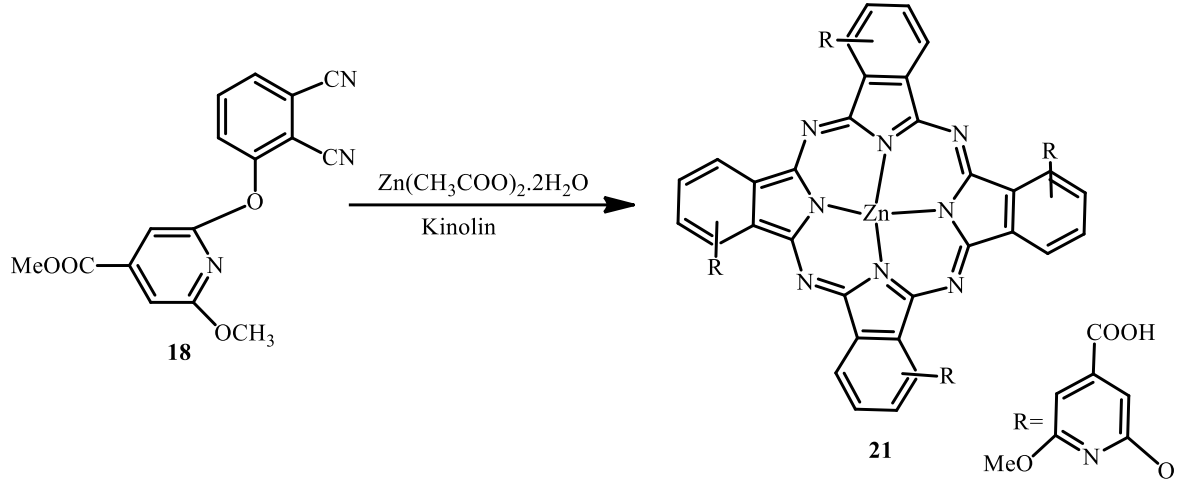
Şekil 5. 28. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın bileşiğinin DMSO içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları



Şekil 5. 29. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın bileşiminin DMF içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları.

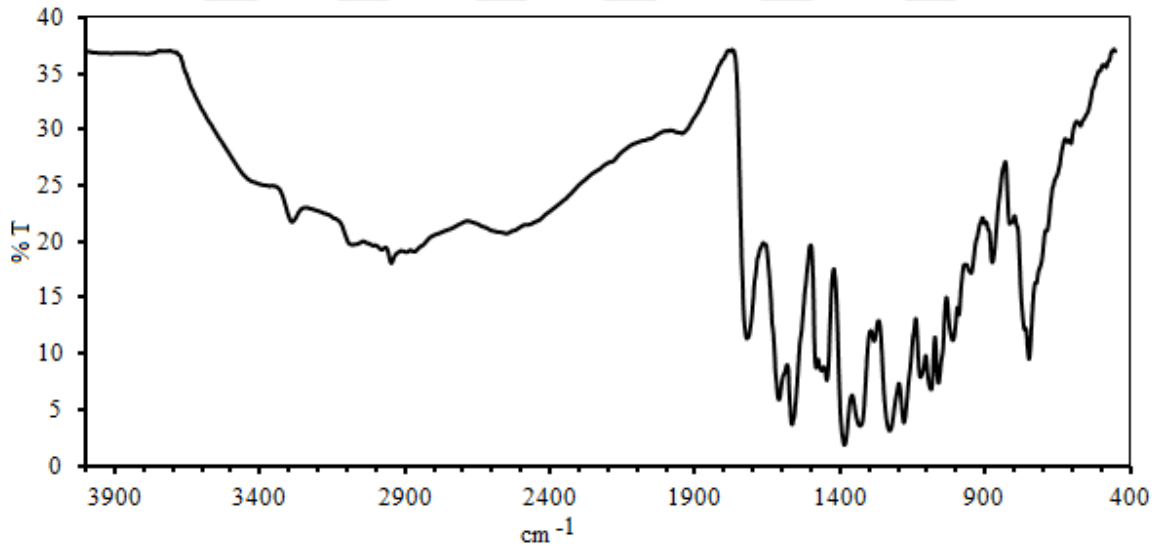
5.3.17. Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın Sentezi

İki boyunlu 100 mL lik balon içine 2,00g (6,47 mmol) Metil 2-(2,3-disiyanofenoksi)-6-metoksiisonikotinat, 0,41g (1,87 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 12 mL kinolin ilave edildi ve N_2 atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli karışım soğutulduktan sonra metanol eklenerek süzüldü. Ham ürün soğuk su, sıcak su, sıcak hekzan ve dietil eterle yıkandı. Sonrasında soksilet düzeneği kullanılarak metanol ile 24 saat yıkandı. Yeşil ürün tek boyunlu balona alınarak aşırı miktarda sulu LiOH içinde, oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı ve süzüldü. Süzüntüye HCl ilave edildi. Yeşil ürün çöktükten sonra süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Erime noktası $200^\circ C$ üzerinde. Verim 1,03g % 51,30.

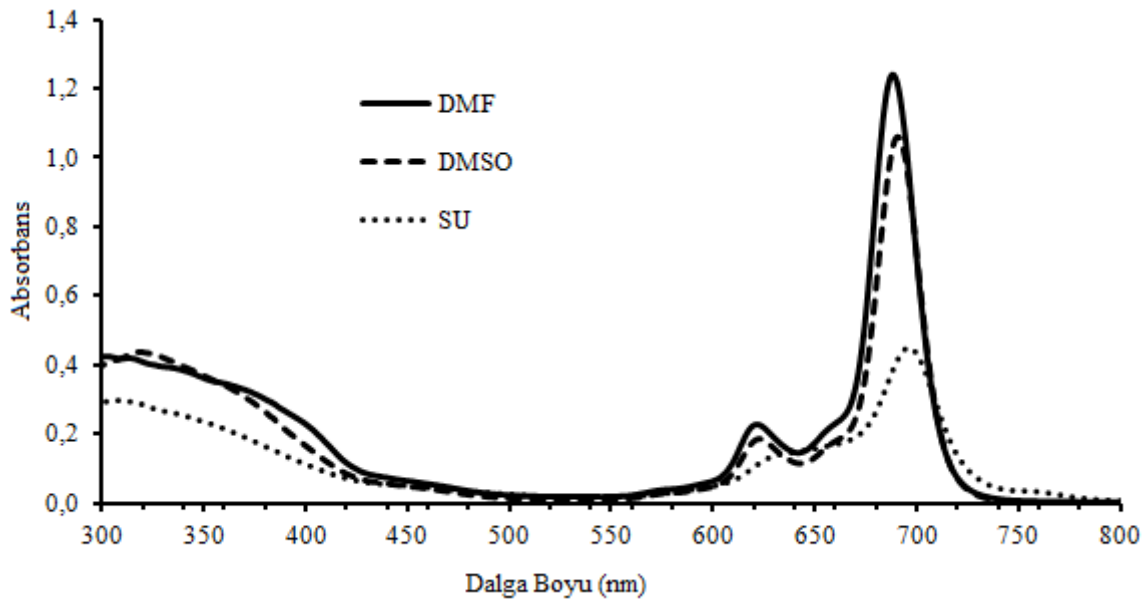


Şekil 5. 30. Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın sentezi

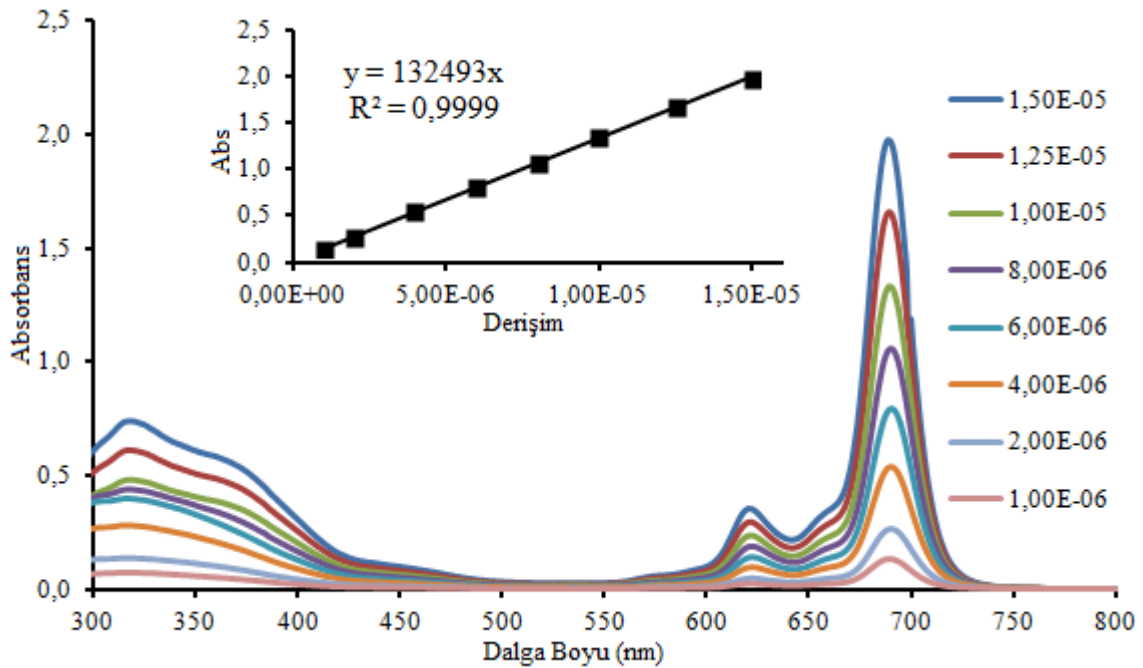
FTIR (KBr), ν/cm^{-1} : 3306-2500 (Karboksilli Asit OH), 2957 (Alifatik CH), 1728 (Karboksilli Asit C=O), 1616, 1570, 1486, 1465, 1392, 1344, 1238, 1185, 1129, 1096, 1042, 879, 752.



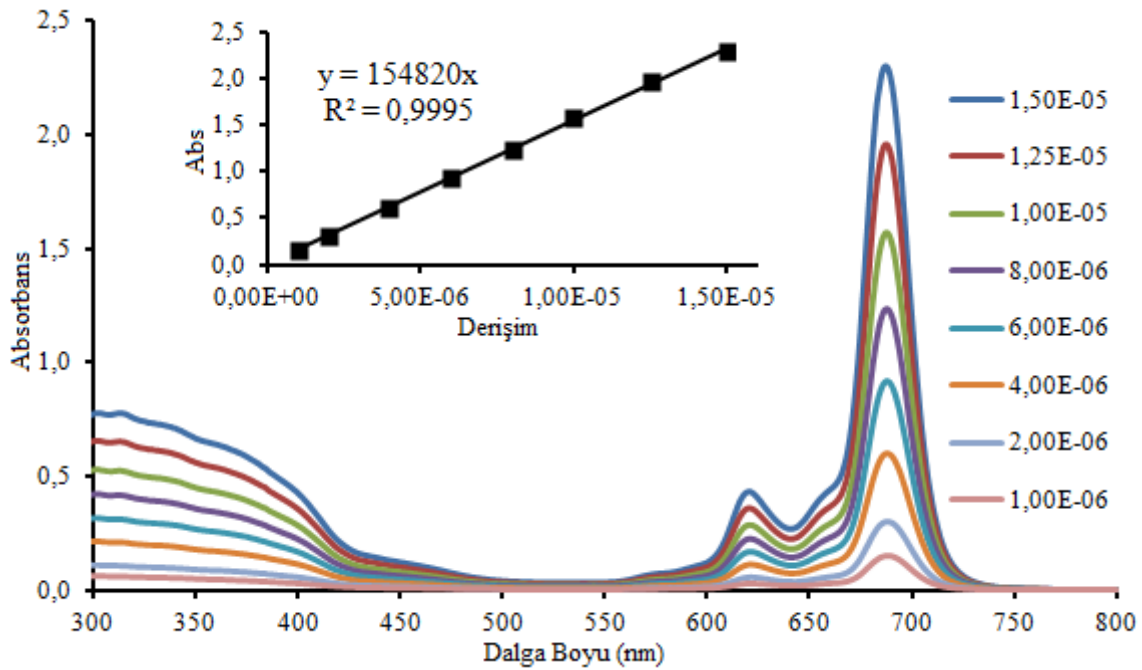
Şekil 5. 31. Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın IR spekturumu



Şekil 5. 32. Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın bileşiğinin farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları (Sulu çözeltide Ftalosiyanın /NaOH mol oranı; 1:4) (Derişim: $0,8 \times 10^{-5}$ M)



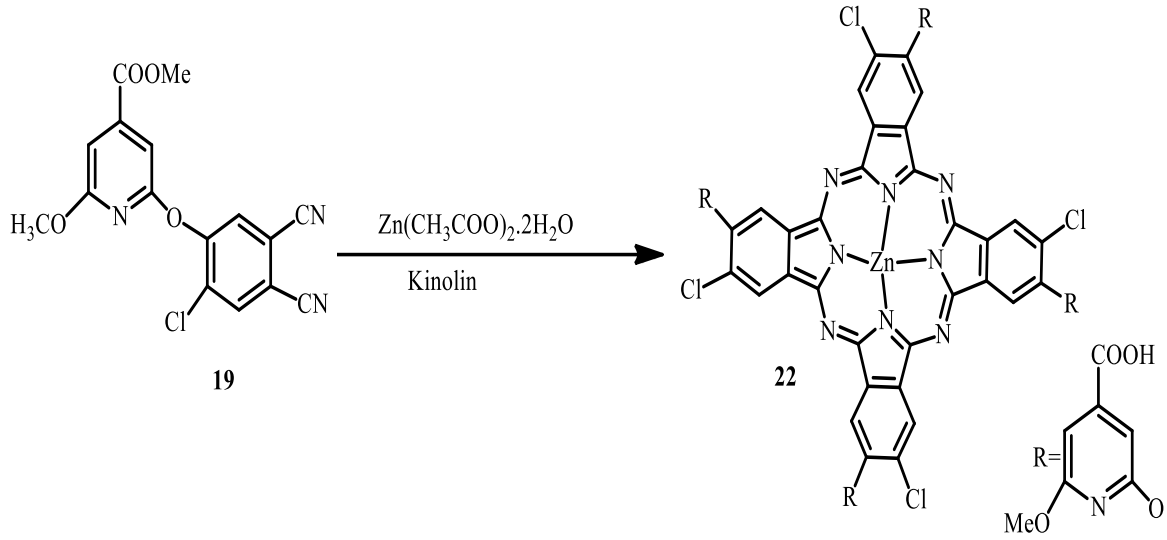
Şekil 5. 33. Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın bileşiğinin DMSO içinde farklı derişimlerde elde edilen -Vis spektrumları



Şekil 5. 34. Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyenin bileşiminin DMF içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları

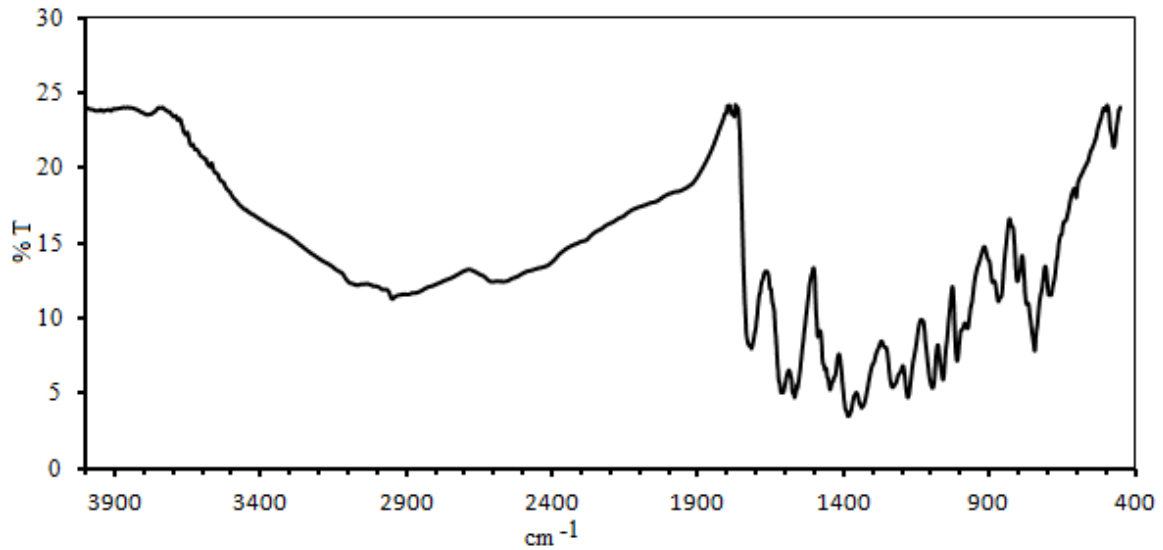
5.3.18. Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyenin Sentezi

İki boyunlu 100 mL lik balon içine 2,50g (7,28 mmol) Metil 2-(2-kloro-4,5-disiyanofenoksi)-6-metoksiisonikotinat, 0,52g (2,37 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 12 mL kinolin ilave edildi ve N_2 atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli karışım soğutulduktan sonra metanol eklenerek süzöldü. Ham ürün soğuk su, sıcak su, sıcak hekzan ve dietil eterle yıkandı. Sonrasında soksilet düzeneği kullanılarak metanol ile 24 saat yıkandı. Yeşil ürün tek boyunlu balona alınarak aşırı miktarda sulu LiOH içinde, oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı ve süzöldü. Süzöntüye HCl ilave edildi. Yeşil ürün çöktükten sonra süzöldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Erime noktası $200^\circ C$ 'nin üzerinde. Verim 1,81g % 71,93.

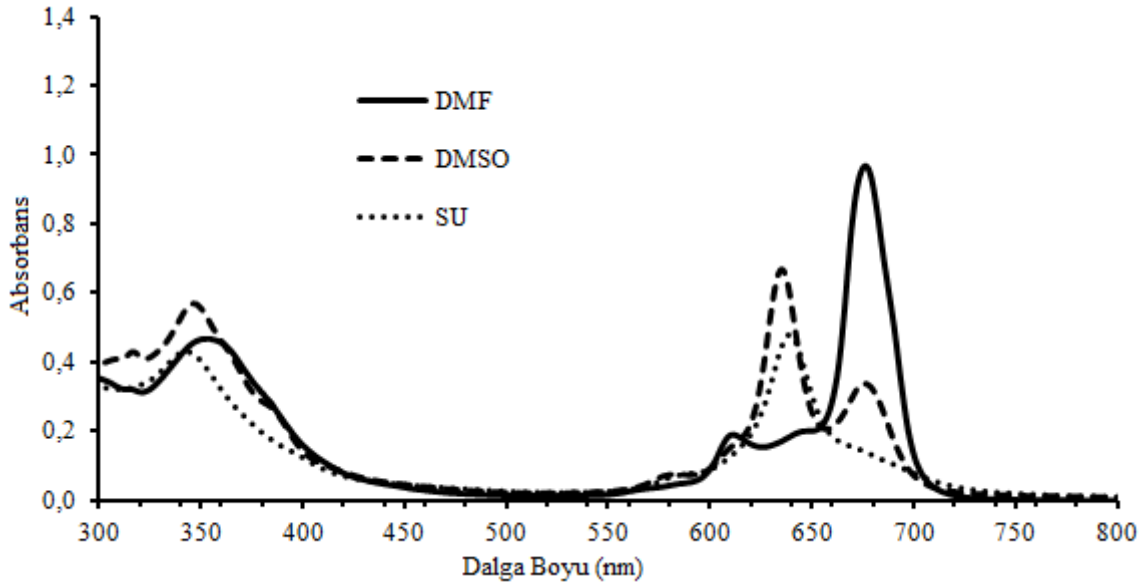


Şekil 5. 35. Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın sentezi

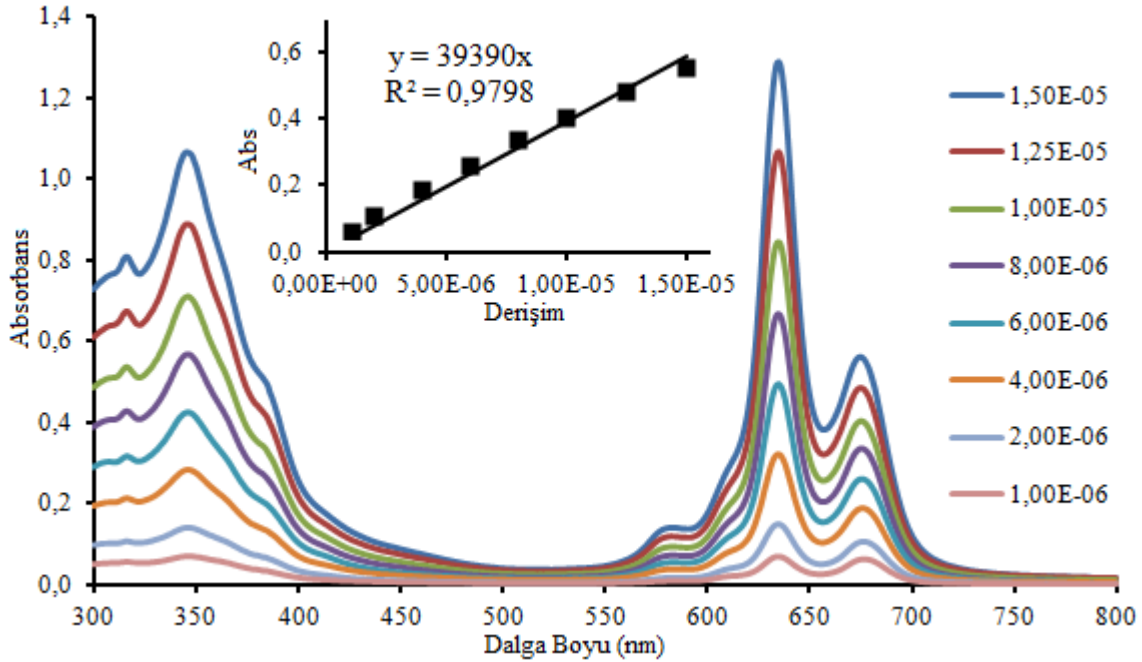
FTIR (KBr), ν/cm^{-1} : 3818-2500 (Karboksilli Asit OH), 2978 (Alifatik CH), 1730 (Karboksilli Asit C=O), 1617, 1575, 1492, 1455, 1395, 1368, 1241, 1185, 1105, 1085, 876, 749.



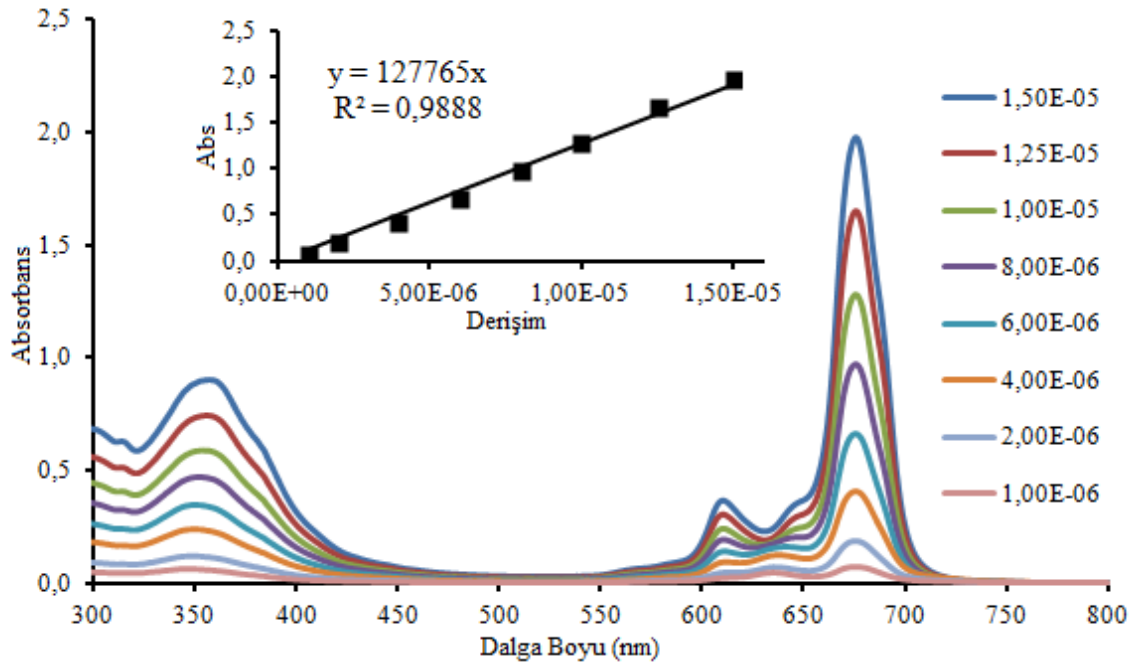
Şekil 5. 36. Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın IR spekturumu



Şekil 5. 37. Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın bileşiğinin farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları (Sulu çözeltide Ftalosiyanın /NaOH mol oranı;1:4) (Derişim: $0,8 \times 10^{-5}$ M)



Şekil 5. 38. Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın bileşiğinin DMSO içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları



Şekil 5. 39. Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren çinko Ftalosiyanın bileşiminin DMF içinde farklı derişimlerde elde edilen UV-Vis spektrumları

5.4. Deneysel Bulgular

Suda çözünebilir yeni ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu başlıklı tez içeriğinde toplamda 19 maddenin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerden 3 tanesi ftalonitril 3 tanesinde çinkoftalosiyanın türevidir ve literatürde rastlanılmamıştır.

Aromatik nükleofilik süstitüsyon tepkimelerinde kullanılan 4,5-dikloroftalonitril, 3 ve ya 4 nitroftalonitril bileşikleri literatüre bağlı olarak çok küçük değişiklikler yapılarak hazırlanmıştır (George & Snow, A. W., 1995) (Young & Onyebuagu, W. , 1990) (Wöhrle ve diğerleri, 1993).

Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat, 2,6-dihidroksiisonikotinic asit ile metanolün sülfürik asit katalizörlüğünde etkileştirilmesiyle % 26,82 verimle literatüre uygun şekilde elde edilmiştir (Upton ve diğerleri, 2017). Bu bileşimin sentezinin yapıldığı bazı çalışmalarda kolon kromatografisi kullanılarak daha ileri derecede saflaştırıldığına rastlanılmasına rağmen bu çalışmada gerek duyulmamıştır.

Ftalosiyeninlerin başlangıç maddesi olan yeni ftalonitrillerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılan 4,5-dikloroftalonitril, 3 ve ya 4-nitro ftalonitril bileşikleri K_2CO_3 beraberinde $70^\circ C$ 'de azot atmosferinde Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat ile tepkimeye sokulmuştur. Bu tepkime sonunda Metil 2-(3,4-disiyano-fenoksi)-6-Metoksiisonikotinat, Metil 2-(2,3 Disiyano-6-Metoksifenoksi)-6-Hidroksisonikotinate, Metil 2-(2-Kloro-4,5-Disiyano-fenoksi)-6-Metoksiisonikotinat bileşikleri sırasıyla % 61.24, % 64.02, % 59.31 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde karakteristik karbonil, aromatik CH, alifatik CH, CN piklerine rastlanırken, Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat bileşiğindeki OH gerilmesi görülmemiştir. 1H spektrumları incelendiğinde karakteristik OCH_3 , Aromatik CH, Alifatik CH_3 piklerine ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde ise CN, C=O, aromatik ve alifatik CH pikleri görülmüştür.

Yeni ftalonitriller kullanılarak çinko ftalosiyeninler elde edilmiştir. Ftalonitril bileşiği ve çinkoasetat (2mol su) su azot atmosferinde n-pentanol içinde kaynatılmıştır. Elde edilen çinkoftalosiyenin FTIR spektrumu incelendiğinde güçlü alifatik CH gerilmeleri görülmüştür. Bunun sebebinin yüksek sıcaklıklarda ester değişiminden olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden çözücü olarak kinolin kullanılarak sentezler gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlerde de ise ester gruplarının bazılarının karboksilli asite dönüştüğü görülmüştür. Elde edilen ürünün sulu sodyum hidroksitte çözüldüğü ve IR spektrumlarında ise karboksilli asit gruplarına ait titreşimlerin olduğu gözlenmiştir. Tüm ester gruplarının karboksilli asite dönüşmediği düşünülerek sulu LiOH içinde hidroliz edilmişlerdir. Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyenin bileşiği % 56.35, nonperipheral pozisyonda olan ise % 51.30 verimle elde edilmiştir. Klor içeren ise % 71,93 gibi yüksek verimle sentezlenmiştir.

Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında 350 nm civarında görülen B bandı ve 680 nm civarında görülen Q bandı karakteristiktir. Elde edilen çinko ftalosiyeninler DMF, DMSO ve sulu NaOH içinde çözüldüğü ve karakteristik B, Q bandlarına sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 5.1.).

Peripheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6-Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyenin UV-Vis spektrumunda DMSO, DMF ve sulu NaOH (ZnPc/NaOH mol oranı: 1:4) içinde sırasıyla B bandı 352, 353, 338 nm de gözlenirken Q bandı 677, 675 ve 639 nm de tespit edilmiştir. Su içinde agregasyona uğrarken diğerlerinde agregasyona uğramadığı

gözlenmiştir. Ayrıca DMSO ve DMF içinde farklı derişimlerde Lambert-Beer kanununa uyduğu görölmüştür (Şekil 5.27, Şekil 5.28, Şekil 5.29).

Nonperipheral Pozisyonda Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyininin UV-Vis spektrumunda DMSO, DMF ve sulu NaOH (ZnPc/NaOH mol oranı: 1:4) içinde sırasıyla B bandı 317, 330, 306 nm de gözlenirken Q bandı 690, 688 ve 696 nm de tespit edilmiştir. Bileşğin agregasyona uğramadığı gözlenmiştir. Ayrıca DMSO ve DMF içinde farklı derişimlerde Lambert-Beer kanununa uyduğu görölmüştür (Şekil 5.32, Şekil 5.33, Şekil 5.34).

Çizelge 5. 1. Çinko ftalosiyaninlerin farklı çözücülerdeki UV-Vis değerleri

Bileşik	Çözücü	Q Bandı λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$	B Bandı λ_{max} (nm)	$\log e$
20	DMSO	611	4,513	352	4,858
		640*	4,555		
		677	5,199		
20	DMF	609	4,457	353	4,765
		645*	4,434		
		675	5,153		
20	Su	585*	4,095	286*	4,579
		639	4,892	338	4,770
		671*	4,433		
21	DMSO	622	4,375	317	4,742
		660*	4,363		
		690	5,123		
21	DMF	621	4,454	330	4,693
		657*	4,436		
		688	5,190		
21	Su	627*	4,224	306	4,574
		696	4,752		
22	DMSO	607*	4,235	346	4,851
		635	4,921	381*	4,542
		676	4,624		
22	DMF	611	4,379	353	4,768
		642*	4,388		
		676	5,083		
22	Su	639	4,769	342	4,732
		671*	4,284		

(Derişim $0,8 \times 10^{-5}$ M) *Omuz

Peripheral Pozisyonda Klor ve Metil 2-Hidroksi-6- Metoksiisonikotinat içeren Çinko Ftalosiyanın UV-Vis spektrumunda DMF, DMSO ve sulu NaOH (ZnPc/NaOH mol oranı: 1:4) içinde sırasıyla B bandı 346, 353, 342 nm de gözlenirken Q bandı 676, 635 ve 639 nm de tespit edilmiştir. DMSO ve Su içinde agregasyona uğrarken DMF içinde agregasyona uğramadığı gözlenmiştir. Ayrıca DMSO ve DMF içinde farklı derişimlerde Lambert-Beer kanununa uyduğu görülmüştür (Şekil 5.37, Şekil 5.38, Şekil 5.39).

Elde edilen bileşiklerin elementel analiz sonuçlarının hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir (Çizelge 5.2).

Çizelge 5. 2. Bileşiklerin hesaplanan ve bulunan elementel analiz sonuçları

Bileşik	Kapalı Formülü	Hesaplanan			Bulunan		
		% C	% H	% N	% C	% H	% N
17	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₄	62,14	3,58	13,59	62,34	3,48	13,49
18	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₄	62,14	3,58	13,59	62,24	3,52	13,66
19	C ₁₆ H ₁₀ ClN ₃ O ₄	55,91	2,93	12,23	55,71	2,83	12,34
20	C ₆₀ H ₃₆ N ₁₂ O ₁₆ Zn	57,82	2,91	13,49	57,78	2,86	13,54
21	C ₆₀ H ₃₆ N ₁₂ O ₁₆ Zn	57,82	2,91	13,49	57,90	2,96	13,44
22	C ₆₀ H ₃₂ Cl ₄ N ₁₂ O ₁₆ Zn	52,06	2,33	12,14	52,12	2,25	12,24

6. SONUÇLAR ve YORUM

Tez içeriğinde yeni 3 adet ftalonitril ve 3 adet çinko ftalosiyanın sentezlenmiştir. FTIR, UV-Vis, ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları kullanılarak yapıları karakterize edilmiştir. Ftalosiyanınların 200°C nin üzerinde bozunduğu gözlenmiştir. Ftalonitrillerin organik çözücülerin bir çoğunda çözüldüğü gözlenirken ftalosiyanınların DMSO, DMF ve bazik sulu çözeltilerde çözüldüğü görülmüştür.

Başlangıç maddeleri olan ftalonitrillerde ester gruplarındaki metil grubunun n-pentanol ile değişime uğradığı görülürken kinolin içinde de karboksilli gruba dönüştüğü gözlenmiştir. Ftalosiyanınların UV-Vis spektrumlarının literatürle uyumlu olduğu, peripheral pozisyonda su içinde, klor içerenlerinde DMSO içinde agregasyona uğradığı görülmüştür. Üç ftalosiyanın bileşiminde Lambert-Beer kanununa uyduğu görülmektedir.

Ftalosiyanınların suda çözünüyor olması iyi bir fotosensitizer olabileceğini düşündürmektedir. İleriki çalışmalarda fotofiziksel ve fotokimyasal çalışmalar yapılmasına uygundur. Ayrıca elektrokimyasal, biyolojik aktivite, güneş pili gibi özellikleri de incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Achar, B. N., Fohlen, G. M., Parker, J. A., & Keshavayya, J. (1987). Organic semiconductors—metal phthalocyanine sheet polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*,(25), 443.
- Alexiou, C., & Lever, A.B.P. (2001). Erratum to "Tuning metalloporphyrin and metallophthalocyanine redox potentials using ligand electrochemical (EL) and Hammett parametrization. *Coordination Chemistry Reviews*, (216-217), 45.
- Ali, H., Cauchon, N., & Van Lier, J. E. (2009). Pd-catalyzed heck reaction for the synthesis of isomeric metallo tetravinylsulfo phthalocyanines and their photosensitizing properties. . *Photochemical & Photobiological Sciences*, (8), 868.
- Ali, H., St-Jean, O., Tremblay-Morin, J., & Van Lier, J. . (2006). Functionalization of sulfophthalocyanines in aqueous medium by palladium-catalyzed cross-coupling reactions. *Tetrahedron Letters*, (47), 8275.
- Arslan, S., & Yilmaz, I. . (2007). Synthesis, electrochemistry, and in situ spectroelectrochemistry of a new water-soluble zinc phthalocyanine substituted with naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt. *Transition Metal Chemistry*, (32), 29.
- Arslan, S., & Yilmaz, I. (2007). A new water-soluble metal-free phthalocyanine substituted with naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt. Synthesis, aggregation, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry. . *Polyhedron*, 26, 2387.
- Arslan, S., & Yilmaz, I. (2007). Preparation, electrochemical, and spectroelectrochemical characterization of a new water-soluble copper phthalocyanine. *Inorganic Chemistry Communications*, (10), 385.
- Aslı Esenpınar, A., & Bulut, M. (2008). Synthesis and characterization of metal-free and metallo-phthalocyanines with four pendant coumarinthio/Oxy-substituents. *Dyes and Pigments*, 76, 249.
- Atilla, D., Aslıbay, G., Gürek, A. G., Can, H., & Ahsen, V. (2007). Synthesis and characterization of liquid crystalline tetra- and octa-substituted novel phthalocyanines. *Polyhedron*,(26), 1061.
- Banfi, S., Caruso, E., Buccafurni, L., Ravizza, R., Gariboldi, M., & Monti, E. (2007). Zinc phthalocyanines-mediated photodynamic therapy induces cell death in adenocarcinoma cells. *Journal of Organometallic Chemistry*,(692), 1269.
- Barrett, P. A., Bradbrook, E. F., Dent, C. E., & Linstead, R. P. (1939). Phthalocyanines and related compounds. Part XVI. The halogenation of phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1820.
- Baumann, F. (1952). *U.S. Patent*(2613), 128.

- Bedioui, F., Griveau, S., Nyokong, T., John Appleby, A., Caro, C. A., Gulppi, M., et al. (2007). Using the redox properties of metalloporphyrin- and metallophthalocyanine-based molecular electrodes for the highest electrocatalytic activity in the oxidation of thiols. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(26), 3383.
- Bourdelande, J. L., Karzazi, M., Dicelio, L. E., Litter, M. I., Marqués Tura, G., San Román, E., et al. (1997). Phthalocyanines bound to insoluble polystyrene. Synthesis and properties as energy-transfer photosensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (108), 273.
- Bouvet, B. (2005). Phthalocyanine-based field-effect transistors as gas sensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, (384), 366.
- Bouvet, M., Kadish, K., Smith, K.M., & Guillard, R. (2003). *The porphyrin handbook*, (vol.19). Boston: Academic Press.
- Boyle, R. W., & Van Lier, J. E. (1993). Synthesis of novel water soluble phthalocyanines for use in the photosensitized inactivation of cancer cells and viruses. *Synlett*(5), 351.
- Boyle, R., Leznoff, C., & Van Lier, J. (1993). Biological activities of phthalocyanines – XVI. tetrahydroxy- and tetraalkylhydroxy zinc phthalocyanines. Effect of alkyl chain length on in vitro and in vivo photodynamic activities. *British Journal of Cancer*,(67), 1177.
- Brasseur, N., Ali, H., Langlois, R., Wagner, J. R., Rousseau, J., & Lier, J. E. (1987). Biological activities of phthalocyanines—V. Photodynamic therapy of emt-6 mammary tumors in mice with sulfonated phthalocyanines. *Photochemistry and Photobiology*, (45), 581.
- Bressan, M., D'Alessandro, N., Liberatore, L., & Morvillo, A. (1999). Ruthenium-catalyzed oxidative dehalogenation of organics. *Coordination Chemistry Reviews*,(185–186), 385.
- Casay, G., Meadows, F., Daniels, N., Roberson, A., & Patonay, G. (1995). *Spectrosc. Lett.*(28), 30.
- Cauchon, N., Tian, H., Langlois, R., La Madeleine, C., Martin, S., Ali, H., et al. (2005). Structure–Photodynamic activity relationships of substituted zinc Trisulfophthalocyanines. *Bioconjugate Chemistry*, (16), 80.
- Chen, Y., Hanack, M., Araki, Y., & Ito, O. . (2005). Axially modified gallium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting. *Chemical Society Reviews*, (34), 517.
- Cormick, M., Rovera, M., & Durantini, E.N. (2008). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (194), 220.

- Daraio, M. E., Aramendía, P. F., Román, E. A., & Braslavsky, S. E. . (1991). Carboxylated zinc-phthalocyanines—ii dimerization and singlet molecular oxygen sensitization in hexadecyltrimethylammonium bromide micelles. *Photochemistry and Photobiology*, (54), 367.
- Darwent, J., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G., & Richoux, M.-C. (1982). Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen. . *Coord. Chem. Rev.* (44), 83.
- De la Torre, G., & Torres, T. . (2008). Synthetic advances in phthalocyanine chemistry. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*(Vol6), 274.
- De la Torre, G., Claessens, C. G., & Torres, T. (2007). Phthalocyanines: Old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology. *Chem. Commun*, (38), 2000.
- DeRosa, M. (2002). Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coordination Chemistry Reviews*,(233-234), 351.
- Dominguez, D. D., Snow, A. W., Shirk, J. S., & Pong, R. G. (2001). Olyethyleneoxide-capped phthalocyanines: Limiting phthalocyanine aggregation to dimer formation. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,(5), 582.
- Dumoulin, F., Durmuş, M., Ahsen, V., & Nyokong, T. (2010). Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs. *Coordination Chemistry Reviews*,(254), 2793.
- Durmuş, M., & Nyokong, T. (2007). Synthesis, photophysical and photochemical studies of new water-soluble indium(III) phthalocyanines. *Photochemical & Photobiological Sciences*,(6), 659.
- Durmuş, M., & Ahsen, V. (2010). Water-soluble cationic gallium(III) and indium(III) phthalocyanines for photodynamic therapy. *Journal of Inorganic Biochemistry*,(104), 297.
- Durmuş, M., & Nyokong, T. (2007). The synthesis, fluorescence behaviour and singlet oxygen studies of new water-soluble cationic gallium(III) phthalocyanines. *Inorganic Chemistry Communications*,(10), 332.
- Durmuş, M., Ayhan, M. M., Gürek, A. G., & Ahsen, V. (2008). Peripherally alpha(α)-substituted novel phthalocyanines. *Dyes and Pigments*,(77), 570.
- Eichhorn, H. (2000). Mesomorphic phthalocyanines, tetraazaporphyrins, porphyrins and triphenylenes as charge-transporting materials. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,(4), 88.
- Esenpınar, A. A., Özkaya, A. R., & Bulut, M. . (2009). Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives. *Polyhedron*,(28), 33.

- Fang, J., Wu, J., Su, L., Zhang, X., Mao, H., Shen, Y., et al. (1997). Fabrication, characterization and photovoltaic study of a gatspc-cds/TiO₂ particulate film. *Journal of Materials Chemistry*, (5), 737.
- Fernández, D. A., Dicio, L. E., & Awruch, J. . (1995). Synthesis and properties of two newn-alkyl substituted phthalocyanines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*,(32), 519.
- Flom, S., Kadish,K., Smith,K.M., & R. Guillard. (2003). *The Porphyrin handbook*, (vol. 19). Boston: Academy Press.
- García Vior, M. C., Cobice, D., Dicio, L. E., & Awruch, J. (2009). Novel thiol-derivatized zinc(II) phthalocyanines. *Tetrahedron Letters*,(50), 2467.
- Gentilini, C., Evangelista, F., Rudolf, P., Franchi, P., Lucarini, M., & Pasquato, L. . (2008). Water-soluble gold nanoparticles protected by fluorinated Amphiphilic Thiolates. *Journal of the American Chemical Society*,(130), 15678.
- George, R. D., & Snow, A. W. (1995). Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*,(32), 495-498.
- Gerasymchuk, Y., Volkov, S., Chernii, V., Tomachynski, L., & Radzki, S. (2004). Synthesis and spectral properties of axially substituted zirconium(IV) and hafnium(IV) water soluble phthalocyanines in solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, (380), 186.
- Gouterman, M. (1978). *The Porphyrins Part A.Physical Chemistry*. New York: Academic Press.
- Gregory, P. (1999). Steamrollers, sports cars and security: phthalocyanine progress through the ages. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. (3), 468.
- Gregory, P. (2000). Industrial applications of phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*.(4), 432.
- Griffiths, J., Schofield, J., Wainwright, M., & Brown, S. (1997). Some observations on the synthesis of polysubstituted zinc phthalocyanine sensitizers for photodynamic therapy. *Dyes and Pigments*,(33), 65.
- Gürol, I., Durmuş, M., Ahsen, V., & Nyokong, T. . (2007). Synthesis, photophysical and photochemical properties of substituted zinc phthalocyanines. *Dalton Transactions*,(34), 3782.
- Hadasch, A., Sorokin, A., Rabion, A., & Meunier, B. (1998). Sequential addition of H₂O₂, pH and solvent effects as key factors in the oxidation of 2,4,6-trichlorophenol catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine. *New Journal of Chemistry*,(22), 45.
- Haddock, N. H. (1945). Phthalocyanine colouring matters-their chemistry and uses. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, (61), 68.

- Hofman, J., Van Zeeland, F., Turker, S., Talsma, H., Lambrechts, S. A., Sakharov, D. V., et al. (2007). Peripheral and axial substitution of phthalocyanines with Solketal Groups: synthesis and in vitro evaluation for Photodynamic therapy. *Journal of Medicinal Chemistry*,(50), 1485.
- Hu, M., Brasseur, N., Yildiz, S. Z., Van Lier, J. E., & Leznoff, C. C. (1998). Hydroxyphthalocyanines as potential Photodynamic agents for cancer therapy. *Journal of Medicinal Chemistry*,(41), 11.
- İkizler, A. (1996). *Heterohalkalı bileşikler (2.baskı)*. Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi.
- Inabe, T., Ishikawa, M., Asari, T., Hasegawa, H., Fujita, A., Matsumura, N., et al. (2006). Phthalocyanine Conductors: New Trend For Crystal and Functionality Design. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (455), 87.
- Jacques, P., & Braun, A.M. (1981). Laser Flash Photolysis of Phthalocyanines in Solution and Microemulsion. *Helv. Chim. Acta* (64), 1800.
- Jori, G., & Coppellotti, O. . (2007). Inactivation of Pathogenic Microorganisms by Photodynamic Techniques: Mechanistic Aspects and Perspective Applications. *Anti-Infect. Agents Med. Chem.* (6), 119.
- Kadish, K., Smith, K.M., & Guilard, R. (2003). *The Porphyrin Handbook*, vol. 17. Boston: Academic Press.
- Kadish, K., Smith, K.M., & Guilard, R. (2003). *The porphyrin Handbook*(vol. 15). Boston: Academic Press,1-2.
- Kadish, K., Smith, K.M., & Guilard, R. (2010). *Handbook of Porphyrin Science*, (vol.6),. London: World Scientific.
- Kaliya, O. L., Lukyanets, E. A., & Vorozhtsov, G. N. (1999). Catalysis and photocatalysis by phthalocyanines for technology, ecology and medicine. *ournal of Porphyrins and Phthalocyanines*, (3), 592.
- Kaneko, M., Ueno, H., Masuda, S., Suzuki, K., Okimi, H., Hoshino, M., et al. (2005). Quenching of singlet photoexcited state of water soluble phthalocyanines and porphyrins by viologens interacting electrostatically. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,(9), 667.
- Khene, S., Ogunsipe, A., Antunes, E., & Nyokong, T. (2007). Microwave synthesis and photophysics of new tetrasulfonated tin(II) macrocycles. . *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,(11), 109.
- Kimura, M., Nishigaki, T., Koyama, T., Hanabusa, K., & Shira, H. (1996). unctional metallomacrocycles and their polymers, Part 34. Catalytic oxygenation of cyclohexene by water-soluble polymer containing manganese phthalocyanine complex. *Reactive and Functional Polymers*, (29), 85.

- Kliesch, H., Weitemeyer, A., Müller, S., & Wöhrle, D. (1995). Synthesis of phthalocyanines with one sulfonic acid, carboxylic acid, or amino group. *Liebigs Annalen*,(7), 1269.
- Kobayashi, N. (2001). Optically active phthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews*,(219), 99.
- Kobayashi, N., Ojima, F., Osa, T., Vigh, S., & Leznoff, C. (1989). tetrakis[3-(diethylamino)propyl]- and tetrakis[3-(diethylmethyllumonio)propyl]phthalocyanines: The first Amphiphilic phthalocyanines. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*,(62), 3469.
- Kudrevich, S. V., Gilbert, S., & Van Lier, J. E. (1996). Syntheses of Trisulfonated phthalocyanines and their derivatives using Boron(III) Subphthalocyanines as intermediates. *The Journal of Organic Chemistry*, (61), 5706.
- Kudrevich, S., Brasseur, N., La Madeleine, C., Gilbert, S., & Van Lier, J. E. . (1997). Syntheses and Photodynamic activities of novel Trisulfonated zinc phthalocyanine derivatives. *Journal of Medicinal Chemistry*,(40), 3897.
- Kudrevitch, S., & van Lier, J.E. (1996). Azaanalogs of phthalocyanine: syntheses and properties. *Coord. Chem. Rev.* (156), 163.
- Kudrik, E. V., Van Eldik, R. , & Makarov, S. V. (2004). Kinetics and mechanism of water substitution in the low-spin Fe(ii) complex of 4-octasulfophenylpyrazinoporphyrazine. Electronic supplementary information (ESI) available: A total of ten figures including ¹H NMR spectra, kinetic traces. *Dalton Transactions*, (3), 429.
- Kulinich, V. P., Shaposhnikov, G. P., Gorelov, V. N., & Chernyaeva, E. A. . (2006). Synthesis and properties of metal phthalocyanines based on disulfophthalic acid. *Russian Journal of General Chemistry*(76), 1331.
- Lagorio, M., Dicelio, L. E., San Román, E. A., & Braslavsky, S. E. (1989). Quantum yield of singlet molecular oxygen sensitization by copper(II) tetracarboxyphthalocyanine. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*,(3), 615.
- Łapok, Ł., Claessens, C. G., Wöhrle, D., & Torres, T. (2009). Synthesis of water-soluble subphthalocyanines. *Tetrahedron Letters*,(50), 2041.
- Łapok, Ł., Schnurpfeil, G., Gerdes, R., Gorun, S. M., Suvorova, O., Kudryavtseva, G. S., et al. (2009). Synthesis of charged triazatetrabenzcorroles, phthalocyanines and tetrapyrrolylporphyrin, and their activities in the Co-sensitized photooxidation of 2-mercaptoethanol. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,(13), 346.
- Leznoff, C. C., Vigh, S., Svirskaya, P. I., Greenberg, S., Drew, D. M., Ben-Hur, E., et al. (1989). Synthesis and photocytotoxicity of some new substituted phthalocyanines. *Photochemistry and Photobiology*,(49), 279.

- Leznoff, C., & Lever, A.B.P. (1989-1996). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, (vols. 1–4). New York: VCH Publishers.
- Li, H., Fronczek, F. R., & Vicente, M. G. (2009). Cobaltacarborane–phthalocyanine conjugates: Syntheses and photophysical properties. *Journal of Organometallic Chemistry*,(694), 1607.
- Li, W., & Aida, T. . (2009). Dendrimer porphyrins and phthalocyanines. *Chemical Reviews*,(109), 6047.
- Li, X., He, X., Ng, A. C., Wu, C., & Ng, D. K. (2000). Influence of surfactants on the aggregation behavior of water-soluble dendritic phthalocyanines. *Macromolecules*,(33), 2119.
- Li, Z., Lier, J. V., & Leznoff, C. C. (1999). Heterocyclic aromatic amide protecting groups for aryl and phthalocyaninesulfonic acids. *Canadian Journal of Chemistry*, (77), 138.
- Linstead, R. P., & Lunt, J. C. (1950). Anodic syntheses. Part II. Synthesis of (±)-tuberculostearic acid. *J. Chem. Soc(0)*, 2975.
- Linstead, R. P., Noble, E. G., & Wright, J. M., . (1937). Phthalocyanines. Part IX. Derivatives of thiophen, thionaphthen, pyridine, and pyrazine, and a note on the nomenclature. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*,(911), 187.
- Liu, M., Tai, C.-H., & Hu, A.T. (2004). *The fluorescent and photoelectric conversion properties of phthalocyanine–perylene tetracarboxylic complexes*(vol.165). Heidelberg: Springer.
- Lutsenko, O. G., Kulinich, V. P., & Shaposhnikov, G. P. (2003). Halosulfo derivatives of phthalic acid and Octasubstituted metal phthalocyanines on their basis. *Russian Journal of General Chemistry*(73), 1463.
- Lutsenko, O. G., Kulinich, V. P., Shaposhnikov, G. P., & Lyubomtsev, A. V. (2004). Synthesis and study of Carboxysulfo derivatives of phthalic acid and Octasubstituted metal phthalocyanines based thereon. *Russian Journal of General Chemistry*, (74), 286.
- MacDonalds, I., & Dougherty, T.J. (2001). Basic principles of photodynamic therapy . *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,(5), 105.
- Maillard, P., Gaspard, S., Guerin-Kern, J. L., & Mometeau, M. (1989). Glycoconjugated tetrapyrrolic macrocycles. *Journal of the American Chemical Society*,(111), 9125.
- Maisch, T. (2007). Revitalized Strategies Against Multi-Resistant Bacteria: Antimicrobial Photodynamic Therapy and Bacteriophage Therapy: Antimicrobial Photodynamic Therapy and Bacteriophage Therapy. *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* (6), 145.

- Makhseed, S., Cook, A., & McKeown, N. B. (1999). Phthalocyanine-containing polystyrenes. *Chemical Communications*, (5), 419.
- Mantareva, V., Petrova, D., Avramov, L., Angelov, I., Borisova, E., Peeva, M., et al. (2005). Long wavelength absorbing cationic Zn(II)-phthalocyanines as fluorescent contrast agents for B16 pigmented melanoma. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,(9), 47.
- Martí, C., Nonell, S., Nicolau, M., & Torres, T. (2000). Photophysical properties of neutral and cationic Tetrapyridinoporphyrazines. *Photochemistry and Photobiology*,(71), 53.
- Martínez-Díaz, M., Quintiliani, M., & Torres, T. (2008). Functionalisation of phthalocyanines and Subphthalocyanines by transition-metal-Catalysed reactions. *Synlett*,(1), 1-20.
- Masilela, N., & Nyokong, T. (2010). The synthesis and photophysical properties of water soluble tetrasulfonated, octacarboxylated and quaternised 2,(3)-tetra-(2 pyridiloxy) Ga phthalocyanines. *Dyes Pigments* (84), 242.
- Matemadombo, F., Durmus, M., Escriou, V., Griveau, S., Scherman, D., Bedioui, F., et al. (2009). Evaluation of the performance of manganese phthalocyanines as superoxide Dismutase mimics. *Current Analytical Chemistry*,(5), 330.
- McHugh, A., Gouterman, M., & Weiss, C. (1987). Announcements. *heoretica Chimica Acta*, (24), 246.
- Meunier, B., & Sorokin, A. (1997). Oxidation of pollutants catalyzed by Metallophthalocyanines. *Accounts of Chemical Research*, (30), 470.
- Minnes, R., Weitman, H., Lee, H.-J., Gorun, S.M., & Ehrenberg, B. (2006). *Photochem. Photobiol.* (82), 593.
- Moskalev, P., Sibilev, A.I., & Sibileva, M.A. (1998). *Russ. Chem. Bull. (Translation of Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya)* (47), 1417.
- Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Grätzel, M., Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Schneider, G., et al. (1999). Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by zinc and aluminum phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, (3), 230.
- Negri, R., Zalts, A., Roman, E. A., Aramendia, P. F., & Braslavsky, S. E. (1991). Carboxylated zinc-phthalocyanine, influence of dimerization on the spectroscopic properties. An absorption, emission, and thermal Lensing study. *Photochemistry and Photobiology*,(53), 317.
- Nešpůrek, S., Chaidogiannos, G., Glezos, N., Wang, G., Böhm, S., Rakušan, J., et al. (2007). Soluble phthalocyanines: Perspective materials for electronics. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, (468), 355.

- Ng, A. C., Li, X., & Ng, D. K. (1999). Synthesis and Photophysical properties of Nonaggregated phthalocyanines bearing dendritic substituents. *Macromolecules*,(32), 5292.
- Nishida, M., Momotake, A., Shinohara, Y., Nishimura, Y., & Arai, T. (2007). Synthesis and photophysical properties of water-soluble dendrimers bearing a phthalocyanine core. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,(11), 448.
- Nishiyama, N., Jang, W.D., & Kataoka, K. (2007). Supramolecular nanocarriers integrated with dendrimers encapsulating photosensitizers for effective photodynamic therapy and photochemical gene delivery. *New J. Chem.* (3), 1074.
- Nolte, R. J., Van der Pol, J. F., Neeleman, E., Zwikker, J. W., Nolte, R. J., Nolte, R. J., et al. (2006). liquid-crystalline phthalocyanines revisited. *Liquid Crystals*, 33(11-12), 1373.
- Nyokong, T. (2007). Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines. *Coord. Chem. Rev.* (251), 1707.
- Nyokong, T., Gasyna, Z., & Stillman, M. J. . (1987). Phthalocyanine .pi.-cation-radical species: Photochemical and electrochemical preparation of [znpc(-1).+ in solution. *Inorganic Chemistry*, (26), 548.
- Oda, K., Ogura, S., & Okura, I. (2000). Preparation of a water-soluble fluorinated zinc phthalocyanine and its effect for photodynamic therapy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, (59), 25.
- Ogunsipe, A., & Nyokong, T. . (2005). Photophysical consequences of bovine serum albumin binding to non-transition metal phthalocyanine sulfonates. *Photochemical & Photobiological Sciences*, (173), 211.
- Orihashi, Y., Nishikawa, M., Ohno, H. , Tsuchida, E., Matsuda, H., Nakanishi, H., et al. (1987). Effect of substituents on the oxidation potential of phthalocyanines and Electrocrystallization. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*,(60), 3731.
- Özçesmeçi, İ., Okur, A. İ., & Gül, A. (2007). New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthio) functionalities. *Dyes and Pigments*,(75), 761.
- Özçesmeçi, I., Güner, S., Okur, A. I., & Gül, A. (2007). tetranuclear supramolecular structures containing phthalocyanine cores. . *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,(11), 531.
- Pandey, R. (2000). Recent advances in photodynamic therapy. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,(4), 368.
- Paquette, B., Ali, H., Langlois, R., & Lier, J. E. (1988). Biological activities of phthalocyanines—Viii. Cellular distribution in 79 Chinese hamster cells and phototoxicity of selectively sulfonated aluminum phthalocyanines. *Photochemistry and Photobiology*, (47), 215.

- Paquette, B., Ali, H., Langlois, R., & van Lier, J.E. (1990). *Photochem. Photobiol.* (51), 313.
- Phillips, D. (1995). The photochemistry of sensitizers for photodynamic therapy. *Pure and Applied Chemistry*,(67), 117.
- Piechocki, C., & Simon, J. (1985). Cheminform abstract: Synthesis of a polar DISCOGEN. A new type of DISCOTIC MESOPHASE. *Chemischer Informationsdienst*,(16), 26.
- Rio, Y., Salomé Rodríguez-Morgade, M., & Torres, T. (2008). Modulating the electronic properties of porphyrinoids: A voyage from the Violet to the infrared regions of the electromagnetic spectrum. *Organic & Biomolecular Chemistry*, (6), 1877.
- Rosenthal, I., Ben-Hur, E., Greenberg, S., Concepcion-Lam, A., Drew, D. M., & Leznoff, C. C. . (1987). The effect of substituents on phthalocyanine photocytotoxicity. *Photochemistry and Photobiology*,(46), 959.
- Safavy, A., Raisch, K. P., Mantena, S., Sanford, L. L., Sham, S. W., Krishna, N. R., et al. (2007). Design and development of water-soluble curcumin conjugates as potential Anticancer agents. *Journal of Medicinal Chemistry*,(50), 6284.
- Sakamoto, K., & Ohno, E. . (1997). ynthesis and electron transfer property of phthalocyanine derivatives. *Progress in Organic Coatings*,(31), 139.
- Sakamoto, K., Kato, T., Ohno-Okumura, E., Watanabe, M., & Cook, M. J. (2005). Synthesis of novel cationic amphiphilic phthalocyanine derivatives for next generation photosensitizer using photodynamic therapy of cancer. *Dyes and Pigments*,(64), 63.
- Sakamoto, K., Ohno-Okumura, E., Kato, T., Watanabe, M., & Cook, M. J. . (2008). Investigation of zinc bis(1,4-didecylbenzo)-bis(2,3-pyrido) porphyrazine as an efficient photosensitizer by cyclic voltammetry. *Dyes and Pigments*, (78), 213.
- Sakamoto, K., Ohno-Okumura, E., Kato, T., Watanabe, M., & Cook, M. J. (2008). Investigation of zinc bis(1,4-didecylbenzo)-bis(2,3-pyrido) Porphyrazine for application as photosensitizer in Photodynamic therapy of cancer. . *Metal-Based Drugs*, (2008), 392090.
- Sanchez, M., Fache, E., Bonnet, D., & Meunier, B. (2001). Synthesis of organo-soluble metallophthalocyanines bearing electron-withdrawing substituents. *ournal of Porphyrins and Phthalocyanines*, (5), 867.
- Schaffer, A., Gouterman, M., & Davidson, E.R. (1973). *Theoretica Chimica Acta*(30), 9.
- Schneider, G., Wohrle, D., Spiller, W., Stark, J., & Schulz-Ekloff, G. (1994). Photooxidation of 2-mercaptoethanol by various water-soluble phthalocyanines in aqueous alkaline solution under irradiation with visible light. *Photochemistry and Photobiology*,(60), 333.
- Sekota, M., & Nyokong, T. (1999). Palladium(II) and Platinum(II) Tetramethyltetrapyridinoporphyrazine complexes: Redox properties and

- interactions with cysteine and histidine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,(3), 477.
- Seotsanyana-Mokhosi, I., Kuznetsova, N., & Nyokong, T. (2001). Photochemical studies of tetra-2,3-pyridinoporphyrazines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*,(140), 215.
- Sesalan, B. Ş., Koca, A., & Gül, A. . (2008). Water soluble novel phthalocyanines containing dodeca-amino groups. *Dyes and Pigments*,(79), 259.
- Shaabani, A., Safari, N., Bazgir, A., Bahadoran, F., Sharifi,N., & P.R. Jamaat. (2003). Synthesis of the Tetrasulfo- and Tetranitrophthalocyanine Complexes under Solvent-Free and Reflux Conditions Using Microwave Irradiation. *Synthetic Communications*(33), 1717.
- Shankai, Z., Feng, Z., Weide, H., Zhongping, Y., & Hanhui, W. (1993). Matrix-assisted laser desorption and fast-atom bombardment mass spectrometry of water-soluble phthalocyanines and their carboxyl derivatives. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*,(9), 230.
- Shaposhnikov, G. P., Maizlish, V. E., & Kulinich, V. P. (2005). Carboxy-substituted phthalocyanine metal complexes. *Russian Journal of General Chemistry*,(75), 1480.
- Shishkin, V. N., Kudrik, E. V., & Shaposhnikov, G. P. (2005). Synthesis and some properties of transition metal complexes with Octa(sulfophenyl)tetrapyrazinoporphyrazine. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, (31), 516.
- Simon, J., & Vacus, J. (1995). Luminescence and anti-aggregative properties of polyoxyethylene-substituted phthalocyanine complexes. *Advanced Materials*,(7), 797.
- Śliwa, W. (1995). Osmium, iridium and platinum pyridine complexes. *Transition Metal Chemistry*,(20), 12.
- Spesia, M. B., Caminos, D. A., Pons, P., & Durantini, E. N. (2009). Mechanistic insight of the photodynamic inactivation of escherichia coli by a tetracationic zinc(II) phthalocyanine derivative. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*,(6), 52.
- Strassert, C. A., Rodriguez, M. E., Dixelio, L. E., & Awruch, J. (2005). A synthetic approach towards novel octa-substituted zinc(II) phthalocyanines with different solubility and photophysical properties. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,(9), 361.
- Strassert, C. A., Rodriguez, M. E., Fernandez, D. A., & Dixelio, L. . (2006). Synthesis and properties of N-alkylsubstituted Zinc(II) Phthalocyaninates as potential agents for Photodynamic therapy. *ChemInform*,(37), 165.

- T. Rawling, A. M. (2007). Ruthenium phthalocyanine and naphthalocyanin complexes: Synthesis, properties and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, (251), 1128.
- Taillefer, J., Jones, M.C., Brasseur, N., van Lier, J.E., & Lerou, J.C. (2000). *J. Pharm. Sci.* (89), 52.
- Takahashi, S., Kuroyama, Y., Sonogashira, K., & Hagihara, N. (1980). A convenient synthesis of Ethynylarenes and Diethynylarenes. *Synthesis*,(8), 627.
- Thamae, M. A., & Nyokong, T. . (2001). Spectroscopic studies of the interaction of cobalt(II) N,N',N'',N'''-tetramethyltetra-3,4-pyridinoporphyrazine with amino acids and nitrogen oxides. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,(5), 839.
- Tian, H., Ali, H., & Van Lier, J. E. . (2000). Synthesis of water soluble trisulfonated phthalocyanines via palladium-catalysed cross coupling reactions. *Tetrahedron Letters*, (41), 8435.
- Tierney, J., & Lidström, P. (2002). *Microwave in Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Tolbin, A. Y., Tomilova, L. G., & Zefirov, N. S. (2008). Non-symmetrically substituted phthalocyanines: Synthesis and structure modification. *Russian Chemical Reviews*, 76(7), 681.
- Upton, A., Cooper, C.B., Marcel, K. J. L., Guillemont, J. E. , Van Den Broeck, W. M. M., Palmer, B. D., et al. (2017). Antibacterial Compounds and Uses Thereof. *US Patent*, US2017/21031.
- Valli, L. (2005). Phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films as chemical sensors. *Adv. Colloid Interface Sci.* (116), 13.
- Van Lier, J. E., Tian, H., Ali, H., Cauchon, N., & Hasséssian, H. (2009). Trisulfonated Porphyrazines: New photosensitizers for the treatment of retinal and Subretinal edema. *Journal of Medicinal Chemistry*, (52), 4107.
- Wagner, J. R., Ali, H., Langlois, R., Brasseur, N., & Ller, J.E. (1987). Biological activities of phthalocyanines—VI. Photooxidation of L-tryptophan by selectively sulfonated gallium phthalocyanines: Singlet oxygen yields and effect of aggregation. *Photochemistry and Photobiology*, (45), 587.
- Weber, J., & Busch, D.H. (1965). Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4'',4'''-Tetrasulfophthalocyanine. *Inorg. Chem.*(4), 469.
- Wei, S., Zhou, J., Huang, D., Wang, X. , Zhang, B., & Shen, J. (2006). Synthesis and type I/Type II photosensitizing properties of a novel amphiphilic zinc phthalocyanine. *Dyes and Pigments*,(71), 61.

- Wohrle, D., Buck, T., Schneider, G., Schulz-Ekloff, G., & Fischer, H. (1991). Low molecular weight, polymeric, and covalently bound cobalt(ii)-phthalocyanines for the oxidation of mercaptans. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*,(1), 115.
- Wöhrl, D., Eskes, M., Shigehara, K., & Yamada, A. . (1993). A simple synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis*,(2), 194-196.
- Wöhrl, D., Krawczyk, G., & Paliuras, M. (1988). *Makromol. Chem.* (189), 1001.
- Wöhrl, D., Krawczyk, G., & Paliuras, M. (1988). *Makromol. Chem.* (189), 1013.
- Wöhrl, D., Suvorova, O., Gerdes, R., Bartels, O., Lapok, L., Baziakina, N., et al. (2004). Efficient oxidations and photooxidations with molecular oxygen using metal phthalocyanines as catalysts and photocatalysts. *J. Porphyr. Phthalocya.* (8), 1020.
- Wrobel, D. (2003). Organic photovoltaic solar cells: spectroscopic and photoelectric properties of photoactive dyes. *CR Chim.* (6), 417.
- Yang, X., Sun, Y., Zhou, J., Huang, P., Huang, C., Xu, X., et al. (2001). Establishment of murine Smad5 double knockout ES cells and the studies on their properties. *Science in China Series C: Life Sciences*, (44), 113.
- Yilmaz, I., Arslan, S., Guney, S., & Becerik, I. (2007). Synthesis, electro-spectroelectrochemical characterization and electrocatalytic behavior towards dioxygen reduction of a new water-soluble Cobalt phthalocyanine containing naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt. *Electrochimica Acta*, 52, 6611.
- Young, J. G., & Onyebuagu, W. . (1990). Synthesis and characterization of Di-Disubstituted phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*,(55), 2155-2159.
- Zhang, L., & Wang, L. (2008). Recent research progress on optical limiting property of materials based on phthalocyanine, its derivatives, and carbon nanotubes. *Journal of Materials Science*(43), 5692.
- Zorlu, Y. E. (2009). Glycerol and galactose substituted zinc phthalocyanines. Synthesis and photodynamic activity. *Photochemical & Photobiological Sciences*,(8), 312.
- Zorlu, Y., Dumoulin, F., Bouchu, D., Ahsen, V., & Lafont, D. (2010). Monoglycoconjugated water-soluble phthalocyanines. Design and synthesis of potential selectively targeting PDT photosensitisers. *Tetrahedron Letters*,(51), 6615.
- Zorlu, Y., Dumoulin, F., Bouchu, D., Ahsen, V., & Lafont, D. (2010). Monoglycoconjugated water-soluble phthalocyanines. Design and synthesis of potential selectively targeting PDT photosensitisers. *Tetrahedron Letters*,(51), 6615.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Aslı YILDIRIM

Uyruğu : T.C.

Eğitim Derecesi	Okul/Program	Mezuniyet Yılı
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi (Kimya Mühendisliği)	2005
Yüksek Lisans	Amasya Üniversitesi (Kimya Bölümü)	2022

Bilimsel Faaliyetler (Yayımlar, Bildiriler, Katıldığı Projeler)

1. Yıldırım, A.; Akdemir, N. "Suda Çözünebilir Yeni Çinko(I) Ftalosiyaniinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu" 13.Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi (UBAK), 11-12 Mart 2022, Ankara, Türkiye