

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SUDA ÇÖZÜNÜR KUATERNER AMİN TÜREVLİ TETRA SÜBSTİTÜE
METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Betül HİKMETUMUT

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SUDA ÇÖZÜNÜR KUATERNER AMİN TÜREVLİ TETRA SÜBSTİTÜE
METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Betül HİKMETUMUT
(509141053)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN

HAZİRAN 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509141053 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Betül HİKMETUMUT, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "SUDA ÇÖZÜNÜR KUATERNER AMİN TÜREVLİ TETRA SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

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

Prof. Dr. M. Kasım ŞENER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 5 Mayıs 2017
Savunma Tarihi : 5 Haziran 2017



ÖNSÖZ

Bana yanında çalışma ve kendimi anorganik kimya alanında geliştirme imkânı vermiş olan, laboratuvarında yaptığım çalışmalar boyunca benden ilgi, yardım, hoşgörü, sabır, bilgi birikimi ve maddi-manevi desteğini esirgememiş ve bana her türlü kolaylığı sağlamış olan, lisanstan sonra yüksek lisans eğitimimde de bana danışmanlık yaparak kimya alanındaki eğitimime büyük katkı sağlamış olan güler yüzlü, sıcakkanlı hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a,

Bu günlere gelmemde maddi ve manevi desteği önemli olan aileme, birlikte zaman geçirmekten çok keyif aldığım ve mutlu olduğum ve bana her türlü desteği veren yakın arkadaşlarıma, eğitim hayatımda bana katkıları olan ve yol gösteren değerli öğretmenlerime ve beni gönülden sevip davranışlarında samimi olan herkese,

İstanbul Teknik Üniversitesi'ne ve TÜBİTAK projesi (no: 214Z088) kapsamında hazırlanan bu yüksek lisans tezi için desteğinden ötürü TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2017

Betül Hikmetumut
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Makrosiklik Bileşikler.....	3
2.2. Ftalosiyanınların Tarihçesi.....	3
2.3. Ftalosiyanınların Yapısı.....	4
2.4. Ftalosiyanınların Adlandırılması.....	7
2.5. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri.....	8
2.6. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri.....	9
2.7. Ftalosiyanınlarında Çözünürlük.....	10
2.7.1. Suda çözünür ftalosiyanınlar.....	10
2.7.1.1. Katyonik ftalosiyanınlar.....	10
2.7.1.2. Anyonik ftalosiyanınlar.....	12
2.7.1.3. Zwitteriyonik ftalosiyanınlar.....	14
2.7.1.4. İyonik olmayan ftalosiyanınlar.....	16
2.8. Ftalosiyanınlarında Agregasyon.....	17
2.9. Ftalosiyanınların Karakterizasyonu.....	18
2.9.1. Absorpsiyon spektroskopisi ile karakterizasyon.....	18
2.9.2. IR spektroskopisi ile karakterizasyon.....	20
2.9.3. ¹ H-NMR spektroskopisi ile karakterizasyon.....	20
2.10. Ftalosiyanınların Sentezinde Genel Yöntemler ve Mekanizma.....	20
2.11. Ftalosiyanınların Saflaştırılması.....	24
2.12. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları.....	24
2.12.1. Boya ve Pigment.....	25
2.12.2. Katalizör.....	26
2.12.3. Sensör.....	27
2.12.4. Sıvı kristal.....	27
2.12.5. Moleküler yarı iletken.....	28
2.12.6. Fotodinamik terapi (PDT).....	28
2.12.7. Fotovoltaik hücre (güneş pili).....	30
2.12.8. Optik sınırlama.....	30
2.12.9. Optik filtre.....	31
2.12.10. Optik veri depolama.....	32
2.12.11. Elektrofotografi.....	33
2.12.12. Elektrokromik görüntüleme.....	33
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI.....	35
4. KULLANILAN KİMYASALLAR VE CİHAZLAR.....	37

4.1.	Kullanılan Kimyasallar.....	37
4.2.	Kullanılan Cihazlar.....	37
5.	DENEYSEL KISIM.....	39
5.1.	4-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (1) Sentezi.....	39
5.2.	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaninatobakır(II) (2) Sentezi.....	39
5.3.	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaninatobakır(II) Tetraiyodür (3) Sentezi.....	40
5.4.	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaninatoçinko(II) (4) Sentezi.....	40
5.5.	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaninatoçinko(II) Tetraiyodür (5) Sentezi.....	41
5.6.	3-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (6) Sentezi.....	41
5.7.	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaninatobakır(II) (7) Sentezi.....	42
5.8.	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaninatobakır(II) Tetraiyodür (8) Sentezi.....	42
5.9.	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaninatoçinko(II) (9) Sentezi.....	43
5.10.	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaninatoçinko(II) Tetraiyodür (10) Sentezi.....	44
5.11.	4-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (11) Sentezi.....	44
5.12.	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatobakır(II) (12) Sentezi.....	45
5.13.	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaninatobakır(II) Tetraiyodür (13) Sentezi.....	45
5.14.	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (14) Sentezi.....	46
5.15.	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaninatoçinko(II) Tetraiyodür (15) Sentezi.....	47
5.16.	3-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (16) Sentezi.....	47
5.17.	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatobakır(II) (17) Sentezi.....	48
5.18.	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaninatobakır(II) Tetraiyodür (18) Sentezi.....	48
5.19.	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (19) Sentezi.....	49
5.20.	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaninatoçinko(II) Tetraiyodür (20) Sentezi.....	50

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	51
KAYNAKLAR.....	59
EKLER.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	97





KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyenin
MPc	: Metalli ftalosiyenin
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
Li₂Pc	: Lityum ftalosiyenin
Nc/NPc	: Naftalosiyenin
Phc	: Fenantroftalosiyenin
Ac	: Antrasenftalosiyenin
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Süper ftalosiyenin
LnPc₂	: Lantanit bisftalosiyenin
THF	: Tetrahidrofur
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
CE	: Taç eter
DBN	: 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
PEG	: Polietilen glikol
BSA	: Sığır serum albümini
ttb	: Tetra-terciyer-bütül
C₆	: Hekzil
C₁₂	: Dodesil
R	: Fonksiyonel grup
p	: Periferel (çevresel)
np	: Non-periferel (çevresel olmayan)
t	: Tetra periferel
op	: Okta periferel
onp	: Okta nonperiferel
a	: Aksiyel
EN	: Erime noktası
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
MLCT	: Metalden liganda yük geçişi
LMCT	: Ligandan metale yük geçişi
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
¹H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans
¹³C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans
MS	: Kütle spektroskopisi
MALDI-TOF	: Matris destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyon
PDT	: Fotodinamik terapi
NLO	: Non-lineer optik
CD	: Kompakt disk
WORM	: Bir kere yazılıp çok kez okunan diskler
DSSC	: Boya ile hassaslaştırılmış güneş pilleri

CI

: Renk indeksi



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: (1) Metalsiz ftalosiyanimler (H_2Pc). (2) Metalli ftalosiyanimler (MPc).	4
Şekil 2.2: (1) 1,2-Naftalosiyanim (1,2-Nc). (2) 2,3-Naftalosiyanim (2,3-Nc). (3) 9,10-Fenantroftalosiyanim (9,10-Phc). (4) 2,3-Antrasenftalosiyanim (2,3-Ac). ...	5
Şekil 2.3: (1) Subftalosiyanim (SubPc). (2) Süperftalosiyanim (SuperPc).	6
Şekil 2.4: Lutesyum bisftalosiyanim.	6
Şekil 2.5: Ftalosiyanimlerin şematik olarak adlandırılma sistemi.	7
Şekil 2.6: Ftalosiyanimlerin α ve β kristal yapıları.	9
Şekil 2.7: Katyonik bakır ftalosiyanim.	11
Şekil 2.8: Okta katyonik çinko ftalosiyanim.	11
Şekil 2.9: 16 katyonik grup içeren çinko ftalosiyanim.	12
Şekil 2.10: Sodyum karboksilat türevli Zn(II) ftalosiyanimler.	13
Şekil 2.11: Bakır tetrasülfonatoftalosiyanim ($CuPcTS$).	13
Şekil 2.12: Tetra non-periferel p-sülfonilfenoksi süstitüe Zn(II) ve Co(II) ftalosiyanimler.	14
Şekil 2.13: Zwitteriyonik çinko, germanyum ve silisyum ftalosiyanimler.	15
Şekil 2.14: Sülfobetain türevli tetra periferel süstitüe Zn(II) ftalosiyanim.	15
Şekil 2.15: Zwitteriyonik Zn(II) ftalosiyanimler.	16
Şekil 2.16: İyonik olmayan çinko ftalosiyanimler.	16
Şekil 2.17: Oktaglikozillenmiş Zn(II) ftalosiyanimler.	17
Şekil 2.18: MPc 'lerin enerji diyagramı.	18
Şekil 2.19: Ftalosiyanimlerin absorpsiyon pikleri.	19
Şekil 2.20: Ftalosiyanimlerin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri.	21
Şekil 2.21: MPc 'lerin oluşum mekanizması.	23
Şekil 2.22: $LuPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri.	34
Şekil 5.1: 4-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (1) sentezi.	39
Şekil 5.2: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyanimatobakır(II) (2).	39
Şekil 5.3: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatobakır(II) tetraiyodür (3).	40
Şekil 5.4: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) (4).	40
Şekil 5.5: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (5).	41
Şekil 5.6: 3-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (6) sentezi.	41
Şekil 5.7: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyanimatobakır(II) (7).	42
Şekil 5.8: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatobakır(II) tetraiyodür (8).	43
Şekil 5.9: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) (9).	43
Şekil 5.10: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (10). ..	44

Şekil 5.11: 4-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (11) sentezi.	45
Şekil 5.12: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (12).	45
Şekil 5.13: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) tetraiyodür (13).	46
Şekil 5.14: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (14).	46
Şekil 5.15: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) tetraiyodür (15).	47
Şekil 5.16: 3-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (16) sentezi.	48
Şekil 5.17: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (17).	48
Şekil 5.18: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) tetraiyodür (18).	49
Şekil 5.19: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (19).	49
Şekil 5.20: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) tetraiyodür (20).	50
Şekil A.1: 4-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (1) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	65
Şekil A.2: 4-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (1) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	65
Şekil A.3: 4-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (1) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.	66
Şekil A.4: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaniatobakır(II) (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	66
Şekil A.5: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaniatobakır(II) (2) bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.	67
Şekil A.6: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaniatobakır(II) tetraiyodür (3) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	67
Şekil A.7: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaniatobakır(II) tetraiyodür (3) bileşiğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.	68
Şekil A.8: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaniatobakır(II) tetraiyodür (3) bileşiğinin sudaki UV-Vis spektrumu.	68
Şekil A.9: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaniatoçinko(II) (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	69
Şekil A.10: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaniatoçinko(II) (4) bileşiğinin DMF'deki UV-Vis spektrumu.	69
Şekil A.11: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaniatoçinko(II) tetraiyodür (5) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	70
Şekil A.12: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaniatoçinko(II) tetraiyodür (5)	

	bileşğinin ¹ H-NMR spektrumu.	70
Şekil A.13:	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (5) bileşğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.	71
Şekil A.14:	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (5) bileşğinin sudaki UV-Vis spektrumu.	71
Şekil A.15:	3-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (6) bileşğinin FT-IR spektrumu.	72
Şekil A.16:	3-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (6) bileşğinin ¹ H-NMR spektrumu.	72
Şekil A.17:	3-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (6) bileşğinin ¹³ C-NMR spektrumu.	73
Şekil A.18:	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyanimatobakır(II) (7) bileşğinin FT-IR spektrumu.	73
Şekil A.19:	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyanimatobakır(II) (7) bileşğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.	74
Şekil A.20:	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatobakır(II) tetraiyodür (8) bileşğinin FT-IR spektrumu.	74
Şekil A.21:	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatobakır(II) tetraiyodür (8) bileşğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.	75
Şekil A.22:	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatobakır(II) tetraiyodür (8) bileşğinin sudaki UV-Vis spektrumu.	75
Şekil A.23:	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) (9) bileşğinin FT-IR spektrumu.	76
Şekil A.24:	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) (9) bileşğinin ¹ H-NMR spektrumu.	76
Şekil A.25:	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) (9) bileşğinin DMF'deki UV-Vis spektrumu.	77
Şekil A.26:	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (10) bileşğinin FT-IR spektrumu.	77
Şekil A.27:	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (10) bileşğinin ¹ H-NMR spektrumu.	78
Şekil A.28:	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (10) bileşğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.	78
Şekil A.29:	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (10) bileşğinin sudaki UV-Vis spektrumu.	79
Şekil A.30:	4-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (11) bileşğinin FT-IR spektrumu.	79

Şekil A.31: 4-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (11) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	80
Şekil A.32: 4-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (11) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.	80
Şekil A.33: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (12) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	81
Şekil A.34: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (12) bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.	81
Şekil A.35: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (12) bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.	82
Şekil A.36: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) tetraiyodür (13) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	82
Şekil A.37: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) tetraiyodür (13) bileşiğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.	83
Şekil A.38: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) tetraiyodür (13) bileşiğinin sudaki UV-Vis spektrumu.	83
Şekil A.39: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (14) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	84
Şekil A.40: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (14) bileşiğinin DMF'deki UV-Vis spektrumu.	84
Şekil A.41: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) tetraiyodür (15) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	85
Şekil A.42: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) tetraiyodür (15) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	85
Şekil A.43: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) tetraiyodür (15) bileşiğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.	86
Şekil A.44: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) tetraiyodür (15) bileşiğinin sudaki UV-Vis spektrumu.	86
Şekil A.45: 3-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (16) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	87
Şekil A.46: 3-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (16) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	87
Şekil A.47: 3-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (16) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.	88
Şekil A.48: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (17) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	88
Şekil A.49: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (17) bileşiğinin THF'deki	

UV-Vis spektrumu.	89
Şekil A.50: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyanimatobakır(II) (17) bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.	89
Şekil A.51: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyanimatobakır(II) tetraiyodür (18) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	90
Şekil A.52: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyanimatobakır(II) tetraiyodür (18) bileşiğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.	90
Şekil A.53: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyanimatobakır(II) tetraiyodür (18) bileşiğinin sudaki UV-Vis spektrumu.	91
Şekil A.54: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) (19) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	91
Şekil A.55: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) (19) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	92
Şekil A.56: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) (19) bileşiğinin DMF'deki UV-Vis spektrumu.	92
Şekil A.57: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) (19) bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.	93
Şekil A.58: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (20) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	93
Şekil A.59: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (20) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	94
Şekil A.60: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (20) bileşiğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.	94
Şekil A.61: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (20) bileşiğinin sudaki UV-Vis spektrumu.	95



SUDA ÇÖZÜNÜR KUATERNER AMİN TÜREVLİ TETRA SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

ÖZET

Tetrapireol bileşikler arasında yer alan ftalosiyanimler (Pc) doğada bulunan klorofil ve hemoglobin gibi porfirinlere yapısal olarak çok benzeyen ancak doğal olarak elde edilemeyen ve çok çeşitli yöntemlerle sayısız türevi sentezlenebilen tamamen sentetik ürünlerdir. Tesadüfen keşfedilen ftalosiyanimler ilk defa 1907 yılında Londra'da araştırmacı A. Braun ve J. Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta alkolde ftalimit ve asetik anhidritten yapılan o-siyanobenzamit sentezi sırasında çözünür olmayan mavi bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Linstead ve Robertson tarafından yapılan çalışmalar sonucunda metalli (MPc) ve metallsiz (H₂Pc) ftalosiyanimlerin yapıları tam olarak aydınlatılmıştır. Maviden sarımsı yeşile kadar tonlarıyla çok önemli renklendiriciler olan ftalosiyanimler ilk kez 1935 yılında ticari adı Manastır Mavisi olan bakır ftalosiyanim pigmenti olarak piyasaya sürülmüştür. Merkez boşluğunda 70'ten fazla element kullanılabilen ftalosiyanimlerin metalli ve metallsiz türevleri günümüze kadar çok sayıda sentezlenmiştir. Makrosiklik bileşikler olan ftalosiyanimlerin makro halkasındaki periferel ve non-periferel konumlara çok çeşitli sübstitüentler bağlanabilir. Metalli ftalosiyanimlerin merkez metal iyonuna çeşitli aksenel ligandlar bağlanabilir. Böylelikle çok farklı yapılarda ve özelliklerde sentezlenebilen ftalosiyanimler değişik alanlardaki birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Boya ve pigment olarak renklendirme, birçok önemli reaksiyonu katalizleme, kimyasal sensör olarak gaz moleküllerini algılama, fotodinamik terapide (PDT) fotouyarıcı olarak davranıp kanser ve diğer hastalıkları tedavi etme, fotovoltajik hücrelerde güneş enerjisini dönüştürme, sıvı kristal, moleküler yarı iletken, elektrofotografi, elektrokromik görüntüleme gibi çok çeşitli uygulamaları olan ftalosiyanimlere temel bilim ve uygulamada gösterilen büyük ilgi giderek artmaktadır.

Dört iminoizoindolin biriminden oluşan düzlemsel, simetrik, gergin, aromatik ftalosiyanim makro halkasındaki 18 π elektronunun bütün halka boyunca π konjugasyonu yapması ftalosiyanim bileşiklerinin yüksek derecede kimyasal ve termal kararlılık ve böylece kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklılık göstermesini sağlamaktadır. Ftalosiyanim makro halkası yalnızca nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli yükseltgenlerin varlığında bozunur. Genellikle dört koordinasyonlu kare düzlem geometride elde edilen ftalosiyanimler bazı metallerle beş koordinasyonlu kare piramit ve altı koordinasyonlu oktahedral geometrilerde de elde edilebilir. Ftalosiyanimler genelde izomorfik kristal yapıda bulunur. Dört izoindol birimi içeren klasik ftalosiyanim komplekslerine ilaveten merkezinde bor olan üç izoindol birimli subftalosiyanimler (SubPc), merkezinde uranyum olan beş izoindol birimli süperftalosiyanimler (SuperPc), sandviç kompleksleri olan lantanit metalli bisftalosiyanimler (LnPc₂) ve makro halkanın benzen birimleri yerine daha geniş π sistemine sahip birimler içeren naftalosiyanimler ve fenantroftalosiyanimler gibi değişik yapılarda ftalosiyanim kompleksleri de mevcuttur.

Sübstitüentsiz ftalosiyanimler çözünür değilken genelde organik çözücülerde az

çözünen süstitüe ftalosiyeninlerin çözünlüğü yapıya hacimli grupların ilavesiyle arttırılabilir. Ftalosiyeninler genellikle suda çözümez. Fotodinamik kanser tedavisi gibi biyoloji ve tıp alanlarındaki uygulamaların sulu ortamda gerçekleşenleri için büyük önem taşıyan suda çözümler ftalosiyeninler katyonik, anyonik, zwitteriyonik ve iyonik olmayan süstitüentler içerir. Katyonik süstitüentler kuaterner amonyum ve piridinyum gibi gruplarken anyonik süstitüentler ise karboksilat ve sülfonat gibi gruplardır. Sülfobetain gibi zwitteriyonik süstitüentler katyonik ve anyonik gruplar içerir ve yüksek pH değerleri veya KCl gibi inorganik tuzların sulu çözeltilerinde yüksek çözünlük sağlar. İyonik olmayan süstitüentler şeker türevleri (glukoz, solketal) ve uzun polimer zincirleri (PEG) gibi yük oluşturmada suda çözünlük sağlayan gruplardır. Çözünlüğü azaltan agregasyon monomer Pc halkalarının üst üste istiflenerek kimyasal bağ oluşmadan dimer ve oligomer formlara dönüşmesidir. Agregasyon ftalosiyeninlere oktahedral koordinasyon yaptırılarak ya da hacimli süstitüentler bağlanarak engellenebilir.

Bu çalışmada ilk önce 4-nitroftalonitril ve 2-dimetilaminoetantiyol hidroklorür DMSO'da K_2CO_3 varlığında nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna sokularak 4-(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (**1**) ligandı ve ligand **1** ile $CuCl_2$ ya da $Zn(CH_3COO)_2$ tuzu 2-dimetilaminoetanolda $140^\circ C$ 'de 1 gün kaynatılarak bakır ve çinko ftalosiyeninler (**2,4**) sentezlenmiştir. Ftalosiyenin **2** ve **4** kloroformda metil iyodür ile 1 gün kaynatılarak tetra periferal 2-trimetilamonyumetilsülfanil süstitüe katyonik bakır ve çinko ftalosiyeninler (**3,5**) sentezlenmiştir.

Çalışmada ikinci olarak 3-nitroftalonitril ve 2-dimetilaminoetantiyol hidroklorürün DMF'de K_2CO_3 varlığında nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna sokulmasıyla elde edilen 3-(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (**6**) ligandı ile $CuCl_2$ ya da $Zn(CH_3COO)_2$ tuzu 2-dimetilaminoetanolda $140^\circ C$ 'de 1 gün karıştırılarak bakır ve çinko ftalosiyeninler (**7,9**) sentezlenmiştir. **7** ve **9** numaralı ftalosiyeninlerin kloroformda metil iyodür ile 1 gün kaynatılmasından tetra non-periferal 2-trimetilamonyumetilsülfanil süstitüe katyonik bakır ve çinko ftalosiyeninler (**8,10**) elde edilmiştir.

Çalışmanın devamında 4-nitroftalonitril ile 2-dimetilaminoetanol DMSO'da K_2CO_3 varlığında nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna girerek 4-(2-dimetilaminoetoksi)ftalonitril (**11**) ligandını oluşturmuştur. Ligand **11** ile $CuCl_2$ ya da $Zn(CH_3COO)_2$ 2-dimetilaminoetanol ve $140^\circ C$ 'de 1 gün kaynatılarak bakır ve çinko ftalosiyeninler (**12,14**) sentezlenmiştir. Ftalosiyenin **12** ve **14** metil iyodür varlığında kloroformda 1 gün kaynatılarak tetra periferal 2-trimetilamonyumetoksi süstitüe katyonik bakır ve çinko ftalosiyeninler (**13,15**) sentezlenmiştir.

Çalışmanın son kısmında 3-nitroftalonitril ile 2-dimetilaminoetanol DMSO'da K_2CO_3 varlığında nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna sokularak 3-(2-dimetilaminoetoksi)ftalonitril (**16**) ligandı elde edilmiştir. **16** numaralı ligandın $CuCl_2$ ya da $Zn(CH_3COO)_2$ ile 2-dimetilaminoetanol ve $140^\circ C$ 'de 1 gün boyunca karıştırılmasıyla sentezlenen bakır ve çinko ftalosiyeninler (**17,19**) ile metil iyodür kloroformda 1 gün kaynatılarak tetra non-periferal 2-trimetilamonyumetoksi süstitüe katyonik bakır ve çinko ftalosiyeninler (**18,20**) oluşturulmuştur.

Çalışmada sentezlenmiş olan bütün bileşiklerin spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS (MALDI-TOF), UV-Vis) karakterizasyonu yapılmış ve yapıları kanıtlanmıştır. Bu çalışmada fotodinamik terapi gibi biyolojik ve tıbbi uygulamalarda kullanılması amacıyla elde edilen suda çözümler katyonik bakır ve

Çinko ftalosiyeninler suda iyi çözünürlük göstermiştir. Non-periferal süstitüe ftalosiyeninler periferal türevlerine göre daha düşük agregasyon yaptığından suda daha iyi çözünürlük göstermiştir. Süstitüentlerin makro halkaya S atomu veya non-periferal konumlar üzerinden bağlanması UV-Vis spektrumunda Q bandının kırmızıya kayarak daha uzun dalga boylarında ortaya çıkmasına neden olmuştur. Q bandının kırmızıya kayması ftalosiyeninleri fotodinamik terapi gibi biyoloji ve tıp alanlarındaki uygulamalar için daha kullanışlı yapar.





SYNTHESIS OF WATER-SOLUBLE TETRA SUBSTITUTED METALLOPHthalOCYANINES DERIVED WITH QUATERNARY AMINE

SUMMARY

Phthalocyanines (Pc), among the tetrapyrrol compounds, are totally synthetic products which are structurally very similar to the porphyrins such as chlorophyll and hemoglobin found in nature but can not be obtained naturally and can be synthesized as innumerable derivatives by many various methods. Coincidentally discovered phthalocyanines were first obtained by researchers A. Braun and J. Tcherniac in London in 1907 as an insoluble blue by-product during the synthesis of o-cyanobenzamide from phthalimide and acetic anhydride in alcohol at an elevated temperature. As a result of the works done by Linstead and Robertson, the structures of metal (MPc) and metal-free (H₂Pc) phthalocyanines have been fully elucidated. Phthalocyanines, which are very important colorants with hues ranging from blue to yellowish green, were first introduced to the market in 1935 as the pigment of copper phthalocyanine, which has the trade name of Monastral Blue. Metal and metal-free derivatives of phthalocyanines, which can use more than 70 elements in the central cavity, have been greatly synthesized until today. A wide variety of substituents can be attached to the peripheral and non-peripheral positions of the macrocycle of phthalocyanines, the macrocyclic compounds. Various axial ligands can be attached to the central metal ion of the metallophthalocyanines. Thus phthalocyanines, which can be synthesized in very different structures and properties, are widely used in many applications in different fields. The great interest shown in phthalocyanines having many various applications such as coloring as dye and pigment, catalysis of many important reactions, detection of gas molecules as chemical sensor, treatment of cancer and other diseases in photodynamic therapy (PDT) by acting as photosensitizer, transformation of solar energy in photovoltaic cells, liquid crystal, molecular semiconductor, electrophotography, electrochromic imaging gradually increases in basic science and practice.

The π conjugation through the whole ring of the 18 π electrons in the planar, symmetric, stretched, aromatic phthalocyanine macrocycle composed of four iminoisoindoline units allows the phthalocyanine compounds to exhibit a high degree of chemical and thermal stability and thus resistance to strong acids and bases. The macrocycle of phthalocyanine only decomposes in the presence of strong oxidants such as nitric acid and potassium permanganate. Phthalocyanines, which are generally obtained as four coordinated square planar geometry, can also be obtained with some metals as five coordinated square pyramidal and six coordinated octahedral geometries. Phthalocyanines usually exist in the isomorphous crystal structure. In addition to the classical phthalocyanine complexes containing four isoindole units, there are also phthalocyanine complexes in different structures such as subphthalocyanines (SubPc) which have boron in the centre and are composed of three isoindole units, superphthalocyanines (SuperPc) which have uranium in the centre and are composed of five isoindole units, sandwich complexes of lanthanide

metallized bisphthalocyanines (LnPc_2) and naphthalocyanines and phenanthrophthalocyanines containing units with wider π system instead of benzene units of the macrocycle.

When unsubstituted phthalocyanines are not soluble, the solubility of the substituted phthalocyanines, which usually dissolve slightly in organic solvents, can be increased by the addition of bulky groups to the structure. Phthalocyanines are generally insoluble in water. Water-soluble phthalocyanines, which carry great importance for the applications in aqueous media in the fields of biology and medicine such as photodynamic cancer therapy, include cationic, anionic, zwitterionic and non-ionic substituents. When cationic substituents are groups such as quaternary ammonium and pyridinium, anionic substituents are groups such as carboxylate and sulfonate. Zwitterionic substituents such as sulfobetaine contain cationic and anionic groups and provide high solubility at high pH values or in aqueous solutions of inorganic salts such as KCl. Non-ionic substituents are groups giving solubility in water without creating an ion such as sugar derivatives (glucose, solketal) and long polymer chains (PEG). Aggregation decreasing solubility is the conversion of monomer Pc rings into dimer and oligomer forms by stacking up over and over without formation of a chemical bond. Aggregation can be inhibited by octahedral coordination of phthalocyanines or attaching bulky substituents to phthalocyanines.

Firstly in this work, 4-(2-dimethylaminoethylsulfanyl)phthalonitrile ligand (**1**) by introducing 4-nitrophthalonitrile and 2-dimethylaminoethanethiol hydrochloride into the nucleophilic substitution reaction in the presence of K_2CO_3 in DMSO and copper and zinc phthalocyanines (**2,4**) by boiling ligand **1** with CuCl_2 or $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ salt in 2-dimethylaminoethanol at 140°C for 1 day were synthesized. Tetra-peripheral 2-trimethylammoniumethylsulfanyl-substituted cationic copper and zinc phthalocyanines (**3,5**) were synthesized by boiling phthalocyanine **2** and **4** with methyl iodide in chloroform for 1 day.

Secondly in the work, copper and zinc phthalocyanines (**7,9**) were synthesized by stirring 3-(2-dimethylaminoethylsulfanyl)phthalonitrile ligand (**6**), which was obtained by introducing 3-nitrophthalonitrile and 2-dimethylaminoethanethiol hydrochloride into the nucleophilic substitution reaction in the presence of K_2CO_3 in DMF, with CuCl_2 or $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ salt in 2-dimethylaminoethanol at 140°C for 1 day. Tetra non-peripheral 2-trimethylammoniumethylsulfanyl-substituted cationic copper and zinc phthalocyanines (**8,10**) were obtained from the boiling of phthalocyanine **7** and **9** with methyl iodide in chloroform for 1 day.

In the continuation of the work, 4-nitrophthalonitrile and 2-dimethylaminoethanol formed 4-(2-dimethylaminoethoxy)phthalonitrile ligand (**11**) by entering into the nucleophilic substitution reaction in the presence of K_2CO_3 in DMSO. Copper and zinc phthalocyanines (**12,14**) were synthesized by boiling ligand **11** with CuCl_2 or $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in 2-dimethylaminoethanol and at 140°C for 1 day. Tetra peripheral 2-trimethylammoniummethoxy-substituted cationic copper and zinc phthalocyanines (**13,15**) were synthesized by boiling phthalocyanine **12** and **14** in the presence of methyl iodide in chloroform for 1 day.

In the last part of the work, 3-(2-dimethylaminoethoxy)phthalonitrile ligand (**16**) was obtained by introducing 3-nitrophthalonitrile and 2-dimethylaminoethanol into the nucleophilic substitution reaction in the presence of K_2CO_3 in DMSO. Tetra non-

peripheral 2-trimethylammoniummethoxy-substituted cationic copper and zinc phthalocyanines (**18,20**) were formed by boiling copper and zinc phthalocyanines (**17,19**), which were synthesized by stirring ligand **16** with CuCl₂ or Zn(CH₃COO)₂ in 2-dimethylaminoethanol and at 140°C during 1 day, with methyl iodide in chloroform for 1 day.

Characterization of all the compounds synthesized in the study was done and their structures were proved by spectroscopic methods (FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS (MALDI-TOF), UV-Vis). In this study, water-soluble cationic copper and zinc phthalocyanines obtained for use in biological and medical applications, such as photodynamic therapy, showed good solubility in water. Non-peripheral substituted phthalocyanines showed better solubility in water due to lower aggregation than their peripheral derivatives. The attachment of the substituents to the macrocycle via S atom or the non-peripheral positions caused the Q band to shift to red in the UV-Vis spectrum, resulting in longer wave lengths. The red shift of the Q band makes phthalocyanines more useful for the applications in the fields of biology and medicine, such as photodynamic therapy.



1. GİRİŞ

Tetrapireol türevleri olan porfirinler, porfirazinler, tetrabenzoporfirinler ve ftalosiyanimler son yıllarda temel bilim ve uygulamada üzerinde önemle çalışılan bileşiklerdir [1]. Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da bilinen ftalosiyanimler (Pc) muhteşem kimyasal ve fiziksel özellikleriyle dikkat çeken makrosiklik bileşiklerdir. Birçok alanda uygulaması olan ftalosiyanimler modern teknolojiye büyük ilgi görmektedir. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanimler taşıdıkları süstitüentler sayesinde renklendirici (boya ve pigment), sıvı kristal lazer teknolojisinde kızılötesi boyar madde, sıvı kristal, elektrofotografi, fotoiletimsel araç, fotokopi makinesi, enerji dönüşümü, fotovoltajik pil, optik veri depolama, non-lineer optik cihaz, kimyasal algılayıcı, gaz sensörü, kataliz, elektrokatalizör, elektrokromik cihaz, moleküler metal, tek boyutlu metal ve fotodinamik terapi gibi değişik alanlardaki pek çok uygulamasıyla geniş bir kullanıma sahiptir [1-5].

Ftalosiyanimler üzerine yapılan çalışmaların önemli amaçlarından biri çeşitli çözücülerdeki çözünürlüklerini arttırmaktır. 18 π elektronlu aromatik halkasındaki π elektron delokalizasyonu sayesinde yüksek kimyasal ve termal kararlılık gibi çok çeşitli üstün özellikler gösteren ftalosiyanimlerin çözümlü türevleri temel bilim ve uygulamada yoğun olarak çalışılmaktadır [2,4].

Tesadüf eseri 1907 yılında keşfedilen ftalosiyanimlerin bugüne kadar sayısız metalli ve metallsiz türevi sentezlenmiştir. Metalli ftalosiyanimler (MPc) yüksek kimyasal ve termal kararlılığı, yüksek aromatikliği ve sentezindeki esnekliği sayesinde senelerdir detaylı olarak araştırılmaktadır. Metalli ftalosiyanimlerin endüstri, teknoloji, tıp gibi birçok alanda farklı uygulamaları vardır. Yeni sentezlenen bileşiklerle beraber nanoteknolojiden tıpa çeşitli bilim ve teknoloji alanlarında ftalosiyanimlerin önemi ve ftalosiyanimlere duyulan ilgi giderek artmaktadır [3,6,7].



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik bileşikler en az üç heteroatom (O, N, S vb.) içeren en az dokuz üyeli halka yapısındadır [8]. Makrosiklik bileşiklere örnek olarak taç eterler, kriptandlar, ketanalar, kaliksarenler ve tetrapirrol türevleri olan porfirinler, porfirazinler ve ftalosiyeninler gösterilebilir. Porfirinler (hemoglobin, klorofil gibi) doğal olarak bulunurken bunlara yapıca çok benzeyen porfirazinler ve ftalosiyeninler ise doğada bulunmayan tamamen sentetik bileşiklerdir.

Tetrapirrol türevlerinin en önemli özellikleri düzlemsel ve aromatik olmalarıdır. Bu bileşiklerin düzlemselliği içerdikleri konjuge çift bağlardan ve konjugasyon boyunca tüm atomların sp^2 hibritleşmesi yapmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin aromatikliği ise Hückel kuralına göre konjugasyona katılan π bağı elektronlarının toplam sayısının n bir tam sayı olmak üzere $4n+2$ kuralına uymasından kaynaklanmaktadır. Aromatik yapılarından dolayı oldukça kararlı olan bu bileşiklerin çeşitli alanlarda yaygın kullanımları vardır [9].

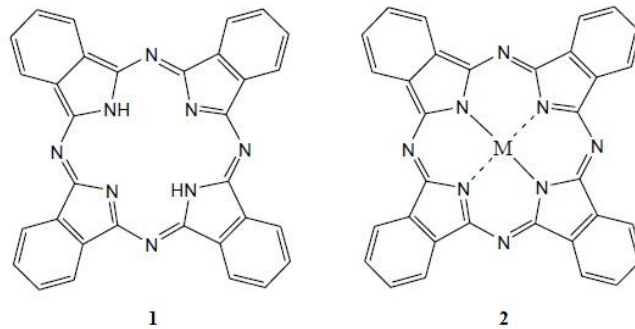
2.2. Ftalosiyeninlerin Tarihçesi

İlk ftalosiyenin 1907 yılında Londra'da South Metropolitan Gas Company'de araştırmacı olan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta alkolde ftalimit ve asetik anhidritten o-siyanobenzamit sentezi yapılırken çözünür olmayan mavi bir yan ürün olarak elde edilmiştir. 1927'de H. de Diesbach ve E. von der Wied o-dibromobenzen ile bakır siyanürün tepkimesinden benzenin nitril türevini yapmaya çalıştıklarında mavi bir ürün elde etmişlerdir. 1928'de Scottish Dyes şirketinin tesislerinde ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimit üretildiği sırada tepkime ortamında mavi-yeşil bir maddenin ortaya çıktığı görülmüştür. İzole ve karakterize edilmiş bu maddenin reaktörün cam astarında bulunan çatlaktan sızan ftalimidin reaktörün demir gövdesiyle girdiği tepkime sonucu oluştuğu ve demir içerdiği anlaşılmıştır. Ftalosiyeninlerin oluşumu, kimyasal yapıları ve özellikleri konusundaki çalışmalarını gerçekleştiren Imperial College profesörü Linstead ve grubu 1934 yılında metalli

ve metallsiz ftalosiyenin yapısını aydınlatmıştır. Daha sonra Robertson tarafından yapılan X-ışını kristalografisi (difraksiyon/kırınım) analizleri ile ftalosiyenin yapısı tam olarak aydınlatılmıştır. Imperial Chemical Industries çalışanları ftalosiyenin ilk bulunduğu yıllarda bunların çok üstün pigment ve boyar madde olduklarının farkına varmışlardır. Renklendiriciler arasında çok önemli bir keşif olan ftalosiyenler ilk kez 1935 yılında Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle bakır ftalosiyen olarak üretilmeye başlanmış ve ayrıca büyük ölçüde üretilerek ve patenti alınarak polisülfonat içeren bir ftalosiyen boyası olarak piyasaya sürülmüştür. Bugüne kadar 70 civarında element ftalosiyenlerin merkez atomu olarak kullanılabilmiştir. Periyodik cetveldeki hemen hemen tüm metallerin iyonları kullanılarak çok sayıda metalli ftalosiyen sentezlenmiştir [1,4,9-11]. Pc'ler birçok organik çözücüde istiflenme eğilimi ve düşük çözünürlük gösterdiğinden özellikleri tamamen açıklanamamıştır [3]. Ftalosiyenler üstün koordinasyon ve spektroskopik özellikleri, gösterdikleri yüksek kararlılık ve sentez yöntemlerindeki esneklik ve çeşitlilik nedeniyle makrosiklik bileşikler ve kompleksler arasında üzerinde en çok çalışma gerçekleştirilen bileşik sınıfı olmuştur [4].

2.3. Ftalosiyenlerin Yapısı

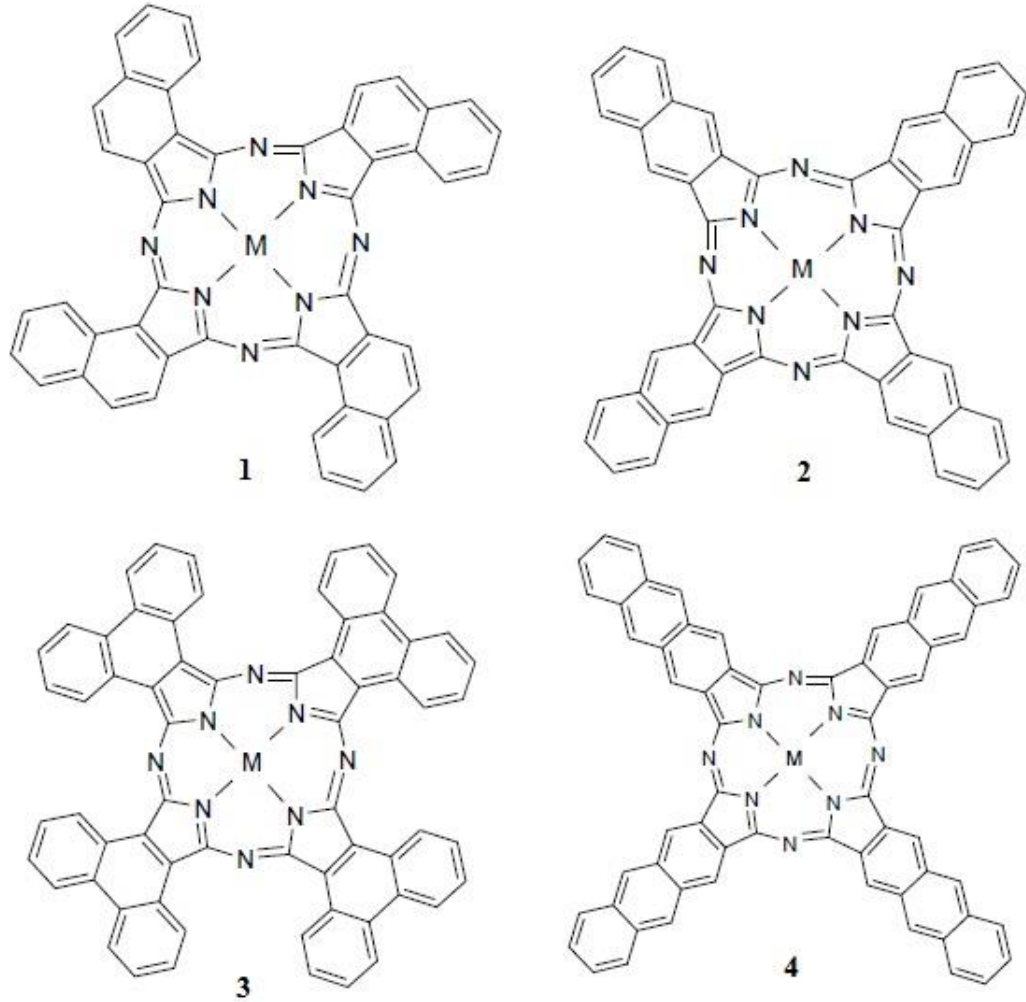
Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyenler merkezi boşluğuna birçok metal iyonunu alabilen ve koordinasyon bileşikleri oluşturabilen makrosiklik bileşiklerdir (Şekil 2.1). Dört iminoizoidolin biriminden oluşan ftalosiyen molekülü 18 π elektron sistemli, düzlemsel, simetrik ve oldukça gergin yapılı bir makro halkadır [4,7,8]. 18 π elektronu içeren ftalosiyen halkası elektronların bütün halka üzerine delokalize olması nedeniyle, yani kendi aromatik doğası nedeniyle kararlı bir yapıdadır [2].



Şekil 2.1: (1) Metallsiz ftalosiyenler (H₂Pc). (2) Metalli ftalosiyenler (MPc).

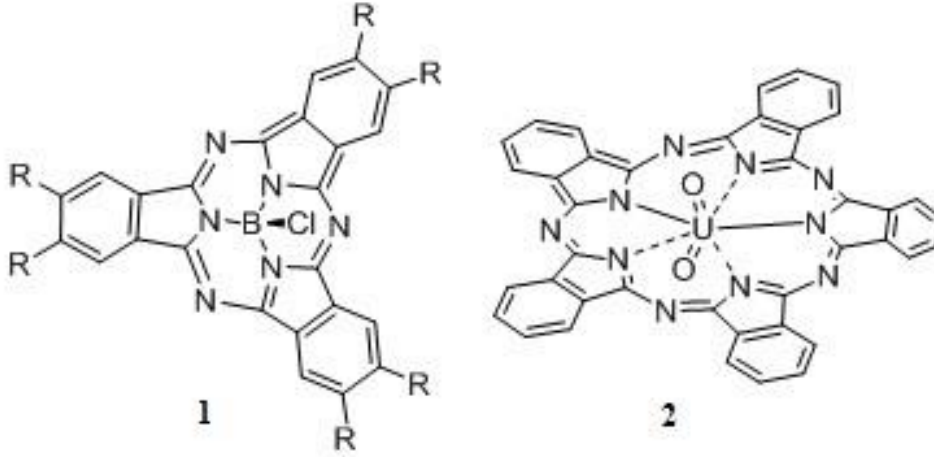
Ftalosiyenin kimyasal yapısı makro halkaya süstituentlerin eklenmesi ve merkez metal iyonunun koordinasyonu ile değiştirilebilir. Merkez metal iyonuna beşinci ve altıncı koordinasyonu yapacak aksiyel ligandlar bağlanabilir. Ftalosiyenin ligandı ile genellikle dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluşturulur. Fakat bazı metallerle daha yüksek koordinasyonlu oktahedral ve kare piramit kompleksler de oluşturulabilir [7,12].

Benzen ünitelerinin yerine genişletilmiş π sistemleri olan naftalen, antrasen ve fenantren gibi üniteler içeren Pc türevleri de ftalosiyenin ailesinin önemli üyelerindedir. Naftalen içeren ftalosiyenlerde iki tip makro halka vardır ve bunlar 1,2-naftalosiyenin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyenin (2,3-Nc) olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.2) [13,14].



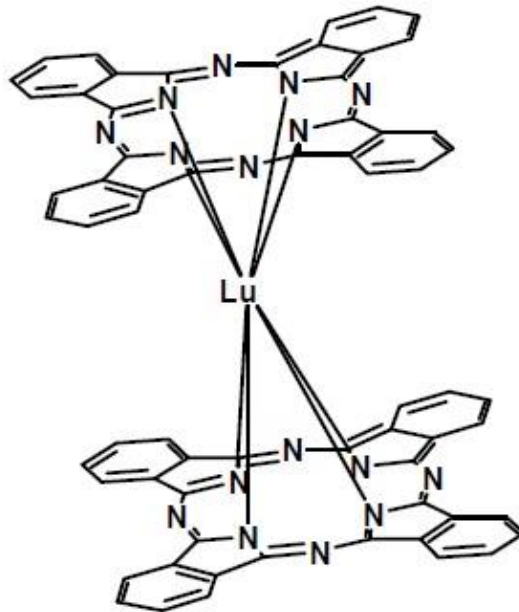
Şekil 2.2: (1) 1,2-Naftalosiyenin (1,2-Nc). (2) 2,3-Naftalosiyenin (2,3-Nc). (3) 9,10-Fenantroftalosiyenin (9,10-Phc). (4) 2,3-Antrasenftalosiyenin (2,3-Ac).

Dört izoindol birimi içeren ftalosiyanın haricinde merkezinde bor atomu bulunan üç izoindol birimli subftalosiyanın (SubPc) ve merkezinde uranyum atomu bulunan beş izoindol birimli süperftalosiyanın (SuperPc) sıra dışı ftalosiyanın türevleri olarak bulunmaktadır (Şekil 2.3). Subftalosiyanınlar ftalosiyanınlar en küçük homologlarıdır [9,15].



Şekil 2.3: (1) Subftalosiyanın (SubPc). (2) Süperftalosiyanın (SuperPc).

Lutesyum iyonu (Lu^{+3}) gibi lantanit metal iyonları (M^{+3}) iki Pc halkasının izoindol azotlarıyla 8 koordine bağ yaparak bisftalosiyanın olarak adlandırılan sandviç kompleksler oluşturur (Şekil 2.4) [13].

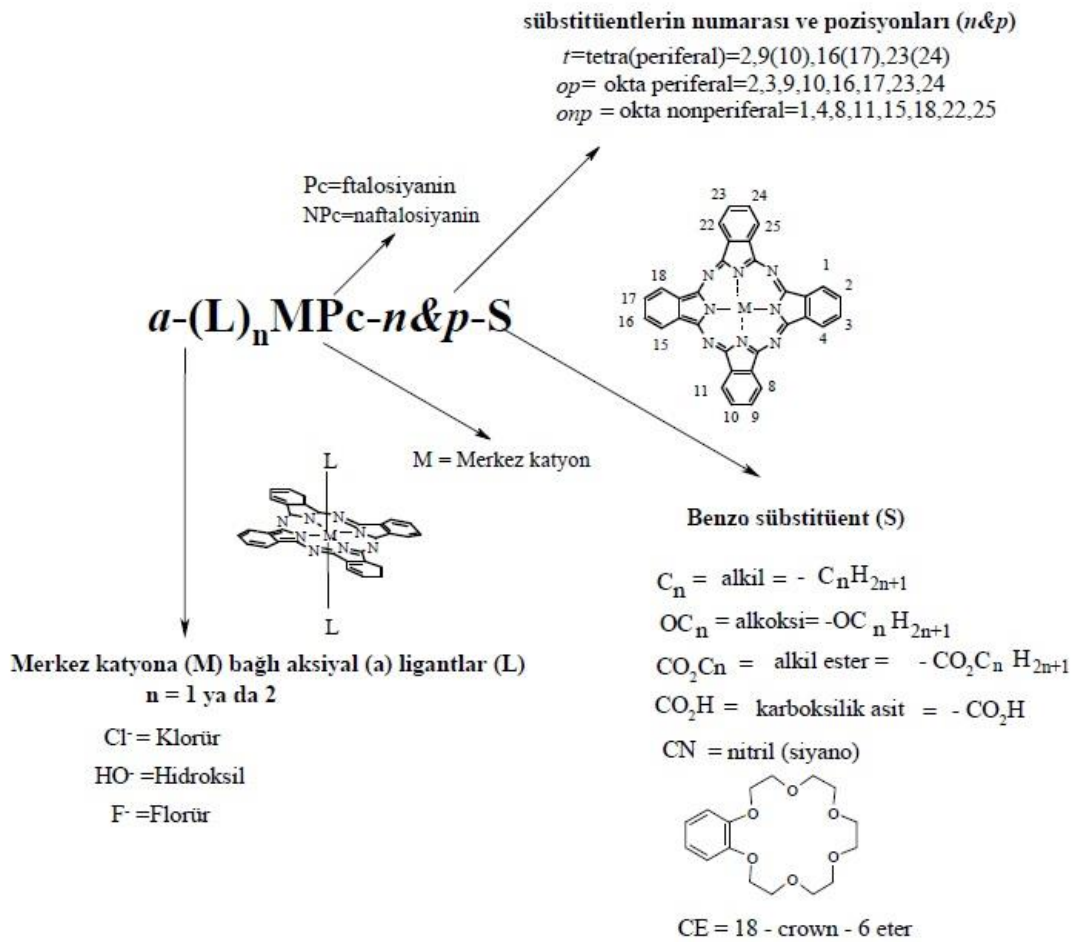


Şekil 2.4: Lutesyum bisftalosiyanın.

Kovalent bağlarla bağlı ağ tipi ya da kofasiyal (yüz yüze) veya yan gruplarla birbirine bağlı zincir şeklinde polimerler gibi daha karmaşık yapıları çok çekirdekli (merkez atomlu) ftalosiyanimler de mevcuttur [7,13].

2.4. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyanimler "serbest baz ftalosiyanim", "dihidrojen ftalosiyanim" (H₂Pc) ya da yalnızca "ftalosiyanim" (Pc) olarak adlandırılır. Metalli ftalosiyanimlerde (MPc) metal katyonu ftalosiyanimden önce kullanılarak kısaltma yapılır (ZnPc gibi). Ftalosiyanimlerin adlandırılma sistemi Şekil 2.5'te şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.5: Ftalosiyanimlerin şematik olarak adlandırılma sistemi.

Dört benzen ünitesi üzerinde makrosiklik sübstitüsyon için on altı konum bulunur. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı β-karbon atomları p (periferal/çevresel) konumlar ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı α-karbon atomları np (non-periferal/çevresel olmayan) konumlar olarak adlandırılır. Ayrıca izoindol ünitelerini birbirine bağlayan

6, 13, 20, 27 numaralı dört köprü azota mezo konum denir. H_2Pc -ttb olarak kısaltılan metallsiz tetra-terciyer-bütill ftalosiyanın örneğinde olduğu gibi tetra periferall sübstitüe ftalosiyanınlerde t kısaltması kullanılır. Makro halkaya bağlanmış sübstitüentler kısaltılmış isimde Pc'den sonra kullanılır. Örneğın 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyanınatonikel(II) $NiPc$ -onp- C_6 olarak kısaltılır ve onp- C_6 non-periferall konumlarda bulunan sekiz alkil (heksil,- C_6H_{13}) sübstitüenti gösterir. Kısaltılmış isimde merkezdeki metal katyona bağlanmış herhangi bir aksenel ligandan önce a kısaltması gösterilir. Örneğın 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyanınatosilikon(IV)dihidroksit a-(HO) $_2SiPc$ -op- OC_{12} şeklinde kısaltılır [13,16].

2.5. Ftalosiyanınlerin Kimyasal Özellikleri

Sübstitüentlerin yapısından etkilenen ftalosiyanınlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez metal atomundan da etkilenir. Metalli ftalosiyanınlerin kararlılığı metal iyon çapının ftalosiyanın makro halkasının ortasındaki boşluğın çapına uygun olmasına bağlıdır. Metal iyon çapı ftalosiyanın molekülünün oyuk çapı olan 1,35 Å'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal iyonu ftalosiyaninden kolayca ayrılabilir.

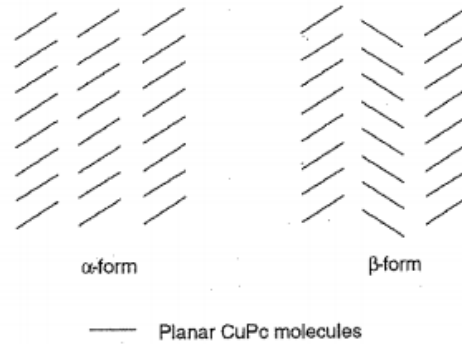
Metalli ftalosiyanınler genel olarak elektrovalent ve kovalent metalli ftalosiyanınler olmak üzere iki çeşittir. Elektrovalent metalli ftalosiyanınler genellikle alkali ve toprak alkali metalleri içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metallsiz ftalosiyanın elde edilir. Kovalent metalli ftalosiyanınler daha kararlıdır. Bazı türleri vakumlu inert ortamda 400-500°C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşir. Nitrik asit dışındaki asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değışiklik olmaz. Bunun nedeni metal iyonu ile ftalosiyanın ligandı arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Amfoterik olan ftalosiyanınler, molekülün ortasındaki hidrojen atomlarını kaybederek anyonik hale dönüşebilirler. Ancak ftalosiyanınin merkezindeki azot atomlarının protonasyonu molekül üzerinde stereokimyasal dengesizlikler oluşturmaktadır. Termal ve kimyasal kararlılığı son derece yüksek olan ftalosiyanınler kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Makro halka yalnızca

kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak bozunur. Bütün ftalosiyanimler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Ftalosiyanimler sonradan kolayca sülfolanabilir ancak nitrik asitte bozduklarından nitrolanamazlar. Metalli ftalosiyanimler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak davranırlar. Ftalosiyanimin varlığında C_6H_5CHO hava ile oksitlenerek C_6H_5COOH 'e dönüşebilir [4,7].

2.6. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyanimlerin süstitüentleri değiştirilerek fiziksel özellikleri değiştirilebilir [7]. Ftalosiyanimler genellikle izomorfik kristal yapıdadır. Süstitüentsiz ftalosiyanimlerde α -yapısı ve β -yapısı olarak bulunan kristal yapıları (Şekil 2.6) arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β -formu, α -formundan daha kararlıdır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. Üçüncü bir yapı olarak da X-formu vardır.



Şekil 2.6: Ftalosiyanimlerin α ve β kristal yapıları.

α -yapısı sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Bu olaya derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyanimin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi örnek verilebilir. β -formu ise sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir.

Ftalosiyanimin bileşiklerinin çoğunda makro halka $0,3 \text{ \AA}$ sapma ile düzlemseldir; molekülün kalınlığı yaklaşık $3,4 \text{ \AA}$ 'dur ve simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır.

Genelde erime noktası olmayan ftalosiyanin bileşikleri yüksek vakum ve 500°C'nin üzerinde süblimleşir. Yarı iletken ve metalik iletken özellik gösteren ftalosiyaninlerin iletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-4} S.cm⁻¹ arasında değişmektedir. Ftalosiyaninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip bitişik kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir ve merkezde kristal kafeste bükülmeye yol açmayan iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metaller bulunur. Çeşitli moleküllerin aksel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlem yapı beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altı koordinasyonlu sistemlere dönüşür [4,17].

2.7. Ftalosiyaninlerde Çözünürlük

Süstitüentsiz ftalosiyaninler çözünür değildir ancak alifatik, aromatik veya polimerik bir süstitüent eklenerek çözünür hale getirilebilir [18]. Ftalosiyaninlerin süstitüentlerindeki değişim çözünürlüğü etkiler. Ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüğü genelde azdır [19]. Ftalosiyaninlere hacimli grupların ilave edilmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlük artırılabilir [1]. Ftalosiyaninlerin makro halkasına veya merkez metal atomuna hacimli grupların ilave edilmesiyle komşu ftalosiyanin halkalarının arası açılır, etkileşimi azaltılır ve çözünürlüğü artırılır [3]. Elektrovalent ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüğü yokken kovalent ftalosiyaninler ise 1-kloroftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünür [4]. Genelde suda çözünmeyen ftalosiyaninler süstitüentleri değiştirilerek suda çözünür hale getirilebilir [7].

2.7.1. Suda çözünür ftalosiyaninler

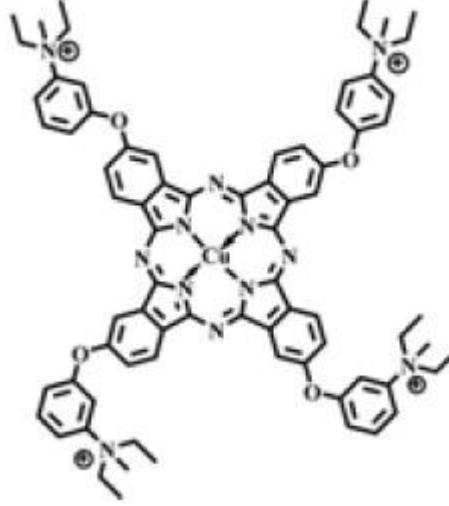
Fotodinamik terapi gibi biyolojik ve tıbbi uygulamalarda büyük önemi olan suda çözünür ftalosiyaninler ftalosiyaninlere katyonik, anyonik, zwitteriyonik veya iyonik olmayan yan grupların bağlanmasıyla elde edilir.

2.7.1.1. Katyonik ftalosiyaninler

Kuaterner amonyum, piridinyum ve kinolinyum gibi katyonik yan grupları olan katyonik ftalosiyaninler suda yüksek çözünürlük gösterir [20]. Literatürde katyonik ftalosiyaninler üzerine yapılmış örnek çalışmalar şunlardır:

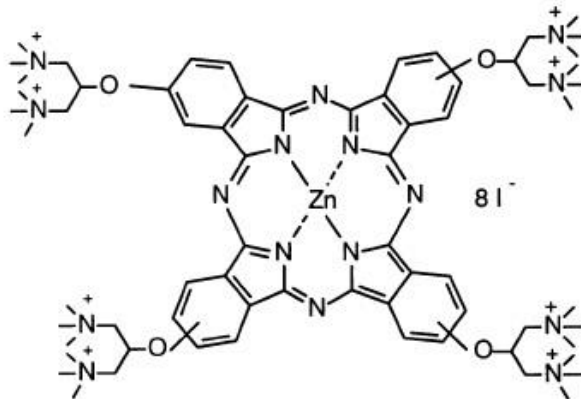
Periferik konumlarında 2 adet 2-dimetilaminoetilsülfanil ve 2 adet dietoksikarbonilmetil grupları bulunan Co(II), Ni(II) ve Zn(II) ftalosiyaninler CH₃I

ile kuaternize edilerek suda çözünür asimetrik ve dendrimerik metalli ftalosiyanimler sentezlenmiştir [21]. Akrilik elyafı başarıyla boyayan ve suda iyi çözünen katyonik bakır ftalosiyanim sentezlenmiştir (Şekil 2.7) [22].



Şekil 2.7: Katyonik bakır ftalosiyanim.

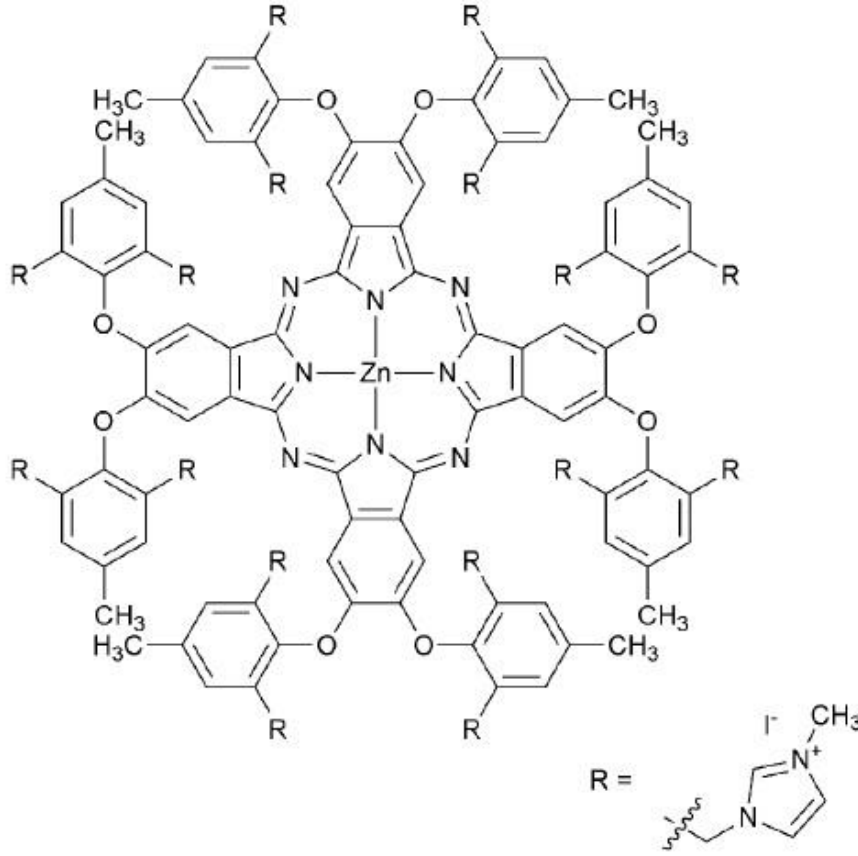
Fotodinamik terapi ile kanser tedavisi için suda çok iyi çözünen tetra periferel ve non-periferel kuaternize 2-merkaptopiridin süstitüe çinko(II), galyum(III) ve indiyum(III) ftalosiyanimler ve okta periferel kuaternize 2-merkaptopiridin süstitüe çinko(II) ftalosiyanim sentezlenmiştir [23-25]. Fotodinamik terapi ile mikroorganizmaların inaktivasyonu için agregasyon yapmayan suda çözünür okta katyonik çinko ftalosiyanim sentezlenmiştir (Şekil 2.8) [26].



Şekil 2.8: Okta katyonik çinko ftalosiyanim.

Fotodinamik terapi için CH₃I ile kuaternize edilmiş 16 imidazolil grubu içeren çinko

ftalosiyanin sentezlenmiştir (Şekil 2.9). Bu kompleks suda yüksek çözünürlük, yüksek singlet oksijen kuantum verimi, in-vitro testlerde çok iyi antikanser fotodinamik aktivite ve karanlıkta sağlıklı hücelere düşük zehirlilik gösterir ve agregasyon yapmaz [27].



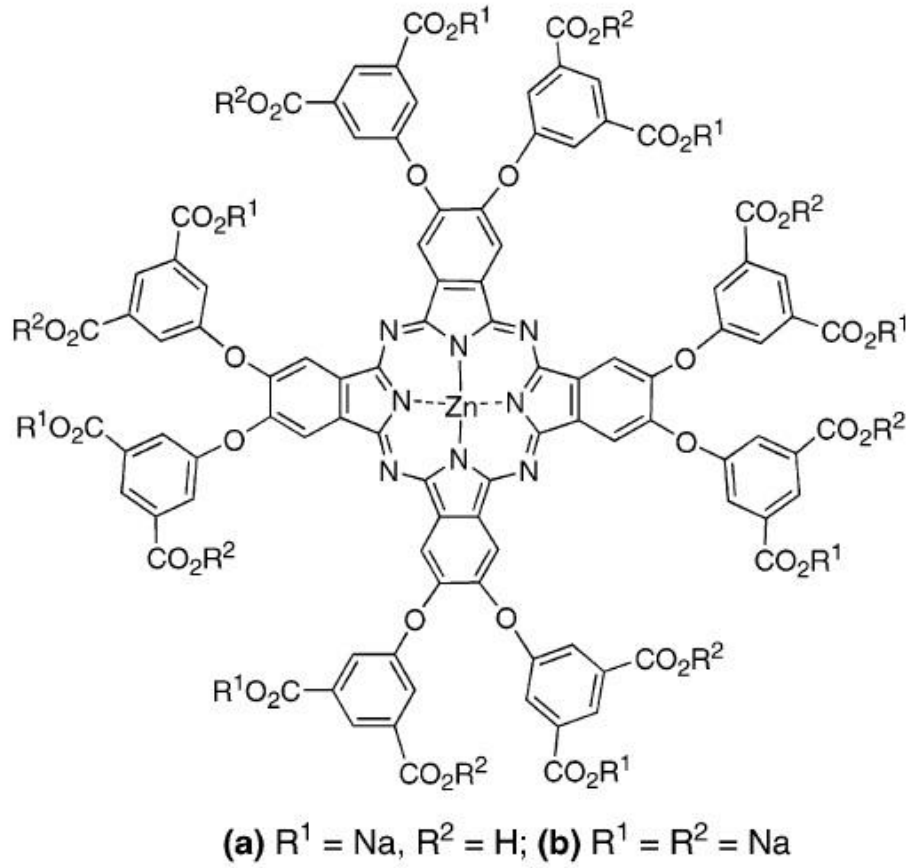
Şekil 2.9: 16 katyonik grup içeren çinko ftalosiyanin.

2.7.1.2. Anyonik ftalosiyaninler

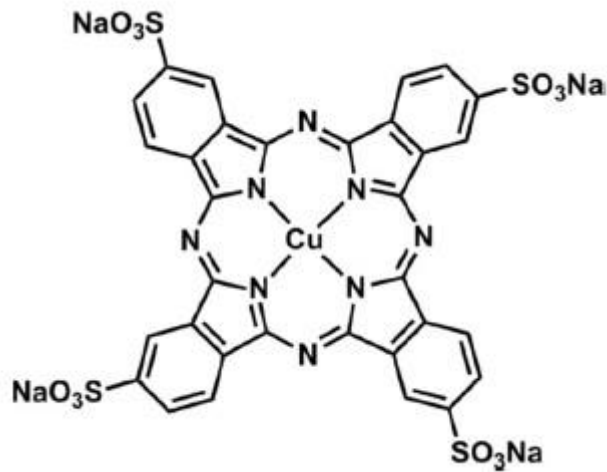
Yüksek pH değerlerinde alkali metal bağlayan karboksilat ve sülfonat gibi anyonik yan grupları olan anyonik ftalosiyaninler suda yüksek çözünürlük gösterir [20]. Literatürde yer alan anyonik ftalosiyaninlere dair bazı çalışmalar şöyle sıralanabilir:

Fotodinamik terapi ile kanser tedavisi için suda iyi çözünen ve agregasyon yapmayan sodyum karboksilat türevli Zn(II) ftalosiyaninler sentezlenmiştir (Şekil 2.10) [28]. 2-4 adet sülfonat grubu içeren suda çözünür alüminyum sülfotalosiyanin (AlPcS) karışımı PDT uygulamalarında başarılı bir şekilde çok defa kullanılmıştır [29]. Fotokimyasal su oksidasyonunu bir radikal kenetlenme (coupling) mekanizması ile katalizleyen suda çözünür bakır tetrasülfonatoftalosiyanin (CuPcTS) sentezlenmiştir

(Şekil 2.11) [30].



Şekil 2.10: Sodyum karboksilat türevli Zn(II) ftalosiyaninler.



Şekil 2.11: Bakır tetrasülfonatoftalosiyanin (CuPcTS).

Redoks aktivitesinin önem taşıdığı teknolojik uygulamalar için suda iyi çözünen tetra non-periferal p-sülfonilfenoksi süstitüe Zn(II) ve Co(II) ftalosiyaninler (Şekil 2.12)

mikrodalga ışınımı altında sentezlenmiş ve bu komplekslerin agregasyon, redoks, elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir [31].



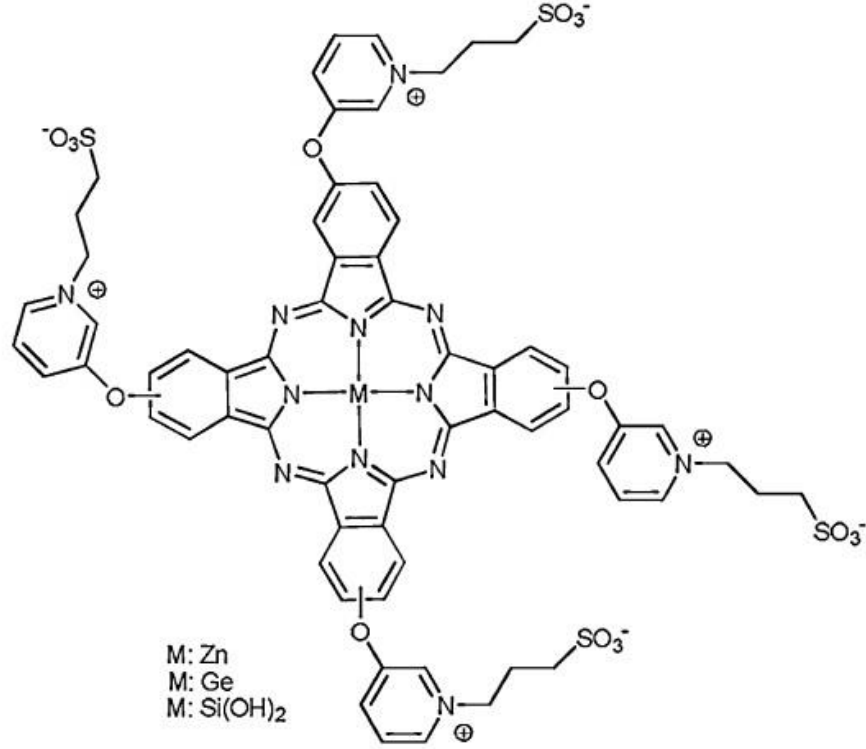
Şekil 2.12: Tetra non-periferal p-sülfonilfenoksi süstitüe Zn(II) ve Co(II) ftalosiyanimler.

Oligonükleotitlerin kovalent etiketlenmesi için 1 adet reaktif izotiyosiyanat ve 3 adet suda iyi çözünürlük sağlayan sodyum karboksilat grubu taşıyan suda çözünür asimetrik Pc ve pseudo-NPc yakın-IR boyları sentezlenmiştir [32].

2.7.1.3. Zwitteriyonik ftalosiyanimler

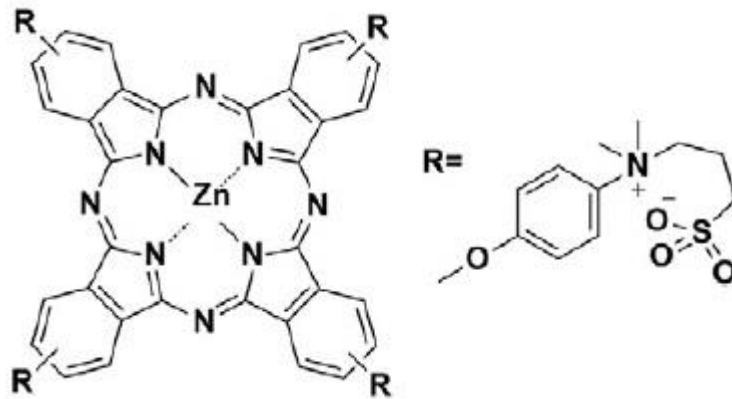
Hem katyonik hem de anyonik gruplar içeren zwitteriyonik yan grupları olan zwitteriyonik ftalosiyanimler üzerine az sayıda çalışma yapılmıştır [20]. Molekülleri arasında kuvvetli iyonik etkileşimler olan zwitteriyonik ftalosiyanimler katyonik ftalosiyanimlere göre suda daha az çözünür hatta bazen tamamen çözünmez. Ayrıca iyonik etkileşimler fotokatalitik aktivitenin azalmasına da neden olabilmektedir. İyonik gücün yüksek olduğu yüksek pH değerlerinde veya KCl gibi inorganik tuzların sulu çözeltilerinde yüksek çözünürlük sağlanır [33]. Literatürde zwitteriyonik ftalosiyanimlerle ilgili yapılmış şu çalışmalar vardır:

Piridiloksi türevli çinko, germanyum ve silisyum ftalosiyanimlerde piridin azotları 1,3-propansülton ile kuaternize edilerek zwitteriyonik ftalosiyanimler sentezlenmiştir (Şekil 2.13) [34-36].



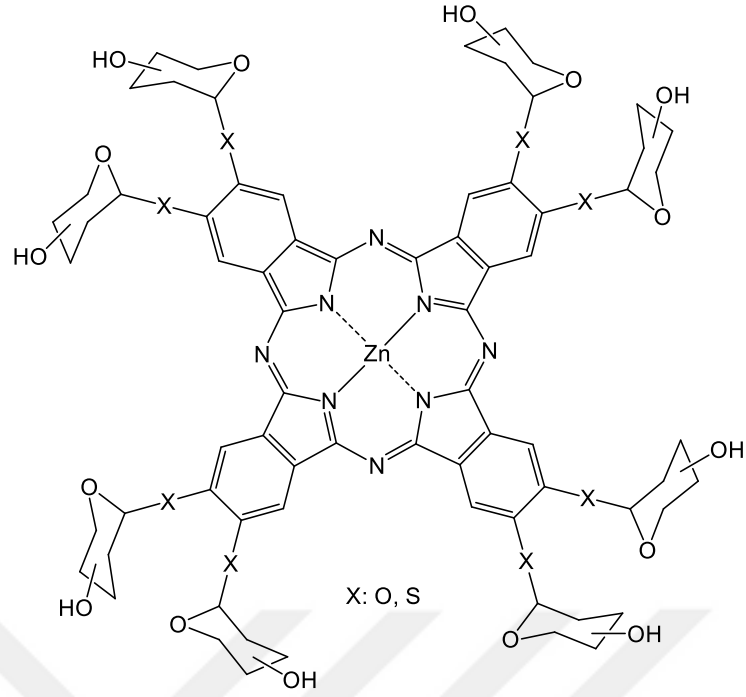
Şekil 2.13: Zwitteriyonik çinko, germanyum ve silisyum ftalosiyaninler.

Fotodinamik kanser tedavisi için sülfobetain türevli tetra periferal süstitüe Zn(II) ftalosiyanın (Şekil 2.14) sentezlenmiştir ancak bu bileşik temelde kendisiyle aynı yapıda olan katyonik ve iyonik olmayan Zn(II) ftalosiyaninlere göre in-vitro testlerde oldukça düşük antikanser aktivite göstermiştir [37].



Şekil 2.14: Sülfobetain türevli tetra periferal süstitüe Zn(II) ftalosiyanın.

Fotodinamik kanser tedavisi için tetra periferal 2-(N-(3-(dimetilamino)propil)karbamat)oksietyl süstitüe Zn(II) ftalosiyanın 1,3-propansülton



Şekil 2.17: Oktaglikozillenmiş Zn(II) ftalosiyanimler.

2.8. Ftalosiyanimlerde Agregasyon

Ftalosiyanim halkalarının kendi yapısal özellikleri, çözücünün özelliği ve başka sebeplere bağlı olarak üst üste istiflenerek monomer formdan dimer ve oligomer formlara dönüşmesi agregasyon olarak tanımlanır. Agregasyon kimyasal bağlar oluşmadan gerçekleşir. Ftalosiyanimlerin agregasyonuna etki eden birçok faktör vardır. Metalli ftalosiyanimlerin agregasyona eğilimi metallsiz ftalosiyanimlerden daha fazladır. Bazı metallerin agregasyon sıralaması $Cu > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$ şeklindedir.

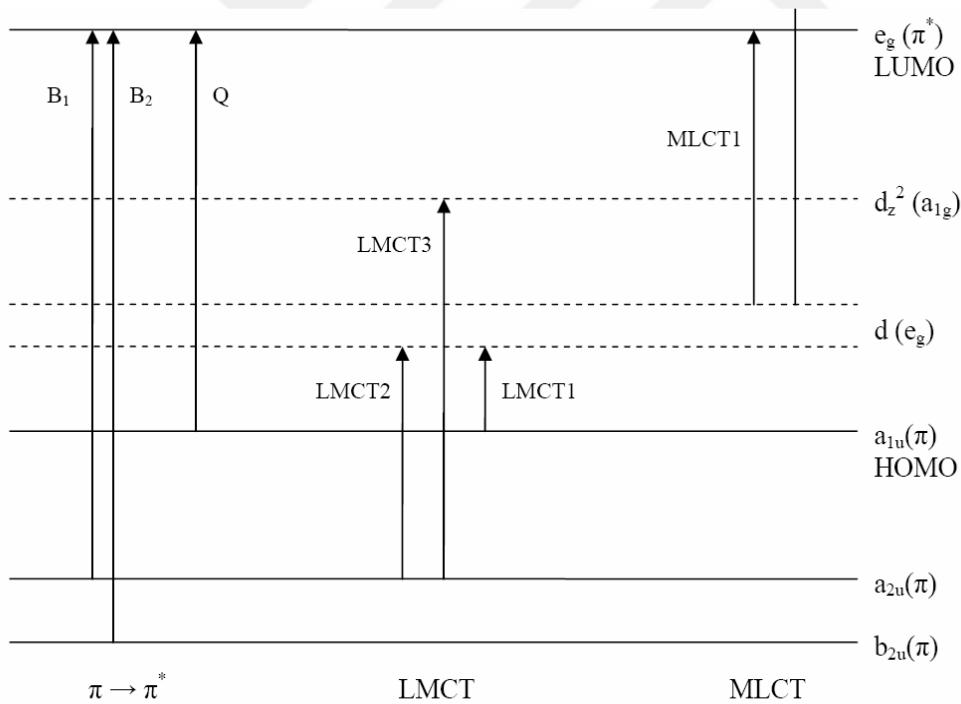
Altı koordinasyonlu MPc kompleksleri aksiyel ligandlardan dolayı agregasyon yapmazken dört koordinasyonlu komplekslerde ise agregasyona sıklıkla rastlanır. Agregasyonda etkisi oldukça büyük olan çözücünün polar karakteri arttıkça agregasyon artar. Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması, yarılması ve genişlemesine neden olur. Fotodinamik terapi uygulamalarında fotouyarıcı olarak kullanılan ftalosiyanimler agregasyon yaptıklarında inaktif olduklarından agregasyon özellikle bu uygulamalar için ciddi bir problemdir. Agregasyon ftalosiyanimlerin merkez metal iyonuna oktahedral koordinasyon yaptırılarak veya periferel ve non-periferel konumlarına halkanın düzlemselliğini bozan, sterik etkisi olan hacimli süstitüentler bağlanarak önlenabilir [4,15].

2.9. Ftalosiyenin Karakterizasyonu

UV-görünür bölge, IR, NMR, kütle ve X-ışını spektroskopisi ve elementel analiz ftalosiyenin karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerdir [9].

2.9.1. Absorpsiyon spektroskopisi ile karakterizasyon

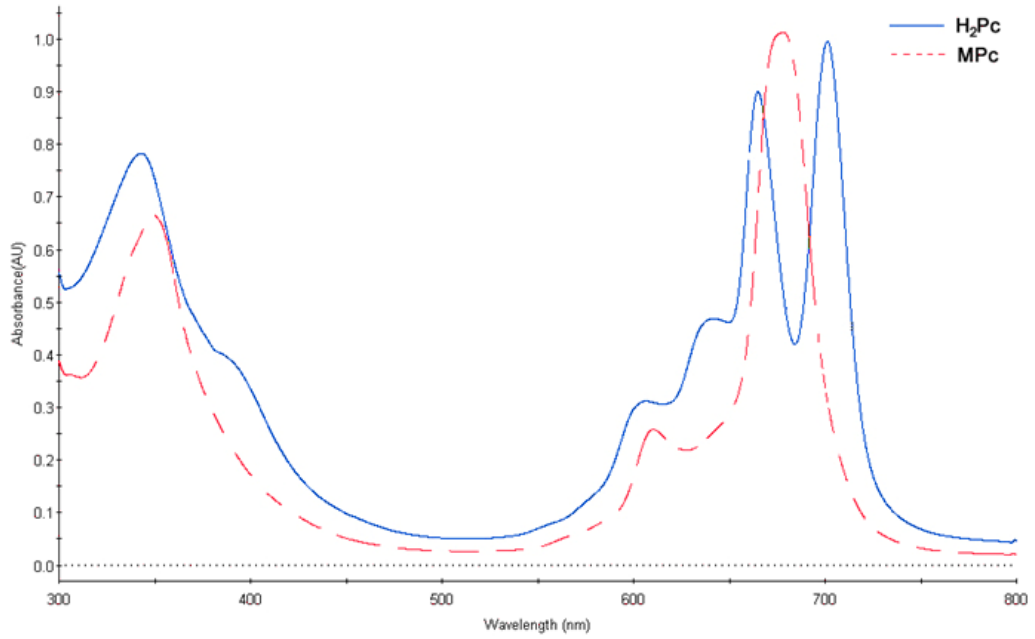
Ftalosiyenin elektronik özellikleri sahip oldukları 18 π elektron sisteminden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyenin karakteristik UV-görünür bölge spektrumlarında 650-720 nm arasında Q bandı ve 300-400 nm arasında B (Soret) bandı olmak üzere iki ana pik bulunur. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki π - π^* geçişinden kaynaklanır. B bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır. Spektrumda metal-ligand (MLCT), ligand-metal (LMCT) yük transfer geçişlerinden veya dimerik yapıların π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan başka pikler de görülür (Şekil 2.18) [15,16].



Şekil 2.18: MPC'lerin enerji diyagramı.

Molekülün simetrisinden etkilenen Q bandının şekli D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyenlerde tek bir pik olarak görünürken D_{2h} simetrisindeki metallsiz ftalosiyenlerde ise bandın x ve y yönünde polarize olmasından dolayı ikiye ayrılır

(Şekil 2.19) [15].



Şekil 2.19: Ftalosiyenin absorpsiyon pikleri.

Q bandının yeri ve şiddeti ftalosiyenin spesifik uygulamalarında önemlidir. Merkez metal atomu, çözücü, agregasyon, π konjugasyonu, molekülün simetrisi, ftalosiyanine bağlı aksel, periferel ve non-periferel gruplar ftalosiyenin spektral özelliklerini etkileyen başlıca etkenlerdir. Yüksek derişim veya daha polar çözücülerden dolayı agregasyonun artması durumunda Q bandının solunda bir omuz oluşur ve dolayısıyla Q bandının şiddetinde azalma olur. Dört koordinasyonlu ftalosiyenlerde agregasyon sıklıkla görülürken altı koordinasyonlularda sterik engelden dolayı agregasyon görülmediğinden benzer şekilde ftalosiyenin geometrisi de Q bandının şiddetini değiştirir. Ftalosiyenin çeşitli konumlarına eklenen gruplar ftalosiyenin moleküllerinin arasındaki mesafeyi arttırarak ve solvasyonu kolaylaştırarak agregasyonu azaltır ancak Q bandının yerini değiştirebilir. Non-periferel konumlardaki elektron verici gruplar Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kaymaya) neden olur. Periferel konumlardaki gruplar π konjugasyonuna katılmıyorsa Q bandında şiddetli bir kaymaya neden olmaz. Ftalosiyenlerde π konjugasyonunun artması naftalosiyenlerde olduğu gibi Q bandını kırmızıya kaydırır [16].

π konjugasyonu arttırılan, oligomerleştirilen, moleküler simetrisi düşürülen veya

merkezinde 5A elementi (P, As, Sb) bulunan ve non-periferel süstitüentleri makro halkaya 6A kalkojen elementi (S, Se, Te) üzerinden bağlanan ftalosiyanimler yakın-IR bölgesinde (700-1400 nm) absorpsiyon yapar [41].

2.9.2. IR spektroskopisi ile karakterizasyon

Metalsiz ftalosiyanimlerde metalli ftalosiyanimlerden farklı olarak 3298 cm^{-1} civarında N-H gerilme titreşim piki görülür. Bütün ftalosiyanimlerde aromatik halkadan kaynaklanan 3000-3050 cm^{-1} arasında C-H gerilme, 1450-1600 cm^{-1} arasında C-C gerilme ve 750-800 cm^{-1} arasında düzlem dışı C-H eğilme karakteristik pikleri ortaya çıkar.

2.9.3. ^1H -NMR spektroskopisi ile karakterizasyon

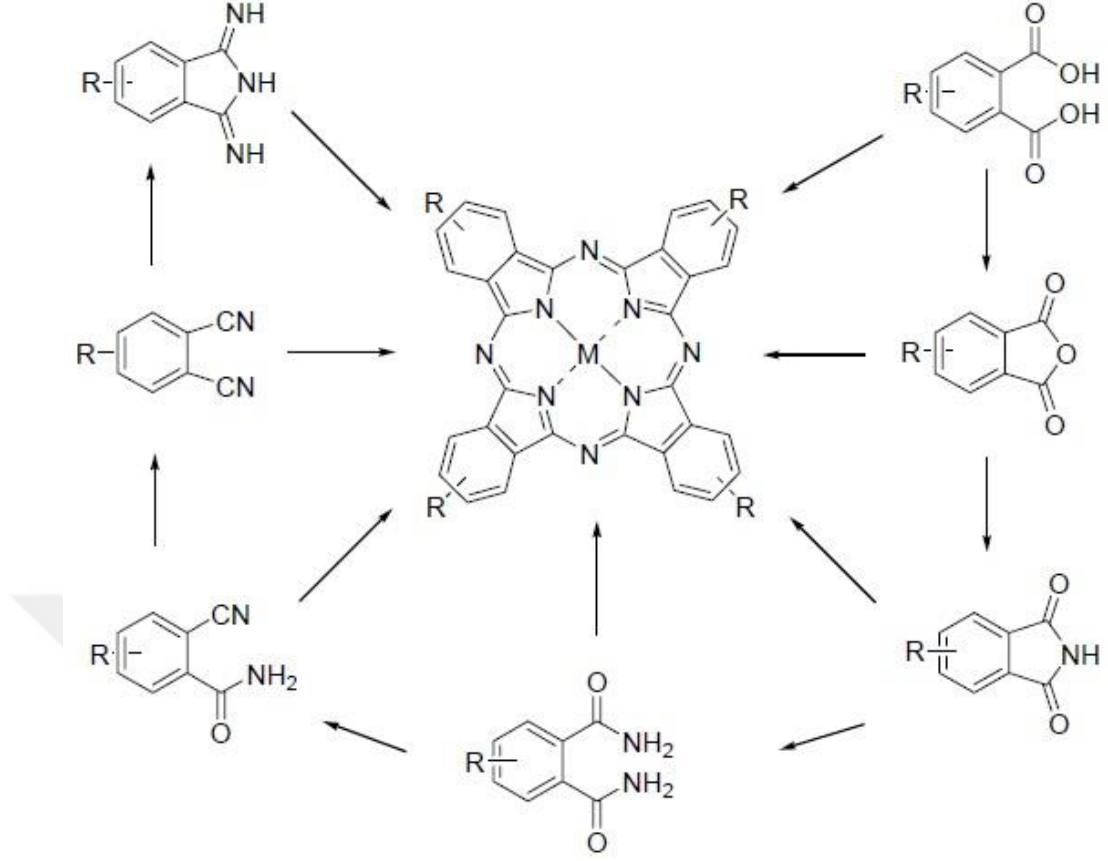
Süstitüentsiz ftalosiyanimlerde periferel ve non-periferel konumlardaki protonların sinyalleri eşit şiddettedir. Okta süstitüe Pc'ler tek bir yapıda bulunurken tetra süstitüe Pc'ler izomer karışımı halinde bulunduğu için spektrumda tetra süstitüe ftalosiyanimlerin sinyalleri okta süstitüe ftalosiyanimlere göre daha geniş çıkar.

Metalli ftalosiyanimlere eklenen süstitüentler ve eksenel ligandlarla ^1H -NMR spektrumu daha da karmaşık hale gelir. Süstitüentlerin yapısına ve konumuna göre pikler düşük alana ya da yüksek alana kayar. Genellikle elektron verici gruplar pikleri düşük alana kaydırırken elektron çekici gruplar yüksek alana kaydırır. Elektron verici süstitüentler içeren Pc'lerde non-periferel süstitüe türevlerin sinyalleri periferel süstitüe türevlerin sinyallerine göre daha düşük alanda çıkar.

Metalsiz ftalosiyanimlerde makro halkanın aromatik yapısının bir kanıtı olarak halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymaları manyetik anizotropi sebebiyle kuvvetli alanda geniş bir pik olarak ortaya çıkar [16].

2.10. Ftalosiyanimlerin Sentezinde Genel Yöntemler ve Mekanizma

Ftalosiyanim bileşikleri ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimit, ftalamit, o-siyanobenzamit, ftalonitril ve diiminoizoidolin gibi o-dikarboksilik asit türevi başlangıç maddelerinden sentezlenir. Başlangıç maddesinde fonksiyonel gruplardaki atomlar arasında çift bağ bulunması veya kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağ oluşmasını sağlayan bir düzenlenmenin olması ftalosiyanim sentezi için gereklidir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20: Ftalosiyanın sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri.

Başlangıç maddesi olarak çoğunlukla kullanılan ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) ile çeşitli siklotetramerizasyon yöntemleri kullanılarak metallsiz ftalosiyanınlar (H_2Pc) sentezlenir. Ftalonitrilin amonyak ile reaksiyonundan oluşan diiminoizoindolin H_2Pc 'yi oluşturur. İndirgeyici hidrokinon içinde eritilen ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile H_2Pc hazırlanabilir. DBN gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz ile eritilen veya pentanolde çözülen ftalonitrilin siklotetramerizasyonundan da H_2Pc oluşur. Diğer bir yöntem de lityum/pentanol (lityum pentanolat) çözeltisinde ftalonitrilin kaynatılmasıyla elde edilen Li_2Pc 'nin sulu asit çözeltisi kullanılarak demetalizasyonu ile H_2Pc sentezidir. Alkali metalli ftalosiyanınların hidroklorik asit, su ve metanol gibi proton verici maddelerle reaksiyonundan H_2Pc oluşur.

Metalli ftalosiyanınlar (MPc) ftalonitril veya diiminoizoindolinin kalıp (template) etkisi gösteren metal iyonu ile siklotetramerizasyonundan basit bir şekilde elde edilebilir. MPc bakır(II) asetat veya nikel(II) klorür gibi bir metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimitten sentezlenebilir. MPc alkali

metalli ftalosiyenin metalini değiştirilerek sentezlenebilir. Dilyumlanmış ftalosiyenler (Li_2Pc) değişik metal tuzlarıyla genellikle bir çözücü içerisinde metalli ftalosiyenin oluşturur. Genellikle organik çözücülerde çözünmeyen H_2Pc 'nin kloronaftalen ve kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerde metal tuzuyla reaksiyonundan da MPc sentezlenebilir.

Simetrik süstitüe ftalosiyenler istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden sentezlenebilir. Tetrasüstitüe ftalosiyenlerde 4-nitroftalonitrilden sentezlenen 4-süstitüe ftalonitril kullanılarak periferal süstitüe ve 3-nitroftalonitrilden sentezlenen 3-süstitüe ftalonitril kullanılarak non-periferal süstitüe ftalosiyenler sentezlenebilir. Tetrasüstitüe ftalosiyenler dört yapısal izomer içeren bir karışım halinde elde edilir. İzomer oranı merkez metal iyonu ve süstitüentlerin yapısına bağlıdır. Seçici sentez ile izomerlerden teki sentezlenebilir. Oktasüstitüe ftalosiyenlerde 4,5-disüstitüe ftalonitril kullanılarak periferal süstitüe ve 3,6-disüstitüe ftalonitril kullanılarak non-periferal süstitüe ftalosiyenler sentezlenebilir. İzomer karışımı halinde elde edilmeyen oktasüstitüe ftalosiyenler tetrasüstitüe ftalosiyenlere göre daha saf olduğundan avantajlıdır.

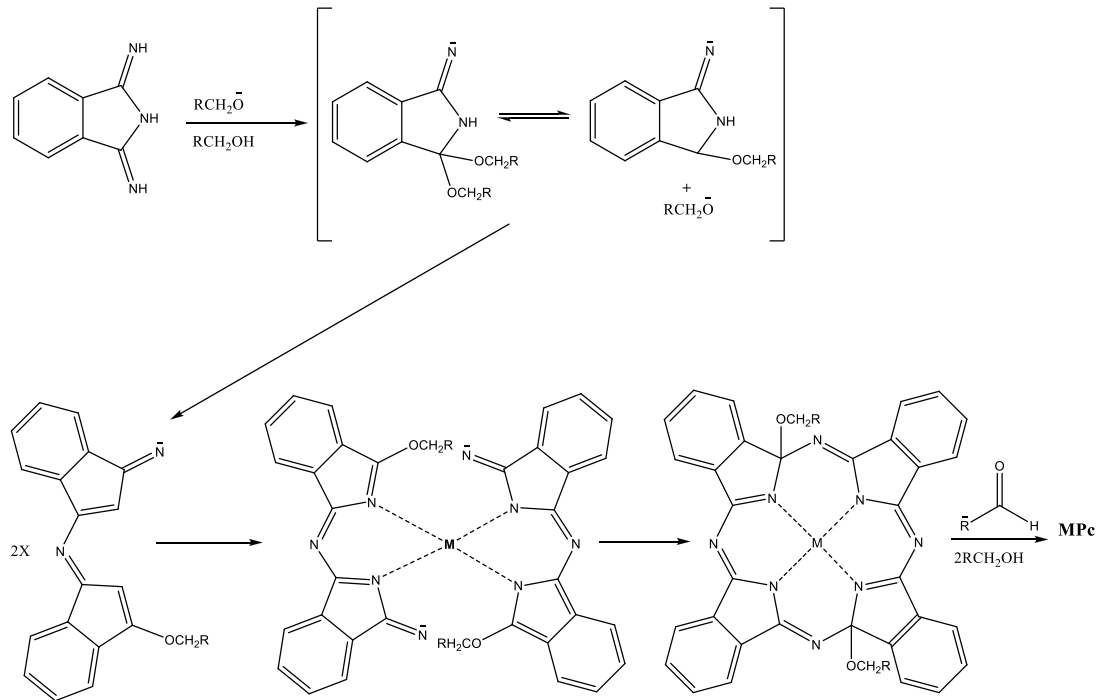
Asimetrik süstitüe ftalosiyenler genellikle farklı süstitüe edilmiş iki farklı başlangıç maddesinden (A ve B) altı farklı ftalosiyen (AAAA, AAAB, AABB, ABAB, BBBB ve ABAB) karışımı halinde elde edilir. Hedeflenen ftalosiyene göre istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyen yöntemi ve polimerik destek yöntemi gibi farklı sentez yöntemleri uygulanmaktadır. Seçiciliği olmayan istatistiksel kondenzasyon yönteminde başlangıç maddelerinin miktarları ayarlanarak hedeflenen ftalosiyenin verimi arttırılmış olarak altı farklı ftalosiyen karışımı elde edilir ve hedef ftalosiyen kromatografi ile saflaştırılır. Bu yöntemle genellikle 3:1 molar oranında aynı reaktiviteye sahip A:B başlangıç maddeleri kullanılarak A_3B Pc'ler %10-20 verimle sentezlenir. Subftalosiyen yönteminde subftalosiyen ile diiminoizindolin türevi (B) reaksiyona girerek A_3B ftalosiyen oluşturur. Polimerik destek yönteminde çözünmeyen bir polimere bağlanan bir diiminoizindolin veya ftalonitril (B) ile farklı bir diiminoizindolin (A) arasındaki reaksiyondan A_3B ftalosiyen %20-25 verimle sentezlenir. İlk olarak simetrik ftalosiyen (A_4), daha sonra A_3B ftalosiyen polimer desteğinden kopartılır [13,14,42].

Çeşitli süstitüentlerle elde edilen suda çözünür ftalosiyenlerin sentezlerine örnek

olarak 4-sülfoftalik asidin mono sodyum tuzunun nitrobenzende amonyum molibdat katalizörü, üre ve metal tuzu varlığında 180°C'de kaynatılmasıyla metalli tetrasülfonatofталosiyanınların (MPcS₄) sentezi gösterilebilir. Başka bir sentez de benzen-1,2,4,5-tetrakarboksilik dianhidritten metal tuzu, üre ve DBU katalizörü varlığında elde edilen metalli tetraamidoftalosiyanınin sulu sülfürik asitle hidroliz edilerek kolayca metalli oktakarboksifталosiyanine (MPcOC) çevrilmesidir [15].

Pc'lerin klasik sentez yöntemleri dışında elektrokimyasal yöntem ve mikrodalga yöntemi bulunmaktadır. Elektrokimyasal yöntemde metal tuzları ya da elementel Fe ve Cu kullanılarak Cu, Ni, Co, Mg ve Pb ftalosiyanınler sentezlenebilir. Moleküler yarı iletken Li ftalosiyanın radikali de bu yöntemle sentezlenebilir. Çözücü gerektirmediği için daha çevre dostu olan mikrodalga yönteminde mikrodalga ışınımı altında düşük enerji kullanılarak yüksek verimli ürünler elde edilebilir. Bu yöntemde çözücünün uzaklaştırıldığı saflaştırma aşaması yoktur [15,43].

Ftalosiyanınlerin netleştirilmemiş oluşum mekanizması temel olarak başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonudur. Termodinamik açıdan uygun olan bu mekanizmanın ilk aşamasında başlangıç maddelerinin kondenzasyonundan oluşan iki iminoizoindolin birimli ara ürün ikinci aşamada ortama ilave edilen metal ile MPc kompleksi oluşturur (Şekil 2.21).



Şekil 2.21: MPc'lerin oluşum mekanizması.

2.11. Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması

Sübstitüentsiz ftalosiyeninler süblimleşme veya derişik sülfürik asitte çözüp ardından buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilir. Su ve organik çözücülerle basit yıkama ve ekstraksiyon uygulanarak da saflaştırılabilir. Çözünürlüğü olmayan sübstitüentsiz ftalosiyeninler genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaz.

Çözünür sübstitüe ftalosiyeninler organik bileşiklere uygulanan silika jel veya alümina dolgulu kolon kromatografisi, kristallendirme ve ekstraksiyon gibi yaygın saflaştırma yöntemleriyle saflaştırılır. Bazen sübstitüentsiz ftalosiyeninlere uygulanan yöntemlerle de saflaştırılabilen sübstitüe ftalosiyeninler aside karşı dayanıklı olmadıklarından genellikle sülfürik asitle saflaştırılmaz. Ftalosiyenin ve yan ürünlerin çözünürlüğüne göre su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ile saflaştırılabilir [15].

2.12. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyeninler sentez ve modifikasyonunun kolay olması, kararlılığının yüksek olması ve fiziksel özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılır. Ftalosiyeninlerin uygulama alanlarının fazla olmasında en önemli etmenlerden biri çözünürlüktür [18]. Ftalosiyeninlerin zengin koordinasyon kimyası sayesinde yüksek teknolojik uygulamalar için gerekli spesifik özelliklere sahip çeşitli ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmektedir [7]. Metalli ftalosiyeninlerin yarı iletkenliği, optik data tutuculuğu, fotodinamik kanser tedavisinde kullanımı, fotoelektrokimyasal ve fotovoltaiik hücre yapımında kullanımı yüksek teknoloji alanlarında çalışma imkanı sağlar [18]. Ftalosiyeninlerin teknolojik uygulamaları arasında elektrofotografi, fotovoltaiik pil, gaz sensörü, non-lineer optik cihaz, fotodinamik terapi gibi uygulamalar yer alır [7]. Teknolojik bir uygulamada kullanılacak bir ftalosiyenin bileşiminin optik, elektronik, iletkenlik, manyetik özellikleriyle istenilen niteliklerde olabilmesi için hedef bileşimin önceden belirlenmesi ve başlangıç maddelerinin çok iyi seçilmesi gerekir.

Ftalosiyeninlerin kullanım alanlarına göre sübstitüentleri değişkenlik gösterir [2]. Ftalosiyeninlere zengin bir elektron verici birim içeren fonksiyonel grupların bağlanmasıyla hem çözünürlük hem de optik veya elektrokimyasal özellikler artırılabilir [44]. Ftalosiyeninlerin sübstitüentleri veya merkez atomu değiştirilerek farklı özelliklerde sınırsız türevi sentezlenebilir ve böylelikle kullanım alanları da

arttırılabilir [2,7].

2.12.1. Boya ve pigment

Ftalosiyeninler spektrumun sadece mavi-yeşil kısmını kaplayarak sınırlı renk tonu aralığı göstermesine rağmen mükemmel dayanıklılık (solmama), temiz olma veyoğun renk verme özelliklerine sahip olduğundan pek çok alanda kullanılmaktadır. Mükemmel mavi ve yeşil renklendiriciler olan ftalosiyeninler tekstil, ink jet baskı, dolma kalem mürekkepleri ve plastik ve metal yüzeylerinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere ftalosiyenin renklendiricileri yılda binlerce ton üretilmektedir.

Ftalosiyeninler dış boyalar, çeşitli tiplerde emülsiyon boyaları, otomobil cilaları gibi tüm boya çeşitlerinde kullanıma sahiptir. Koyu ya da pastel tonlarda dış ortamın etkilerine karşı mükemmel bir dayanıklılık gösterirler. Metalli ftalosiyeninler, metal yüzeyler üzerinde doğrudan metalli ftalosiyenin oluşturarak metal yüzeyleri kaplamada kullanılmaktadır. Kaplama oldukça dayanıklıdır, rengin tonu kullanılan metale bağlıdır ancak çoğunlukla kızıl mavidir [4].

Bakır ftalosiyeninler önemli boya ve pigmentler olarak bilinirler. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyenin pigmentlerinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyeninler kullanılmıştır [11]. Hem ftalosiyenin mavi (bakır ftalosiyenin) hem de ftalosiyenin yeşil (klorun 14-16 atomlarını içeren bakır polikloroftalosiyenin) pigment olarak geniş kullanım alanı bulmuştur [4].

Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyeninler suda çözünür boyalar olarak tekstilde kullanılmaya başlanmıştır. Suda çözünebilen ftalosiyenin boyaları direkt boya olarak kağıtta, reaktif boya olarak pamukta ve tekstilde mürekkep püskürtmeli baskılarda kullanılırlar. Yazıcı mürekkeplerinde asit boyalarının yerini ftalosiyenin pigmentleri almaktadır. Kodak tarafından piyasaya sürülen alüminyum ftalosiyenin mürekkep sisteminde cyan renklendirici olarak kullanılmaktadır [11].

CI-Pigment Mavi 15 kodlu ftalosiyenin zwitteriyonik bir türevinin yapısında bazik amin ve sülfonik asit grupları bulunmaktadır. Boya, yapısındaki sülfonat ve serbest amin grupları nedeniyle alkali mürekkepte çözünürken amin ve sülfonat grupları

arasında zwitteriyon oluşması nedeniyle kağıt üzerinde çözünmemektedir [4].

2.12.2. Katalizör

Özellikle redoks aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimler birçok önemli kimyasal reaksiyonda yer alırlar. Ftalosiyanimler özellikle petrol ürünleri ve suda istenmeyen kükürlü bileşiklerin disülfid, sülfat gibi zararsız ürünlere dönüştürülüp uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılır. Çoğu reaksiyon reaksiyona giren maddeler ve MPC katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerle gerçekleşir. Heterojen katalizörler homojen katalizörlerden daha az etkin olmasına rağmen MPC'nin katı halde olduğu heterojen işlemler katalizörün ortamdaki alınarak geri kazanımının kolaylığı nedeniyle endüstriyel işlemlerde daha sık kullanılır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Yakıt pillerinde moleküler oksijen indirgenmesi potansiyel enerji kaynağıdır. Yakıt pillerinde moleküler oksijen indirgenmesinde elektrokatalizör olarak kullanılan platin pahalı bir metal olduğundan alternatif elektrokatalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Moleküler oksijen indirgenmesindeki katalitik özelliklerinden dolayı metalleri ftalosiyanimler alternatif elektrokatalizör olarak kullanılmakta ve araştırılmaktadır. Pahalı platin metal elektrotları yerine metalleri ftalosiyanim ile kaplanmış pirolitik grafit kullanılmıştır. Birçok MPC oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine yapılmış çalışmaların birinde periferik olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPC ve FePC türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur.

Ftalosiyanim bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanim oluşturulduğunda oksijenin reaktivitesi oldukça artar. Ham petrol içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePC ya da CoPC'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlemin iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalleri ftalosiyanim bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir [3,4,13,45].

Kobalt(II) ftalosiyanim (CoPC) ve türevleri oksijen, karbon dioksit, formik asit,

formaldehit, trikloroasetik asit gibi moleküllerin indirgenme reaksiyonlarını katalizler [3]. Kobalt ftalosiyanın, sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizör olarak kullanılır [4]. CoPc komplekslerinin katalitik davranışları yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinde rol alan merkez metal atomunun redoks aktivitesine bağlıdır. Metal atomunun yükseltgenme veya indirgenme potansiyeli katalitik davranışı önemli ölçüde etkiler. Katalitik davranış elektrokimyasal reaksiyon sırasında ftalosiyanın halkasına bağlı süstitüentler üzerinden de gerçekleşebilir [3].

2.12.3. Sensör

Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitler (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [45].

2.12.4. Sıvı kristal

Ftalosiyaninlerin periferik pozisyonlarına alkil, alkoksi, taç eter, oligo yan zincirleri bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır. İletken zincirler diskotik mezofaz kolonlarından oluşturulabilir. Metalli ftalosiyanin kompleksleri diskotik metallomezogenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir.

Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferik pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki aromatik bir molekülden oluşmaktadır. Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluşturmaktadır. Bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemlidir. Dolayısıyla bu tür malzemeler yarı iletken aletler, transistörler, güneş hücreleri ve ışık yayan diyotlarda kullanılabilir. Ftalosiyanin türevlerine dayanan kolon şeklindeki sıvı kristaller, 300-800 nm aralığında şiddetli absorpsiyon yapmaları ve HOMO-LUMO barajlarının (1,5-2 eV) düşük olması nedeniyle özellikle ilgi çekmektedir. Bu tür ftalosiyaninler çok geniş sıcaklık aralığında (>200°C) kolon şeklinde mezofazlar oluşturabilmektedir. Merkezdeki π orbitalleri elektronları delokalize etmekte ve disk düzlemine dikey halde uzatmaktadır. Komşu moleküllerin π orbitallerinin maksimum şekilde girişim

yapma eğilimi; molekül yığınlarının kendi kendine düzenlenmesine neden olmakta, kolon eksenleri boyunca yük taşınmasını arttırmakta ve bilginin tek boyutlu yarı iletken bir telden geçmesini sağlamaktadır. Moleküllerdeki alifatik zincirler, yalıtkan bir kılıf oluşturacak şekilde yarı iletken telin etrafını çevrelemektedir.

Süstitüe olmamış bisftalosiyaniatolutesyum(IV), kendiliğinden moleküler yarı iletkenlik gösterdiği bilinen ilk örneklerden birisidir. Tek boyutlu yarı iletkenlik gösteren kolon biçimli sıvı kristal elde etmek amacıyla uzun alkil zincirler bulunduran sandviç kompleksleri sentezlenmiştir. $[(C_nOCH_2)_8Pc]_2Lu$ şeklinde gösterilen alkoksümetil süstitüe ($n= 8, 12, 18$) lutesyum bisftalosiyanın türevleri ve bu türevlerin okside edilmiş hali olan $[(C_nOCH_2)_8Pc]_2Lu^+SbCl_6^-$ kompleksleri hazırlanmıştır. Bu kompleksler düşük sıcaklıklarda sıvı kristal özellik gösterirler. Dodesiloksümetil süstitüe bu bileşikler için kolonlar arası mesafe 34,6-34,9 Å olarak bulunmuştur.

Sekiz dodesiloksümetil süstitüe metalli veya metallsiz ftalosiyanın türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler. X-ışını kırınımı verileri bu moleküllerde merkez atomundan bağımsız olarak 31 Å'luk sabit tabaka parametrelili iki boyutlu bir hegzagonal yapıyı gösterir [13].

2.12.5. Moleküler yarı iletken

Bir ftalosiyanın makro halkasının, komşu atomların geniş π sistemi içinde birbirleriyle etkileşiminden dolayı daha küçük boyutlu olabildiği kümeler yapma eğilimi vardır. Normalde saf haldeki ftalosiyaninler temel olarak 241 eV'luk bant aralığına sahiptir, yani yalıtandır. İstenen π - π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşmeye sahip olmaları, kimyasal veya elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya valens bandına fazladan elektron veya boşluk eklenerek sağlanır.

Moleküler yarı iletkenler, elektronik aletlerin imalatında gittikçe önem kazanmaktadır. Elektron transferinde bakır hegzadekafloroftalosiyanın gibi metalli kompleks pigmentler potansiyel olarak gösterilmektedir [11].

2.12.6. Fotodinamik terapi (PDT)

Kanser tedavi yöntemlerinden biri olan fotodinamik terapi, hedef dokuda biriken ışığa duyarlı olan fotouyarıcı maddenin uygun dalga boyundaki ışığa maruz

bırakılması prensibine dayanır. Moleküler oksijen varlığında fotouyarıcının ışık ile aktif olması sonucunda oluşan serbest radikaller ve singlet oksijen biyolojik moleküllerle etkileşerek kanser hücrelerini tahrip eder [46].

Fotodinamik terapi uygulamalarında hidrofilik bir sistem olan kana enjekte edilen ilacın (fotouyarıcının) suda çözünür olması oldukça önemlidir [25]. Fotouyarıcı vücutta kolay taşınabilmek için suda ve yağda çözünebilme, toksik olmama, hasarlı dokulara seçicilik gösterme, uzun dalga boylarında absorpsiyon yapabilme gibi özelliklere sahip olmalıdır [9]. Ftalosiyanın öldürücü ve diğer hastalıkların tedavisi için fotodinamik terapide fotouyarıcı olarak kullanılma potansiyeli büyüktür. MPc türevleri fotoaktif olduğundan merkez metal iyonu diamanyetikse ya da geçiş metali değilse fotodinamik terapide fotouyarıcı olarak kullanılabilir. Pc komplekslerinin fotofiziksel özellikleri merkez metal iyonunun doğasına dayanır. Zn^{+2} , Ga^{+3} ve Si^{+4} gibi kapalı kabuklu diamanyetik iyonlar Pc komplekslerinde önemli rol oynar ve PDT'de fotouyarıcının verimi için çok önemli olan yüksek singlet oksijen üretimi gibi mükemmel özelliklere neden olur. Yüksek dalga boyundaki ışığı absorplayabilme, yüksek molar absorpsiyon yapma, kimyasal ve fotokimyasal bozulmaya direnme, yüksek kuantum verimiyle uzun 1O_2 ömrü gösterme, yüksek triplet kuantum verimi ve ömrüne sahip olma, ışık kullanılmadığı zaman toksik etki göstermeme gibi özellikleriyle ftalosiyanın fotouyarıcı olarak avantajlı bileşiklerdir. Ayrıca Pc'ler onları canlı dokulara derinden işleyebilen ışığa duyarlı yapan 660-750 nm aralığında absorpsiyon ve emisyon yaparlar. Ftalosiyanın dezavantajları düşük 1O_2 kuantum verimi ile sonuçlanan agregasyona eğilim ve sulu ortamda düşük çözünürlük göstermeleridir [6,12,47].

Ftalosiyanın suda çözünürlüğü genellikle yüklü ya da karboksi sübstitüentlerin makro halkaya bağlanmasıyla artırılır. Karboksilik gruplar gibi bazı fonksiyonel grupların ilavesi ftalosiyanın simetrisini önemli ölçüde bozamaz ama genellikle agregasyonu azaltır. Böyle yapısal değişimler ftalosiyanın fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerini etkiler. Yüklü sübstitüentler 1O_2 üretiminin kuantum verimini değiştirmez ancak 1O_2 ömrünü azaltır ve ftalosiyanın absorpsiyon, floresans ve transient absorpsiyon spektrumlarını oldukça değiştirir [12].

Görünür bölgenin düşük enerji (kırmızı) tarafında yoğun absorpsiyona, yüksek triplet kuantum verimine ve verimli singlet oksijen üretimine sahip olan çinko

ftalosiyeninler PDT uygulamaları için değerli fotouyarıcılardır [6]. Kükürtlü alifatik sübstitüent içeren metalli ftalosiyeninler zengin spektroskopik ve fotokimyasal özellikler gösterir. Periferal konumlara bağlanan elektron verici kükürt grupları Q bandını daha uzun dalga boylarına (>700 nm) kaydırır. Böylece bu ftalosiyeninler PDT uygulamaları için kullanışlı olur [18].

2.12.7. Fotovoltaik hücre (güneş pili)

Yüksek konsantrasyondaki camsı katı film içerisinde rastgele yönelmiş ftalosiyenin moleküllerinin serbest dağılma özelliklerinin incelenmesi optik çalışmaların odak noktasını oluşturmaktadır. Bir ftalosiyenin ile inorganik ya da moleküler yarı iletkenin birleşmesinden oluşmuş karma maddelerin oluşum ve özelliklerini anlamak fotovoltaik aletlerin dizaynı için oldukça önemlidir [11].

Ftalosiyeninler, etkin foton hasadı, zengin redoks kimyası ve p-tipi yarı iletkenlik özelliklerini sağlayan 700 nm civarında yüksek uyarılma katsayısına sahip bileşiklerdir. Ayrıca bu bileşikler yüksek kararlılığa, yüksek LUMO enerji seviyesine ve görece yüksek boşluk hareketliliğine sahiptir. Bu özellikleriyle ftalosiyeninler, güneş enerjisi dönüştürme sistemlerindeki uygulamalar için üzerinde en çok çalışılan bileşik sınıfıdır.

Ftalosiyeninler yarı iletken polimer veya fulleren gibi akseptör moleküllerle birlikte fotovoltaik cihazlara anten olarak eklenmektedir. Bu bağlamda ftalosiyenin-C₆₀ diyot ve ftalosiyenin esaslı polimer örnekleri sentezlenmiş ve bu örneklerden bazıları konjuge polimer/fulleren karışımlarına ilave edilmiştir. Ancak bu yapılardan elde edilen verimlerin çok düşük olduğu gözlenmiştir. Boya ile hassaslaştırılmış güneş pillerinde (DSSC) fotonlar, gözenekli metal oksit gibi geniş bant aralığına sahip materyal tabakası üzerindeki boya molekülleri tarafından toplanmaktadır. UV/mavi/kırmızı/yakın-IR spektral alanlarındaki yoğun absorpsiyonları nedeniyle ftalosiyeninler DSSC'lerde boya olarak kullanılır [4].

2.12.8. Optik sınırlama

Non-lineer optik, ışığın nonlineer ortamdaki davranışını incelemektedir. Lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerlerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır ve bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Nonlineer optiklerin gelişimi elektronik

bilgisayarların teorik limitlerinin aşılmasına olanak sağlamıştır.

NLO özellik gösteren organik, organometalik ve inorganik bileşikler geniş nonlineerlikleri, oldukça geniş bir bant spektrumunda kendilerine özgü hızlı cevaplama süreleri ve kolay oluşumları nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında oldukça uygun malzemelerdir. Organik nonlineer optik malzemelerin inorganik malzemelerden daha hızlı yanıt vermesi beklenmektedir. Çünkü organik malzemelerin optik nonlineeritesi π elektronlarından kaynaklanmaktadır. Bunlar elektrik alandaki değişikliklere nonlineeritesi kafes elektronlarına dayanan inorganik malzemelerden daha hızlı cevap vermektedir. Nonlineer optik malzemelere örnek olarak porfirinler, ftalosiyaninler, fullerenler ve organometalik bileşikler verilebilir. Merkeze metal iyonunun bağlanması, lineer optik spektrumunda yoğun bir yük transfer geçişine ve nonlineer optik özelliğin artmasına sebep olur. Özellikle porfirin ve ftalosiyaninler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır. Ftalosiyanin bileşikleri yüksek oranda konjuge makro halkadaki iki boyutlu delokalize π elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlineerite gösterir.

Simetri merkezine sahip olan ftalosiyaninler genellikle üçüncü derece NLO uygulamalarında kullanılır. Düşük simetriye sahip ftalosiyaninler, özellikle ikinci derece NLO özellikler gösterdiklerinden daha çok telekomünikasyon sistemleri, data üretimi ve yüksek hızlı elektrooptik düğmelerde kullanılmaktadır. Düşük simetriden ftalosiyaninler, ya makro halkaya elektron iten veya çeken gruplar bağlanarak ya da subftalosiyanin ve triazolhemiporfirazinler olarak elde edilir. Simetri merkezi olmayan düşük simetriden bileşikler sahip oldukları zengin yük akışı ile farklı derecelerde NLO cevaplar verebilmektedir [11,13].

2.12.9. Optik filtre

Metalli ftalosiyaninler moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun depolama yapılırsa moleküler metaller oluşur. Metalli ya da metallsiz ftalosiyaninler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi ışınları geçiren optik filtreler yapılır. Monomerik ftalosiyanin kromoforlar, fotokimyasal kararlılık ve spektral absorpsiyonları sayesinde optik filtre

uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu özelliklerle ftalosiyanimler ışın kaynağı yoğunluğu ve spektral dağılımın kontrolü ve ayarlanması için ideal bileşiklerdir.

Ftalosiyanimlerin dar aralıklı Q bantları dalga boyunda keskin bir eşiğin oluşmasına olanak sağlamaktadır. Organik boyaların kullanıldığı filtrelerde boya cam, jelatin veya plastik üzerine homojen bir tabaka halinde kaplanmalıdır. Jelatin filtrelerde suda çözünen boyalar kullanılmaktadır. Suda çözünür dendrimerik ftalosiyanimlerin aksine pek çok monomerik ftalosiyanim bu koşullar altında kuvvetli agregasyon sergilediğinden jelatin filtrelerde kullanılamamaktadır.

Ftalosiyanim bileşiklerinin termoplastik ve termoset polimerlerle dağılımları esnek optik filtrelerin üretilmesine olanak tanımaktadır. Esnek optik filtreler, istenilen şekil ve boyutlarda kesilerek işlenebilirler. Ftalosiyanimler polimer matriksine uyumluluk göstermeli ve plastik içinde homojen monomerik boya çözeltileri oluşturmalıdır. Ftalosiyanimin periferel grupları uyumluluğu arttıracak yönde çeşitlendirilebilir.

Örneğin kümilfenoksi gruplarının varlığı tetra süstitüe ftalosiyanimlerin polikarbonat matriksine dağılımını teşvik etmektedir. Termoplastik polimerlerde dağılım polimer ve ftalosiyanim bileşiğinin çözeltilisinin hazırlanmasıyla basit bir şekilde sağlanır. Bu çeşit filtreler, vinilasetat-etilen kopolimerin okta- α -bütoksi süstitüe ftalosiyanimler ile örtülmesiyle elde edilir [4].

2.12.10. Optik veri depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Bu alandaki araştırmalar ucuz yarı iletken diyot lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır. Yüksek kimyasal kararlılık ve yarı iletken diyot lazerleri için uygunluk gösteren ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanimin üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir [13].

2.12.11. Elektrofotografi

Işık ve elektriğin kullanımı ile görüntü oluşturma işlemi olan elektrofotografi, özellikle fotokopi ve lazer baskı alanlarında yaygın kullanımı olan bir teknolojidir. Ftalosiyanimler hem fotokondaktörde kopya oluşumu hem de substrat görünen kopya üretiminde kullanılan oldukça önemli bileşiklerdir. Modern lazer yazıcılarda latent görüntünün oluşturulmasında kullanılan en etkili madde titaniloksiftalosiyanimin tip IV polimorfudur. Bu bileşiğin yarı iletken kızılötesi lazerlerle uyumluluğu mükemmeldir. Renkli fotokopi cihazları ve lazer yazıcıların tonerlerinde CI-Pigment Mavi 15 kodlu bakır ftalosiyanimin pigmenti kullanılmaktadır [4].

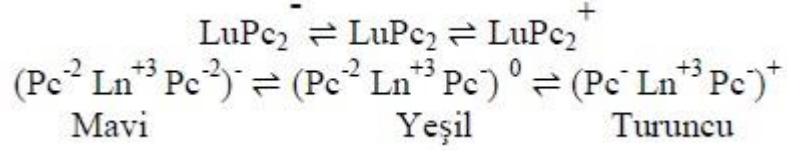
Elektrofotografik baskı işlemlerinde organik fotoiletken malzeme olan titanil(oksotitanyum) ftalosiyanimler en önemli yeri elde ettiler. Bunlar arasında γ -formu en duyarlısı olarak belirtilmiştir. Galyum ftalosiyanimin ve alüminyum μ -okso dimer gibi fotoiletken ftalosiyanimler piyasaya sunulmuştur. Galyum ftalosiyanimin dimeri 820 nm'nin altında titanil ftalosiyanimin γ -formundan biraz daha az duyarlıdır. Fakat 850 nm civarında oldukça iyi duyarlılığa sahiptir. Alüminyum ftalosiyanimin dimeri 600-650 nm arasında fotoduyarlıdır ve kısa dalga boylarında oldukça avantajlı olup görüntülemenin çözünürlüğünü geliştirmektedir [11].

2.12.12. Elektrokromik görüntüleme

Birçok uygulamada ftalosiyanimin komplekslerinin redoks özellikleri iyi bilinmelidir. Spektrokimyasal çalışmalarda ftalosiyanimlerin merkez metal atomunda ya da halkasında meydana gelen redoks davranışları spektroeletrokimya tekniği ile açıklanır. Böylece ftalosiyanimlerin elektrokromik özellikleri de açıklanır. Elektrokromik maddeler elektrot yüzeyine uygulanan potansiyele göre farklı renkler sergiler [3].

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin rengini değiştiren çift yönlü işlemlerdir. Oldukça ilginç redoks özellikleriyle elektrokromik bileşikler olan ftalosiyanimler görüntü panoları ve akıllı malzeme yapımında kullanılır. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanimler nadir toprak metallerinin (lantanidler) bisftalosiyanimleridir. Bu komplekslerin doğrudan sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 'in elektrokimyasal çalışmalarında indirgenme ürünü olan

$[\text{Pc}^{-2}\text{Ln}^{+3}\text{Pc}^{-2}]^{-}$ anyonunu içerir. Dianyonik yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısı ve iki ftalosiyanın halkasının π elektron sistemleri arasındaki etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri Şekil 2.22'de gösterilmiştir [45].



Şekil 2.22: LuPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri.



3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyenin 1907 yılında tesadüfen keşfinden beri metalli veya metallsiz, süstitüe veya süstitüentsiz çok sayıda ftalosiyenin bileşiği sentezlenmiştir. Doğada bulunmayıp tamamen sentetik olarak elde edilen ftalosiyenin merkez boşluğuna 70'ten fazla element, makro halkasının periferal ve non-periferal konumlarına çok çeşitli süstitüentler ve merkez metal iyonuna aksel ligandlar yerleştirilebilir. Böylece değişik alanlardaki birçok uygulamada kullanılabilen amaca uygun gerekli özelliklere sahip çok farklı ftalosiyenin türevleri sentezlenmektedir. Sentez ve modifikasyonunda kolaylık ve çeşitlilik olan ftalosiyeninler gösterdikleri yüksek kimyasal ve termal kararlılık ve mükemmel kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle maviden sarımsı yeşile kadar değişen renk tonlarında boya ve pigment, önemli birçok kimyasal reaksiyonda katalizör, gaz moleküllerini algılayan sensör, iletkenlik özellikleriyle sıvı kristal ve moleküler yarı iletken olarak; kanser ve diğer hastalıkların tedavisi için fotodinamik terapi, güneş enerjisini dönüştürmek için fotovoltaik hücreler, optik uygulamalar (non-lineer optik cihaz, optik filtre, optik veri depolama gibi), elektrofotografi ve elektrokromik görüntüleme gibi değişik uygulama alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yapısı ve özellikleriyle dikkat çeken ftalosiyeninler temel bilim ve uygulamada büyük ve giderek artan bir ilgi ile araştırma konusu olmakta ve kullanılmaktadır.

Yapılan araştırma ve uygulamaların çoğunda ftalosiyeninlerin çözünürlüğü büyük önem taşımakta ve arttırılmaya çalışılmaktadır. Çeşitli çözücülerde çözünebilmesi için makro halkasında yan gruplar bulundurması gereken Pc'lerde süstitüentlerin yapısı veya hacmi değiştirilerek ya da merkez metal iyonuna aksel ligandlar bağlanarak bu bileşiklerin agregasyon (istiflenme) eğilimi azaltılır ve çözünürlüğü arttırılır. Çoğu sulu ortamlarda gerçekleşen fotodinamik terapi (PDT) gibi biyolojik ve tıbbi uygulamalarda suda çözünebilir maddeler kullanıldığından bu uygulamalar için sentezlenen ftalosiyeninlerin suda çözünür olması çok önemlidir. Suda çözünür Pc'ler katyonik, anyonik, zwitteriyonik veya iyonik olmayan süstitüentler içerir.

Bu çalışmada içerdiği katyonik yan gruplarla suda yüksek çözünürlük gösteren

katyonik metalli ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda tetra periferal ve non-periferal 2-dimetilaminoetilsülfanil veya 2-dimetilaminoetoksi süstitüe bakır ve çinko ftalosiyeninler ve bu komplekslerin metil iyodür ile kuaternize edilmiş suda çözünür türevleri sentezlenmiş ve çalışmada sentezlenmiş bütün bileşiklerin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu yapılmıştır.



4. KULLANILAN KİMYASALLAR VE CİHAZLAR

4.1. Kullanılan Kimyasallar

4-Nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril, 2-dimetilaminoetantiyol hidroklorür, 2-dimetilaminoetanol, potasyum karbonat (K_2CO_3), bakır(II) klorür ($CuCl_2$), çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2$), metil iyodür (CH_3I), dimetilformamit (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), kloroform ($CHCl_3$), diklorometan (CH_2Cl_2), tetrahidrofuran (THF), metanol (CH_3OH), etanol (C_2H_5OH), etil asetat, aseton, hekzan, toluen.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi : Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR

UV-Vis Spektrometresi : Scinco UV/Vis Spektrometre

1H -NMR Spektrometresi : NMR Spektrometresi (500 MHz-Agilent)

^{13}C -NMR Spektrometresi : NMR Spektrometresi (126 MHz-Agilent)

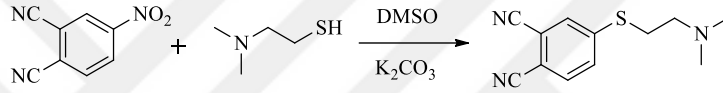
Kütle Spektrometresi : Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS Spek.



5. DENEYSEL KISIM

5.1. 4-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (1) Sentezi [48]

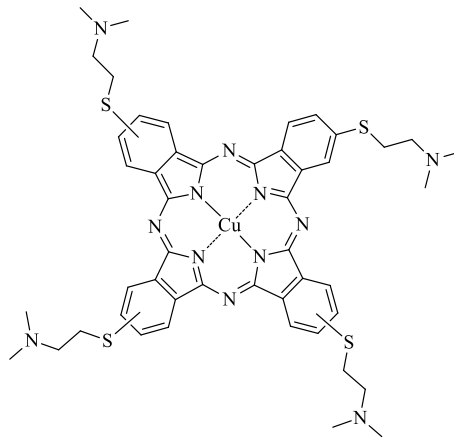
4-Nitroftalonitril (3 g, 17,33 mmol) ve 2-dimetilaminoetantiyol hidroklorür (2,7 g, 19 mmol) 50 mL kuru DMSO'da iki boyunlu bir balonda azot atmosferinde karıştırılır. Karışıma porsiyonlar halinde K_2CO_3 (3,58 g, 26 mmol) yaklaşık 1,5 saatte ilave edilip 2 sa. sonra azot gazı kesilir. Karışım 72 sa. $25^\circ C$ 'de karıştırılıp 200 mL buzlu suya dökülür. Çökelti süzülür, nötraleşene kadar saf suyla yıkanır ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır. $C_{12}H_{13}N_3S$, verim: 2,71 g (%68), E.N.= $111^\circ C$.



Şekil 5.1: 4-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (1) sentezi.

5.2. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyanatobakır(II) (2) Sentezi

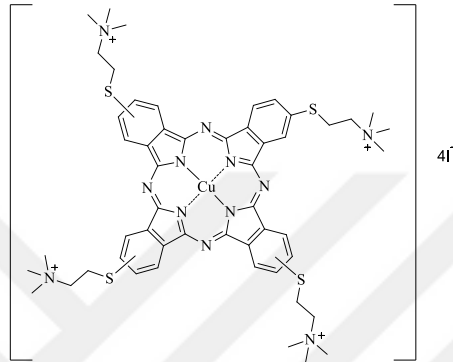
Kapalı bir tüpte **1** bileşiği (0,3 g, 1,3 mmol) ve susuz $CuCl_2$ (0,047 g, 0,35 mmol) 2 mL 2-dimetilaminoetanolda azot atmosferinde $140^\circ C$ 'de 1 gün karıştırılır. Karışım $25^\circ C$ 'ye soğutulup 100 mL buzlu suya dökülür. Çökelti süzülür, defalarca saf su, metanol ve etanol ile yıkanır. $C_{48}H_{52}N_{12}S_4Cu$, verim: 0,084 g (%26), E.N.> $200^\circ C$.



Şekil 5.2: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyanatobakır(II) (2).

5.3. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaniyatobakır(II) Tetraiyodür (3) Sentezi

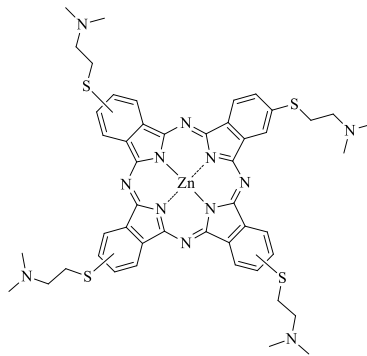
2 bileşiği (0,08 g, 0,081 mmol) ve CH₃I (0,057 g, 0,405 mmol) tek boyunlu bir balonda 50 mL kloroformda çözülüp 18 sa. geri soğutucu altında kaynatılır. Sonra CHCl₃ buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Katı ürün CH₃OH, C₂H₅OH, CHCl₃, CH₂Cl₂ ve asetonla yıkanıp saflaştırılır. C₅₂H₆₄CuI₄N₁₂S₄, verim: 0,092 g (%73), E.N.>200°C.



Şekil 5.3: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaniyatobakır(II) tetraiyodür (3).

5.4. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaniyatoçinko(II) (4) Sentezi [48]

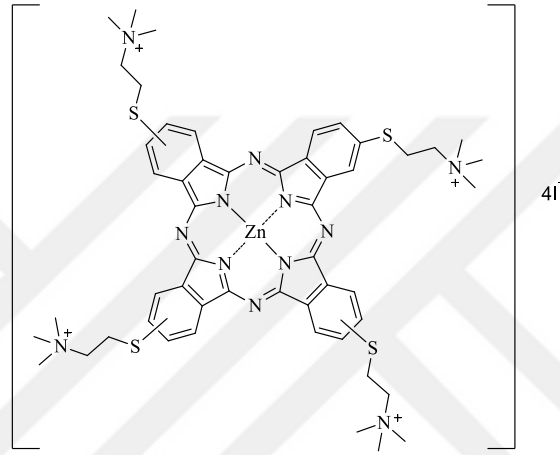
1 bileşiği (0,3 g, 1,3 mmol) ve susuz Zn(CH₃COO)₂ (0,064 g, 0,35 mmol) kapalı bir tüpte 2 mL 2-dimetilaminoetanolda azot atmosferinde 140°C'de 1 gün karıştırıldıktan sonra 25°C'ye soğutulup 150 mL buzlu suya dökülür. Çökelti süzülür, defalarca saf su, metanol ve etanolle yıkanır. C₄₈H₅₂N₁₂S₄Zn, verim: 0,096 g (%30), E.N.>200°C.



Şekil 5.4: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaniyatoçinko(II) (4).

5.5. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanoçinko(II) Tetraiyodür (5) Sentezi [48]

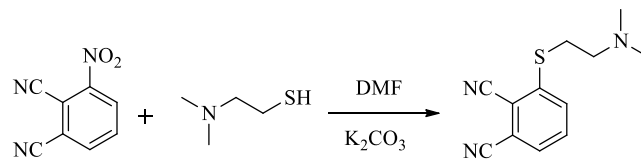
4 bileşiği (0,09 g, 0,091 mmol) ve metil iyodür (0,064 g, 0,454 mmol) 50 mL kloroformda çözülür. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında kaynatılarak 20 saat karıştırılır. Sonra kloroform döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırılır. Elde edilen ürün metanol, etanol, kloroform, diklorometan ve aseton ile defalarca yıkanarak saflaştırılır. $C_{52}H_{64}ZnI_4N_{12}S_4$, verim: 0,113 g (%80), E.N.>200°C.



Şekil 5.5: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanoçinko(II) tetraiyodür (5).

5.6. 3-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (6) Sentezi [49]

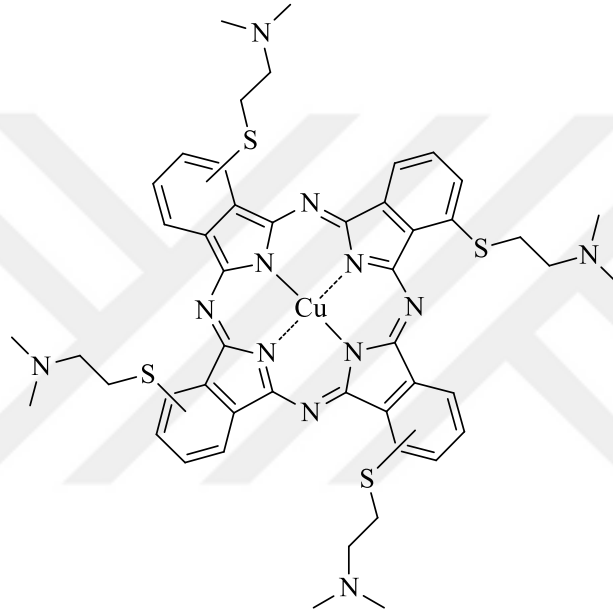
3-Nitroftalonitril (3 g, 17,328 mmol) ve 2-dimetilaminoetantiyol hidroklorür (2,7 g, 19 mmol) 50 mL kuru DMF içerisinde azot atmosferi altında karıştırılır. Sonra karışıma yaklaşık 1,5 saatte K_2CO_3 (3,58 g, 26 mmol) porsiyonlar halinde ilave edilir ve 2 saatin sonunda azot gazı kesilir. Reaksiyon karışımı 72 saat boyunca karıştırılır. Sonra 200 mL buz/su karışımına dökülür. Oluşan çökelti süzülür, nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır. $C_{12}H_{13}N_3S$, verim: 1,72 g (%43), E.N.=94°C.



Şekil 5.6: 3-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (6) sentezi.

5.7. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaninatobakır(II) (7) Sentezi

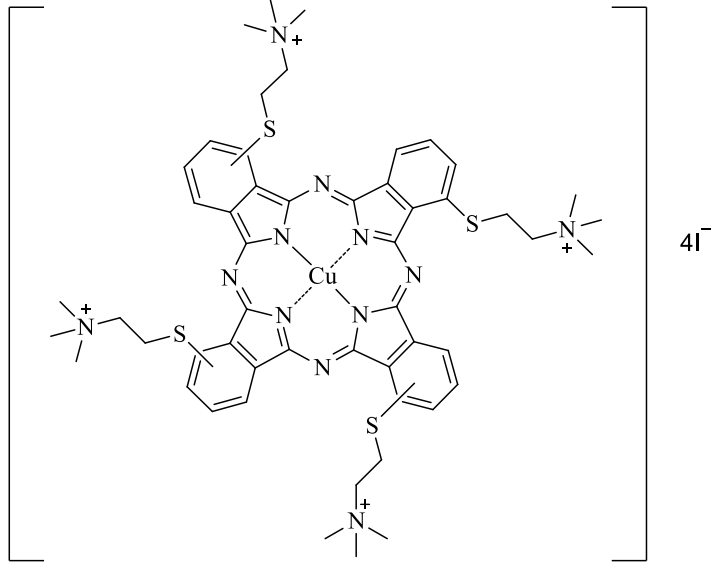
Kapalı bir reaksiyon tüpünde **6** bileşiği (0,3 g, 1,3 mmol) ve susuz CuCl₂ tuzu (0,047 g, 0,35 mmol) 2-dimetilaminoetanol çözücüsünde azot atmosferi altında 140°C'de 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 mL buz/su karışımına dökülür. Çöken kısım süzildükten sonra defalarca saf su, metanol ve etanol ile yıkanarak saflaştırılır. C₄₈H₅₂N₁₂S₄Cu, verim: 0,067 g (%21), E.N.>200°C.



Şekil 5.7: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaninatobakır(II) (7).

5.8. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaninatobakır(II) Tetraiyodür (8) Sentezi

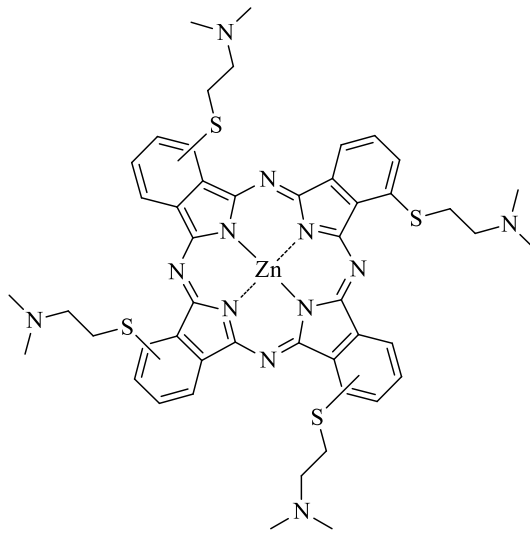
7 bileşiği (0,065 g, 0,065 mmol) tek boyunlu bir reaksiyon balonunda 50 mL kloroformda çözüldükten sonra çözeltiye metil iyodür (0,046 g, 0,325 mmol) ilave edilir. Reaksiyon karışımı 15 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılır. Kloroform döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan katı ürün metanol, etanol, kloroform, diklorometan ve aseton ile defalarca yıkanarak saflaştırma işlemi yapılır. C₅₂H₆₄CuI₄N₁₂S₄, verim: 0,083 g (%82), E.N.>200°C.



Şekil 5.8: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaninatobakır(II) tetraiyodür (**8**).

5.9. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaninatoçinko(II) (9**) Sentezi [49]**

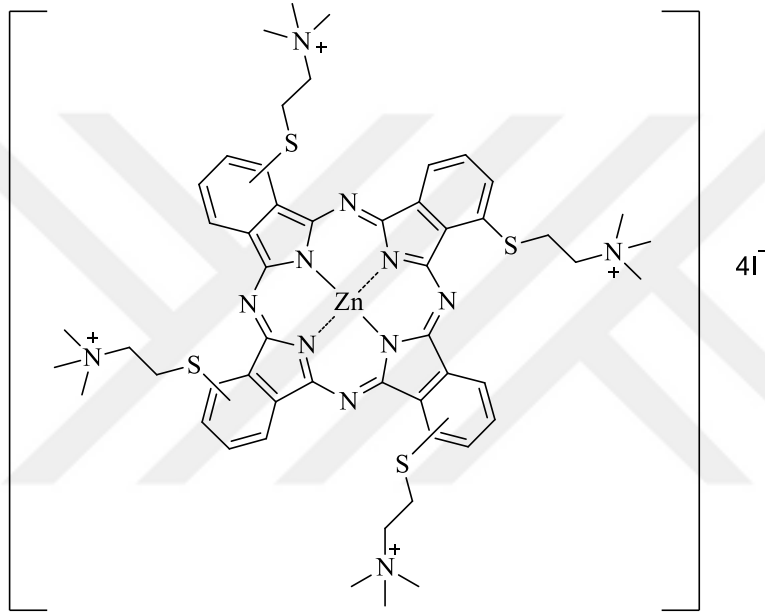
Kapalı bir tüpte **6** bileşiği (0,3 g, 1,3 mmol) ve susuz $Zn(CH_3COO)_2$ (0,064 g, 0,35 mmol) 2-dimetilaminoetanolda azot atmosferi altında $140^\circ C$ 'de 1 gün karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı 100 mL buzlu suya dökülür. Çökelti süzülür, defalarca saf su, metanol ve etanolla yıkanarak temizlenir. $C_{48}H_{52}N_{12}S_4Zn$, verim: 0,097 g (%30), E.N.> $200^\circ C$.



Şekil 5.9: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaninatoçinko(II) (**9**).

5.10. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanoçinko(II) Tetraiyodür (10) Sentezi [49]

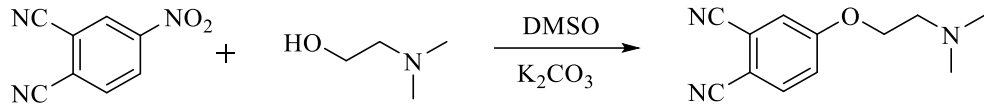
9 bileşiği (0,095 g, 0,096 mmol) ve metil iyodür (0,068 g, 0,48 mmol) tek boyunlu reaksiyon balonunda 50 mL kloroformda 18 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılır. Sonra kloroform döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırılır. Oluşan katı ürün metanol, etanol, kloroform, diklorometan ve aseton ile yıkanarak saflaştırılır. $C_{52}H_{64}ZnI_4N_{12}S_4$, verim: 0,114 g (%76), E.N.>200°C.



Şekil 5.10: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanoçinko(II) tetraiyodür (10).

5.11. 4-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (11) Sentezi [50]

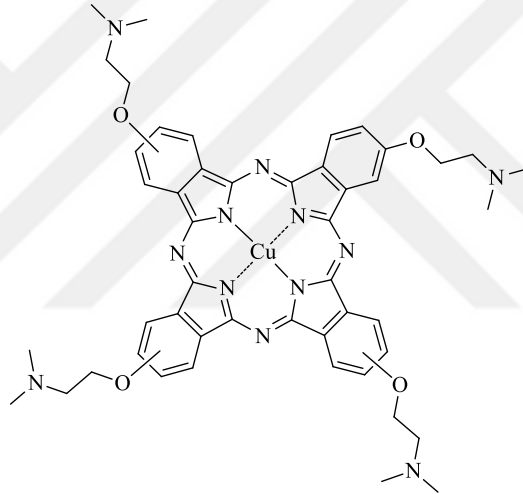
4-Nitroftalonitril (3 g, 17,33 mmol) ve 2-dimetilaminoetanol (1,69g, 19 mmol) iki boyunlu bir balonda 50 mL kuru DMSO çözücüsünde azot atmosferi altında karıştırılır. Karışıma porsiyonlar halinde yaklaşık 1,5 saatte K_2CO_3 (3,58 g, 26 mmol) ilave edilir ve 2 saat sonra azot gazı kesilir. Reaksiyon karışımı 4 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Sonra 200 mL buz/su karışımına dökülür. Oluşan ürün reaksiyon karışımından toluen ile ekstraksiyon (4x200 mL) yapılarak ayrılır. Elde edilen viskoz sıvı madde alümina dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak diklorometan/metanol (20:1) karışımı kullanılarak saflaştırılır. $C_{12}H_{13}N_3O$, verim: 1,98 g (%53).



Şekil 5.11: 4-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (**11**) sentezi.

5.12. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (12**) Sentezi**

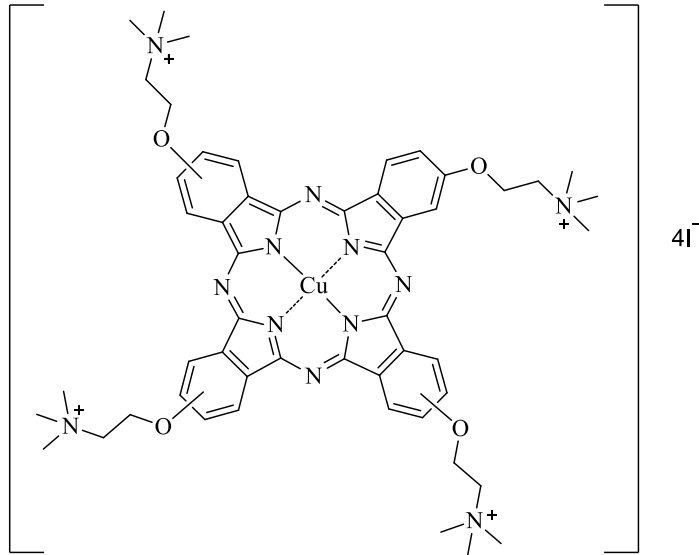
Kapalı bir tüpte **11** bileşiği (0,3 g, 1,394 mmol) ve susuz CuCl_2 (0,047 g, 0,35 mmol) 2 mL 2-dimetilaminoetanolda azot atmosferi altında 140°C 'de 1 gün karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 mL buzlu suya dökülür. Çökelti süzülür, defalarca saf su, metanol ve etanol ile yıkanarak temizlenir. $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Cu}$, verim: 0,09 g (%28), E.N.> 200°C .



Şekil 5.12: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (**12**).

5.13. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) Tetraiyodür (13**) Sentezi**

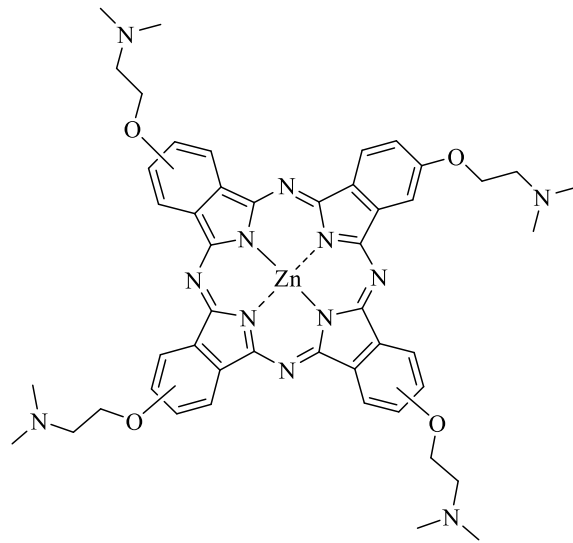
12 bileşiği (0,08 g, 0,086 mmol) ve metil iyodür (0,061 g, 0,432 mmol) tek boyunlu reaksiyon balonunda 50 mL kloroformda çözülür. Reaksiyon karışımı 15 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılır. Sonra kloroform döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırılır. Oluşan ürün etil asetat, THF, kloroform, diklorometan ve aseton ile defalarca yıkanarak saflaştırılır. $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{Cu}_4\text{N}_{12}\text{O}_4$, verim: 0,108 g (%84), E.N.> 200°C .



Şekil 5.13: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) tetrayodür (**13**).

5.14. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (14**) Sentezi [51]**

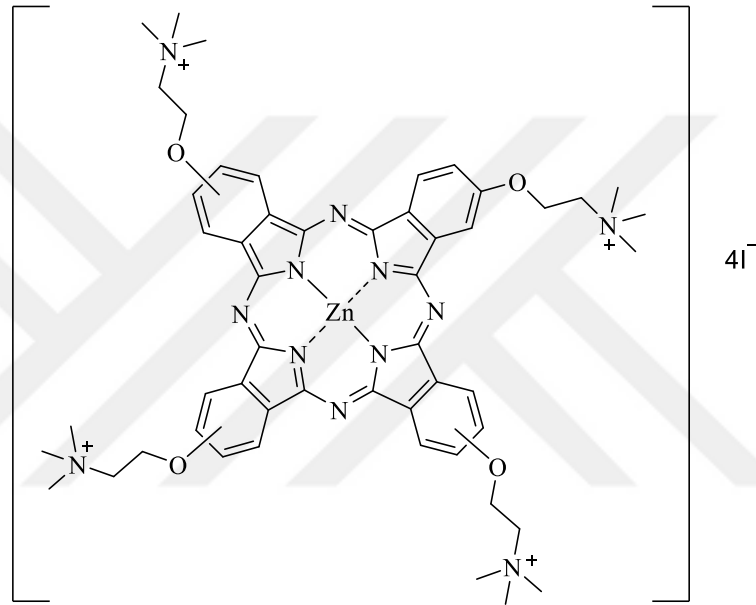
11 bileşiği (0,3 g, 1,394 mmol) ve susuz $Zn(CH_3COO)_2$ (0,064 g, 0,35 mmol) kapalı bir tüpte 2 mL 2-dimetilaminoetanolda azot atmosferi altında $140^\circ C$ 'de 1 gün karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 150 mL buzlu suya dökülür. Çöken kısım süzülür, defalarca saf su ve hekzan ile yıkanarak temizlenir. $C_{48}H_{52}N_{12}O_4Zn$, verim: 0,126 g (%39), E.N.> $200^\circ C$.



Şekil 5.14: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (**14**).

5.15. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) Tetraiyodür (15) Sentezi [51]

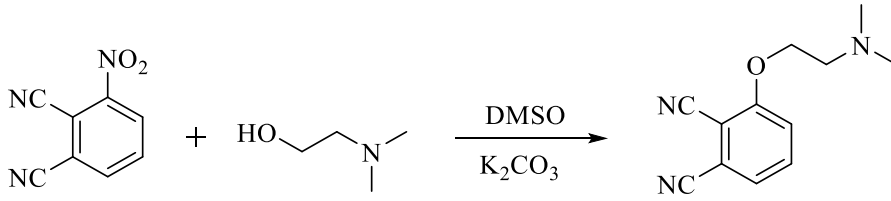
14 bileşiği (0,12 g, 0,129 mmol) ve metil iyodür (0,092 g, 0,648 mmol) 50 mL kloroformda çözülür. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında kaynatılarak 15 saat karıştırılır. Daha sonra kloroform döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırılır. Elde edilen ürün etil asetat, THF, kloroform, diklorometan ve aseton ile defalarca yıkanarak saflaştırılır. $C_{52}H_{64}ZnI_4N_{12}O_4$, verim: 0,16 g (%83), E.N.>200°C.



Şekil 5.15: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) tetraiyodür (15).

5.16. 3-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (16) Sentezi [49]

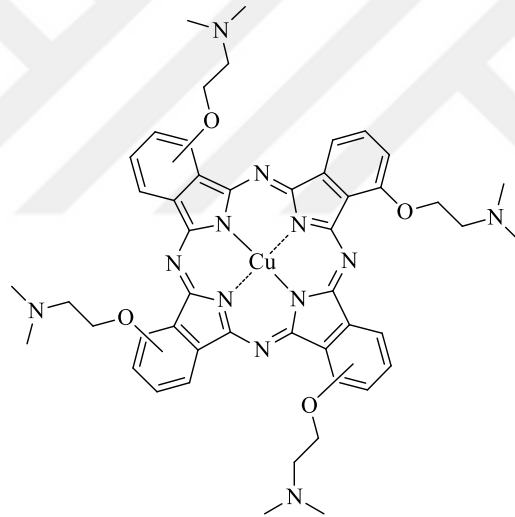
3-Nitroftalonitril (3 g, 17,33 mmol) ve 2-dimetilaminoetanol (1,69 g, 19 mmol) iki boyunlu bir balonda 50 mL kuru DMSO çözücüsünde azot atmosferi altında karıştırılır. Karışıma porsiyonlar halinde yaklaşık 1,5 saatte K_2CO_3 (3,58 g, 26 mmol) ilave edilir ve 2 saat sonra azot gazı kesilir. Reaksiyon karışımı 3 gün 50°C'de karıştırılır. Sonra 200 mL buz/su karışımına dökülür. Oluşan ürün reaksiyon karışımından kloroform ile ekstraksiyon (4x200 mL) yapılarak ayrılır. Elde edilen viskoz sıvı madde alümina dolgululu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak diklorometan/metanol (20:1) karışımı kullanılarak saflaştırılır. $C_{12}H_{13}N_3O$, verim: 1,69 g (%45).



Şekil 5.16: 3-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (**16**) sentezi.

5.17. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (**17**) Sentezi

16 bileşiği (0,3 g, 1,394 mmol) ve susuz CuCl_2 (0,047 g, 0,35 mmol) 2-dimetilaminoetanolda azot atmosferi altında 140°C 'de 1 gün karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 mL buzlu suya dökülür. Çöken kısım süzülür, defalarca saf su ve hekzan ile yıkanarak temizlenir. $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Cu}$, verim: 0,106 g (%33), E.N. $>200^\circ\text{C}$.

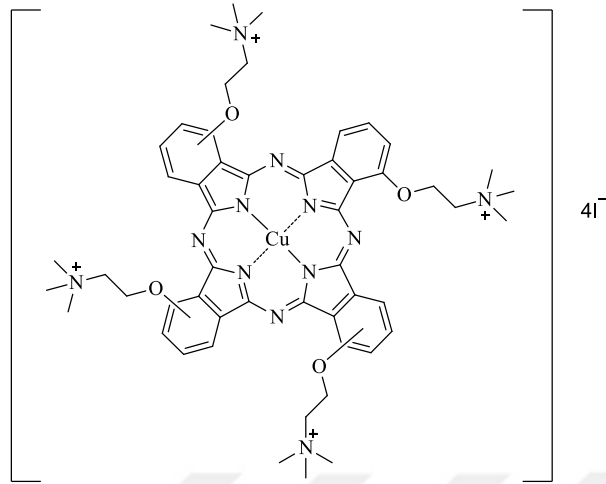


Şekil 5.17: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (**17**).

5.18. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) Tetraiyodür (**18**) Sentezi

17 bileşiği (0,05 g, 0,054 mmol) ve metil iyodür (0,039 g, 0,27 mmol) tek boyunlu reaksiyon balonunda 50 mL kloroformda çözülür. Reaksiyon karışımı 20 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılır. Kloroform döner buharlaştırıcıda vakumla uzaklaştırıldıktan sonra kalan katı ürün etil asetat, THF, hekzan, kloroform,

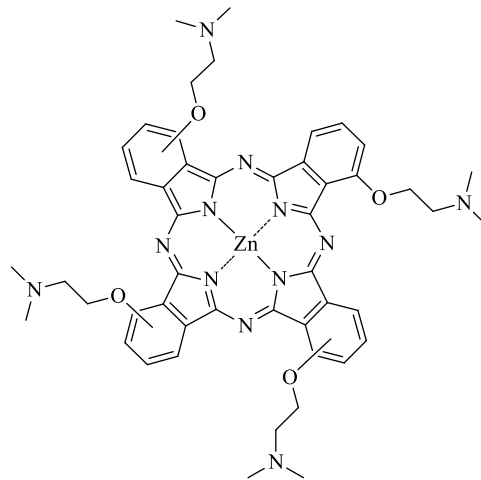
diklorometan ve soğuk aseton ile defalarca yıkanarak saflaştırılır. $C_{52}H_{64}Cu_4N_{12}O_4$, verim: 0,069 g (%85), E.N.>200°C.



Şekil 5.18: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) tetrayodür (**18**).

5.19. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (**19**) Sentezi [49]

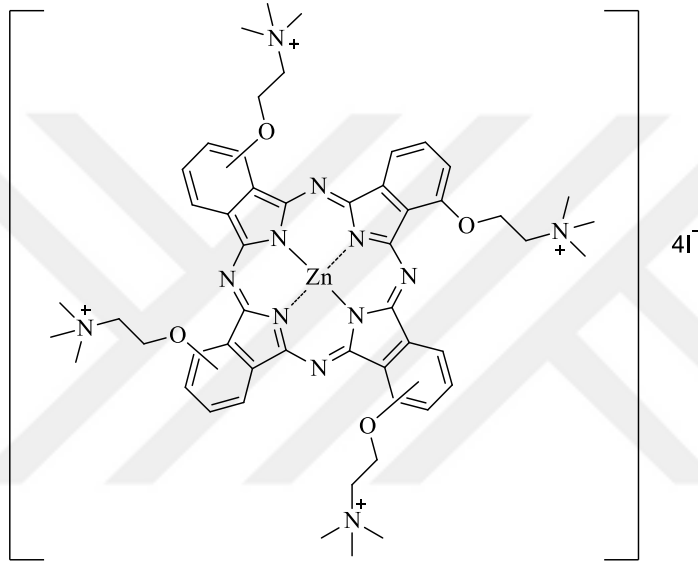
Kapalı bir tüpte **16** bileşiği (0,3 g, 1,394 mmol) ve susuz $Zn(CH_3COO)_2$ (0,064 g, 0,35 mmol) 2-dimetilaminoetanolda azot atmosferi altında 140°C'de 1 gün karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı 100 mL buzlu suya dökülür. Çöken kısım süzülür, defalarca saf su ve hekzan ile yıkanarak temizlenir. $C_{48}H_{52}N_{12}O_4Zn$, verim: 0,081 g (%25), E.N.>200°C.



Şekil 5.19: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (**19**).

5.20. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyanoçinko(II) Tetrayodür (20)
Sentezi [49]

19 bileşiği (0,06 g, 0,065 mmol) ve metil iyodür (0,046 g, 0,324 mmol) tek boyunlu reaksiyon balonunda 50 mL kloroformda 15 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılır. Sonra kloroform döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırılır. Oluşan katı ürün kloroform, diklorometan ve hekzan ile defalarca yıkanarak saflaştırılır. $C_{52}H_{64}ZnI_4N_{12}O_4$, verim: 0,114 g (%76), E.N.>200 °C.



Şekil 5.20: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyanoçinko(II) tetrayodür (20).

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmada ilk olarak 4-nitroftalonitril ile 2-dimetilaminoetantiyol hidroklorür arasında DMSO'da K_2CO_3 varlığında nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu gerçekleştirilerek literatürde olan 4-(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (**1**) ligandı ftalosiyanın sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmak üzere %68 verimle sentezlenmiştir [48].

1 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 2229 cm^{-1} 'de keskin bir bant olarak $C\equiv N$ gerilme titreşimleri, 3025 cm^{-1} 'de aromatik CH gerilme titreşimleri, $2971\text{-}2778\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilme titreşimleri ve 1215 cm^{-1} 'de C-S gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Şekil A.1) [48].

1 bileşiğinin d_6 -DMSO içinde alınan 1H -NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri aromatik protonlar için $8,02\text{-}7,74\text{ ppm}$ 'de, SCH_2 protonları için triplet olarak $3,26\text{ ppm}$ 'de, NCH_2 protonları için triplet olarak $2,53\text{ ppm}$ 'de ve NCH_3 protonları için singlet olarak $2,17\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkmıştır (Şekil A.2). d_6 -DMSO'da alınan ^{13}C -NMR spektrumunda ise kimyasal kayma değerleri $109,88\text{-}147,71$ (Ar-C), $115,48$, $116,14$ ($C\equiv N$), $57,26$ (CH_2 -N), $45,25$ (CH_3 -N), $29,78$ (CH_2 -S) ppm olarak ortaya çıkmıştır (Şekil A.3) [48].

1 bileşiği ile $CuCl_2$ 2-dimetilaminoetanolda $140^\circ C$ 'de 1 gün karıştırılarak siklotetramerizasyon reaksiyonu ile tetra periferal süstitüe bakır ftalosiyanın (**2**) %26 verimle sentezlenmiştir. **2** bileşiği kloroformda metil iyodür ile 1 gün kaynatılarak suda çözünür katyonik bakır ftalosiyanın olan **3** bileşiği %73 verimle sentezlenmiştir.

2 bileşiğinin FT-IR spektrumunda **1** bileşiğine ait $C\equiv N$ pikinin bulunmaması siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin göstergesidir. Ayrıca $2938\text{-}2772\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilme titreşimleri ve 1251 cm^{-1} 'de C-S gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Şekil A.4). **3** bileşiğinin FT-IR spektrumunda ise 3007 cm^{-1} 'de aromatik CH gerilme titreşimleri, $2919\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilme titreşimleri ve 1251 cm^{-1} 'de C-S gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Şekil A.6).

1 bileşiği ile $Zn(CH_3COO)_2$ 'ın 2-dimetilaminoetanolda $140^\circ C$ 'de 1 gün karıştırılmasıyla gerçekleştirilen siklotetramerizasyon reaksiyonu ile tetra periferel sübstitüe çinko ftalosiyenin (**4**) %30 verimle sentezlenmiştir. **4** bileşiğinin kloroformda metil iyodür ile 1 gün kaynatılmasıyla suda çözünür katyonik çinko ftalosiyenin (**5**) %80 verimle sentezlenmiştir [48].

4 bileşiği **1** bileşiğinin siklotetramerizasyon ürünü olduğu için FT-IR spektrumunda $C\equiv N$ piki göstermemekle beraber gerilme titreşimlerini 3007 cm^{-1} 'de aromatik CH, $2954\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1237 cm^{-1} 'de C-S pikleri şeklinde göstermiştir (şekil A.9). **5** bileşiği ise FT-IR spektrumunda gerilme titreşimlerini 3009 cm^{-1} 'de aromatik CH, $2945\text{-}2818\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1237 cm^{-1} 'de C-S bantları olarak göstermiştir (şekil A.11) [48].

5 bileşiğinin d_6 -DMSO içindeki 1H -NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri geniş pikler biçiminde aromatik protonlar için $9,35\text{-}8,30\text{ ppm}$ 'de, SCH_2 protonları için $3,94\text{ ppm}$ 'de, NCH_2 protonları için $3,82\text{ ppm}$ 'de ve NCH_3 protonları için $3,27\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkmıştır (şekil A.12) [48].

Çalışmanın ikinci kısmında 3-nitroftalonitril ile 2-dimetilaminoetantiyol hidroklorür arasında DMF'de K_2CO_3 varlığında nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu gerçekleştirilerek literatürde bulunan 3-(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (**6**) ligandı ftalosiyenin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmak amacıyla %43 verimle sentezlenmiştir [49].

6 bileşiğinin FT-IR spektrumunda gerilme titreşimleri 2230 cm^{-1} 'de keskin olarak $C\equiv N$, 3072 cm^{-1} 'de aromatik CH, $2972\text{-}2776\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1268 cm^{-1} 'de C-S pikleri şeklinde gözlenmiştir (şekil A.15) [49].

6 bileşiğinin $CDCl_3$ içinde alınan 1H -NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri aromatik protonlar için $7,67\text{-}7,27\text{ ppm}$, SCH_2 protonları için triplet olarak $3,20\text{ ppm}$, NCH_2 protonları için triplet olarak $2,66\text{ ppm}$ ve NCH_3 protonları için singlet olarak $2,31\text{ ppm}$ olarak gözlenmiştir (şekil A.16). $CDCl_3$ 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumunda ise kimyasal kayma değerleri $113,79\text{-}145,49$ (Ar-C), $117,36$, $115,27$ ($C\equiv N$), $57,70$ ($CH_2\text{-N}$), $45,21$ ($CH_3\text{-N}$), $31,54$ ($CH_2\text{-S}$) ppm olarak gözlenmiştir (şekil A.17) [49].

6 bileşiği ile $CuCl_2$ 'n 2-dimetilaminoetanol ve $140^\circ C$ 'de 1 gün süreli siklotetramerizasyon reaksiyonundan tetra non-periferel sübstitüe bakır ftalosiyenin

(7) %21 verimle elde edilmiştir. 7 bileşiği ile metil iyodür kloroformda 1 gün kaynatılarak suda çözünür katyonik bakır ftalosiyanın (8) %82 verimle elde edilmiştir.

7 bileşiğinin FT-IR spektrumunda siklotetramerizasyonun kanıtı olarak 6 bileşiğine ait $C\equiv N$ piki bulunmamaktadır. 3037 cm^{-1} 'de aromatik CH, $2958\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1246 cm^{-1} 'de C-S gerilme titreşimleri bulunmaktadır (Şekil A.18). 8 bileşiğinin FT-IR spektrumunda ise 3004 cm^{-1} 'de aromatik CH, $2917\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1232 cm^{-1} 'de C-S gerilme titreşimleri bulunmaktadır (Şekil A.20).

6 bileşiği ile $Zn(CH_3COO)_2$ arasında 2-dimetilaminoetanol ve 140°C 'de 1 gün boyunca gerçekleştirilen siklotetramerizasyon reaksiyonuyla tetra non-periferale süstitüe çinko ftalosiyanın (9) %30 verimle sentezlenmiştir. 9 bileşiği kloroformda metil iyodür ile 1 gün kaynatılarak suda çözünür katyonik çinko ftalosiyanın olan 10 bileşiği %76 verimle sentezlenmiştir [49].

9 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 6 bileşiğindeki $C\equiv N$ piki bulunmadığına göre siklotetramerizasyon gerçekleşmiş demektir. 3007 cm^{-1} 'de aromatik CH, $2954\text{-}2822\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1237 cm^{-1} 'de C-S gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Şekil A.23). 10 bileşiğinde ise 3007 cm^{-1} 'de aromatik CH, $2954\text{-}2818\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1237 cm^{-1} 'de C-S gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Şekil A.26) [49].

9 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu $d_6\text{-DMSO}$ 'da alınarak kimyasal kayma değerleri yayvan pikler biçiminde aromatik protonlar için $8,03\text{-}7,51\text{ ppm}$ 'de, SCH_2 protonları için $3,20\text{ ppm}$ 'de, NCH_2 protonları için $2,73\text{ ppm}$ 'de ve NCH_3 protonları için $2,20\text{ ppm}$ 'de gözlenirken (Şekil A.24) 10 bileşiğinin $d_6\text{-DMSO}$ 'daki $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise kimyasal kayma değerleri yayvan pikler halinde aromatik protonlar için $9,35\text{-}7,44\text{ ppm}$ 'de, SCH_2 protonları için $4,07\text{ ppm}$ 'de, NCH_2 protonları için $3,38\text{ ppm}$ 'de ve NCH_3 protonları için $3,15\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir (Şekil A.27) [49].

Çalışmanın devamında 4-nitroftalonitril ile 2-dimetilaminoetanol DMSO 'da K_2CO_3 varlığında nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonuna sokularak literatürde olan 4-(2-dimetilaminoetoksi)ftalonitril (11) ligandı ftalosiyanın sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmak üzere %53 verimle elde edilmiştir [50].

11 bileşiğinin FT-IR spektrumunda gerilme titreşimleri 2230 cm^{-1} 'de sivri $C\equiv N$ piki, 3080 cm^{-1} 'de aromatik CH piki, $2948\text{-}2777\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH piki ve 1250 cm^{-1} 'de

eter (C-O-C) piki olarak elde edilmiştir (Şekil A.30) [50].

11 bileşiğinin d_6 -DMSO içindeki kimyasal kayma değerleri $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik protonlar için 8,02-7,43 ppm'de, OCH_2 protonları için triplet olarak 4,20 ppm'de, NCH_2 protonları için triplet olarak 2,63 ppm'de ve NCH_3 protonları için singlet olarak 2,19 ppm'de ortaya çıkarken (Şekil A.31) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise 106,30-162,35 (Ar-C), 116,71, 116,17 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 67,59 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 57,64 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 45,84 ($\text{CH}_3\text{-N}$) ppm olarak ortaya çıkmıştır (Şekil A.32) [50].

11 bileşiği ve CuCl_2 2-dimetilaminoetanolda 140°C 'de 1 gün süreyle siklotetramerizasyon reaksiyonuna sokularak %28 verimle tetra periferel süstitüe bakır ftalosiyanın (**12**) sentezlenmiştir. **12** bileşiği kloroformda metil iyodür ile 1 gün kaynatılarak %84 verimle suda çözünür katyonik bakır ftalosiyanın (**13**) sentezlenmiştir.

11 bileşiğinin siklotetramerizasyon ürünü olan **12** bileşiğinin FT-IR spektrumunda $\text{C}\equiv\text{N}$ piki görülmezken $2963\text{-}2875\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1233 cm^{-1} 'de eter (C-O-C) pikleri görülmüştür (Şekil A.33). **13** bileşiğinin FT-IR spektrumunda ise 3010 cm^{-1} 'de aromatik CH, $2936\text{-}2875\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1229 cm^{-1} 'de eter (C-O-C) pikleri görülmüştür (Şekil A.36).

11 bileşiğinin $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile 2-dimetilaminoetanolda 140°C 'de 1 gün boyunca siklotetramerizasyon reaksiyonuna girmesi sonucunda tetra periferel süstitüe çinko ftalosiyanın (**14**) %39 verimle elde edilmiştir. **14** bileşiği ile metil iyodürün kloroformda 1 gün kaynatılmasından suda çözünür katyonik çinko ftalosiyanın (**15**) %83 verimle elde edilmiştir [51].

14 bileşiğinin FT-IR spektrumunda **11** bileşiğine ait $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin bulunmaması siklotetramerizasyonun kanıtıdır. Ayrıca 3050 cm^{-1} 'de aromatik CH, $2958\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1225 cm^{-1} 'de eterik (C-O-C) gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Şekil A.39). **15** bileşiğinde ise 3010 cm^{-1} 'de aromatik CH, $2949\text{-}2826\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1225 cm^{-1} 'de eterik (C-O-C) gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Şekil A.41) [51].

15 bileşiğinin d_6 -DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda kimyasal kayma değerleri geniş bantlar halinde 9,16-7,81 ppm'de (aromatik protonlar), 5,10 ppm'de (OCH_2 protonları), 4,21 ppm'de (NCH_2 protonları) ve 3,49 ppm'de (NCH_3 protonları)

ortaya çıkmıştır (Şekil A.42) [51].

Çalışmanın son kısmında 3-nitroftalonitril ve 2-dimetilaminoetanol kullanılarak DMSO'da K_2CO_3 varlığında nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu gerçekleştirilerek literatürde yer alan 3-(2-dimetilaminoetoksi)ftalonitril (**16**) ligandı ftalosiyanın sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmak için %45 verimle elde edilmiştir [49].

16 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 2228 cm^{-1} 'de keskin bir bant olarak $C\equiv N$, 3091 cm^{-1} 'de aromatik CH, $2971\text{-}2764\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1288 cm^{-1} 'de eterik (C-O-C) gerilme titreşimleri görülmüştür (Şekil A.45) [49].

16 bileşiğinin d_6 -DMSO'daki kimyasal kayma değerleri 1H -NMR spektrumunda aromatik protonlar için $7,84\text{-}7,65\text{ ppm}$ 'de, OCH_2 protonları için triplet olarak $4,30\text{ ppm}$ 'de, NCH_2 protonları için triplet olarak $2,68\text{ ppm}$ 'de ve NCH_3 protonları için singlet olarak $2,23\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkmıştır (Şekil A.46). ^{13}C -NMR spektrumunda ise $103,35\text{-}161,39$ (Ar-C), $115,81, 114,11$ ($C\equiv N$), $68,67$ ($CH_2\text{-O}$), $57,58$ ($CH_2\text{-N}$), $46,02$ ($CH_3\text{-N}$) ppm olarak ortaya çıkmıştır (Şekil A.47) [49].

16 bileşiği ile $CuCl_2$ arasında gerçekleştirilen siklotetramerizasyon reaksiyonu 2-dimetilaminoetanol ve $140^\circ C$ 'de 1 gün sürdürülerek %33 verimle tetra non-periferal süstitüe bakır ftalosiyanın (**17**) sentezlenmiştir. **17** bileşiğinin kloroformda metil iyodür ile 1 gün kaynatılmasıyla suda çözünür katyonik bakır ftalosiyanın olan **18** bileşiği %85 verimle sentezlenmiştir.

16 bileşiğinin siklotetramerizasyonundan oluşan **17** bileşiğinin FT-IR spektrumunda $C\equiv N$ piki yoktur. **17** bileşiğinde 3064 cm^{-1} 'de aromatik CH, $2934\text{-}2766\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1247 cm^{-1} 'de eter (C-O-C) pikleri varken (Şekil A.48) **18** bileşiğinde ise 3002 cm^{-1} 'de aromatik CH, $2923\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH ve 1249 cm^{-1} 'de eter (C-O-C) pikleri vardır (Şekil A.51).

16 bileşiği ve $Zn(CH_3COO)_2$ 2-dimetilaminoetanol içinde $140^\circ C$ 'de 1 gün boyunca siklotetramerizasyon reaksiyonuna girerek %25 verimle tetra non-periferal süstitüe $ZnPc$ (**19**) oluşturmuştur. **19** bileşiği kloroformda CH_3I ile 1 gün kaynatarak %76 verimle suda çözünür katyonik $ZnPc$ olan **20** bileşiğini oluşturmuştur [49].

19 bileşiğinin FT-IR spektrumunda siklotetramerizasyondan dolayı **16** bileşiğine ait

C≡N piki belirmemiştir. Gerilme titreşimleri **19** bileşiğinde 3064 cm⁻¹'de aromatik CH, 2934-2774 cm⁻¹'de alifatik CH ve 1236 cm⁻¹'de eter (C-O-C) bantları şeklinde belirirken (Şekil A.54) **20** bileşiğinde ise 3021 cm⁻¹'de aromatik CH, 2924-2849 cm⁻¹'de alifatik CH ve 1235 cm⁻¹'de eter (C-O-C) bantları şeklinde belirmiştir (Şekil A.58) [49].

19 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu d₆-DMSO'da alınarak kimyasal kayma değerleri yayvan pikler olarak 8,92-7,70 ppm'de (aromatik protonlar), 4,76 ppm'de (OCH₂ protonları), 2,55 ppm'de (NCH₂ protonları) ve 2,37 ppm'de (NCH₃ protonları) elde edilirken (Şekil A.55) **20** bileşiğinin d₆-DMSO'daki ¹H-NMR spektrumunda ise kimyasal kayma değerleri yayvan pikler olarak 9,14-7,81 ppm'de (aromatik protonlar), 5,33 ppm'de (OCH₂ protonları), 4,44 ppm'de (NCH₂ protonları) ve 3,55 ppm'de (NCH₃ protonları) elde edilmiştir (Şekil A.59) [49].

MALDI-TOF yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında molekül ağırlığını veren [M]⁺ piki **12** bileşiğinde 924,300, **17** bileşiğinde 924,245 ve **19** bileşiğinde 926,413 [49] olarak bulunmuş ve bu bileşiklerin yapıları doğrulanmıştır (Şekil A.35,A.50,A.57).

Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumlarında gözlenen 300-400 nm bölgesindeki B bandı ve 600-700 nm bölgesindeki Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun önemli bir kanıtıdır. **2** bileşiğinin THF'deki spektrumunda B bandı 347 nm ve Q bandı 689 nm'de gözlenmiştir (Şekil A.5). **2** bileşiğinin kuaternize türevi olan **3** bileşiğinin DMSO'daki spektrumunda B bandı 357 ve Q bandı 689 nm'de gözlenirken sudaki spektrumunda ise B bandı 336 ve Q bandı 684 nm'de gözlenmiştir (Şekil A.7,A.8). **4** bileşiğinin DMF'deki spektrumunda B bandı 349 nm ve Q bandı 687 nm'de belirmiştir (Şekil A.10) [48]. **4** bileşiğinin kuaternize türevi olan **5** bileşiğinin DMSO'daki B bandı 358 ve Q bandı 689 nm'de belirirken sudaki spektrumunda ise B bandı 339 ve Q bandı 685 nm'de belirmiştir (Şekil A.13,A.14) [48]. **7** bileşiğinin THF'de B bandı 323 nm ve Q bandı 711 nm'de ortaya çıkmıştır (Şekil A.19). **7** bileşiğinden kuaternize olan **8** bileşiğinin DMSO'daki spektrumunda B bandı 333 ve Q bandı 709 nm'de gözlenirken sudaki spektrumunda ise B bandı 335 ve Q bandı 703 nm'de gözlenmiştir (Şekil A.21,A.22). **9** bileşiği DMF'de B bandını 344 nm ve Q bandını 698 nm'de göstermiştir (Şekil A.25) [49]. **9** bileşiğinden kuaternize edilen **10** bileşiğinin DMSO'daki B bandı 338 ve Q bandı 708 nm'de belirirken sudaki B bandı 329 ve Q bandı 693 nm'de belirmiştir (Şekil A.28,A.29) [49]. **12** bileşiğinin

THF'deki B bandı 343 nm ve Q bandı 678 nm'de gözlenmiştir (Şekil A.34). **12** bileşiğinin kuaterner türevi olan **13** bileşiği DMSO'da B bandını 343 ve Q bandını 679 nm'de gösterirken suda ise B bandını 332 ve Q bandını 678 nm'de göstermiştir (Şekil A.37,A.38). **14** bileşiğinin DMF'deki spektrumunda B bandı 352 nm ve Q bandı 679 nm'de ortaya çıkmıştır (Şekil A.40) [51]. **14** bileşiğinden kuaternize edilen **15** bileşiğinin DMSO'daki spektrumunda B bandı 358 ve Q bandı 682 nm'de görünürken sudaki spektrumunda ise B bandı 340 ve Q bandı 670 nm'de görünmüştür (Şekil A.43,A.44) [51]. **17** bileşiğinin THF'deki spektrumunda B bandı 349 nm ve Q bandı 698 nm'de gözlenirken (Şekil A.49) bu bileşiğin kuaterner türevi olan **18** bileşiğinin DMSO'daki spektrumunda B bandı 365 nm ve Q bandı 703 nm ve sudaki spektrumunda ise B bandı 347 nm ve Q bandı 692 nm'de gözlenmiştir (Şekil A.52,A.53). **19** bileşiğinin DMF'de B bandı 345 nm ve Q bandı 697 nm'de görünürken (Şekil A.56) bu bileşikten kuaternize olan **20** bileşiğinin DMSO'da B bandı 329 nm ve Q bandı 704 nm ve suda ise B bandı 327 nm ve Q bandı 694 nm'de görünmüştür (Şekil A.60,A.61) [49].

Çalışmada sentezlenmiş olan katyonik bakır ve çinko ftalosiyanimler suda iyi çözünürlük göstermiştir. Ftalosiyanimlerde sterik olarak daha engelli konumlar olan non-periferel konumlardaki süstitüentler makro halkanın düzlemselliğini daha iyi bozup moleküller arasındaki mesafeyi daha çok açtığından (daha çok agregasyonu azalttığından) çalışmadaki tetra non-periferel süstitüe bakır ve çinko ftalosiyanimler diğerlerine göre suda daha iyi çözünmüştür. Ayrıca non-periferel süstitüe ftalosiyanimlerde Q bandı periferel süstitüe türevlerine göre kırmızıya kayma göstererek daha uzun dalga boylarında belirir. Bu durum non-periferel süstitüe ftalosiyanimleri fotodinamik terapi gibi biyolojik ve tıbbi uygulamalar için daha cazip kılar. Çalışmadaki non-periferel süstitüe Pc'lerde Q bandı periferel türevlerine göre 10-20 nm civarında kırmızıya kayma göstermiştir. Son olarak süstitüentleri makro halkaya S ile bağlanmış olan Pc'lerde Q bandı O ile bağlanmış olan türevlerine göre daha uzun dalga boylarında çıkmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] Şener, M. K., Koçak, M. B. ve Cihan, A. (2005). Hacimli esterik sübstitüentler içeren ftalosiyanimler, *İTÜ Dergisi C: Fen Bilimleri*, 3(1), 59-66.
- [2] Yazıcı, A. ve Yılmaz, E. (2013). Geranioksi Sübstitüentli Mononükleer Metalli Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(2), 71-78.
- [3] Arslan, S. ve Yılmaz, İ. (2009). Yeni, suda çözünür kobalt(II)ftalosiyanimin spektroeletrokimyasal ve elektrokatalitik davranışlarının incelenmesi, *İTÜ Dergisi D: Fen Bilimleri*, 7(1), 99-110.
- [4] Korkut, S. E. (2013). *Yeni tip ftalosiyanimlerin sentezi* (Doktora tezi). YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] Dini, D. & Hanack, M. (2003). Physical properties of phthalocyanine-based materials. In K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Eds.), *The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Properties and Materials* (Vol. 17, pp. 1-36). Boston, Mass, USA: Elsevier Science.
- [6] Gümrükçü, G., Karaoğlan, G. K., Erdoğan, A., Gül, A. & Avcıata, U. (2014). Photophysical, Photochemical, and BQ Quenching Properties of Zinc Phthalocyanines with Fused or Interrupted Extended Conjugation, *Journal of Chemistry*, 2014.
- [7] Yazıcı, A. ve Avcı, A. (2013). Oktakis-[4-(1,2,4-triazol-1-il)fenoksi] Sübstitüe Metalli Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(1), 28-37.
- [8] Akkuş, F. (2011). *Nonperiferal grup taşıyan benzopirrolük bileşiklerin sentezi, karakterizasyonu ve kompleks oluşumlarının incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [9] Nar, I. (2010). *Hacimli gruplarla sübstitüe ftalosiyanim kompleksleri* (Yüksek lisans tezi). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] Harputlu, E. (2014). *Yeni tür makrohalkalı yapıların sentezi ve kanser tedavi potansiyelinin in vitro saptaması* (Yüksek lisans tezi). Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [11] Aytekin, A. (2006). *Rijid gruplar içeren ftalosiyanimler* (Yüksek lisans tezi). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] Chernonosov, A. A., Ermilov, E. A., Röder, B., Solovyova, L. I. & Fedorova, O. S. (2014). Effect of Some Substituents Increasing the

Solubility of Zn(II) and Al(III) Phthalocyanines on Their Photophysical Properties, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2014.

- [13] **Gümrükçü, G.** (2010). *Yeni mono ve bis ftalosiyeninlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi* (Doktora tezi). YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Bilen, B. S.** (2014). *Fonksiyonel gruplara sahip ftalosiyeninlerin sentezi* (Yüksek lisans tezi). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] **Sürgün, S.** (2008). *Fonksiyonel gruplar içeren ftalosiyeninlerin ve metal komplekslerinin sentezi* (Yüksek lisans tezi). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] **Erol, Z. N.** (2014). *Kalikspirol bağlı yeni tip ftalosiyenin sentezi ve anyon bağlama özellikleri* (Yüksek lisans tezi). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] **Christie, R. M.** (2001). Chapter 5: Phthalocyanines. In *Colour Chemistry* (1st ed., pp. 92-101). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- [18] **Elmalı, D. ve Demirel, G. Ö.** (2013). (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadekaflorodesil) (Metil) Sulfan Süstitüe Titanyum Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A - Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, 14(2), 135-142.
- [19] **Leznoff, C. C. & Lever, A. B. P.** (1993). *Phthalocyanines: Properties and Applications* (Vol. 3). New York: VCH.
- [20] **Dumoulin, F., Durmuş, M., Ahsen, V. & Nyokong, T.** (2010). Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs, *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2792-2847.
- [21] **Özkaya, S. & Ağırtaş, M. S.** (2011). Synthesis of New Metallophthalocyanines Substituted with Dissimilar Groups, *Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences*, 16(2), 40-44.
- [22] **Kim, H.-S., Muthukumar, P., Ku, K.-S. & Son, Y.-A** (2015). Synthesis and Characterization of Water-Soluble Phthalocyanine Copper(II) Complex and Its Coloration on Acrylic Fibers, *Fibers and Polymers*, 16(12), 2552-2557.
- [23] **Saydan, N., Durmuş, M., Dizge, M. G., Yaman, H., Gürek, A. G., Antunes, E., Nyokong, T. & Ahsen, V.** (2009). Water-soluble phthalocyanines mediated photodynamic effect on mesothelioma cells, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13, 681-690.
- [24] **Durmuş, M. & Ahsen, V.** (2010). Water-soluble cationic gallium(III) and indium(III) phthalocyanines for photodynamic therapy, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 104, 297-309.
- [25] **Durmuş, M., Yaman, H., Göl, C., Ahsen, V. & Nyokong, T.** (2011). Water-

soluble quaternized mercaptopyridine-substituted zinc-phthalocyanines: Synthesis, photophysical, photochemical and bovine serum albumin binding properties, *Dyes and Pigments*, *91*, 153-163.

- [26] **Filippis, M. P. D., Dei, D., Fantetti, L. & Roncucci, G.** (2000). Synthesis of a new water-soluble octa-cationic phthalocyanine derivative for PDT, *Tetrahedron Letters*, *41*, 9143-9147.
- [27] **Makhseed, S., Machacek, M., Alfadly, W., Tuhl, A., Vinodh, M., Simunek, T., Novakova, V., Kubat, P., Rudolfe, E. & Zimcik, P.** (2013). Water-soluble non-aggregating zinc phthalocyanine and in vitro studies for photodynamic therapy, *ChemComm*, *49*(95), 11119-11234.
- [28] **Liu, W., Jensen, T. J., Fronczek, F. R., Hammer, R. P., Smith, K. M. & Vicente, M. G. H.** (2005). Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, *48*, 1033-1041.
- [29] **Zharkova, N. N., Kozlov, D. N., Smirnov, V. V., Sokolov, V. V., Chissov, V. I., Filonenko, E. V., Sukhin, D. G., Galpern, M. G. & Vorozhtsov, G. N.** (1995). Fluorescence observations of patients in the course of photodynamic therapy of cancer with the photosensitizer PHOTOLENS. In D. Brault, G. Jori, J. Moan, B. Ehrenberg (Eds.), *Photodynamic Therapy of Cancer II* (Vol. 2325, pp. 400-403). Bellingham, Washington, USA: Proc. SPIE.
- [30] **Terao, R., Nakazono, T., Parent, A. R. & Sakai, K.** (2016). Photochemical Water Oxidation Catalyzed by a Water-Soluble Copper Phthalocyanine Complex, *ChemPlusChem*, *81*, 1064-1067.
- [31] **Güzel, E., Koca, A. & Koçak, M. B.** (2017). Anionic water-soluble sulfonated phthalocyanines: microwave-assisted synthesis, aggregation behaviours, electrochemical and in-situ spectroelectrochemical characterisation, *Supramolecular Chemistry*, *29*(7), 536-546.
- [32] **Hammer, R. P., Owens, C. V., Hwang, S.-H., Sayes, C. M. & Soper, S. A.** (2002). Asymmetrical, Water-Soluble Phthalocyanine Dyes for Covalent Labeling of Oligonucleotides, *Bioconjugate Chem.*, *13*(6), 1244-1252.
- [33] **Łapok, Ł.** (2006). *Synthesis and photocatalytic properties of new water-soluble phthalocyanines and related compounds* (Doctoral dissertation). Universität Bremen, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Bremen.
- [34] **Schneider, G., Wöhrle, 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*, 333-342.
- [35] **Kaneko, M., Ueno, H., Masuda, S., Suzuki, K., Okimi, H., Hoshino, M., Łapok, Ł. & Wöhrle, D.** (2005). Quenching of singlet photoexcited state of water soluble phthalocyanines and porphyrins by viologens interacting electrostatically, *Journal of Porphyrins and*

- [36] Łapok, L., Schnurpfeil, G., Gerdes, R., Gorun, S. M., Suvorova, O., Kudryavtseva, G. S. & Wöhrle, D. (2009). Synthesis of charged triazatetrabenzcorroles, phthalocyanines and tetrapyridylporphyrin, and their activities in the co-sensitized photooxidation of 2-mercaptoethanol, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13, 346-357.
- [37] Gui, L., Zhang, Q., Wang, Y., Fang, K., Wang, A., You, X., Zhou, L., Zhou, J. & Wei, S. (2017). Zwitterionic phthalocyanine zinc (II) synthesis, and photodynamic activity comparison with nonionic and cationic phthalocyanine, *Inorganic Chemistry Communications*, 75, 1-4.
- [38] Çolak, S., Durmuş, M. & Yıldız, S. Z. (2016). The water-soluble zwitterionic and cationic tetra-substituted zinc(II) phthalocyanines: Synthesis, photophysical, photochemical and protein binding properties, *Polyhedron*, 113, 115-122.
- [39] Zorlu, Y., Ermeydan, M. A., Dumoulin, F., Ahsen, V., Savoie, H. & Boyle, R. W. (2009). Glycerol and galactose substituted zinc phthalocyanines. Synthesis and photodynamic activity, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8, 312-318.
- [40] Iqbal, Z., Lyubimtsev, A., Herrmann, T., Hanack, M. & Ziegler, T. (2010). Synthesis of octaglycosylated zinc(II) phthalocyanines, *Synthesis*, 18, 3097-3104.
- [41] Furuyama, T., Satoh, K., Kushiya, T. & Kobayashi, N. (2014). Design, Synthesis, and Properties of Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements Showing Main Absorption and Fluorescence Beyond 1000 nm, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 765-776.
- [42] Nemykin, V. N. & Lukyanets, E. A. (2010). Synthesis of substituted phthalocyanines, *ARKIVOC*, 2010(i), 136-208.
- [43] Topuz, B. B., Gündüz, G., Maviş, B. ve Çolak, Ü. (t.y.). Nano titan kaplanmış mika pigment ve bakır ftalosiyanın içeren çift bileşenli pigmentlerin sentezlenmesi. Ankara: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Hacettepe Üniversitesi.
- [44] Ceyhan, T., Altındal, A., Erbil, M. K. & Bekaroğlu, Ö. (2006). Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkythio substituents, *Polyhedron*, 25(3), 737-746.
- [45] Çalışkan, E. (2015). *Klik kimyası ile ftalosiyanın fonksiyonlu fotokürlenabilir kopolimer sentezi ve polimer dağılmış sıvı kristal film hazırlanması* (Yüksek lisans tezi). Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- [46] Okura, I. (2000). *Photosensitization of Porphyrins and Phthalocyanines*.

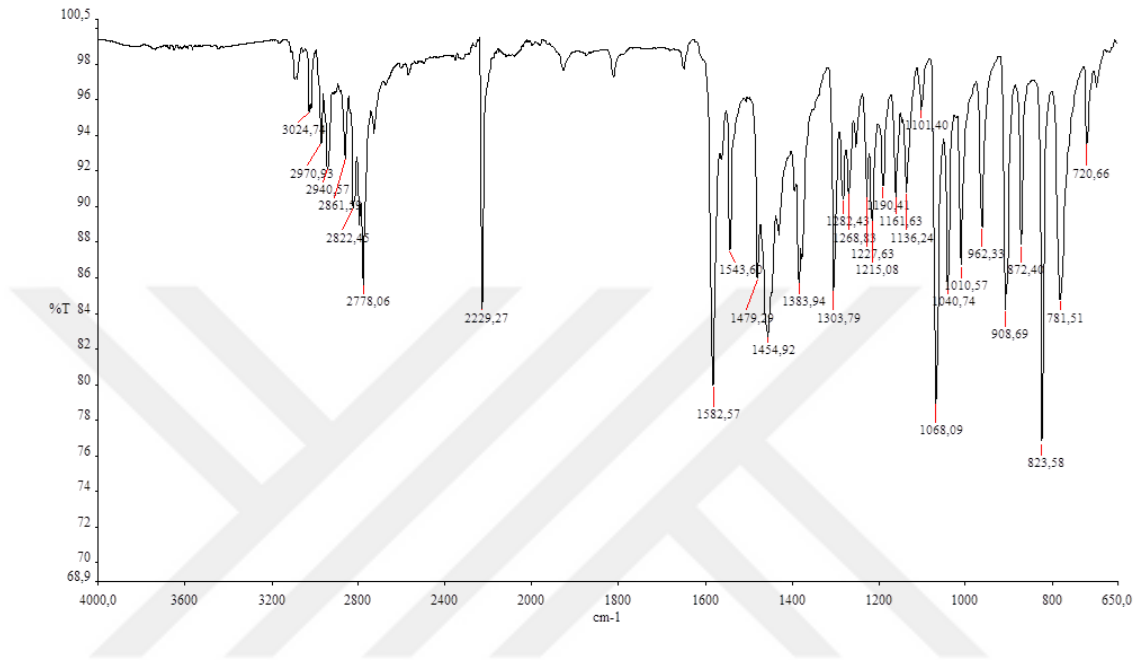
Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers.

- [47] **Ali, H. & van Lier, J. E.** (1999). Metal complexes as photo- and radiosensitizers, *Chem. Rev.*, 99(9), 2379-2450.
- [48] **Dabak, S., Gümüş, G., Gül, A. & Bekaroğlu, Ö.** (1996). Synthesis and Properties of New Phthalocyanines with Tertiary or Quaternarized Aminoethylsulfanyl Substituents, *J. Coord. Chem.*, 38, 287-293.
- [49] **Marino, J., Vior, M. C. G., Dixelio, L. E., Roguin, L. P. & Awruch, J.** (2010). Photodynamic effects of isosteric water-soluble phthalocyanines on human nasopharynx KB carcinoma cells, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 4129-4139.
- [50] **Siegl, W. O.** (1981). Metal-chelating 1,3-bis(2'-pyridylimino)isoindolines, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 18(8), 1613-1618.
- [51] **Wöhrle, D., Iskander, N., Grasczew, G., Sinn, H., Friedrich, E. A., Maier-Borst, W., Stern, J. & Schlag, P.** (1990). Synthesis of Positively Charged Phthalocyanines and Their Activity in the Photodynamic Therapy of Cancer Cells, *Photochemistry and Photobiology*, 51(3), 351-356.

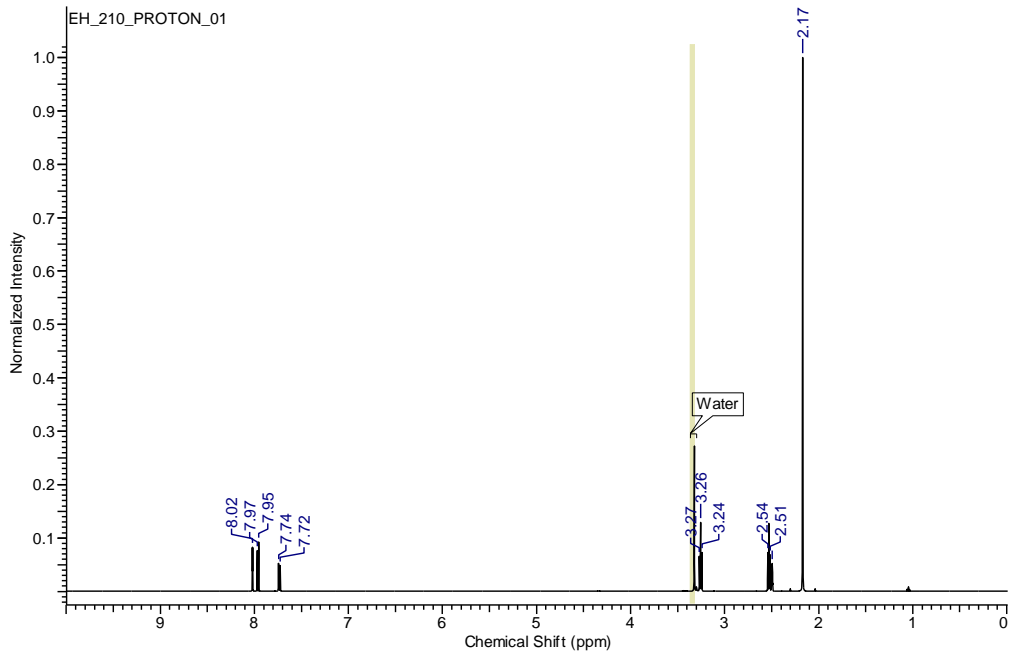


EKLER

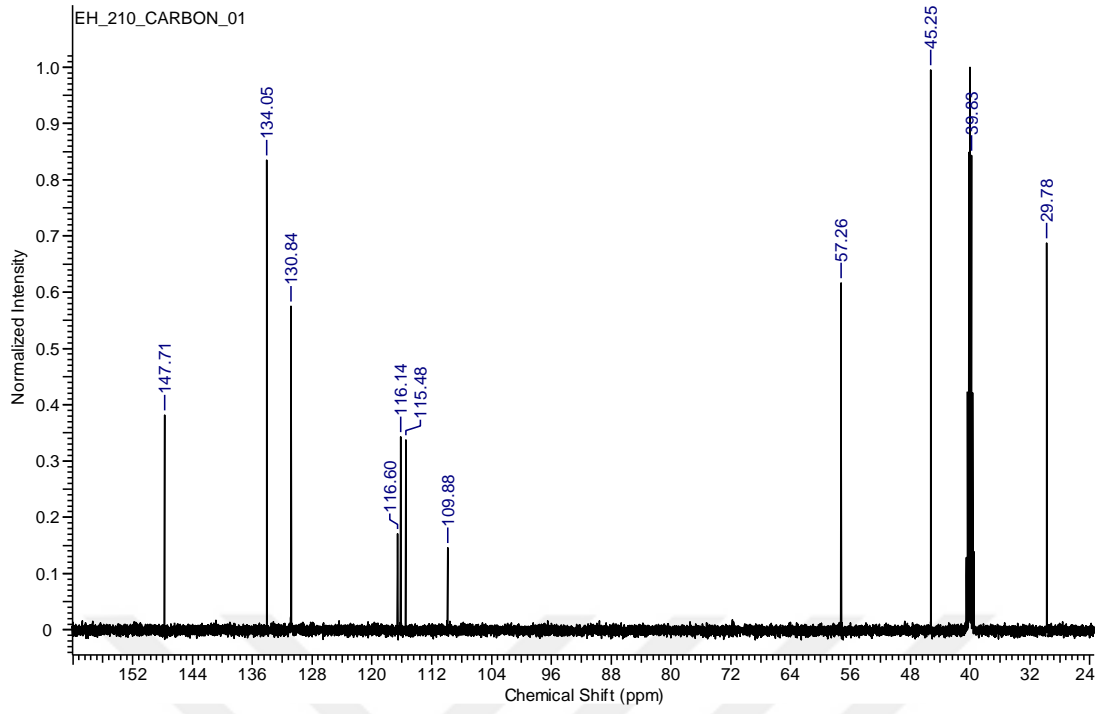
EK A: Sentezlenen bileşiklerin yapısal analiz spektrumları



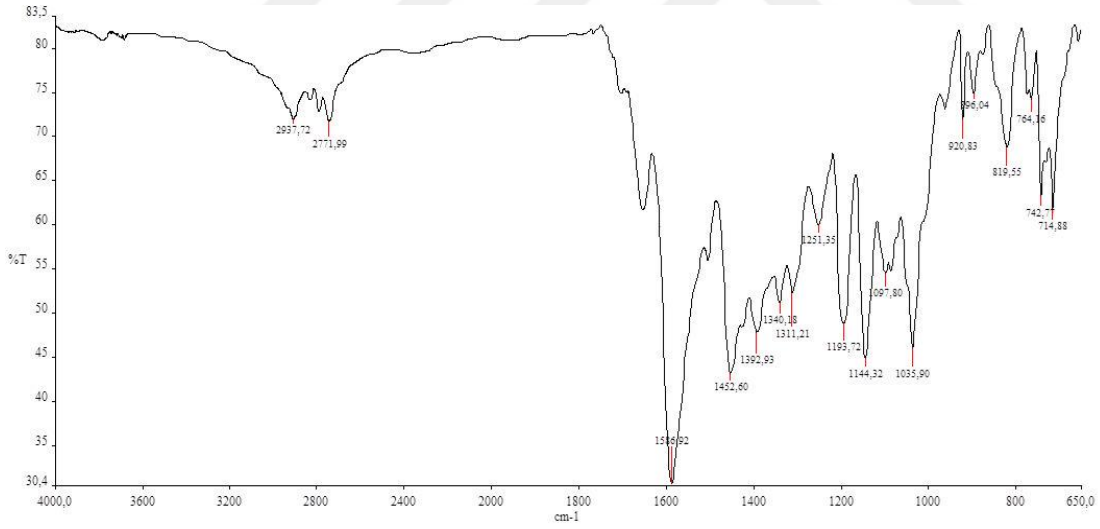
Şekil A.1: 4-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (1) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



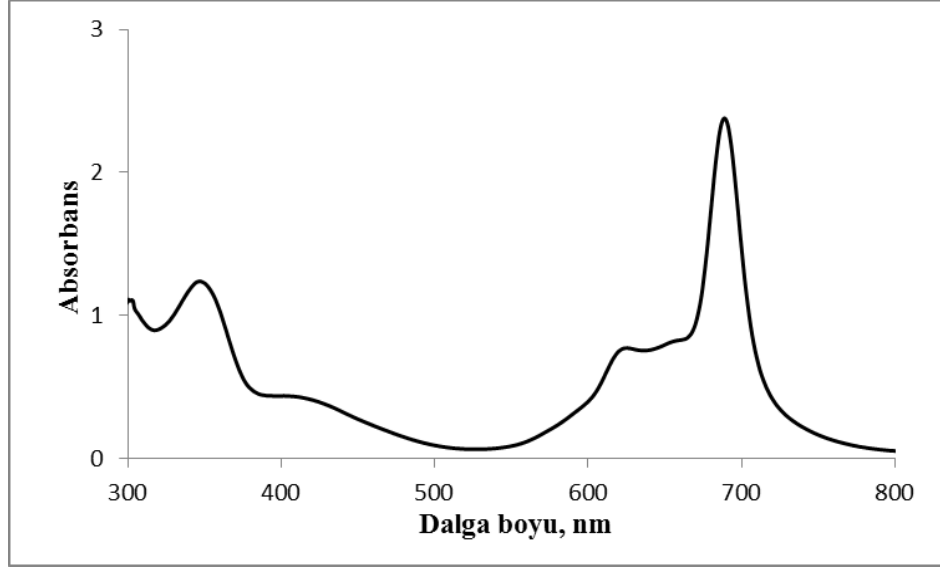
Şekil A.2: 4-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (1) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.



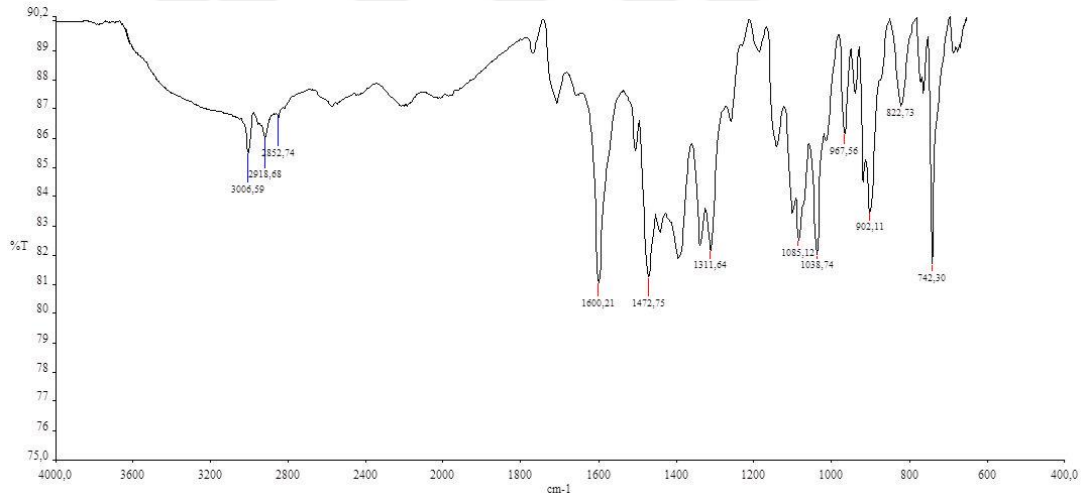
Şekil A.3: 4-(2-Dimetilaminoetil-sülfanil)ftalonitril (1) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



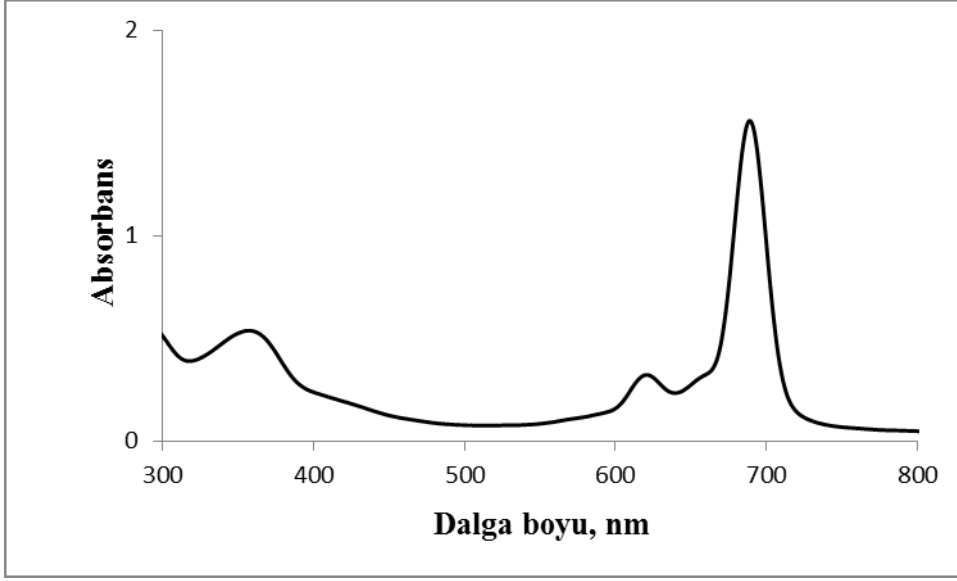
Şekil A.4: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetil-sülfanil)ftalosiyaninatobakır(II) (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



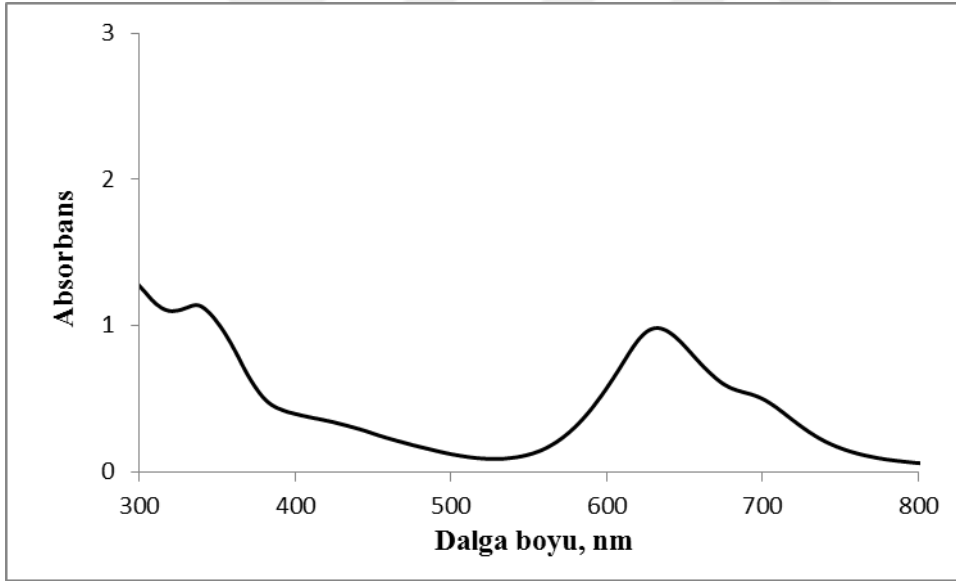
Şekil A.5: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyanatobakır(II) (**2**) bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



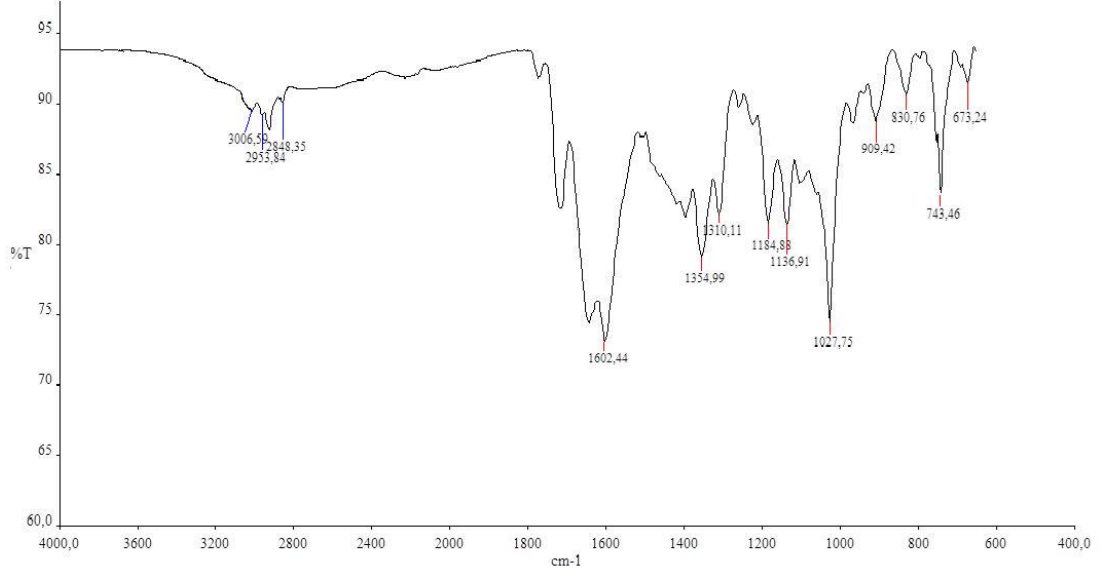
Şekil A.6: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanatobakır(II) tetrayodür (**3**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



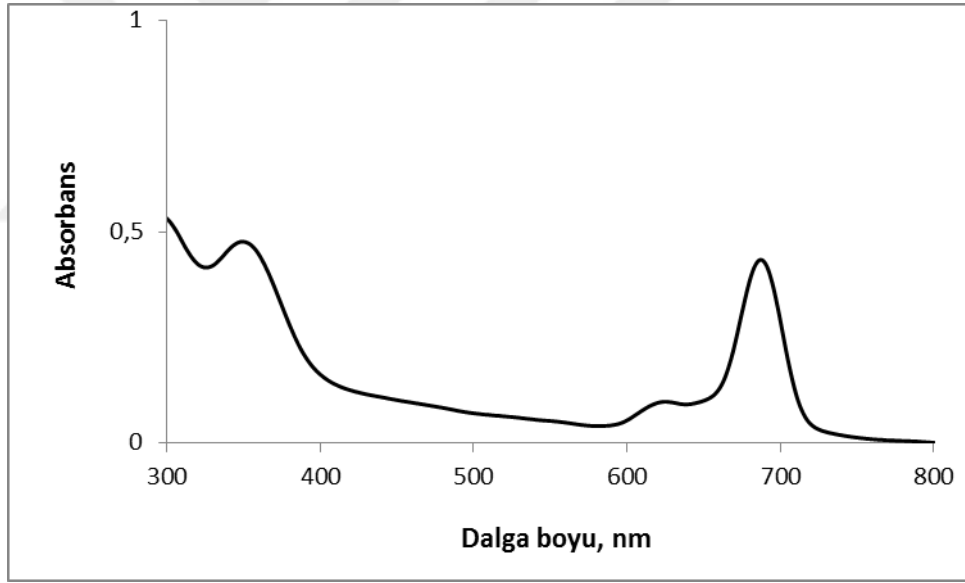
Şekil A.7: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaninatobakır(II) tetrayodür (**3**) bileşiğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.



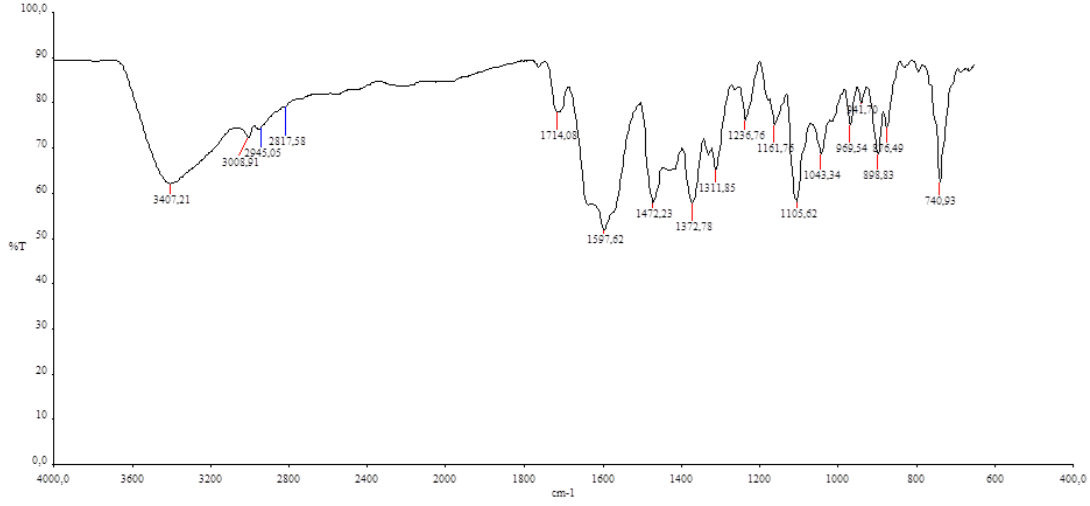
Şekil A.8: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaninatobakır(II) tetrayodür (**3**) bileşiğinin sudaki UV-Vis spektrumu.



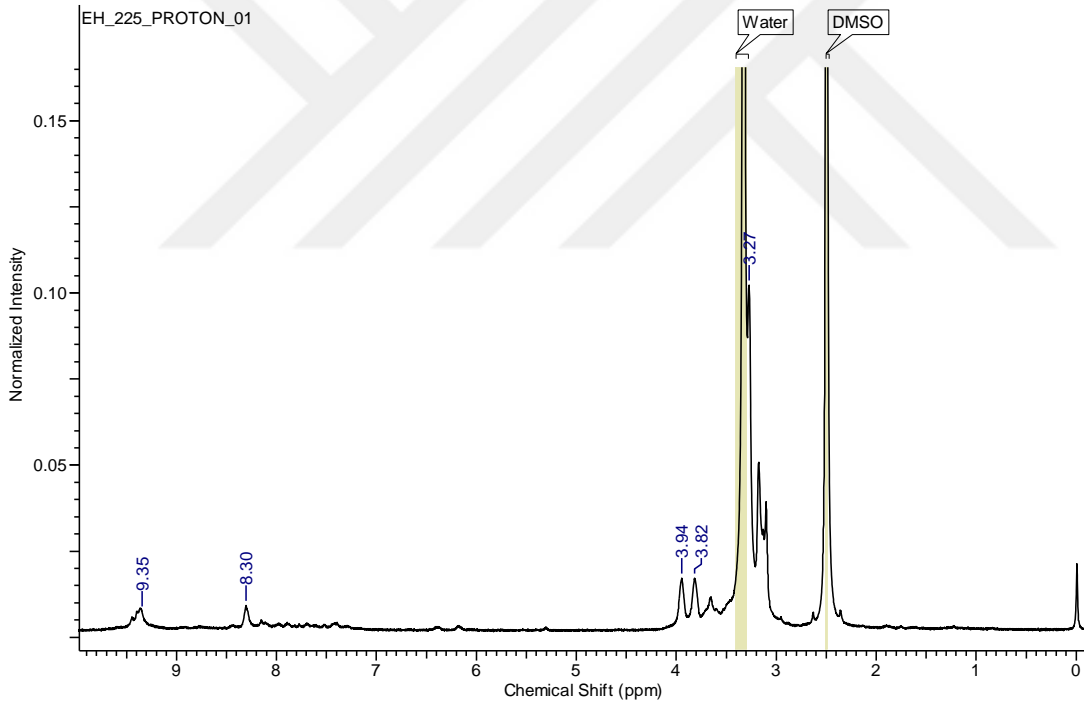
Şekil A.9: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaniatoçinko(II) (**4**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



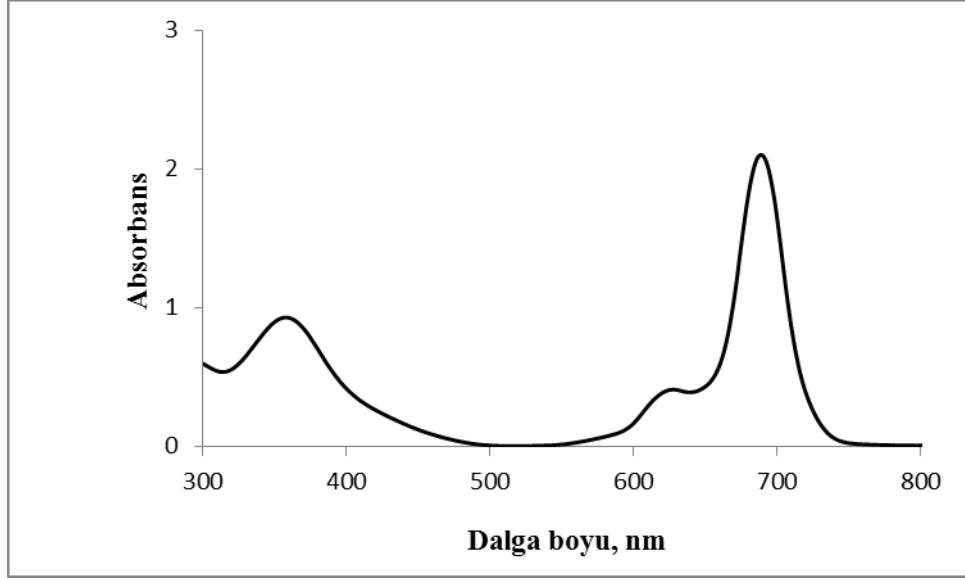
Şekil A.10: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaniatoçinko(II) (**4**) bileşiğinin DMF'deki UV-Vis spektrumu.



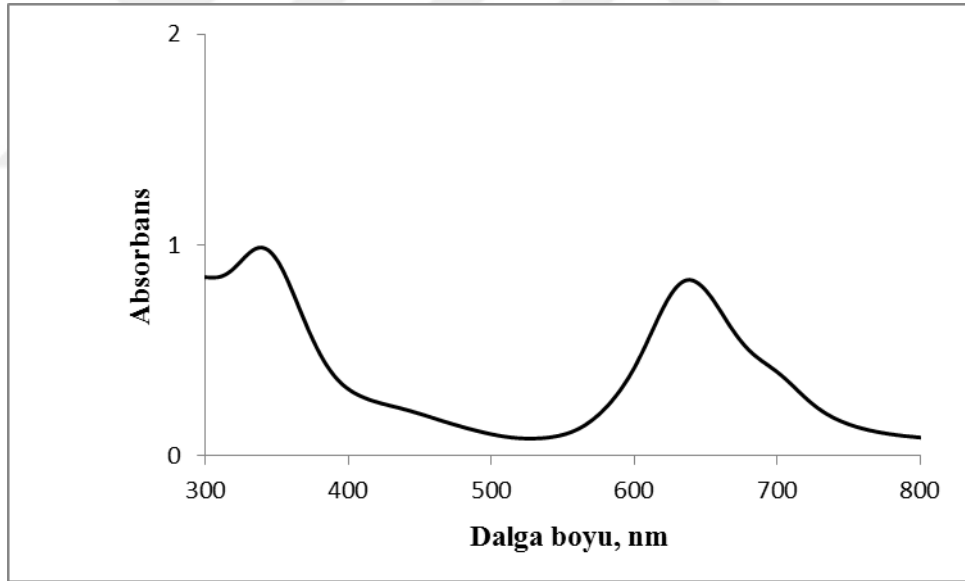
Şekil A.11: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaniatoçinko(II) tetraiyodür (**5**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



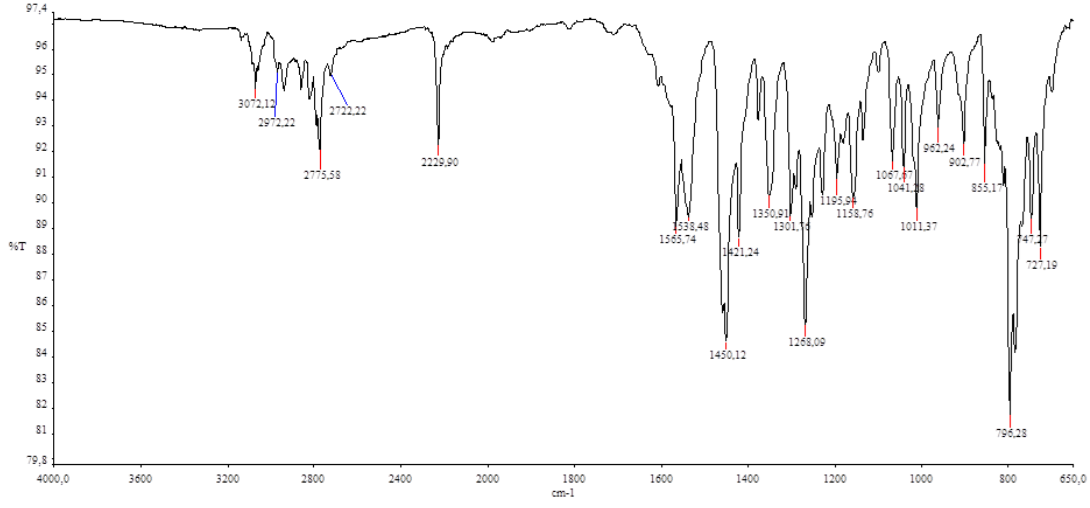
Şekil A.12: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaniatoçinko(II) tetraiyodür (**5**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.



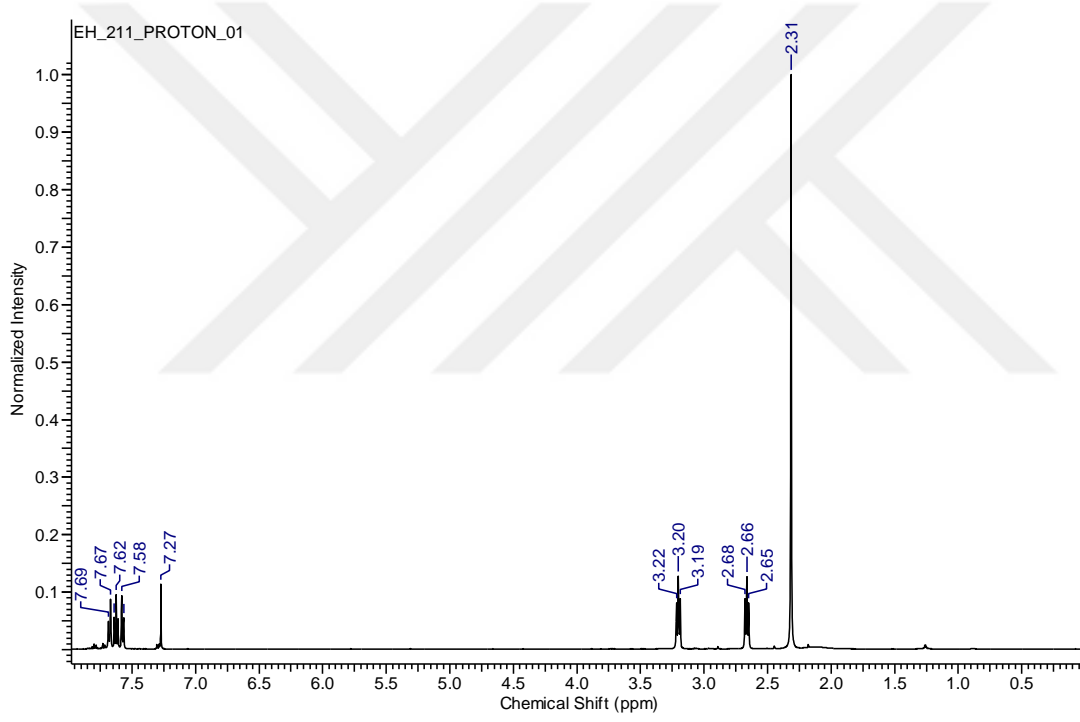
Şekil A.13: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (5) bileşiğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.



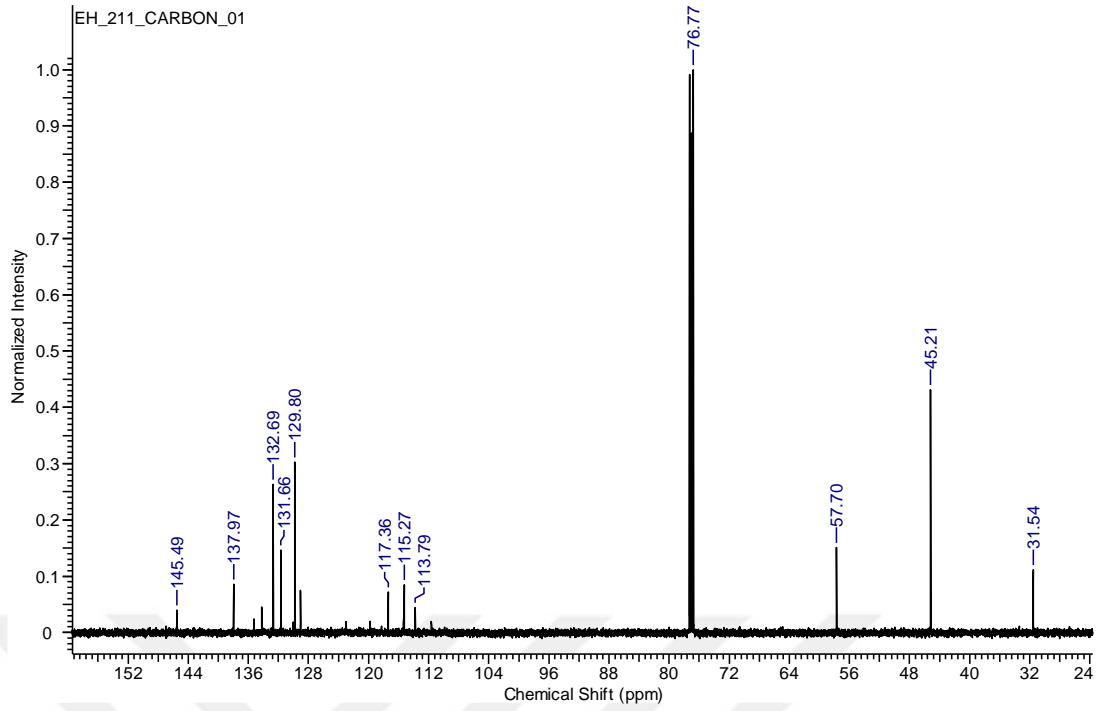
Şekil A.14: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (5) bileşiğinin sudaki UV-Vis spektrumu.



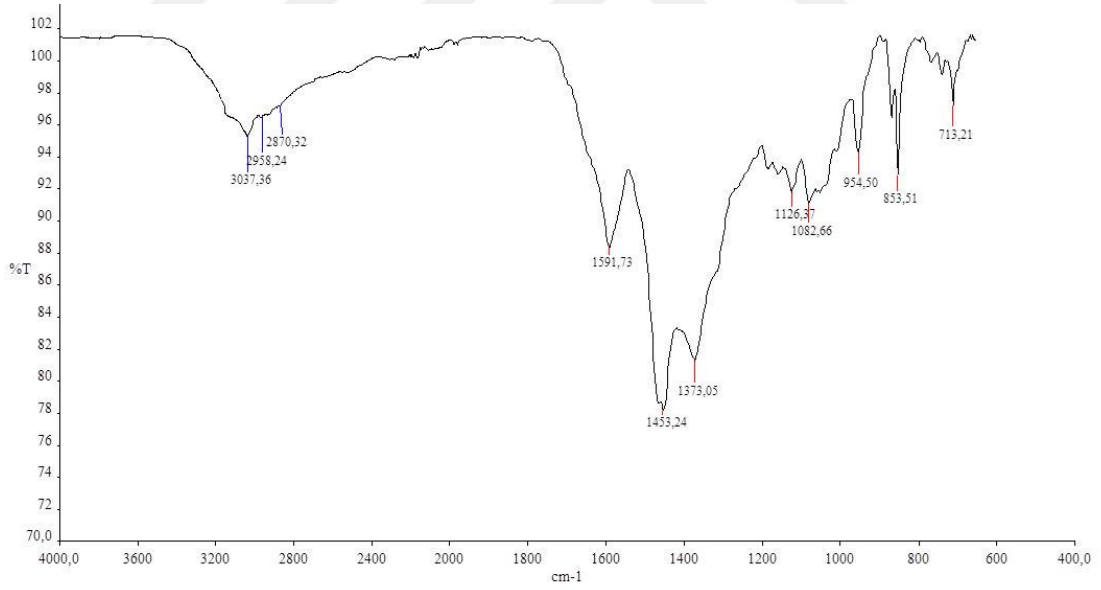
Şekil A.15: 3-(2-Dimetilaminoetil-sulfani)ftalonitril (6) bileşiminin FT-IR spektrumu.



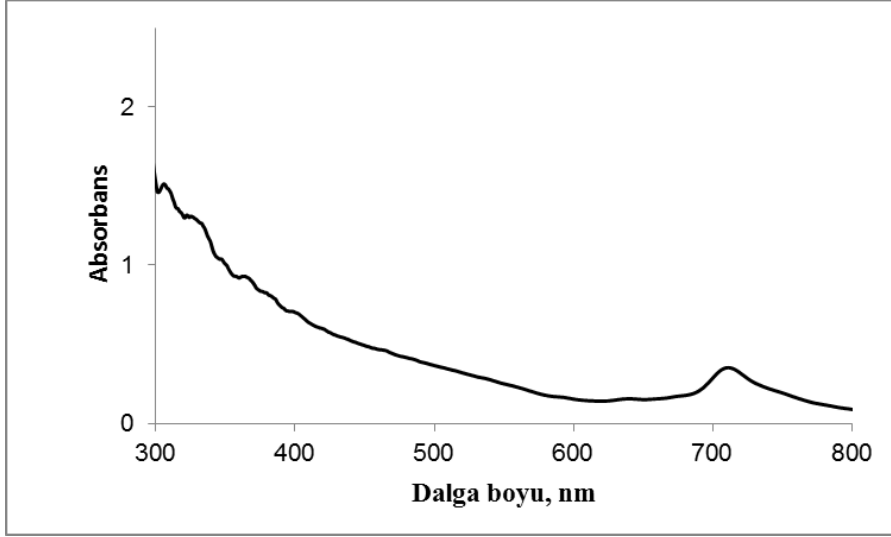
Şekil A.16: 3-(2-Dimetilaminoetil-sulfani)ftalonitril (6) bileşiminin ¹H-NMR spektrumu.



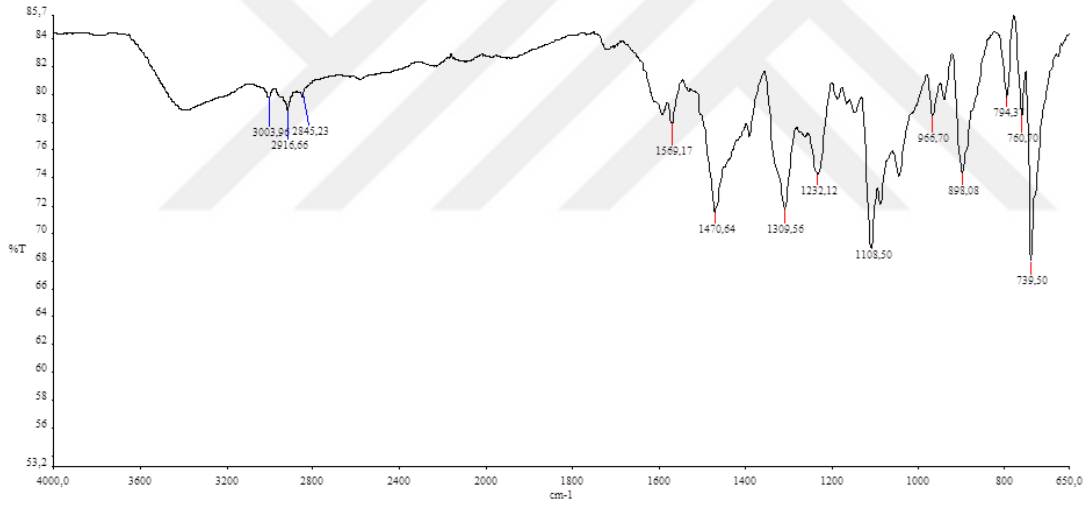
Şekil A.17: 3-(2-Dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (**6**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



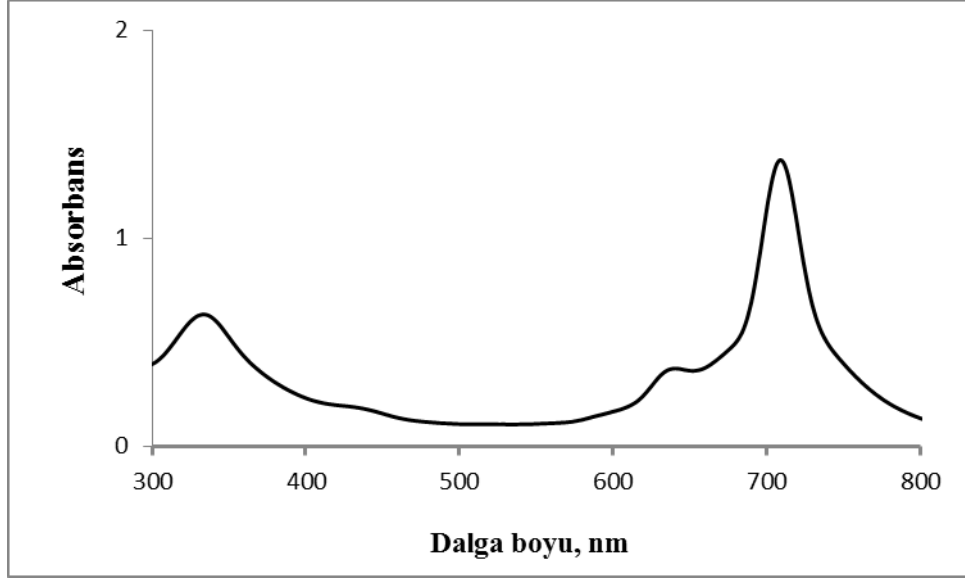
Şekil A.18: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyanatobakır(II) (**7**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



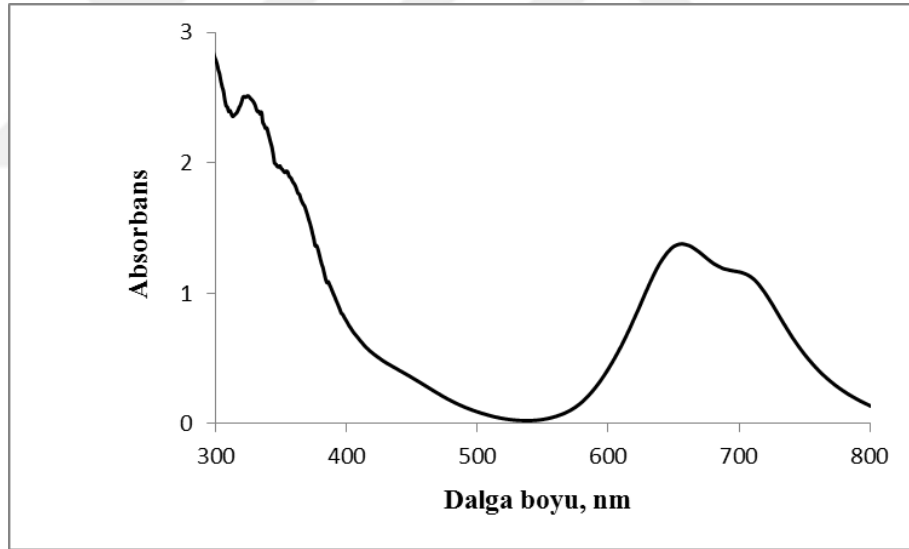
Şekil A.19: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaniatobakır(II) (**7**) bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



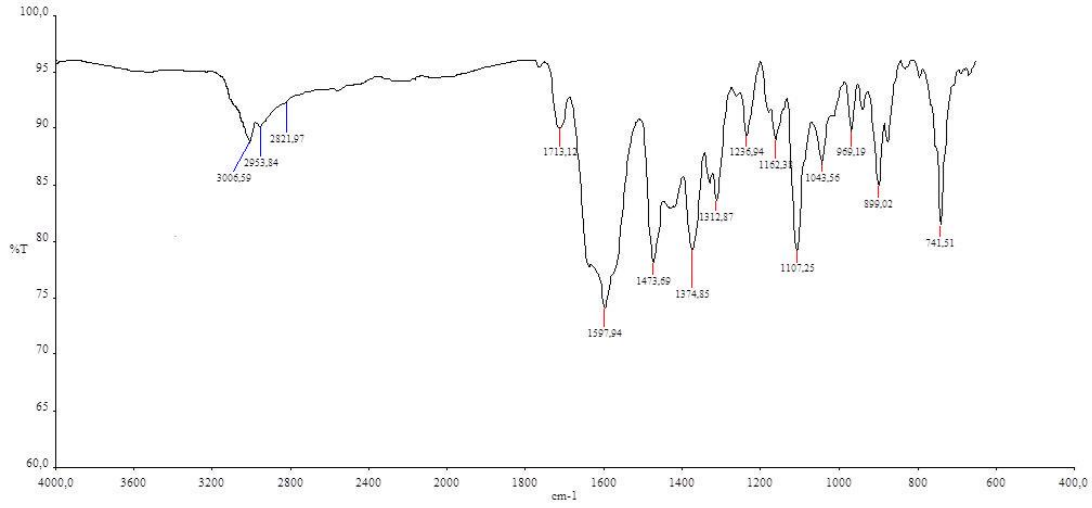
Şekil A.20: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyometilsülfanil)ftalosiyaniatobakır(II) tetraiyodür (**8**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



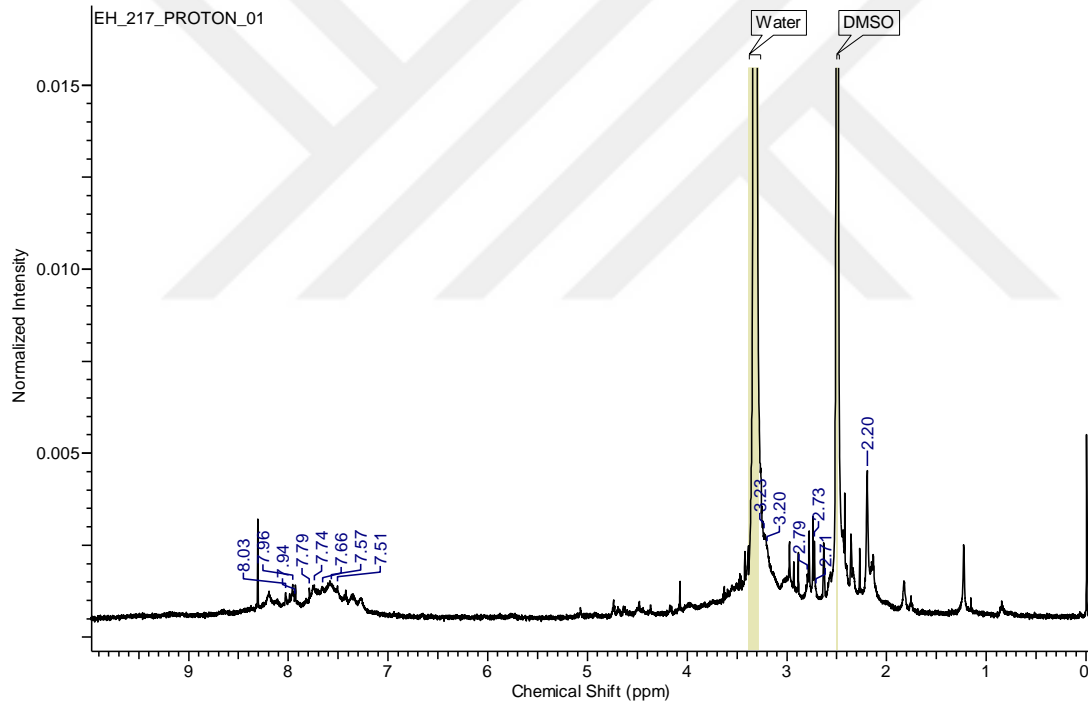
Şekil A.21: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatobakır(II) tetraiyodür (8) bileşiğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.



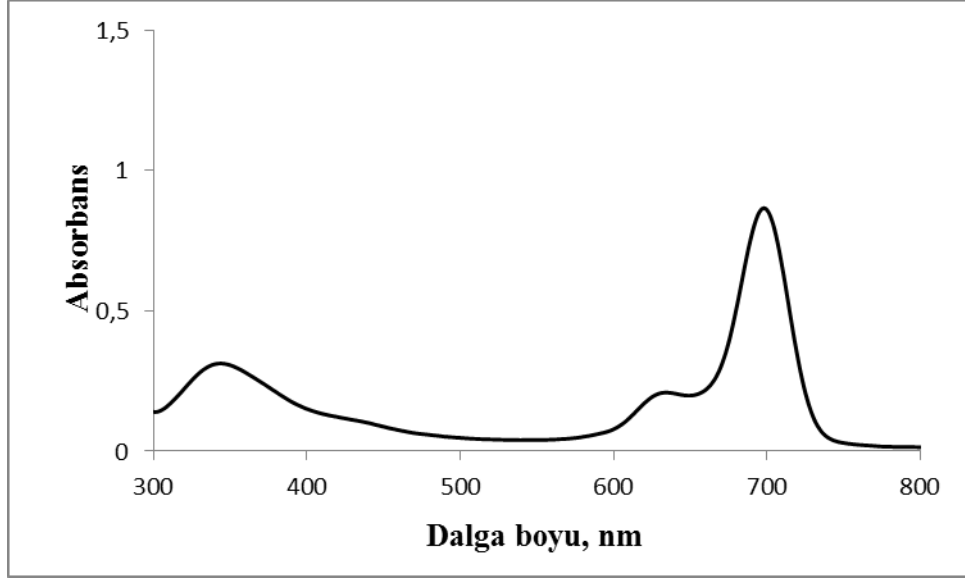
Şekil A.22: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyanimatobakır(II) tetraiyodür (8) bileşiğinin sudaki UV-Vis spektrumu.



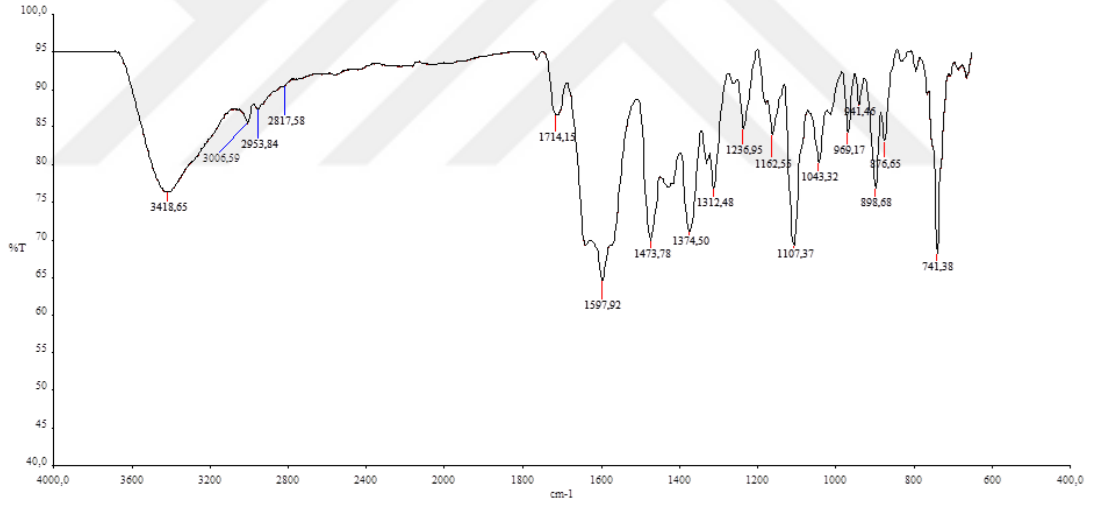
Şekil A.23: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaninatoçinko(II) (**9**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



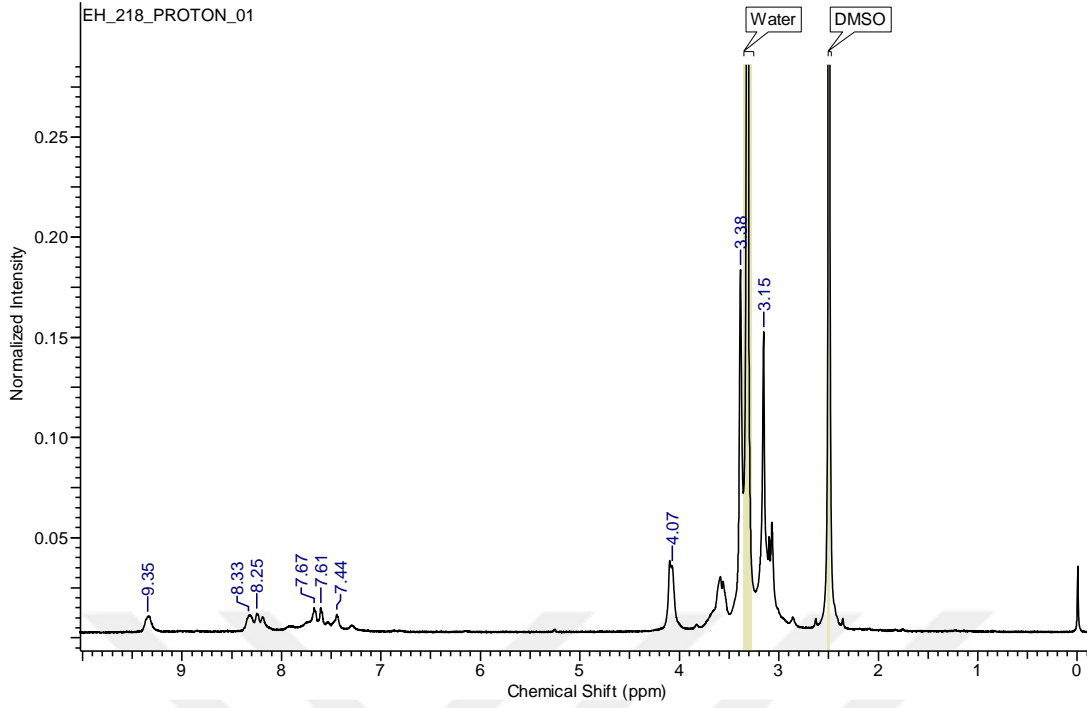
Şekil A.24: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaninatoçinko(II) (**9**) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



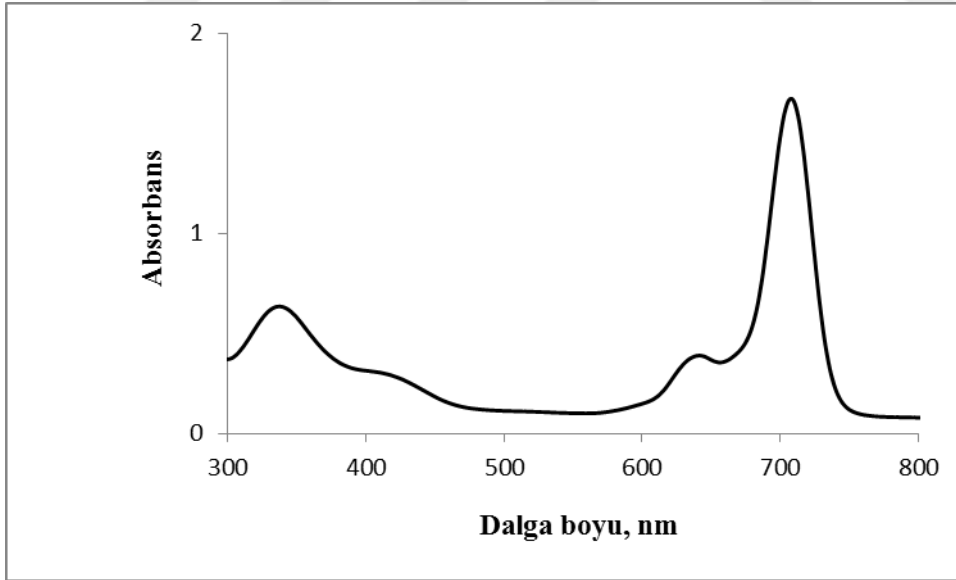
Şekil A.25: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalosiyaninatoçinko(II) (**9**) bileşiğinin DMF'deki UV-Vis spektrumu.



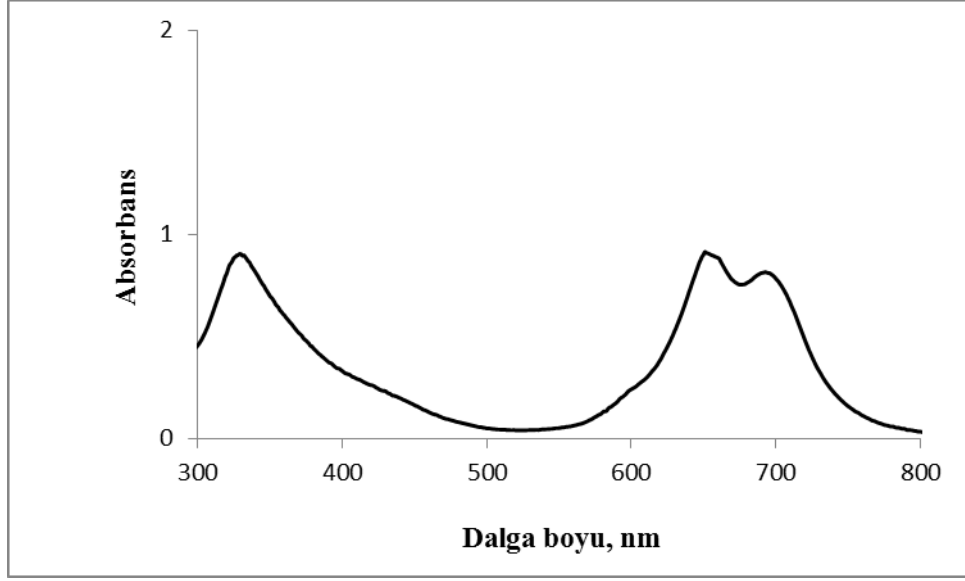
Şekil A.26: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaninatoçinko(II) tetrayodür (**10**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



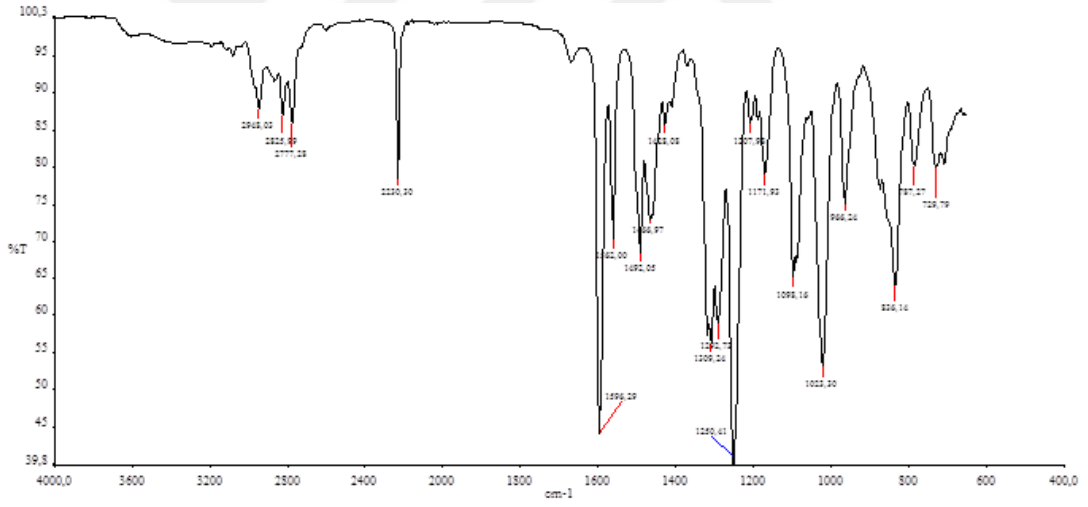
Şekil A.27: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetil-sülfanil)ftalosiyaniatoçinko(II) tetrayodür (**10**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.



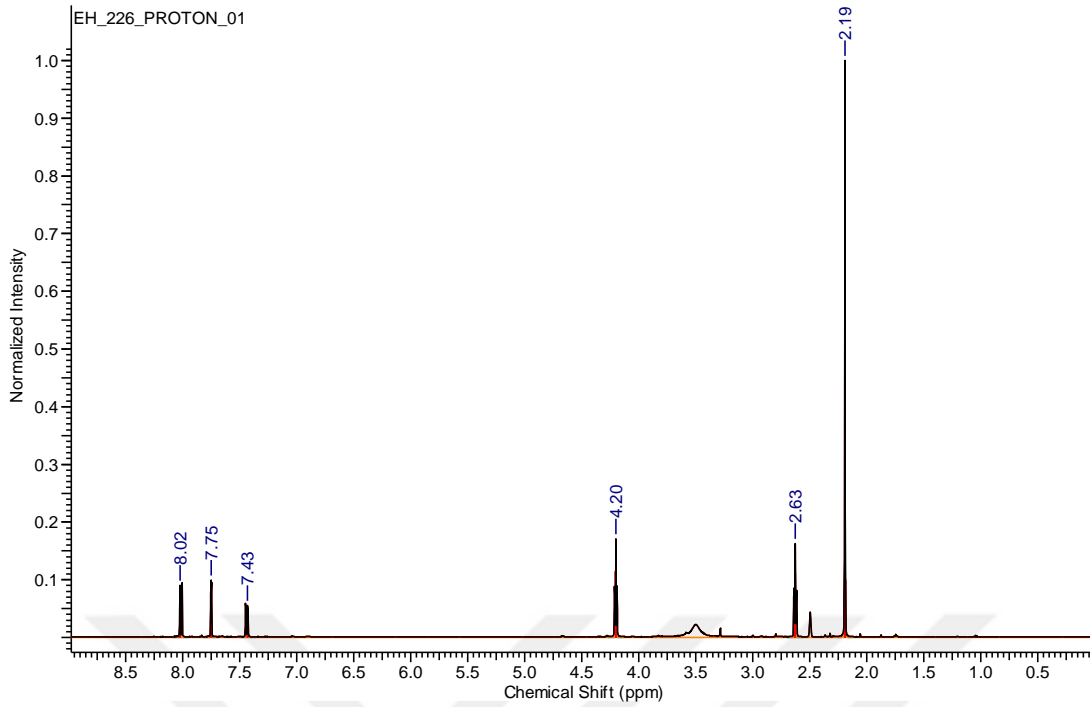
Şekil A.28: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetil-sülfanil)ftalosiyaniatoçinko(II) tetrayodür (**10**) bileşiğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.



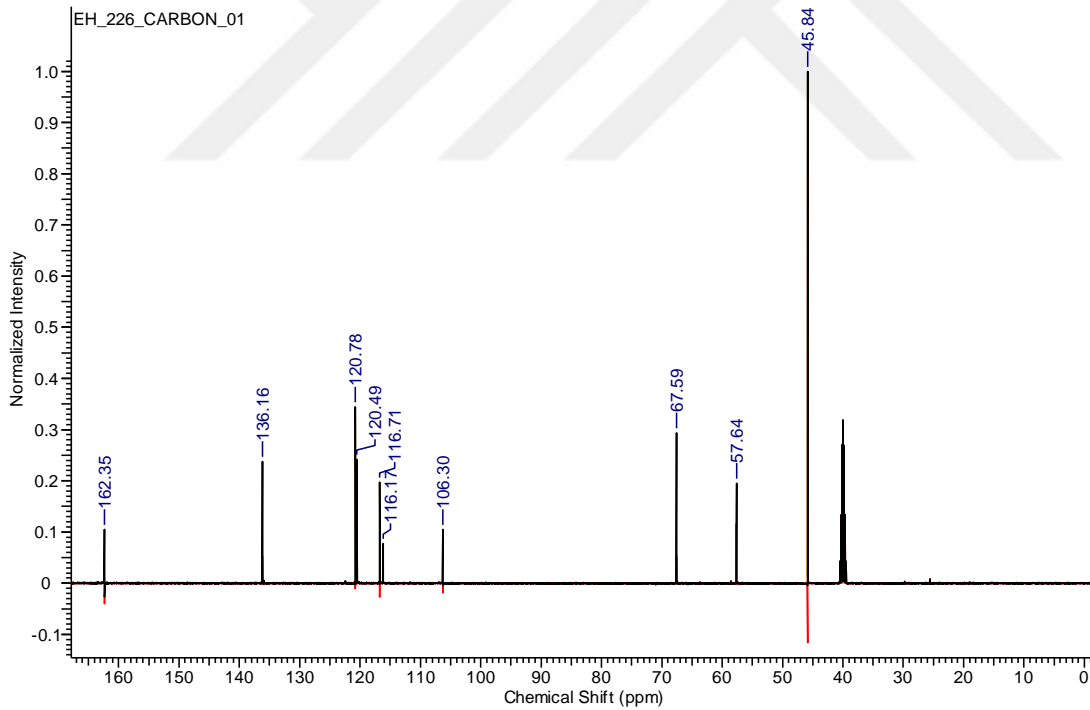
Şekil A.29: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetilsülfanil)ftalosiyaninatoçinko(II) tetraiyodür (**10**) bileşiğinin sudaki UV-Vis spektrumu.



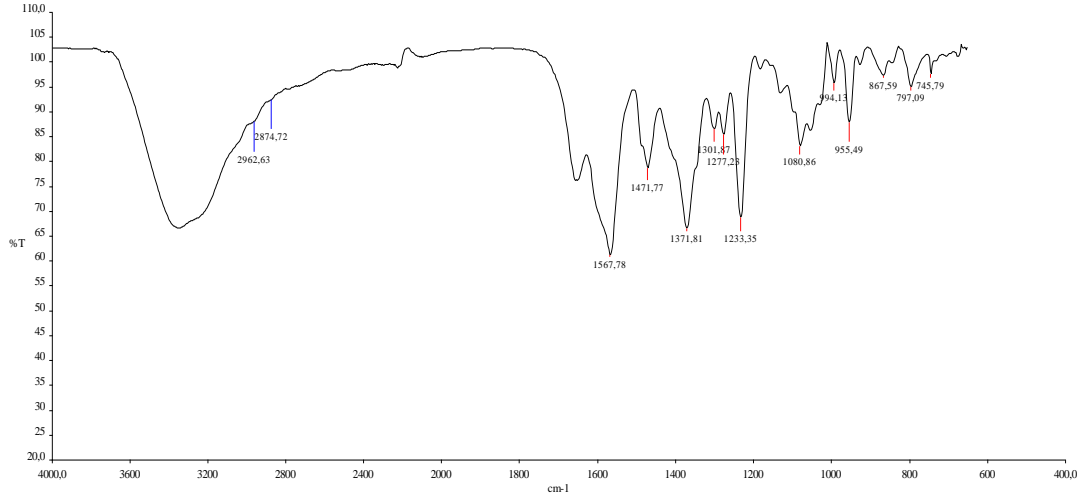
Şekil A.30: 4-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (**11**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



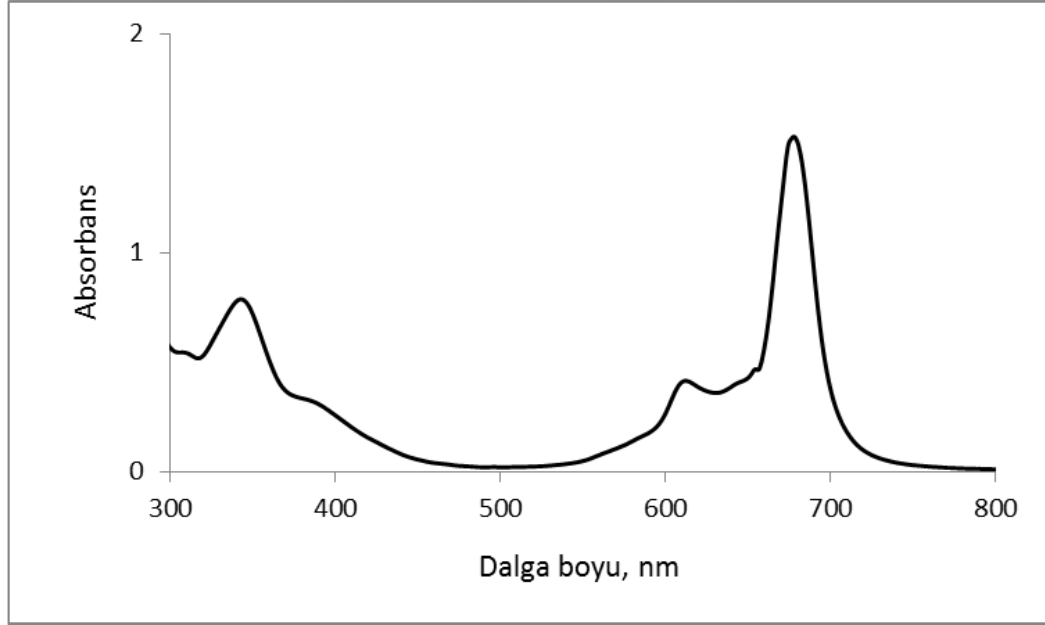
Şekil A.31: 4-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (**11**) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



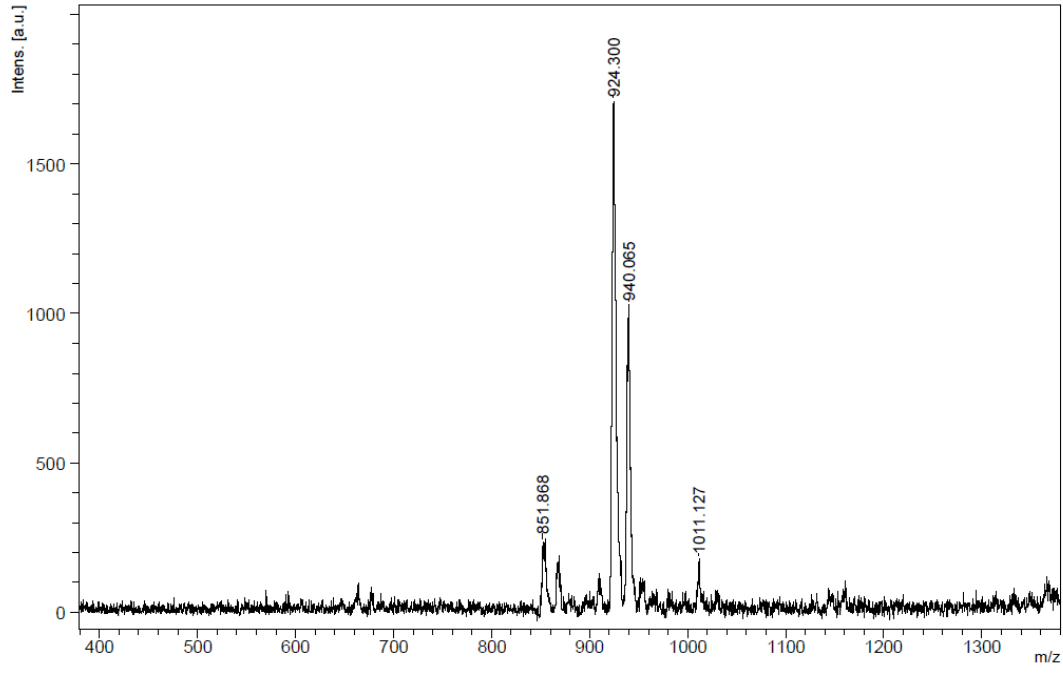
Şekil A.32: 4-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (**11**) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



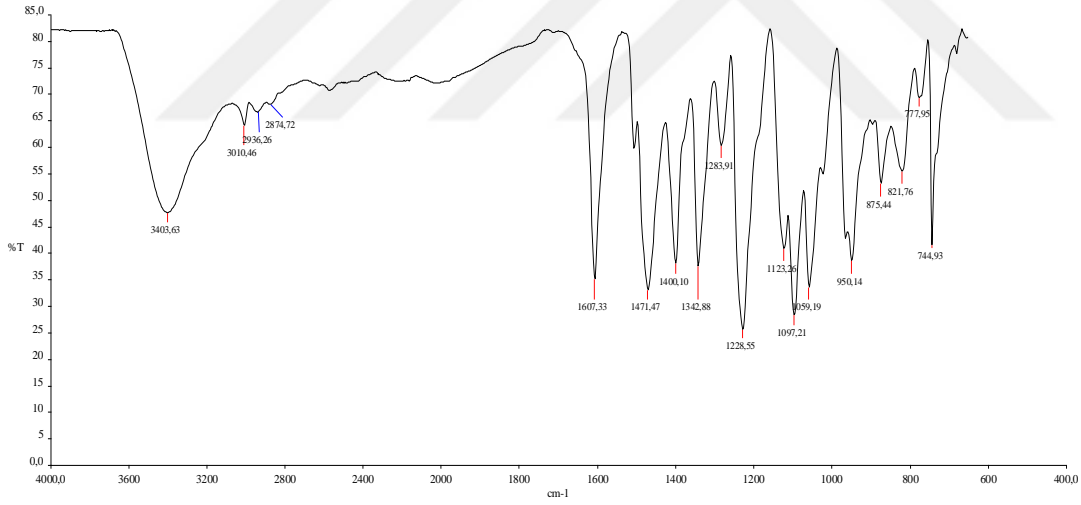
Şekil A.33: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatobakır(II) (**12**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



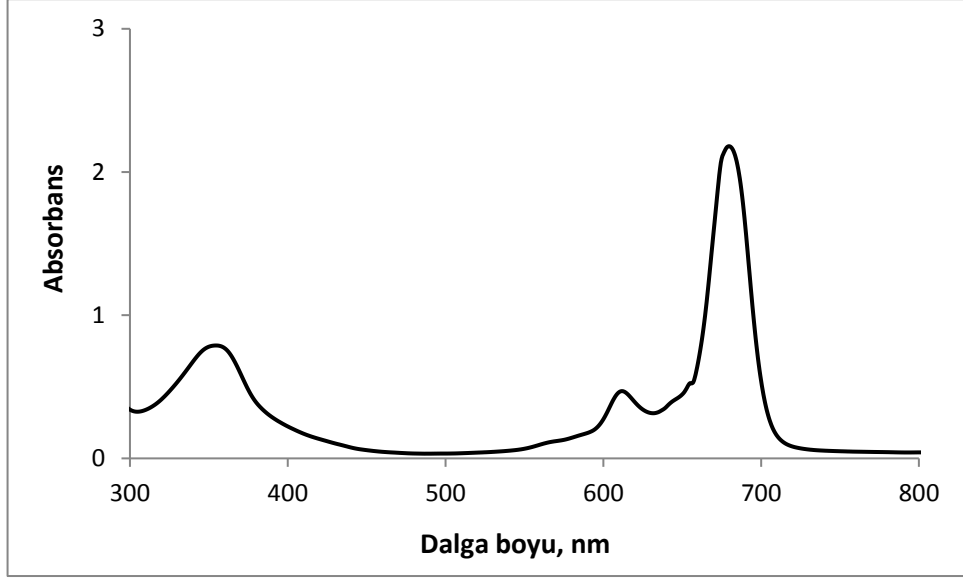
Şekil A.34: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatobakır(II) (**12**) bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



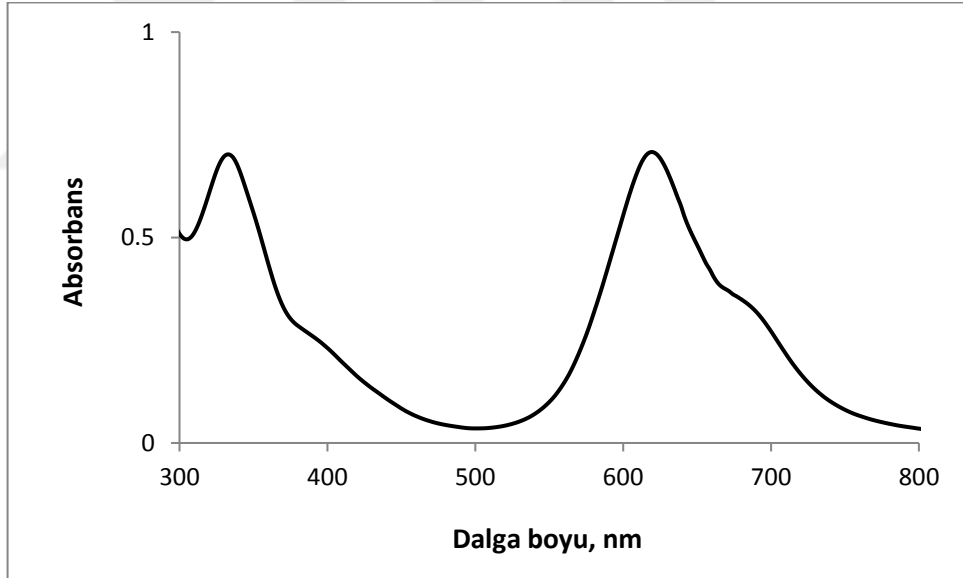
Şekil A.35: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyanimatobakır(II) (**12**) bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.



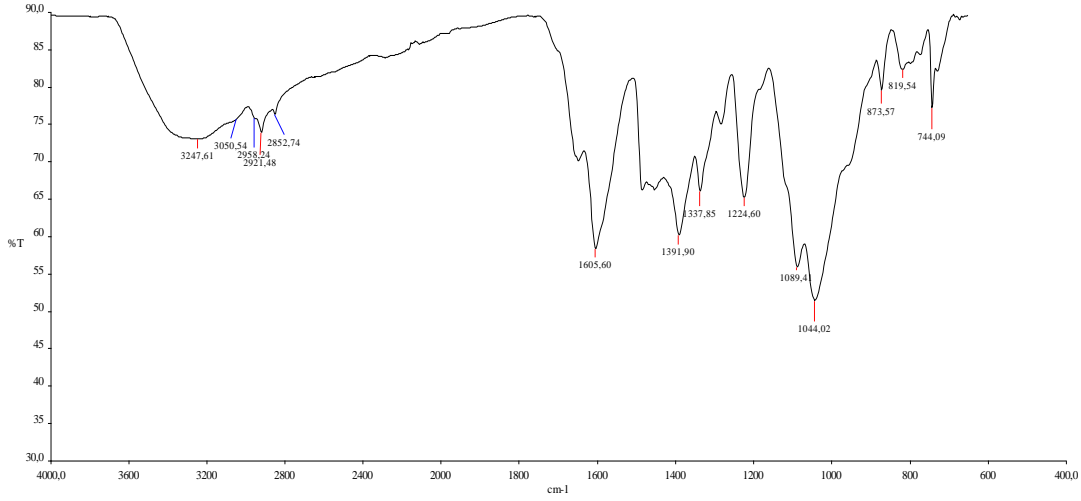
Şekil A.36: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyanimatobakır(II) tetrayodür (**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



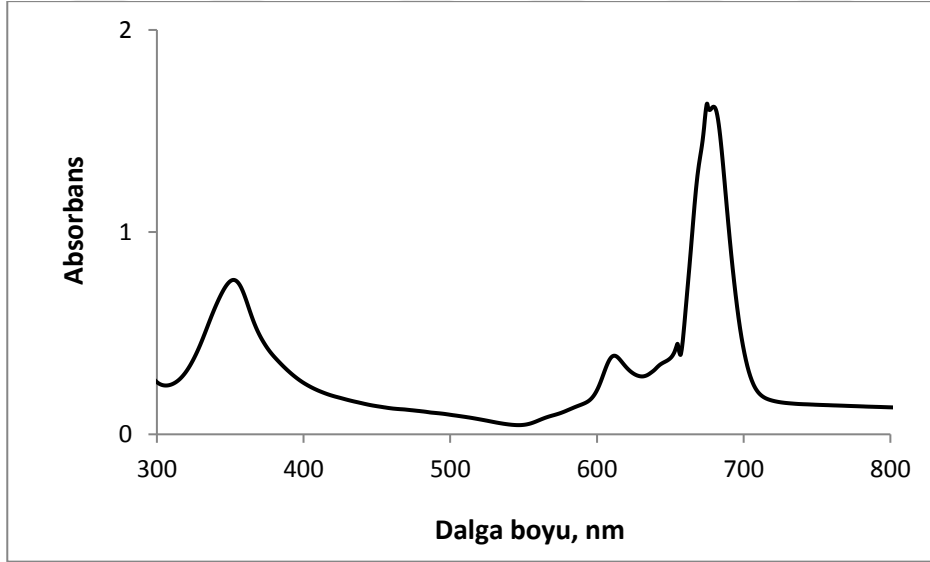
Şekil A.37: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyanatobakır(II) tetraiyodür (**13**) bileşiğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.



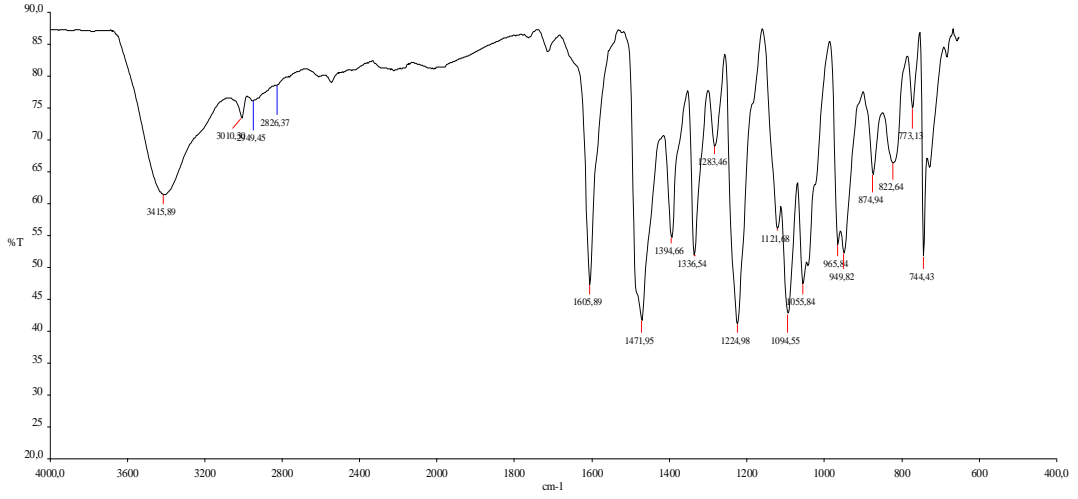
Şekil A.38: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyanatobakır(II) tetraiyodür (**13**) bileşiğinin sudaki UV-Vis spektrumu.



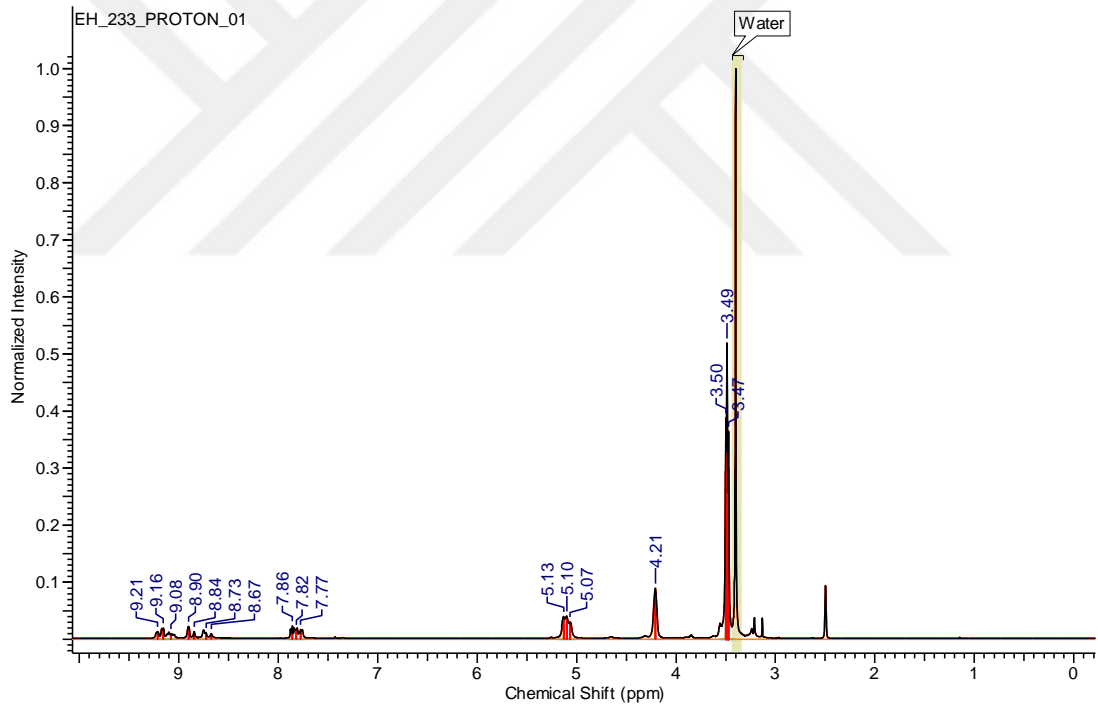
Şekil A.39: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (**14**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



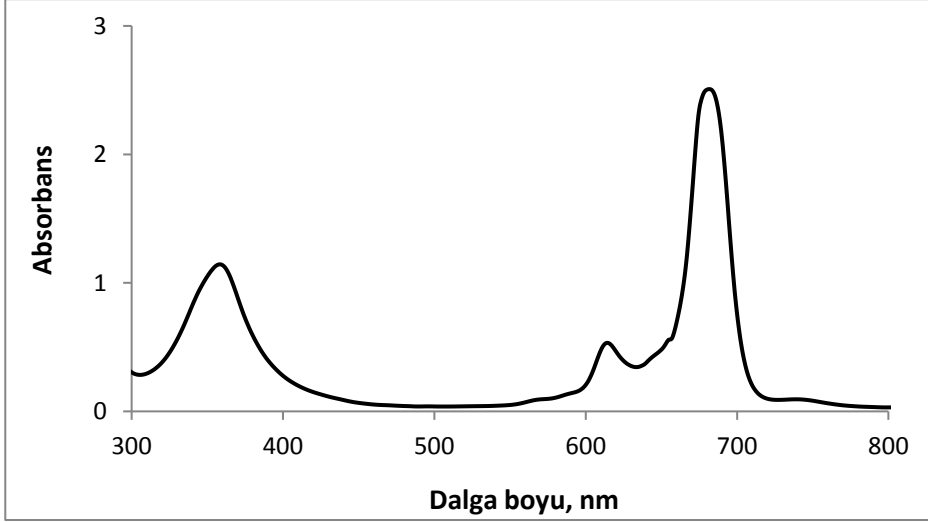
Şekil A.40: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (**14**) bileşiğinin DMF'deki UV-Vis spektrumu.



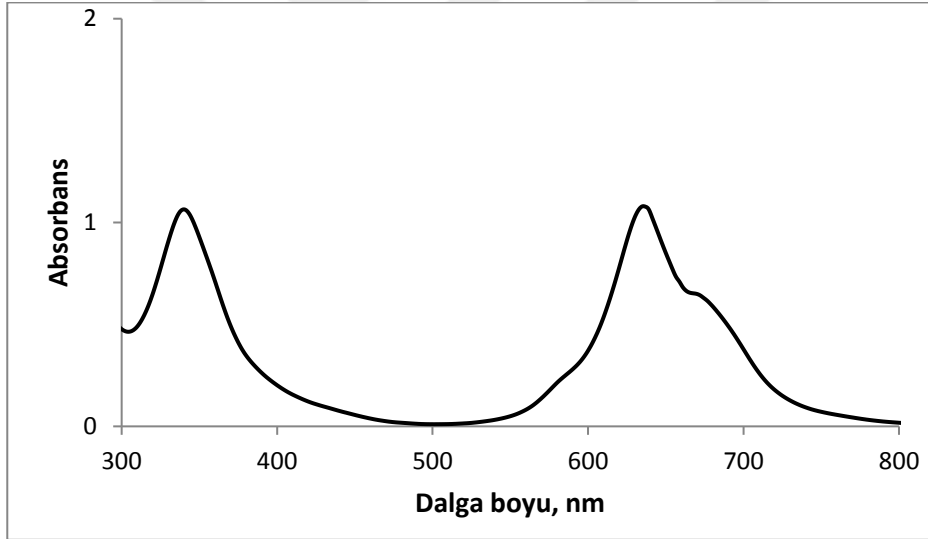
Şekil A.41: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaninatoçinko(II) tetrayodür (**15**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



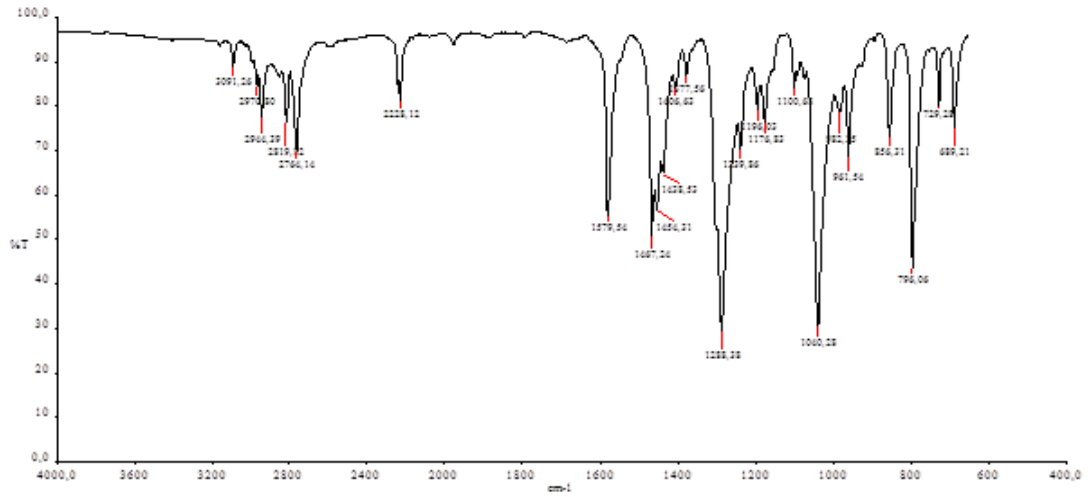
Şekil A.42: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaninatoçinko(II) tetrayodür (**15**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.



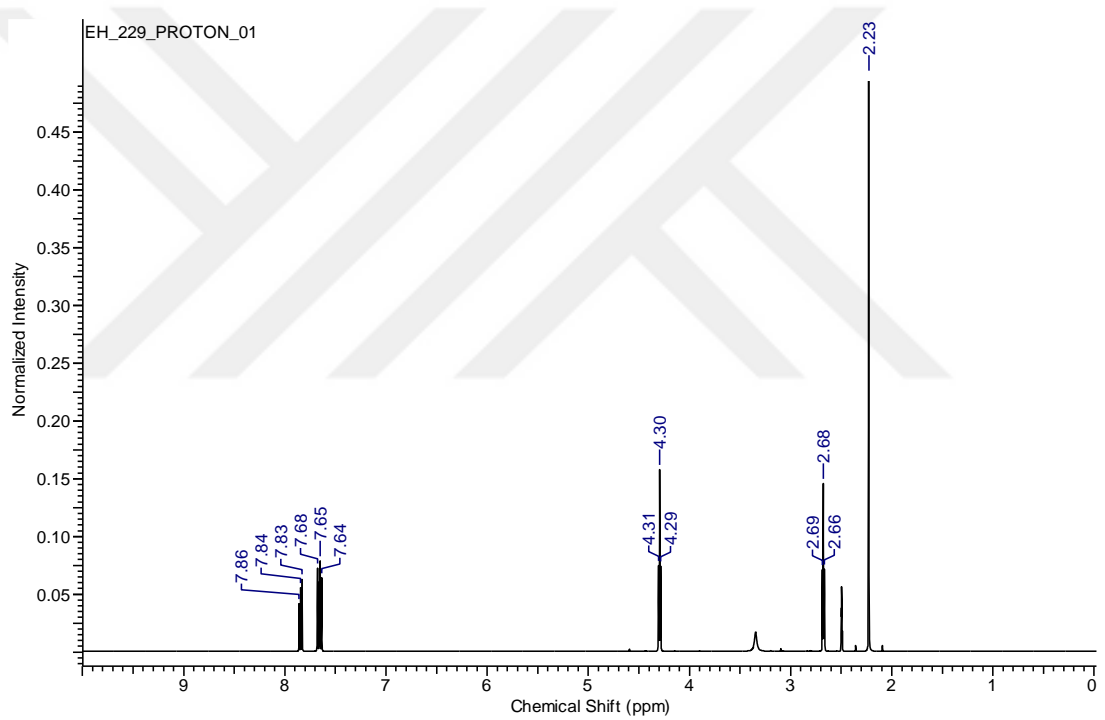
Şekil A.43: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) tetraiyodür (**15**) bileşiğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.



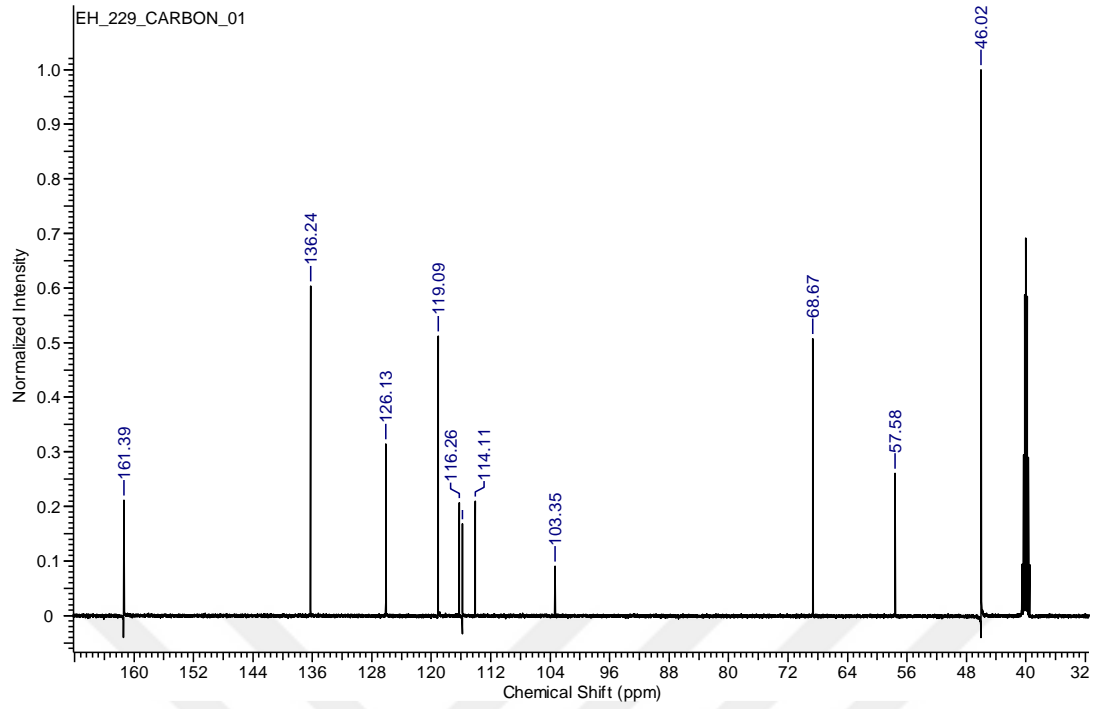
Şekil A.44: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) tetraiyodür (**15**) bileşiğinin sudaki UV-Vis spektrumu.



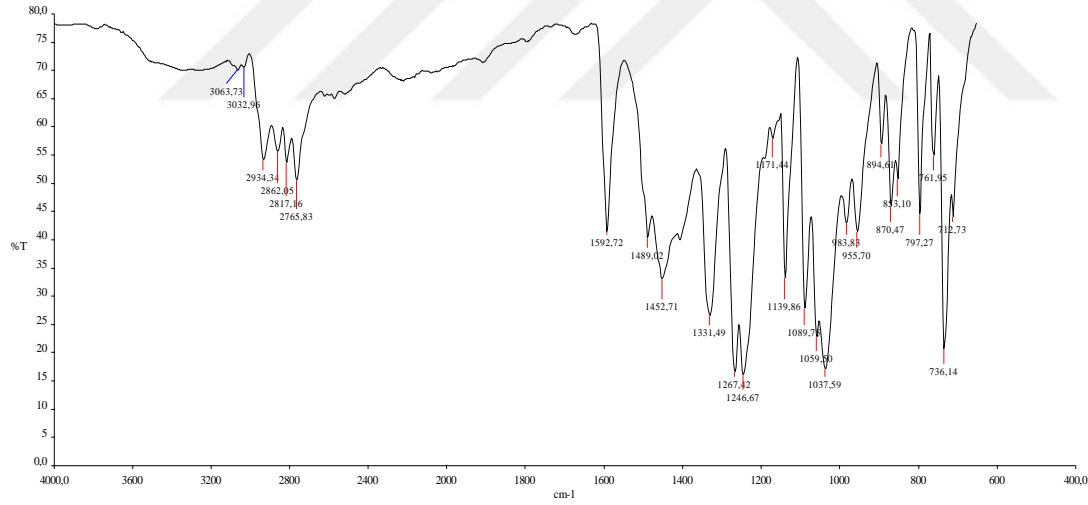
Şekil A.45: 3-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (**16**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



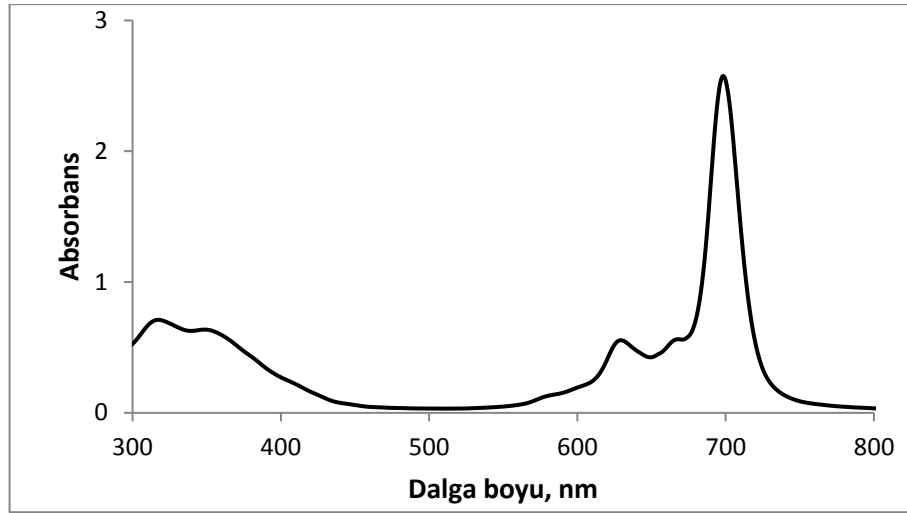
Şekil A.46: 3-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (**16**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.



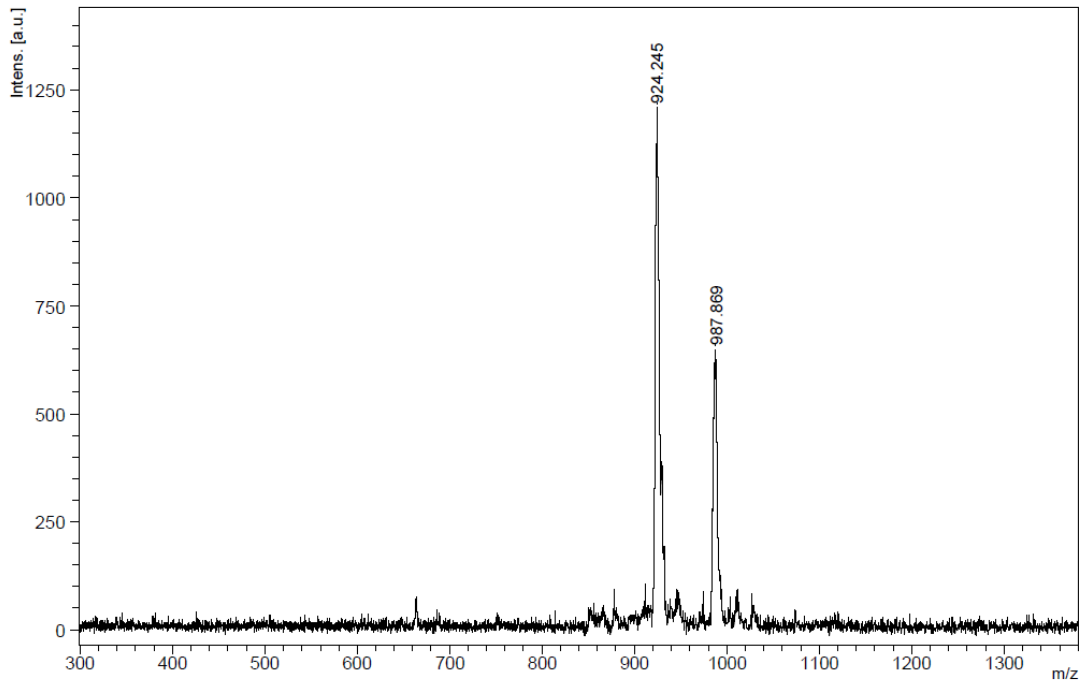
Şekil A.47: 3-(2-Dimetilaminoetoksi)ftalonitril (**16**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



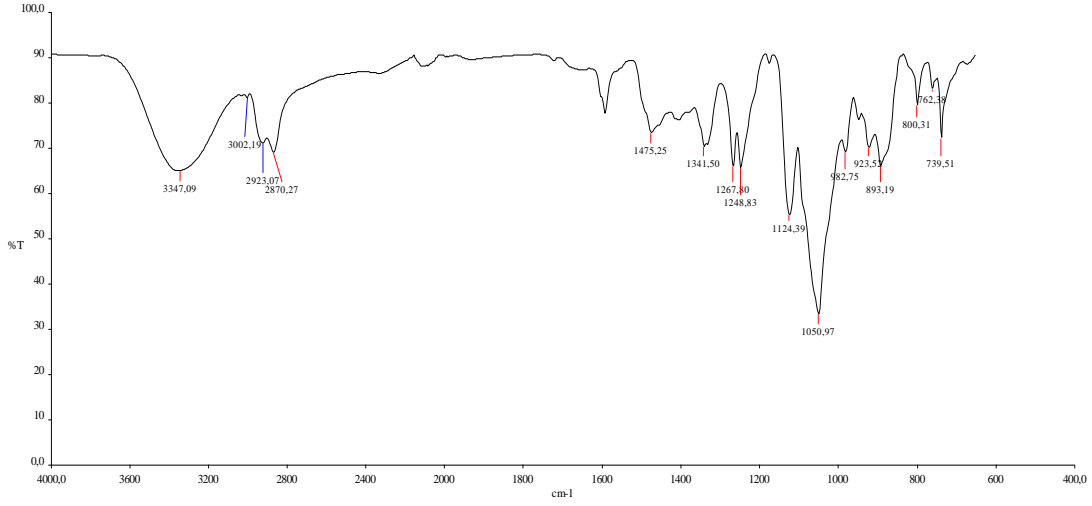
Şekil A.48: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyanatobakır(II) (**17**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



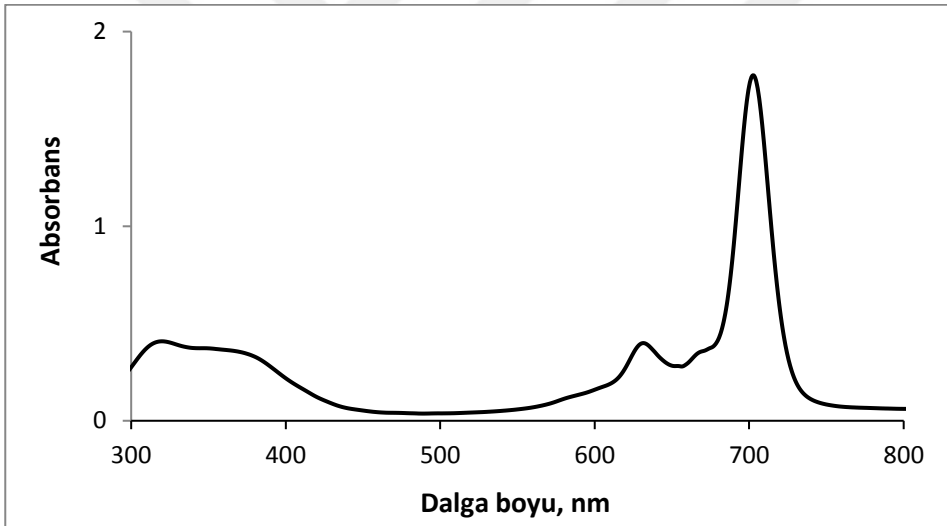
Şekil A.49: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (**17**) bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



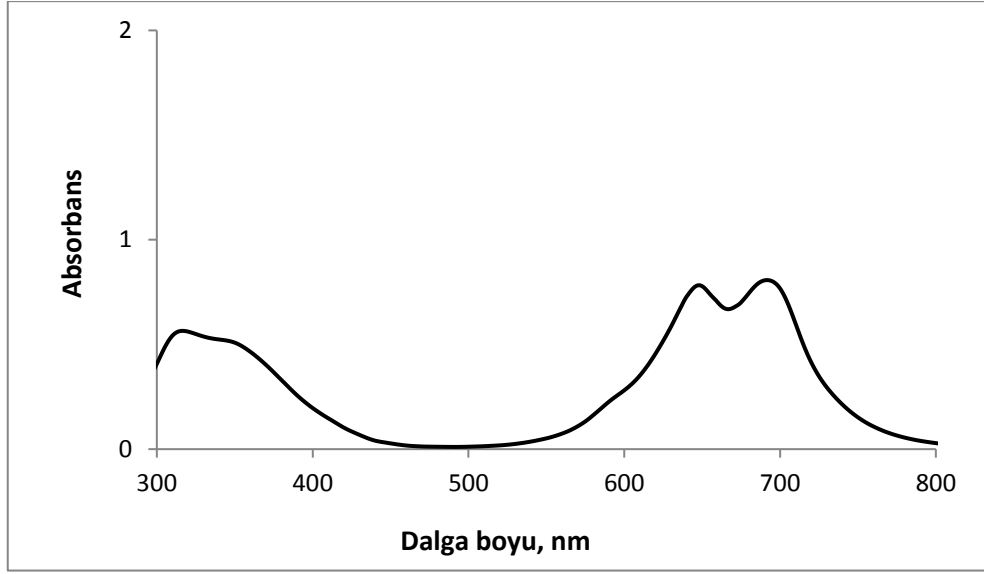
Şekil A.50: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (**17**) bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.



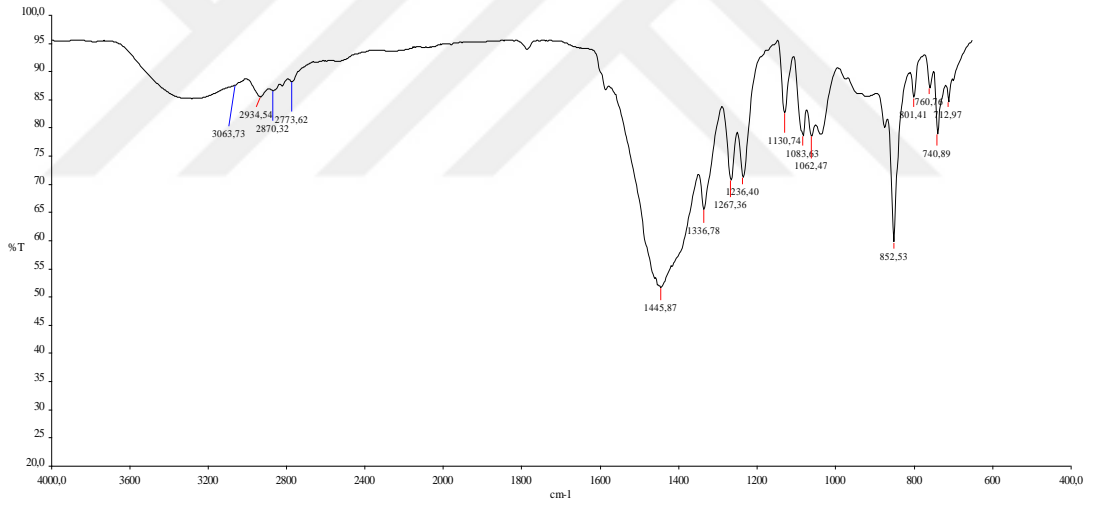
Şekil A.51: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniyatobakır(II) tetraiyodür (**18**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



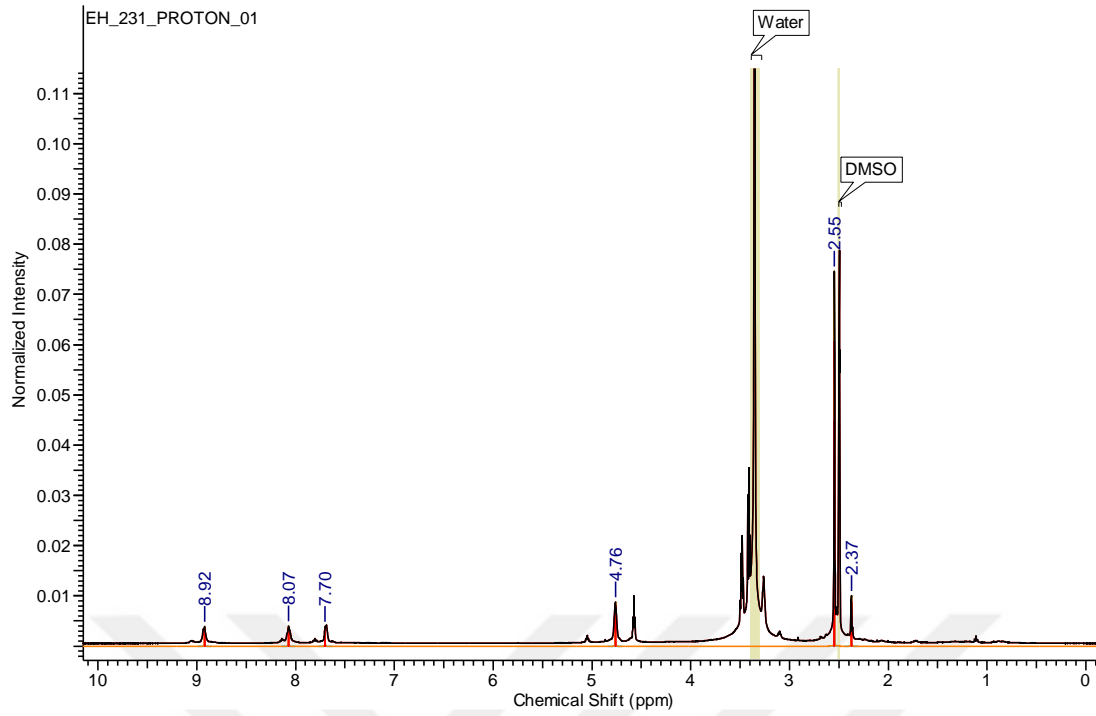
Şekil A.52: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniyatobakır(II) tetraiyodür (**18**) bileşiğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.



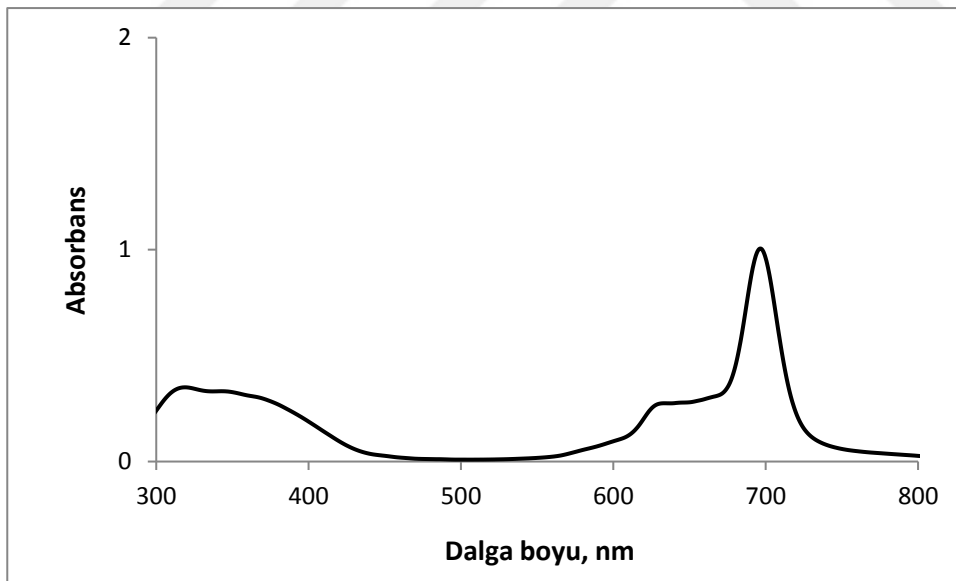
Şekil A.53: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatobakır(II) tetrayodür (**18**) bileşiğinin sudaki UV-Vis spektrumu.



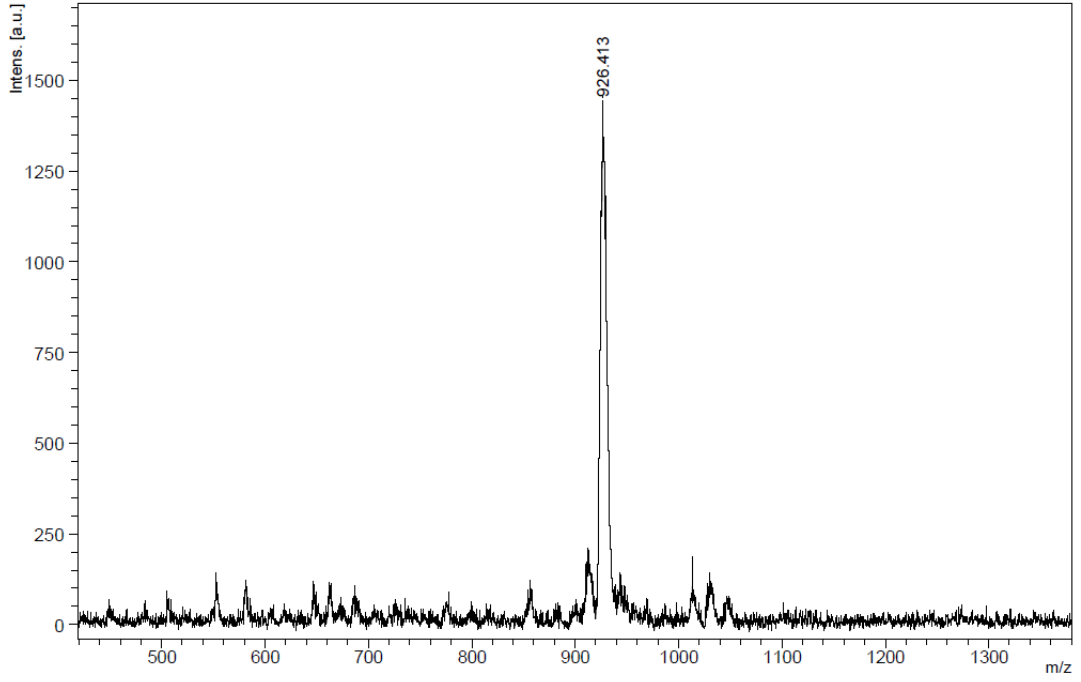
Şekil A.54: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (**19**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



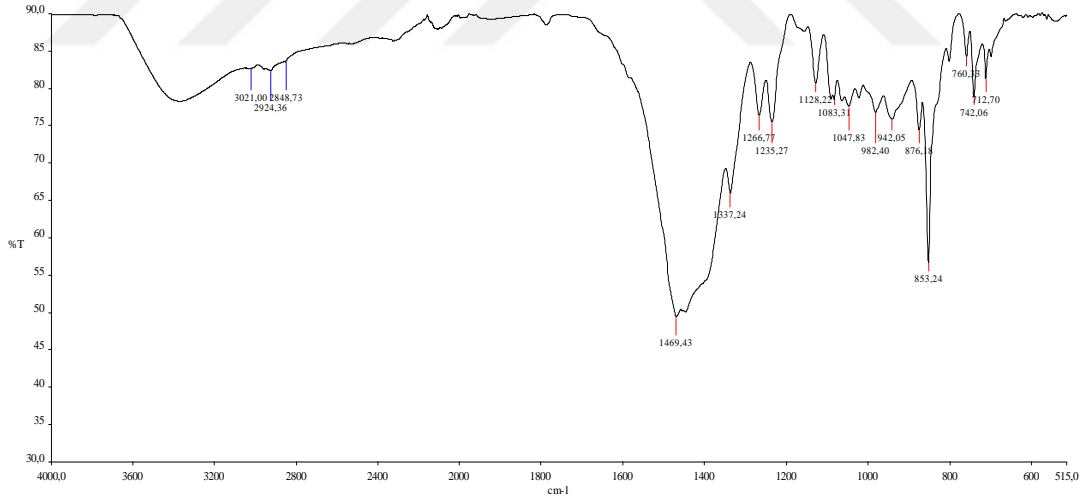
Şekil A.55: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (**19**) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



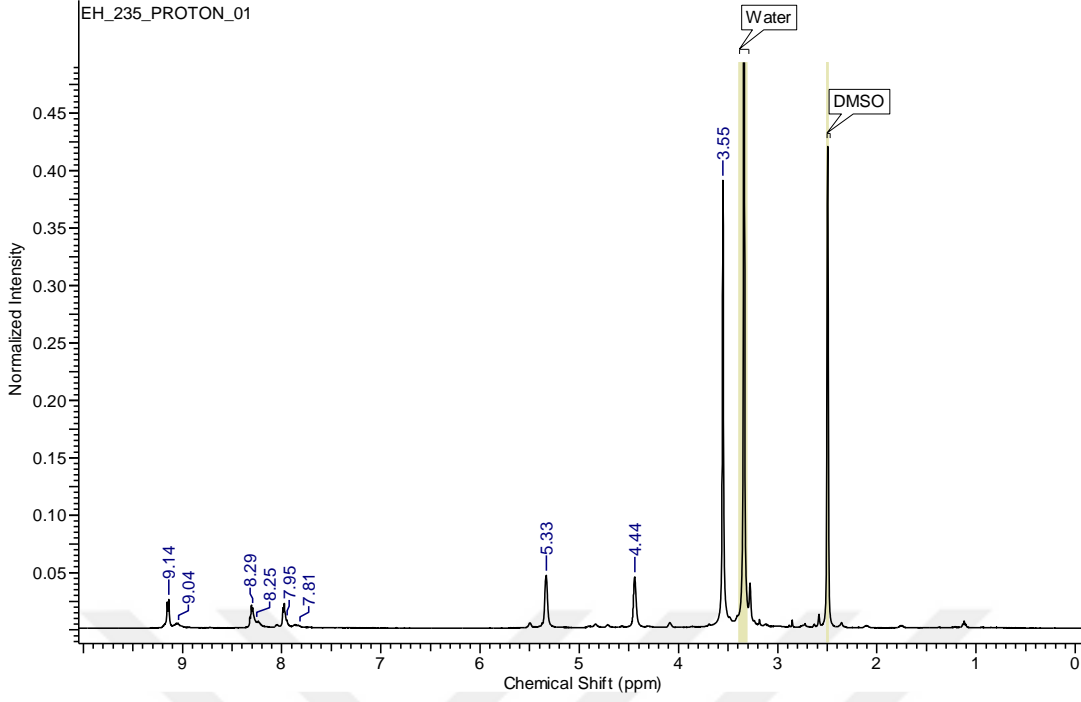
Şekil A.56: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (**19**) bileşiğinin DMF'deki UV-Vis spektrumu.



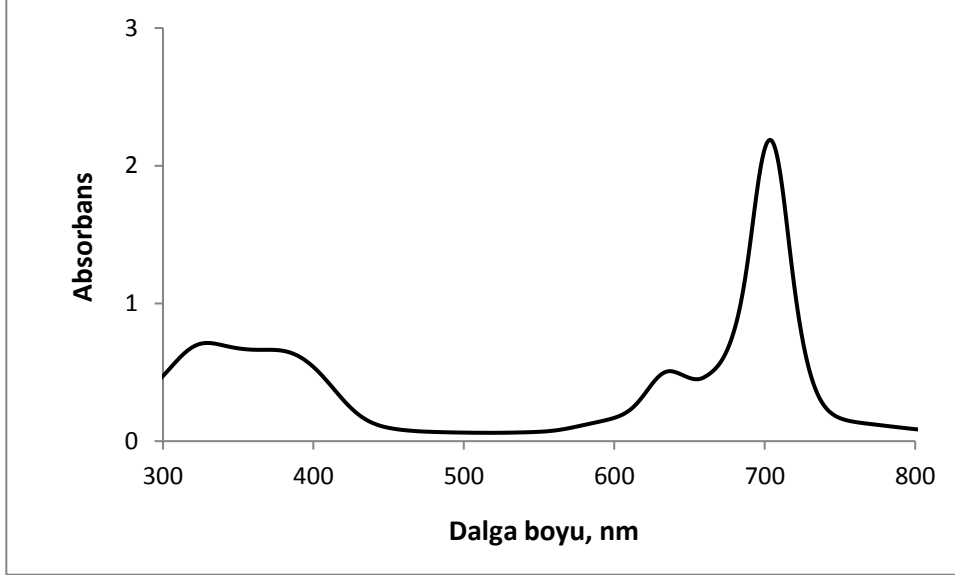
Şekil A.57: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (**19**) bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.



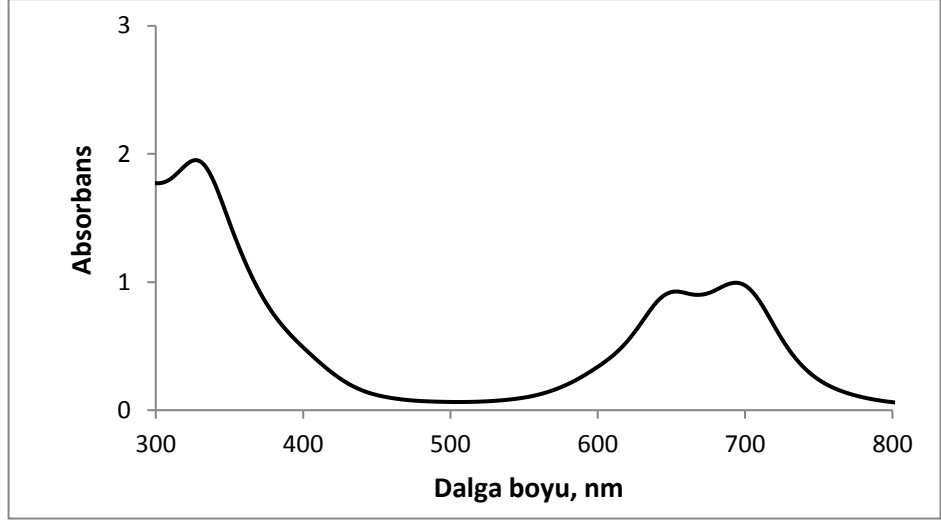
Şekil A.58: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) tetrayodür (**20**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil A.59: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) tetrayodür (**20**) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil A.60: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) tetrayodür (**20**) bileşiğinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu.



Şekil A.61: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2-trimetilamonyumetoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) tetraiyodür (**20**) bileşiğinin sudaki UV-Vis spektrumu.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Ad Soyad : Betül HİKMETUMUT

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul/16.08.1991

Adres : Ortabayır Mah., Sarıgöl Cad., Birlik Apt., No: 24/6,
Gültepe-Kâğıthane/İstanbul

E-Posta : hikmetumut@itu.edu.tr

Lisans : İTÜ Kimya Bölümü

