İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİETİLAMİNOFENOKSİ GRUPLARI İÇEREN OKTASÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER

DOKTORA TEZİ

Hande Rezan PEKBELGİN KARAOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Anabilim Dalı : Herhangi Mühendislik, Bilim
Programı : Herhangi Program

NİSAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİETİLAMİNOFENOKSİ GRUPLARI İÇEREN OKTASÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER

DOKTORA TEZİ

Hande Rezan PEKBELGİN KARAOĞLU
(509042202)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK

Anabilim Dalı : Herhangi Mühendislik, Bilim

Programı : Herhangi Program

NİSAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509042202 numaralı Doktora Öğrencisi Hande Rezan PEKBELGİN KARAOĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"Dietilaminofenoksi Grupları İçeren Oktasübstitüe Ftalosiyaninler"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

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

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Teslim Tarihi : **24 Şubat 2012**
Savunma Tarihi : **19 Nisan 2012**

En Sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkanı tanıyan, her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK'a,
Gerek tez çalışmalarımda gerekse öğrencilik ve akademik hayatımda bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,
Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Ali İhsan OKUR, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Zehra BAYIR, Prof. Dr. Ali CİHAN, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Doç. Dr. Hatice AKIN DİNÇER, Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT, Dr. Rabia Zeynep USLU KOBAK, Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Dr. Yasin ARSLANOĞLU, Dr. H. Yasemin YENİLMEZ, Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Dr. A. Mert SEVİM, Şennur ÖZÇELİK, Dr. Barbaros AKKURT, Armağan ATSAY, Ilgın NAR'a,
Hayatım boyunca maddi ve manevi desteği ile hep yanımda olan canım annem ve babama ve sevgili eşime,
Ve varlığı ile beni mutlu eden biricik kızım Defne'me
Sonsuz teşekkürler…
.

Şubat 2012

Hande Rezan PEKBELGİN KARAOĞLU
Yüksek Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1 Tetrapirol Makrohalkaları 3
2.2 Ftalosiyaninler 4
2.3 Ftalosiyaninlerin Yapısı 5
2.4 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 8
2.5 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması 9
2.6 Ftalosiyaninlerin Öncüleri 10
2.7 Ftalosiyaninlerin Sentezi 11
2.7.1 Metal içeren ftalosiyaninlerin sentezi 11
2.7.2 Metalsiz ftalosiyanin sentezi 12
2.7.3 Tetrasübstitüe Ftalosiyanin Sentezi 13
2.7.4 Oktasübstitüe ftalosiyanin sentezi 15
2.7.5 Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi 17
2.7.5.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi 17
2.7.5.2 Subftalosiyanin yöntemi 18
2.7.5.3 Polimerik destek yöntemi 18
2.7.6 Mikrodalga yöntemiyle ftalosiyanin sentezi 19
2.7.6.1 Mikrodalga yönteminin temeli 19
2.7.6.2 Mikrodalga yönteminin avantajları 21
2.7.6.3 Ftalosiyanin sentezinde mikrodalga yönteminin kullanımı 21
2.8 Ftalosiyanin Karakterizasyonu 22
2.8.1 Ftalosiyaninlerin IR spektrumları 23
2.8.2 Ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumları 23
2.8.3 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları 24
2.9 Ftalosiyaninlerin başlıca uygulama alanları 25
2.9.1 Pigment ve boyar madde olarak kullanımları 26
2.9.2 Sensör olarak kullanımı 27
2.9.3 Ftalosiyaninlerin katalizör olarak kullanımları 28
2.9.4 Optik veri depolamada kullanımı 30
2.9.5 Moleküler yarı iletken olarak kullanımı 30
2.9.6 Elektrokromik görüntüleme 30
2.9.7 Sıvı kristal olarak kullanımı 31
2.9.8 Fotodinamik kanser tedavisi 32
2.9.8.1 Fotodinamik terapinin temeli 32
2.9.8.2 Fotoalgılayıcılar 34
2.9.8.3 Ftalosiyanin fotoalgılayıcılar 35
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI 39
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER 43
4.1 Kullanılan Cihazlar 43
4.2 Kullanılan Maddeler 43

5. DENEYSEL KISIM 45
5.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi [22] 45
5.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion Sentezi [22] 45
5.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi [22] 45
5.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (1) Sentezi [22] 46
5.5 4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (2) Sentezi 46
5.6 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyanin (3) Sentezi 47
5.7 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato bakır (II) (4) Sentezi 48
5.8 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kobalt (II) (5) Sentezi 49
5.9 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato çinko (II) (6) Sentezi 50
5.10 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato nikel (II) (7) Sentezi 51
5.11 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato klorogalyum (III) (8) Sentezi 52
5.12 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kloroindiyum (III) (9) Sentezi 53
5.13 2,9,16,23-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato bakır (II) iyodür (10) Sentezi 54
5.14 2,9,16,23-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kobalt (II) iyodür (11) Sentezi 55
5.15 2,9,16,23-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato çinko (II) iyodür (12) Sentezi 56
5.16 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (13) Sentezi 57
5.17 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyanin (14) Sentezi 58
5.18 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato bakır (II) (15) Sentezi 59
5.19 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato kobalt (II) (16) Sentezi 60
5.20 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato çinko (II) (17) Sentezi 61
5.21 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-ftalosiyaninato kobalt (II) iyodür (18) Sentezi 62
5.22 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo-ftalonitril (19) Sentezi 63
5.23 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato kobalt (II) (20) Sentezi 64
5.24 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato çinko (II) (21) Sentezi 65
5.25 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato klorogalyum (III) (22) Sentezi 66
5.26 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato kloroindiyum (III) (23) Sentezi 67
6. SONUÇ VE YORUMLAR 69
6.1 4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi) Grubu İçeren Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu 69

6.2 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi) Grubu İçeren Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu 78
6.3 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo Grubu İçeren Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu 85
KAYNAKLAR 91
EKLER 99
ÖZGEÇMİŞ 135

KISALTMALAR

Pc : Ftalosiyanin
MPc : Metalli Ftalosiyanin
H_2Pc : Metalsiz Ftalosiyanin
Li_2Pc : Lityum Ftalosiyanin
SubPc : Subftalosiyanin
SuperPc : Süper Ftalosiyanin
$LnPc_2$: Lantanit Ftalosiyanin
NPc : Naftoftalosiyanin
HpD : Hematoporfirin
$TPPF_{20}$: 5,10,15,20-tetrakis-(2,3,4,5,6-pentaflorofenil) porfirin
DMF : Dimetilformamid
DMSO : Dimetilsülfoksit
HOMO : En Yüksek Dolu Molekül Orbital
LUMO : En Düşük Boş Molekül Orbital
FAB-MS : Hızlı Atom Bombardıman Kütle Spektrometresi
FT-IR : Fourier Transform Infra Red
^{1}H NMR : Proton Nükleer Manyetik Rezonans
^{13}C NMR : Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
PDT : Fotodinamik Terapi
THF : Tetrahidrofuran
UV-Vis : Ultraviyole-görünür
LB : Langmuir-Blodgett
MW : Mikrodalga
EN : Erime Noktası
MLCT : Metalden Liganda Yük Geçişi
LMCT : Liganddan Metale Yük Geçişi
ESI-MS : Elektron Sprey Kütle Spektrometresi
MALDI-TOF : Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu
WORM : Bir Kere Yazılıp Çok Kez Okunan Diskler
DBN : 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU : 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en
DMAE : 2-(N,N-dietilamino)etanol

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : 2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 47
Çizelge 5.2 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 48
Çizelge 5.3 : 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 49
Çizelge 5.4 : 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 50
Çizelge 5.5 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 51
Çizelge 5.6 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 52
Çizelge 5.7 : 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 53
Çizelge 5.8 : 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 54
Çizelge 5.9 : 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 55
Çizelge 5.10 : 11 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 56
Çizelge 5.11 : 12 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 57
Çizelge 5.12 : 13 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 58
Çizelge 5.13 : 14 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 59
Çizelge 5.14 : 15 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 60
Çizelge 5.15 : 16 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 61
Çizelge 5.16 : 17 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 62
Çizelge 5.17 : 18 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 63
Çizelge 5.18 : 19 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 64
Çizelge 5.19 : 20 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 65
Çizelge 5.20 : 21 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 66
Çizelge 5.21 : 22 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 67
Çizelge 5.22 : 23 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 68
Çizelge 6.1 : 4-7 bileşiklerine ait çeşitli analiz sonuçları. 74
Çizelge 6.2 : 8-9 bileşiklerine ait çeşitli analiz sonuçları. 75
Çizelge 6.3 : 15-17 bileşiklerine ait çeşitli analiz sonuçları. 82
Çizelge 6.4 : 20-23 bileşiklerine ait çeşitli analiz sonuçları. 88

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin. 3
Şekil 2.2 : *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında metalsiz ftalosiyanin eldesi. 4
Şekil 2.3 : Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerin gösterimi. 5
Şekil 2.4 : Sandviç türü kompleksinin yapısı. 6
Şekil 2.5 : Eksenel olarak sübstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin yapısı. 7
Şekil 2.6 : Subftalosiyanin ve süperftalosiyaninlerin yapısı. 7
Şekil 2.7 : Naftaloftalosiyanin, antrasenftalosiyanin ve fenantroftalosiyaninler. 8
Şekil 2.8 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı. 8
Şekil 2.9 : α-MPc ve β-MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi. 9
Şekil 2.10 : Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması. 9
Şekil 2.11 : Pc halka sisteminin basit isimlendirilme şeması. 10
Şekil 2.12 : Ftalosiyanin sentezi için bazı başlangıç maddeleri. 10
Şekil 2.13 : MPc'nin Sentez Şeması: Başlangıç maddeleri ve şartlar, i. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, ii.Üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip solvent ile ısıtma, iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma. 11
Şekil 2.14 : Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri. 12
Şekil 2.15 : 4-nitroftalonitril sentezi. 13
Şekil 2.16 : Tetrasübstitüe Ftalosiyaninin Yapısal İzomerleri. 14
Şekil 2.17 : 3-nitroftalonitrilin sentezi. 15
Şekil 2.18 : 4,5-dikloro ftalonitril sentezi sentezi. 16
Şekil 2.19 : Non-periferal Okta-sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi (H_2Pc-onp-C_n). 16
Şekil 2.20 : İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi. ... 17
Şekil 2.21 : Subftalosiyanin yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi. 18
Şekil 2.22 : Polimerik destek yöntemiyle asimetrik sübstitüe ftalosiyanin sentezi. .. 19
Şekil 2.23 : Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma. 20
Şekil 2.24 : Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanin sentezi. 22
Şekil 2.25 : MPc'lerin enerji diyagramı. 24
Şekil 2.26 : Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV absorpsiyon pikleri. 25
Şekil 2.27 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri. 27
Şekil 2.28 : Bir $LnPc_2$'nin UV-vis spektrumu a) nötral yeşil hali b) yükseltgenmiş kırmızı hali c) indirgenmiş mavi hali 28
Şekil 2.29 : Metal ftalosiyanin molekülü hapsedilmiş zeolit modeli 29
Şekil 2.30 : PDT için genel prosedür. 32
Şekil 2.31 : Fotoalgılayıcı ve oksijen molekülü arasındaki enerji transferi (S_0 temel hal. S_1 birinci uyarılmış hal ve T_1 birinci uyarılmış hal). 33
Şekil 2.32 : Triplet ve singlet oksijende elektron dağılımının moleküler orbitalleri. 34
Şekil 2.33 : Photofrinin bazı bileşenleri. 34
Şekil 2.34 : Bazı ikinci nesil PDT fotoalgılayıcıların yapıları. 35
Şekil 2.35 : a) Porfirin halkasının b) Ftalosiyanin halkasının yapısı 36

Şekil 2.36 : Pc-4 yapısı. 36
Şekil 2.37 : Pc-4 ile PDT tedavisi. 37
Şekil 5.1 : 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofuran sentezi [22]. 45
Şekil 5.2 : 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion sentezi [22]. 45
Şekil 5.3 : 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi [22]. 46
Şekil 5.4 : 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi [22]. 46
Şekil 5.5 : 4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril sentezi. 47
Şekil 5.6 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyanin sentezi. 48
Şekil 5.7 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato bakır (II) sentezi. 49
Şekil 5.8 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato kobalt (II) sentezi. 50
Şekil 5.9 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato çinko (II) sentezi. 51
Şekil 5.10 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato nikel (II) sentezi. 52
Şekil 5.11 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato klorogalyum (III) sentezi. 53
Şekil 5.12 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato kloroindiyum (III) sentezi. 54
Şekil 5.13 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato bakır (II) iyodür sentezi. 55
Şekil 5.14 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato kobalt (II) iyodür sentezi. 56
Şekil 5.15 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato çinko (II) iyodür sentezi. 57
Şekil 5.16 : 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril sentezi. 58
Şekil 5.17 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyanin sentezi. 59
Şekil 5.18 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato bakır (II) sentezi. 60
Şekil 5.19 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato kobalt (II) sentezi. 61
Şekil 5.20 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato çinko (II) sentezi. 62
Şekil 5.21 :2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-ftalosiyaninato kobalt (II) iyodür sentezi. 63
Şekil 5.22 : 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril sentezi. 64
Şekil 5.23 : 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato kobalt (II) sentezi. 65
Şekil 5.24 : 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato çinko (II) sentezi. 66
Şekil 5.25 : 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato klorogalyum (III) sentezi. 67
Şekil 5.26 : 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato kloroindiyum (III) sentezi. 68
Şekil 6.1 : 4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (**2**)'nin eldesi. 70
Şekil 6.2 : **2** bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$). 70
Şekil 6.3 : **2** bileşiğine ait EI^{+}Mass spektrumu. 71

Şekil 6.4 : Ftalosiyaninlerin izomerleri. 72
Şekil 6.5 : 4-7 numaralı ftalosiyanin türevlerinin eldesi..... 73
Şekil 6.6 : 8-9 numaralı ftalosiyanin türevlerinin eldesi..... 74
Şekil 6.7 : 10-12 numaralı kuarternize ftalosiyanin türevlerinin eldesi..... 76
Şekil 6.8 :6 nolu bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde farklı derişimlerdeki UV-vis spektrumları: 14 x 10^{-6} (A), 12 x 10^{-6} (B), 10 x 10^{-6} (C), 8 x 10^{-6} (D), 6 x 10^{-6} (E) ve 4 x 10^{-6} (F) mol dm^{-3}. 77
Şekil 6.9 : 6 nolu bileşiğin farklı çözücüler içerisindeki UV-vis spektrumları 77
Şekil 6.10 : 6 nolu bileşiğe ait Q bandı frekanslarının, $(n^2-1)/(2n^2+1)$ değerine karşı değişim grafiği (n = çözücülerin kırılma indisi değeri). 78
Şekil 6.11 : 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (**13**)'nin eldesi..... 79
Şekil 6.12 : 13 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 79
Şekil 6.13 : 13 bileşiğine ait EI^+ Mass spektrumu. 80
Şekil 6.14 : 15-17 numaralı ftalosiyanin türevlerinin eldesi..... 81
Şekil 6.15 : 18 numaralı kuaternize ftalosiyanin türevinin eldesi. 82
Şekil 6.16 : 17 nolu bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde farklı derişimlerdeki UV-vis spektrumları: 14 x 10^{-6} (A), 12 x 10^{-6} (B), 10 x 10^{-6} (C), 8 x 10^{-6} (D), 6 x 10^{-6} (E) and 4 x 10^{-6} (F) mol dm^{-3}. 83
Şekil 6.17 : 17 nolu bileşiğin farklı çözücüler içerisindeki UV-vis spektrumları. 84
Şekil 6.18 : 17 nolu bileşiğe ait Q bandı frekanslarının, $(n^2-1)/(2n^2+1)$ değerine karşı değişim grafiği (n = çözücülerin kırılma indisi değeri. 84
Şekil 6.19 : 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo ftalonitril **(19)**'in eldesi. 85
Şekil 6.20 : 19 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$). 86
Şekil 6.21 : 19 bileşiğine ait EI^+Mass spektrumu. 86
Şekil 6.22 : 20-21 numaralı ftalosiyanin türevlerinin eldesi..... 87
Şekil 6.23 : 22-23 numaralı ftalosiyanin türevlerinin eldesi..... 88
Şekil A.1 : 2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 100
Şekil A.2 : 2 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 100
Şekil A.3 : 2 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 101
Şekil A.4 : 2 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu..... 101
Şekil A.5 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 102
Şekil A.6 : 3 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$).....102
Şekil A.7 : 3 bileşiğine ait ES^+Mass spektrumu..... 103
Şekil A.8 : 3 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 103
Şekil A.9 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 104
Şekil A.10 : 4 bileşiğine ait ES^+Mass spektrumu..... 104
Şekil A.11 : 4 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 105
Şekil A.12 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 105
Şekil A.13 : 5 bileşiğine ait ES^+Mass spektrumu..... 106
Şekil A.14 : 5 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 106
Şekil A.15 : 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 107
Şekil A.16 : 6 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$).....107
Şekil A.17 : 6 bileşiğine ait ES^+Mass spektrumu 108
Şekil A.18 : 6 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$) 108
Şekil A.19 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 109
Şekil A.20 : 7 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu..... 109
Şekil A.21 : 7 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 110
Şekil A.22 : 8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 110
Şekil A.23 : 8 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$).....111
Şekil A.24 : 8 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu..... 111

Şekil A.25 : 8 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 112
Şekil A.26 : 9 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 112
Şekil A.27 : 9 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 113
Şekil A.28 : 9 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu..... 113
Şekil A.29 : 9 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 114
Şekil A.30 : 10 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 114
Şekil A.31 : 10 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O)..... 115
Şekil A.32 : 11 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 115
Şekil A.33 : 11 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O)..... 116
Şekil A.34 : 12 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 116
Şekil A.35 : 12 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O)..... 117
Şekil A.36 : 13 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 117
Şekil A.37 : 13 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 118
Şekil A.38 : 13 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 118
Şekil A.39 : 13 bileşiğine ait ES^+Mass spektrumu..... 119
Şekil A.40 : 14 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 119
Şekil A.41 : 14 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 120
Şekil A.42 : 14 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu..... 120
Şekil A.43 : 14 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 121
Şekil A.44 : 15 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 121
Şekil A.45 : 15 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 122
Şekil A.46 : 16 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 122
Şekil A.47 : 16 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu..... 123
Şekil A.48 : 16 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 123
Şekil A.49 : 17 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 124
Şekil A.50 : 17 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 124
Şekil A.51 : 17 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 125
Şekil A.52 : 18 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 125
Şekil A.53 : 18 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O)..... 126
Şekil A.54 : 19 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 126
Şekil A.55 : 19 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 127
Şekil A.56 : 19 bileşiğine ait EI^+Mass spektrumu..... 127
Şekil A.57 : 20 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 128
Şekil A.58 : 20 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu..... 128
Şekil A.59 : 20 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 129
Şekil A.60 : 21 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 129
Şekil A.61 : 21 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 130
Şekil A.62 : 21 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu..... 130
Şekil A.63 : 21 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 131
Şekil A.64 : 22 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 131
Şekil A.65 : 22 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 132
Şekil A.66 : 22 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 132
Şekil A.67 : 23 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 133
Şekil A.68 : 23 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 133
Şekil A.69 : 23 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu..... 134
Şekil A.70 : 23 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)..... 134

DİETİLAMİNOFENOKSİ GRUPLARI İÇEREN OKTASÜSTİTÜE FTALOSİYANİNLER

ÖZET

Ftalosiyaninler gösterdikleri eşsiz optik, elektronik, katalitik ve yapısal özellikleriyle ilgi çekici bileşiklerdir. Bu eşsiz özelliklerinden dolayı boyar madde/pigment, fotokromik/elektrokromik malzemeler, sıvı kristaller, optik kayıt ortamı, katalizör, kimyasal sensör, Langmuir-Blodgett filmlerinde gaz sensörü, fotokopi makinelerinde ve lazer yazıcılarda fotoaktif iletken, ve nonlineer optik maddeler gibi farklı bilimsel ve teknolojik alanlarda ilgi çekici hale gelmişlerdir. Son yıllarda ftalosiyaninler optik spektrumun kırmızı bölgesindeki (600-800 nm) güçlü absorpsiyonlarından dolayı kanser tedavisinde fotodinamik terapi (PDT) yöntemi olarak kullanılmaktadır. Ancak bu uygulamalar için bileşiklerin polar çözücülerde iyi çözünmesi gerekmektedir.

Periferal olarak sübstitüent içermeyen metalsiz ve metalli ftaslosiyaninlerin organik çözücülerde ve sulu ortamlarda çözünmemesi, uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Periferal konumlara sübstitüentlerin ilave edilmesiyle moleküller arası mesafe arttığından çözünürlük artmaktadır. Sübstitüentlerin büyüklüğü ve yapısının yanında sübstitüentelerin neden olduğu simetrinin değişmesi de çözünürlüğü etkilemektedir. Genellikle, tetrasübstitüe ftalosiyaninler, periferal konumlardaki sübstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan dört yapısal izomerlerinden ve yüksek dipole sahip olduklarından, oktasübstitüe ftalosiyaninlerden daha çok çözünürlüğe sahiptirler. Bu bağlamda, 4- ve 5- pozisyonlarında iki farklı sübstitüent içeren ftalonitril türevlerinden sentezlenen oktasübstitüe ftalosiyaninlerin tetrasübstitüe ftalosiyaninlerle benzer davranış göstermesi beklenmektedir. Oktasübstitüe ftalosiyaninlerin bu yeni türü periferal konumlarda aynı sübstitüentleri taşıyan oktasübstitüe ftalosiyaninlere göre nispeten daha az çalışılmıştır.

Ftalosiyaninlere çeşitli işlevsel grupların ilave edilmesi amacıyla özellikle ftalonitril türevlerine nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları uygulanmaktadır. Bu amaçla, periferal-tetrasübstitüe ftalosiyanin eldesi için 4-nitroftalonitril, periferal-oktasübstitüe ftalosiyanin sentezi için 4,5-dikloroftalonitril, non-periferal tetrasübstitüe ftalosiyanin sentezi için 3-nitroftalonitril ve non-periferal oktasübstitüe ftalosiyanin sentezi için 3,6-dihidroksiftalonitril başlangıç maddeleri tercih edilen başlangıç maddeleridir. Burada, sodyum karbonat, potasyum karbonat veya sezyum karbonat gibi bir baz varlığında DMF veya DMSO gibi kuvvetli polar bir çözücü içerisinde reaksiyon gerçekleştirilir. Bağlanan grup olarak genellikle alkol, tiyol veya aktif metilen grupları içeren bileşikler tercih edilmektedir.

Bu çalışmanın ilk kısmında, 4,5-dikloro ftalonitrilin 3-(dietilamino-fenol) ile sübstitüsyonundan yeni bir ftalonitril elde edilmiş ve ve bu yeni ftalonitril türevinden periferal pozisyonlarında dört adet klor ve dört adet dialkilamino-fenoksi veya trialkilamino-fenoksi grupları içeren metalsiz ve metalli (M = Cu, Co, Zn, Ni, Ga, In) ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Trialkilamino-fenoksi grubu, sudaki ve DMSO'daki çözünürlüklerini arttırmak için tasarlanmıştır.

Sentezlenen çinko ftalosiyanin bileşiğinin farklı çözücülerde ve kloroform içerisinde farklı derişimlerde elektronik spektrumları incelenmiş, böylece sübstitüentlerin, çözücülerin cinslerinin ve derişimlerinin ftalosiyaninlerin spektroskopik ve agregasyon özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

1-kloro-3,4-disiyano-6-(3-(dietilamino)fenoksi)benzen, 4,5-dikloro ftalonitrilin bir klor grubunun 3-(dietilamino)fenolün OH grubuyla, kuru DMF içerisinde 50 ^{o}C'de azot atmosferi altında 96 saatte, yer değiştirmesi sonucunda elde edilmiştir. Sodyum karbonat baz olarak kullanıldığında 4,5-dikloro ftalonitril bileşiğinin sadece tek klor grubu OH grubuyla yer değiştirmektedir. Potasyum karbonat baz olarak kullanıldığında ise klor gruplarının her ikisi birden sübstitüsyon reaksiyonu vermektedir. Bu durum K_2CO_3 ve Na_2CO_3 ların farklı bazlık kuvvetiyle açıklanabilir. Bu dinitril türevinin azot atmosferi altında DBU varlığında metal tuzlarıyla [$CuCl_2$, $CoCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$] 160 ^{o}C'de 1-hekzanol içerisinde 24 saatlik reaksiyonu sonucunda metalli ftalosiyaninler elde edilmiştir. Galyum ve indiyum ftalosiyaninler ise mikrodalga fırında ilgili metal tuzlarının varlığında ($GaCl_3$ ve $InCl_3$) 170 ^{o}C'de 20 dakikada sentezlenmiştir. Ürünlerin karakterizasyonu FT-IR, elementel analiz, kütle spektroskopisi, UV-vis spektroskopi, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR gibi yapısal analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

İki farklı sübstitüe grup içeren ftalonitril türevinden elde edilen ftalosiyanin bileşikleri izomer karışımı halindedir. Dietilaminofenoksi ve klor gruplarının birinin diğerine göre farklı yerlerde olduğu olası yerlerine göre metalli ve metalsiz ftalosiyanin türevlerinde dört farklı yapısal izomer mevcuttur. Bu olası dört izomer D_{2h}:C_s:C_{2v}:C_{4h} moleküler simetrilerinde ve 1:1:2:4 oranında bulunmaktadır. Sadece ftalosiyanin merkezi göz önüne alındığında metalli ftalosiyaninlerde D_{4h}, metalsiz ftalosiyanin türevinde ise D_{2h} simetrileri söz konusudur. Bu izomerleri ayırmak çok zordur ve sentezlenen ftalosiyaninler izomer karışımları olarak elde edilmektedir. Sentezlenen ftalsiyanin bileşikleri kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Elde edilen koyu yeşil renkli ürünler $CHCl_3$, DCM, THF, DMF ve DMSO gibi polar ve apolar organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptirler.

Çalışmanın bu kısmında, çinko ftalosiyanin bileşiğinin agregasyon davranışı kloroform içerisinde farklı konsantrasyonlarda araştırılmıştır. Kloroform içerisinde konsantrasyon arttıkça, buna paralel olarak Q band absorpsiyon şiddetinde de artma olduğu ve agregasyon türlerinden ötürü yeni bir bandın oluşmadığı gözlenmiştir. Bu incelemede çinko (II) ftalosiyanin bileşiğinin $4x10^{-6}$ ve $14x10^{-6}$ mol dm^{-3} konsantrasyon aralığında Beer-Lambert kanununa uyduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca aynı bileşiğin THF, DMF, kloroform, DMSO ve toluen gibi farklı organik çözücülerde içersindeki elektronik spektrumları incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda Q bandının pozisyonunun çözücü ile değiştiği gözlenmiştir.

Kuarternize metalli ftalosiyanin türevleri (M = Cu, Co, Zn) kloroform içerisinde metil iyodürün aşırısının kullanıldığı reaksiyon ortamında 70 ^{o}C'de 5 gün süren reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir. Dört adet kuarterner amonyum grubuna sahip higroskopik ftalosiyanin türevleri % 60 gibi yüksek bir verimle elde edilmiştir. Kuartenize ürünler suda ve DMSO' da çözünürlük göstermekte, kloroformda çözünürlük göstermemektedirler.

Çalışmanın ikinci aşamasında, periferal pozisyonlarında dialkilamino-fenoksi veya trialkilamino-fenoksi grupları içeren metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin (M=Cu, Co, Zn) sentezi ve karakterizasyonu tanımlanmıştır. Trialkilamino-fenoksi grubu ftalosiyaninlerin sudaki ve DMSO'daki çözünürlüklerini arttırmak için

tasarlanmıştır. Sentezlenen çinko ftalosiyanin bileşiğinin farklı çözücülerde ve kloroform içerisinde farklı derişimlerde elektronik spektrumları incelenmiş, böylece sübstitüentlerin, çözücülerin cinslerinin ve derişimlerinin ftalosiyaninlerin spektroskopik ve agregasyon özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

İlgili ftalosiyaninlerin eldesi için ilk aşamada periferal poziyonlarında 3-(dietilamino)fenoksi grubu taşıyan ftalonitril türevi sentezlenmiştir. 1,2-disiyano-4,5-bis[3-(dietilamino)fenoksi]benzen bileşiği, 4,5–dikloro ftalonitrilin klor gruplarının her ikisinin birden 3-(dietilamino)fenolün OH grubuyla yer değiştirmesi sonucunda elde edilmiştir. Reaksiyon potasyum karbonatın baz olarak kullanıldığı nükleofilik aromatik sübstitüsyon sonucunda, kuru DMF içerisinde 50 ^{o}C'de azot atmosferi altında ve 48 saatte gerçekleştirilmiştir. Bu dinitril türevinin azot atmosferi altında DBU varlığında uygun metal tuzlarıyla 160 ^{o}C'de 1-hekzanol içerisinde 24 saatlik reaksiyonu sonucunda metalli ftalosiyaninler elde edilmiştir. Sentezlenen ftalosiyanin bileşikleri silika jel üzerinden $CHCl_3$, THF/Hekzan çözücülerinin kullanıldığı kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Kuarternize kobalt ftalosiyanin kloroform içerisinde metil iyodürün aşırısının kullanıldığı reaksiyon ortamında 60 ^{o}C'de 7 gün süren reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir. Kuarternize kobalt ftalosiyanin suda ve DMSO' da çözünürlük göstermekte, kloroformda çözünürlük göstermemektedirler. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu FT-IR, elementel analiz, kütle spektroskopisi, UV-vis spektroskopi, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR gibi yapısal analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın bu kısmında da ilk kısmındakine benzer olarak, çinko ftalosiyanin bileşiğinin agregasyon davranışı kloroform içerisinde farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir. Kloroform içerisinde konsantrasyon arttıkça, buna paralel olarak Q band absorpsiyon şiddetinde de artma olduğu ve agregasyon türlerinden ötürü yeni bir bandın oluşmadığı gözlenmiştir. Bu incelemede çinko (II) ftalosiyanin bileşiğinin $4x10^{-6}$ ve $14x10^{-6}$ mol dm^{-3} konsantrasyon aralığında Beer-Lambert kanununa uyduğu sonucuna varılmıştır. Yine aynı bileşiğin THF, DMF, kloroform, DMSO ve toluen gibi farklı organik çözücülerdeki elektronik spektrumları incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda da Q bandının pozisyonunun çözücü ile değiştiği gözlenmiştir.

Çalışmanın son kısmında periferal pozisyonlarında dört adet hekzantiyol ve dört adet dialkilaminofenoksi grupları içeren yeni ftalosiyaninler elde edilmiştir. 4-(3-(dietilamino)fenoksi)-5-hekziltiyo ftalonitril, çalışmanın ilk kısmında sentezlenen 1-kloro-3,4-disiyano-6-(3-(dietilamino)fenoksi)benzen bileşiğindeki klor grubunun hekzantiyol ile baz katalizli nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonu sonucu %24 verimle elde edilmiştir. Reaksiyon kuru DMF içerisinde azot atmosferi altında oda sıcaklığında Cs_2CO_3'ın baz olarak kullanıldığı reaksiyon koşulları altında gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen bu yeni dinitril türevinin kapalı tüpte n-hekzanol içerisinde çinko(II) asetat ve kobalt(II) klorür ile reaksiyonları sonucunda Çinko(II) ve kobalt(II) ftalosiyanin kompleksleri hazırlanmıştır. Galyum ve indiyum ftalosiyaninler ise mikrodalga fırında ilgili metal tuzlarının varlığında ($GaCl_3$ ve $InCl_3$) 170 ^{o}C'de 30 dakikada sentezlenmiştir. Ürünlerin karakterizasyonu FT-IR, elementel analiz, kütle spektroskopisi, UV-vis spektroskopi, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR gibi yapısal analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada 3 tane ftalonitril bileşiği ve bu bileşiklerden 20 tane ftalosiyanin bileşiği olmak üzere toplam 23 bileşik sentezlenmiştir.

OCTA-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES CARRYING DIETHYLAMINOPHENOXY GROUPS

SUMMARY

Phthalocyanines (Pcs) are interesting class of compounds which exhibit unique optical, electronic, catalytic and structural properties. These unique properties lead to a great interest in different scientific and technological areas such as photoconducting agents in photocopying devices, chemical sensors, molecular metals, liquid crystals, non-linear optics and catalysis. In recent years, phthalocyanines have also been succesfully used in photodynamic therapy of cancer (PDT) due to their intense absorption in the red region (600-800 nm) of the optical spectrum. For such applications a good solubility in polar solvents is preferred.

Applications of peripherally unsubstituted metal-free and metallophthalocyanines are limited due their insolubility in most organic solvents and aqueous media. Phthalocyanines possess a large conjugated π-system which leads π-stacking (aggregation) between planar macrocycles, which provides decreasing in the distances between the macrocycles. The solubility of phthalocysnines can be improved by introduction of substituents on the periphery of the molecule, since these substituents increase the distance between the stacked phthalocyanines. The size and the nature of the substituents are not the only criteria for the solubility of the substituted phthalocyanines; the change in symmetry caused by the substituents is also important. Usually, tetra-substituted phthalocyanines (Pcs) are more soluble than corresponding octa-substituted Pcs due to the formation of four constitutional isomers and the high dipole moment that results from the unsymmetrical arrangement of the substituents on the periphery. In this sense, octasubstituted phthalocyanines were obtained from disubstituted phthalonitrile derivatives with two different substituents in the 4- and 5- positions, have been expected to show similar behavior. This new class of octa-substituted phthalocyanines is relatively less reported, only a few well characterized species are known.

Nucleophilic substitution is more commonly performed on phthalocyanine ring, especially on the precursors. For this purpose, 4-nitrophthalonitrile (peripheral tetrasubsitution), 4,5-dichlorophthalonitrile (peripheral octasubstitution), 3-nitrophthalonitrile (non-peripheral tetrasubstitution), and 3,6-dihydroxyphthalonitrile (non-peripheral octasubstitution) are popular precursors. Sodium or potassium carbonate is the common base used in these reactions and dmf or dmso is the solvent of choice. The substrates are generally alcohols, thiols or compounds having active methylene groups. As a result, the substrate is bound to the precursor on ether, thioether and alkyl groups.

In the first part of this study, we describe the synthesis and characterization of metal-free and metal phthalocyanines bearing four chloro and four bulky dialkylaminophenoxy or trialkylaminophenoxy substituents on the peripheral positions. The latter group was designed to achieve solubility in water and DMSO. In addition, we also report on the effects of substituent on the spectroscopic and

aggregation properties of phthalocyanine derivatives in different solvents and different concentrations in chloroform.

The first step in the synthesis of the target phthalocyanines (M = Cu, Co, Zn, Ni, Ga, In) was to obtain 1-chloro-3,4-dicyano-6-(3-(diethylamino)phenoxy)benzene. 1-chloro-3,4-dicyano-6-(3-(diethylamino)phenoxy)benzene was prepared from 1,2-dichloro-4,5–dicyanobenzene by displacement of the one chloro group of 1-chloro-3,4-dicyano-6-(3-(diethylamino)phenoxy)benzene with the OH function of the 3-(diethylamino)phenol at 50 ^{o}C in dry DMF under N_2 atmosphere for 96 hours. When sodium carbonate was used as a base, the chloro groups were partially substituted and 1-chloro-3,4-dicyano-6-(3-(diethylamino)phenoxy)benzene was obtained. However, in the case of potassium carbonate, both chloro groups were substituted and 1,2–bis[3-(diethylamino)phenoxy)-4,5-dicyanobenzene was obtained. 1-chloro-3,4-dicyano-6-(3-(diethylamino)phenoxy)benzene was obtained by using Na_2CO_3 because of the basicity diffence of K_2CO_3 and Na_2CO_3 ions. Cyclotetramerization of this dinitrile derivative in the presence of 1,8-diazobicyclo[5,4,0]- 7 –ene and anhydrous metal salts [$CuCl_2$, $CoCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$] at 160 ^{o}C in 1-hexanol for 24 hours, under a nitrogen atmosphere gave metal-free and metallo-phthalocyanines respectively. The synthesis of gallium and indium phthaloyanines was carried out under microwave irradiation in the presence of metal salts ($GaCl_3$ and $InCl_3$) at 170 ^{o}C for 20 minutes. Characterization of the products involved a combination of methods including FT-IR, elemental analysis, mass spectroscopy, UV-vis spectroscopy, ^{1}H NMR and ^{13}C NMR.

Phthalonitrile derivatives containing two different substituted groups afford the isomer mixture of phthalocyanine derivatives. In all cases, a mixture of four possible structural isomers is obtained. We expect that metal-free and metallophthalocyanines were obtained as a statistical mixture of four regioisomers owing to the various possible positions of the diethylaminophenoxy and chloro side-chains relative to one another. The four probable isomers can be obtained with molecular symmetries (D_{2h}:C_s:C_{2v}:C_{4h} in ratio of 1:1:2:4). When the whole molecule is taken into account, it is not possible to define D_{4h} for all the isomers of metallo-phthalocyanines. Similar argument is true also for the metal-free derivative and describing it with D_{2h} symmetry is ambiguous. Therefore, it should be clear that the products are a mixture of isomers and D_{4h} and D_{2h} symmetry could be pronounced only when the inner phthalocyanine core is taken into account. The newly synthesized phthalocyanines were obtained purely after column chromatography on silica gel by using THF, $CHCl_3$, $CHCl_3$/Hexane mixture as the eluents. The dark green products are extremely soluble in polar and apolar solvents such as $CHCl_3$, DCM, THF, DMF and DMSO. Quaternarization of metallophthalocyanines (copper, cobalt and zinc derivatives) was achieved by reaction with excess methyl iodide as quaternarization agent in chloroform as solvent at 70 ^{o}C in the dark for 5 days. The hygroscopic phthalocyanine products with four quaternary ammonium groups were obtained in high yields (~ 60 %). Quaternized products were soluble in water and DMSO, but insoluble in chloroform.

In this part of the study, the aggregation behaviour of zinc phthalocyanine was investigated at different concentrations in chloroform. In chloroform, as the concentration was increased, the intensity of the Q-band absorption increased parallelly and there were no new bands due to the aggregated species. It has been observed that Beer-Lambert Law was obeyed for all of this complex in the concentrations ranging from $4x10^{-6}$ to $14x10^{-6}$ mol dm^{-3}. The electronic absorption of

zinc phtlaocyanine in different organic solvents, such as tetrahydrofuran, dimethyl formamide, chloroform, dimethyl sulfoxide and toluene, are also investigated.

At second step of this work, we describe the synthesis and characterization octa-substituted metal-free and metallophthalocyanine [M = Co, Cu, and Zn] derivatives, which carry dialkylaminophenoxy or trialkylammoniumphenoxy substituents on the peripheral positions. The latter group was designed to achieve solubility in water and DMSO. The functions of metallophthalocyanine derivatives are almost exclusively based on their electron transfer reactions because of the π-electron conjugated ring system. We also report on the effects of substituent on the spectroscopic and aggregation properties of phthalocyanine derivatives in different solvents and different concentrations in chloroform.

The first step in the synthetic procedure was to obtain the phthalonitrile derivative containing 3-(diethylamino)phenoxy groups at two peripharel positions. This was accomplished by a base-catalyzed nucleophilic aromatic chloro displacement of 4,5-dichlorophthalonitrile with 3-(diethylamino)phenol in dry DMF using potassium carbonate as the base at 50 ^{o}C for 48 h under N_2 atmosphere. The product was purified by recrystallization from ethanol and obtained in 25% yield. Cyclotetramerization of 1,2-dicyano-4,5-bis[3-(diethylamino)phenoxy]benzene in the presence of DBU and/or anhydrous metal salts [$CuCl_2$, $CoCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$] at 160 ^{o}C in 1-hexanol for 24 hours, under a nitrogen atmosphere gave metal-free and metallo-phthalocyanines, respectively. All synthesized phthalocyanines were obtained purely after column chromatography on silica gel by using $CHCl_3$, THF/Hexane mixture as the eluents. Quaternarization of cobalt phthalocyanine was achieved by reaction with excess methyl iodide as quaternarization agent in chloroform as solvent at 60 ^{o}C in the dark for 7 days. Quaternized cobalt phthalocyanine was soluble in water and DMSO, but insoluble in chloroform. Characterization of the products involved a combination of methods including FT-IR, elemental analysis, mass spectroscopy, UV-vis spectroscopy, ^{1}H NMR and ^{13}C NMR.

In this study, the aggregation behaviour of zinc phthalocyanine was also investigated at different concentrations in chloroform. In chloroform, as the concentration was increased, the intensity of the Q-band absorption increased parallelly and there were no new bands due to the aggregated species. It has been observed that Beer-Lambert Law was obeyed for this complex in the concentrations ranging from $4x10^{-6}$ to $14x10^{-6}$ mol dm^{-3}. The electronic absorption of zinc phtlaocyanine in different organic solvents, such as tetrahydrofuran, dimethyl formamide, chloroform, dimethyl sulfoxide and toluene, are also investigated.

In the last part of this work we report the synthesis of novel metallophthalocyanines by the substitution of phthalocyanine with four hexanethiol and four bulky dialkylaminophenoxy substituents on the peripheral positions. 4-(3-(diethylamino)phenoxy)-5-hexanethio phtalonitrile was obtained 24% yield by the base-catalyzed nucleophilic aromatic choloro displacement of 1-chloro-3,4-dicyano-6-(3-(diethylamino)phenoxy)benzene with hexanethiol. The reaction was carried out in a single step synthesis by using Cs_2CO_3 as the chloro displacing base at room temperature in dry dimethylformamide under N_2 atmosphere.

The substituted phthalonitrile derivative was used to prepare zinc(II), cobalt(II) phthalocyanine complexes by its reaction with zinc(II) acetate or cobalt(II) chloride in n-hexanol at 160 ^{o}C in a sealed tube. The synthesis of gallium and indium

phthaloyanines was carried out under microwave irradiation in the presence of metal salts ($GaCl_3$ and $InCl_3$) at 170 ^oC for 30 minutes. Characterization of the products involved a combination of methods including FT-IR, elemental analysis, mass spectroscopy, UV-vis spectroscopy, ^1H NMR and ^{13}C NMR.

In conclusion, three phthalonitrile derivatives and corresponding twenty phthalocyanines were obtained in this study.

1. GİRİŞ

Tetrapirol türevi olarak adlandırılan ftalosiyaninler, porfirinler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, son yıllarda hem temel bilimde hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan biri olmuştur.

Ftalosiyaninler dört isoindol ünitesinden oluşan 18 π-elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Periferal pozisyonlara sübstitüentlerin ilave edilmesi, ftalosiyanin halkaları arasında konjuge 18 π-elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırmakta ve böylece çözünürlüklerini kolaylaştırmaktadır.

Ftalosiyanin halkasının 18 π-elektron sisteminden kaynaklanan elektronik delokalizasyondan dolayı bu bileşiklerin teknolojinin elektronikten tıbba kadar birçok değişik alanlarda kullanımı mümkün olmaktadır. Isıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı oldukça dayanıklı olan ftalosiyaninlerin periferal sübstitüent içermeyenleri organik çözücülerde çözünmemektedirler. Pc halkası üzerine farklı özelliklere sahip fonksiyonel grupların eklenmesiyle fiziksel özelliklerinde istenilen değişiklikler yapılabilmektedir. Bağlanan sübstitüentler ile molekülün çözünürlüğü artmakta ve amaca yönelik ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir.

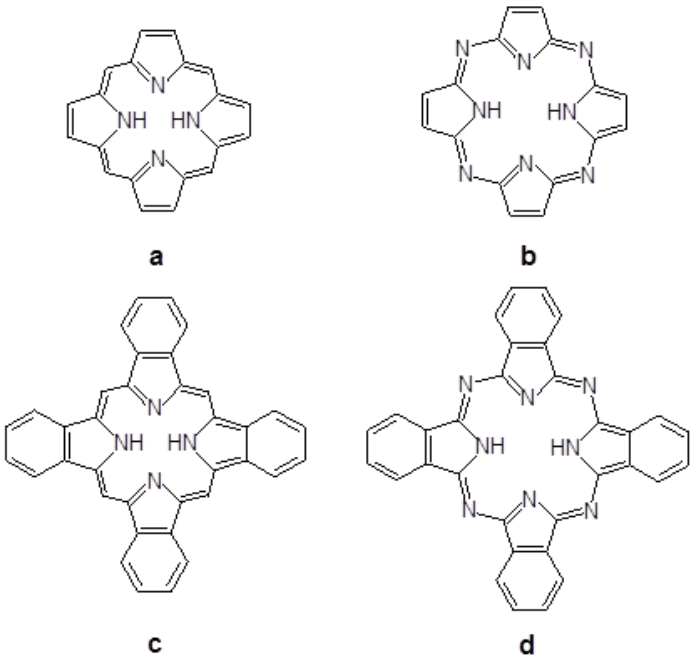
Ftalosiyaninler 70'den fazla metalik ve ametalik iyonu halka boşluğuna kabul edebilecek kabiliyettedirler. Metalli ftalosiyaninlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ile ürün verimi arttığından, metalli ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksek oranda olmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Tetrapirol Makrohalkaları

Makrosiklik bileşikler en az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomlu halkalı bileşiklerdir. Heteroatom olarak çoğunlukla karbon dışındaki azot (N), oksijen (O) ve kükürt (S) kastedilmektedir. Makrosiklik bileşiklerle ilgili en büyük gelişme, 1987' de Nobel Kimya ödülünü Pedersen'in almış olmasına sebep olan taç eterlerle ilgili yaptığı çalışma olmuştur.

Makrosiklik bileşikleri kapsayan çalışmalar, taç eterler, kriptandlar, katananlar, kaliksarenler ve tetrapirol türevleri ile yapılan çalışmaları içermektedir. Makrosiklik tetrapirol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar (Şekil 2.1). Sitokrom ve klorofil gibi doğal bileşiklerin kompleksleri porfirin ve korrin gibi makrosiklik halkaların komplekslerini içerdiklerinden ilgi çekicidirler. Bu nedenle literatürde porfirin ve ftalosiyanin türevleriyle ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur.

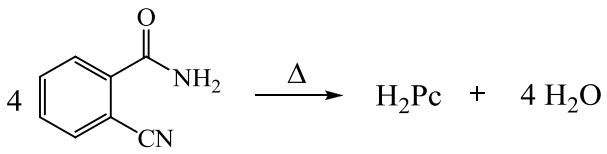


Şekil 2.1 : a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin.

2.2 Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler ilk kez 1907' de Londra'da ftalimid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretildiği bir sırada çözünür olmayan mavi bir madde olarak Braun ve Tcherniac tarafından gözlemlenir (Şekil 2.2).

1928' de Scottish Dyes şirketinin tesislerinde, ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretildiği bir sırada reaktörün cam astarında bulunan çatlaktan sızan ftalimidin, reaktörün demir gövdesiyle girdiği tepkime sonucu oluşan mavi-yeşil renkli bir maddenin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu madde daha sonra ''ftalosiyanin'' olarak adlandırılmıştır.



Şekil 2.2 : *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında metalsiz ftalosiyanin eldesi.

Ftalosiyaninlerin kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı araştırmacıları bu konuda çalışmaya itmiştir.

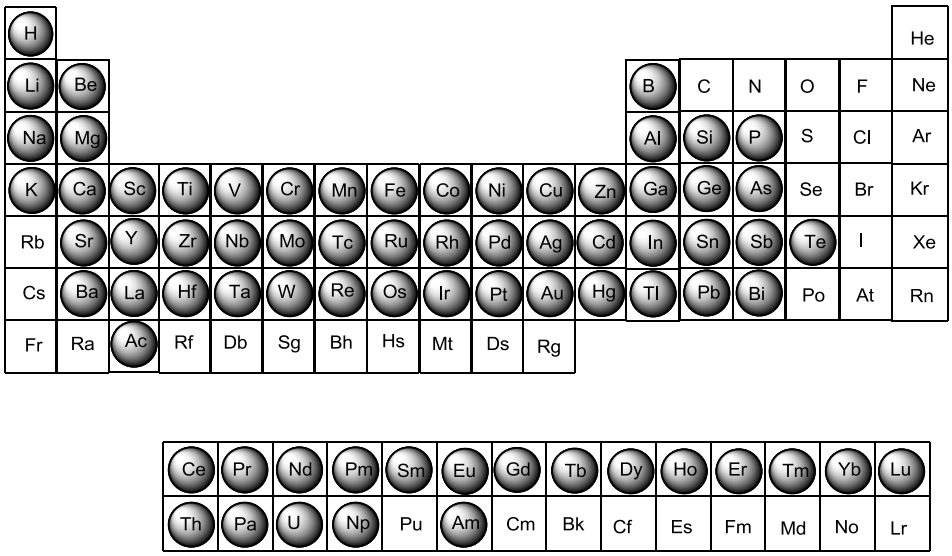
- Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler.
- Havada 400-500 ^{o}C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 ^{o}C den önce bozunmaz.
- Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozunur.
- Ftalosiyaninleri kristallendirmek ve süblimleştirmek kolaydır, böylece çok saf ürünler elde edilir.
- Ftalosiyaninler peryodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedirler.
- Metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır.

Ftalosiyaninlerin periferal pozisyonlarına çeşitli sübstitüentlerin ilave edilmesiyle, farklı özellikler kazandırılmıştır. 1963- 1975 yılları arasında bu rakama 800 değişik uygulama alanı eklenmiş olması (Moser, 1983) günümüzde bu rakamın hangi boyutlara ulaştığının göstergesi olarak kabul edilebilir.

Mavi ve yeşil renkli ftalosiyaninler, matbaa mürekkepleri, plastik, aluminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Kükürdün ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde olduğu gibi katalitik uygulamaları yanında tıpda, yarı iletken olarak, sıvı kristal olarak, laserlerde, yağlayıcı maddelerde ve benzeri alanlarda kullanılabilir olması ftalosiyanin bileşiğini oldukça ilginç kılmaktadır.

2.3 Ftalosiyaninlerin Yapısı

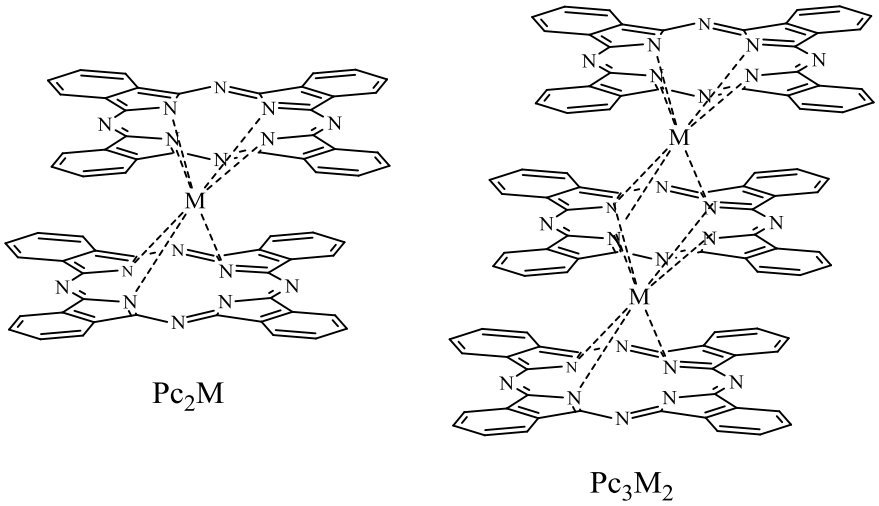
Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırabileceğimiz ftalosiyaninlerde koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde en güvenilir yöntem olarak X-ışını kristalografisi kullanılmaktadır. Robertson, metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarda ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu *mezo* azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani *mezo* azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ uzunluklarındaki ve bağ açılarındaki bu azalmalar koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına neden olur [1].



Şekil 2.3 : Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerin gösterimi.

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanin türevi sentezlenebilir. Günümüzde 70' e yakın sayıda değişik element, ftalosiyaninin merkez atomu olarak kullanılmıştır (Şekil 2.3) [2].

Ftalosiyaninler genellikle koordinasyon sayısı dört olan kare düzlem kompleksler oluşturmaktadır. Bununla beraber yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kare piramit veya oktahedral yapılara ulaşılabilir. Ftalosiyanin bileşikleri nadir toprak elementleri ile yüksek koordinasyonlu sandviç türü çift katlı (Pc_2M) veya üç katlı (Pc_3M_2) (double-decker veya triple-decker) kompleksler de oluşturabilmektedirler (Şekil 2.4) [3-5]. Zor elde edilmeleri ve radyo aktif olmaları nedeniyle az sayıda aktinit ftalosiyanin sentezlenebilmiştir. Bu sandviç yapılı kompleksler organik yarı-iletkenler olarak ilgi çekici özellik taşımaktadırlar [6].



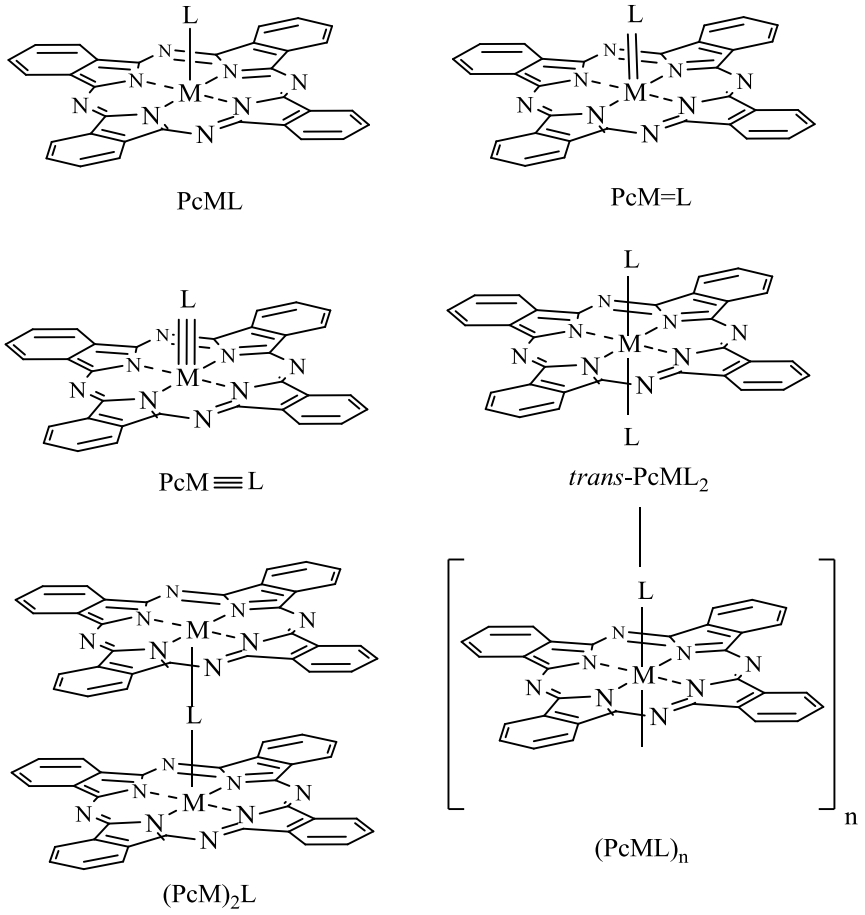
Pc_2M Pc_3M_2

Şekil 2.4 : Sandviç türü çift katlı (Pc_2M) veya üç katlı (Pc_3M_2) kompleksinin yapısı.

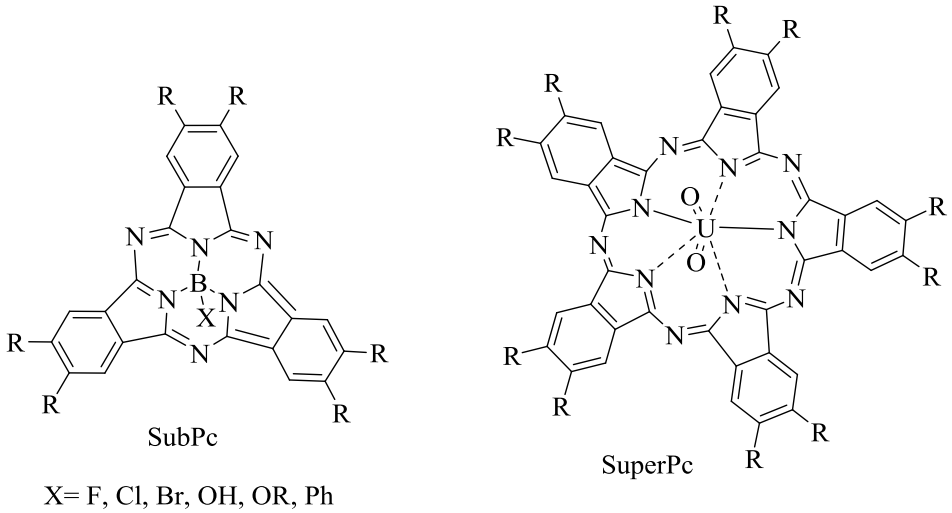
Ayrıca merkez metal atomunun su, klor veya piridin gibi bir veya daha fazla sayıda eksenel ligant ile koordinasyonundan yüksek koordinasyon sayılı kompleksler oluşturulabilir (Şekil 2.5) [7].

Dört izoindol ünitesinden oluşan ftalosiyaninlere ek olarak, merkezde bor atomu ve buna bağlı üç izoindol ünitesinden oluşmuş subftalosiyaninler (SubPc) ve merkezde uranyum atomu ve buna bağlı beş izoindol ünitesinden oluşmuş olan süperftalosiyaninler (SuperPc) ftalosiyanin türevleri arasındadır (Şekil 2.6). Subftalosiyaninler, ftalosiyaninlerin en düşük homologlarıdır. Subftalosiyaninlerin delokalize olmuş 14-π-elektronu içerirken, süperftalosiyaninler, 22-π elektrona sahip konjuge makrosikliklerdir. Çoğu ftalosiyaninlerde metal-azot bağı uzunluğu yaklaşık

1.85-2.05 ^{o}A iken superftalosiyaninlerde uranil-azot bağı uzunluğu 2.5-2.6 ^{o}A civarındadır [6,8].



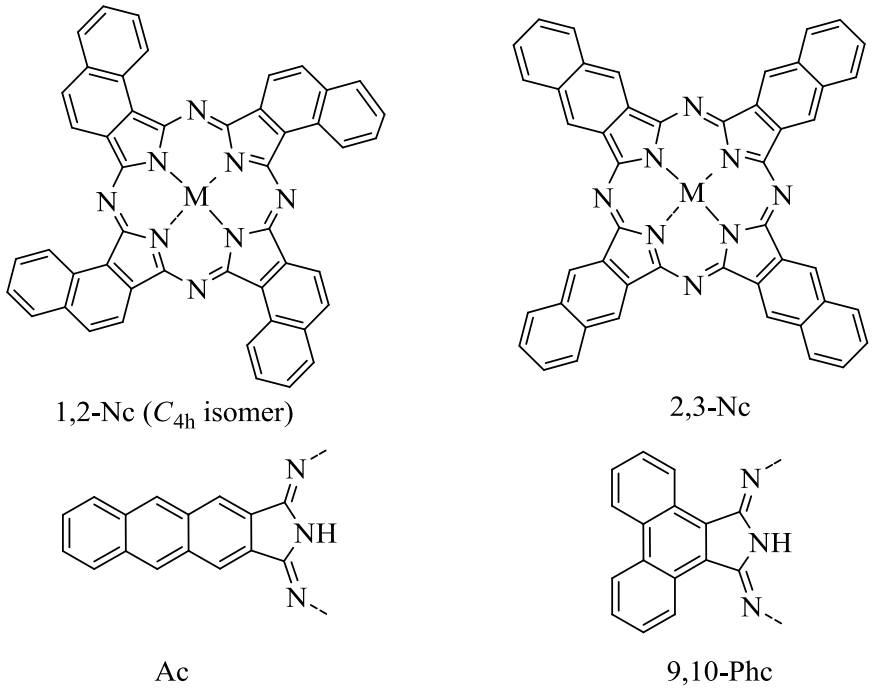
Şekil 2.5 : Eksenel olarak sübstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin yapısı.



Şekil 2.6 : Subftalosiyanin ve süperftalosiyaninlerin yapısı.

Ayrıca benzen çekirdeği yerine genişletilmiş π-sistemi bulunduran naftalen, antrasen veya fenantren grupları içeren ftalosiyaninler de mevcuttur (Şekil 2.7).

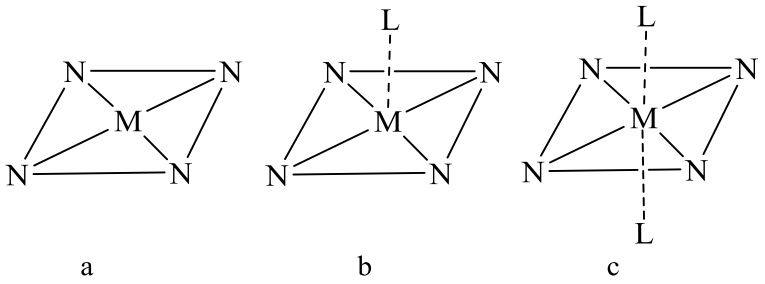
Naftalosiyaninler (NPc), ilave π-elektron sistemleri nedeni ile ilgi çekici moleküllerdir ve genellikle koyu yeşil renkte kristalin yapılardır. İlave π-elektron sistemi nedeniyle NPc' lerin redoks potansiyelleri, elektriksel iletkenlikleri, fotoiletkenlikleri ve katalitik aktiviteleri farklılık göstermektedir [9,10].



Şekil 2.7 : Naftaloftalosiyanin, antrasenftalosiyanin ve fenantroftalosiyaninler.

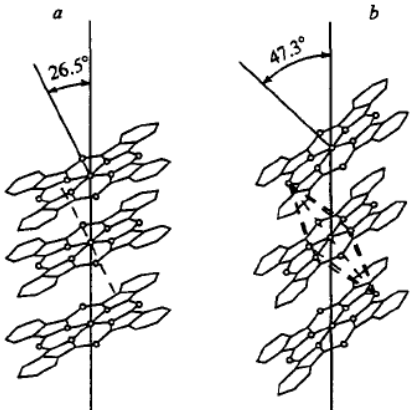
2.4 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Metalli ftalosiyanin bileşiği D_{4h} simetrisindedir ve kare düzlemsel yapıdadır (a). Çeşitli moleküllerin eksenel olarak metale bağlanmasıyla beş koordinasyonlu kare piramit yapı (b) veya altı koordinasyonlu oktahedral yapı (c) meydana gelir (Şekil 2.8) [11, 12]. Düzlemsellikten sapma 0,3 ^{o}A' dur. Ftalosiyanin bileşiğinin kalınlığı ise yaklaşık olarak 3.4 ^{o}A'dur.



Şekil 2.8 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı.

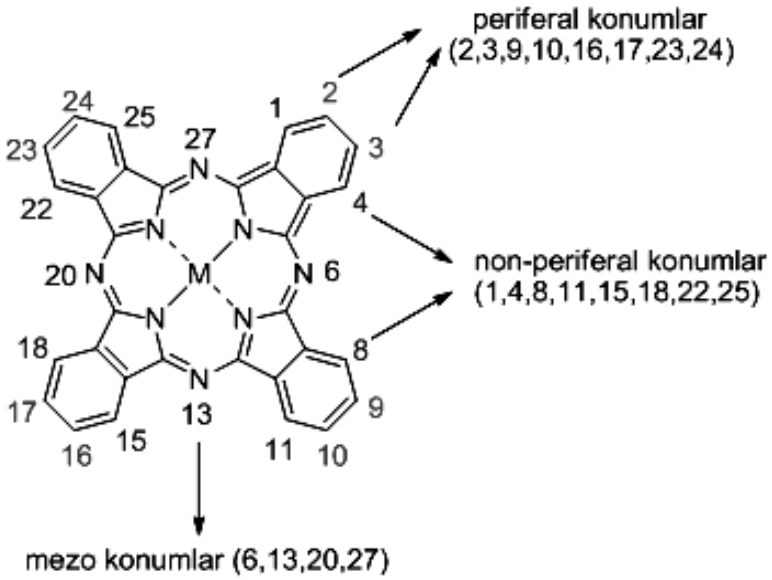
Ftalosiyanin bileşiklerinin üretim şekline göre değişen birçok kristal yapısı mevcuttur [13]. En önemli kristal yapıları α-formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β-formudur. β-formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral yapıya sahiptir. Bununla beraber α-formu daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerini içermektedir.



Şekil 2.9 : α-MPc ve β-MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.

2.5 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

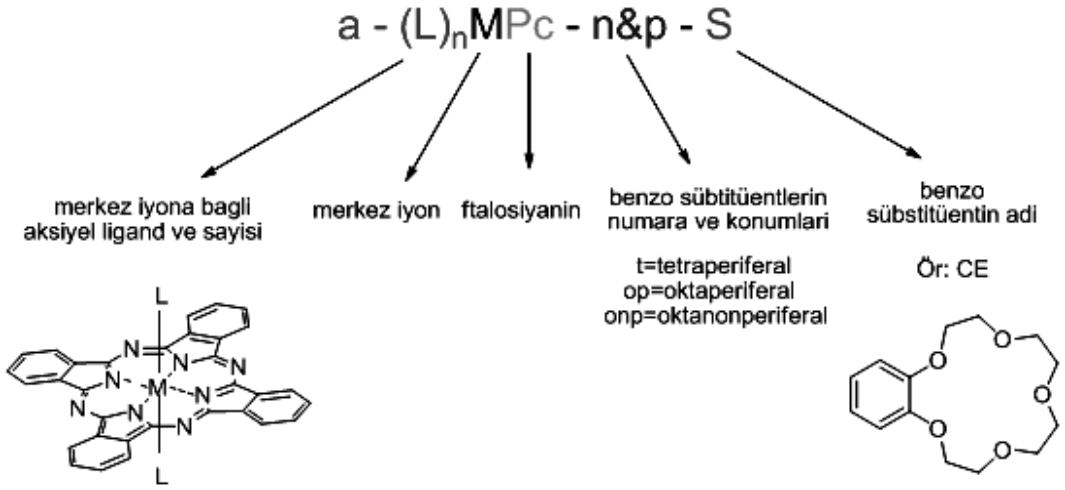
Ftalosiyanin halkasının farklı konumları farklı isimler almaktadırlar. Şekil 2.10' da ftalosiyanin halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması ve farklı konumları gösterilmektedir.



Şekil 2.10 : Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması.

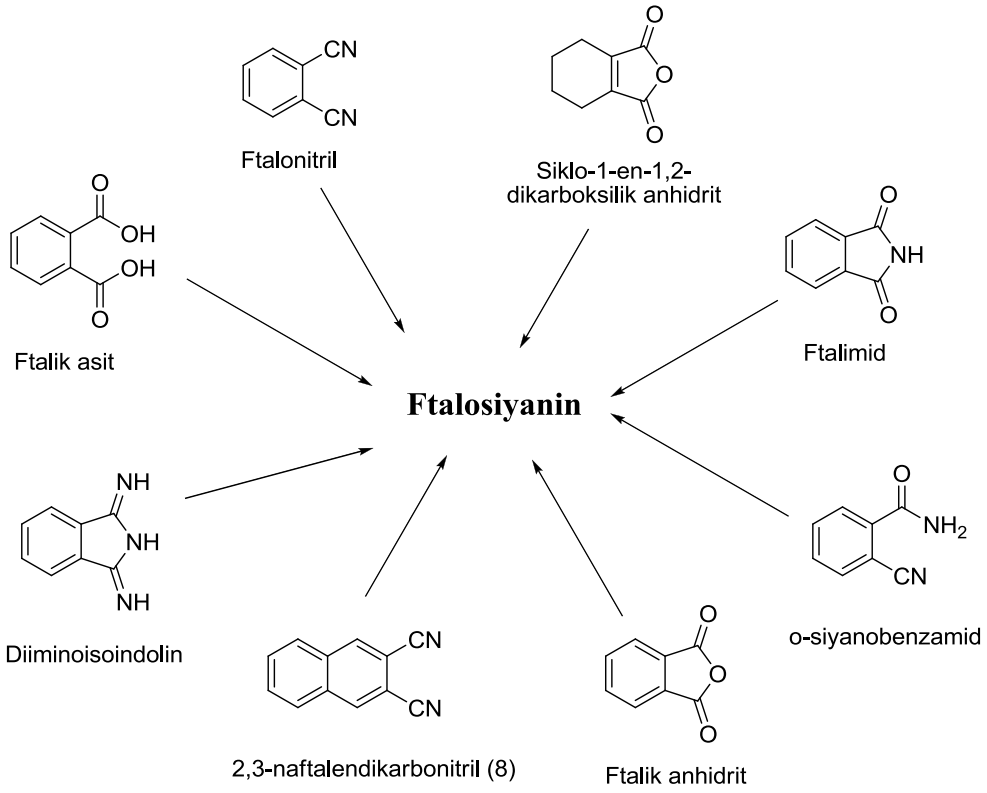
Ftalosiyaninlerde benzen üniteleri üzerinde 16 farklı konum bulunmaktadır (1-4, 8-9, 15-18, 22-25). Benzo grubunun halkaya uzak konumları periferal konum (p), yakın

konumları ise non-periferal konum (np) olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca izoiminoindolin ünitelerini bağlayan köprü azotlara ise mezo konum adı verilmektedir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : Pc halka sisteminin basit isimlendirilme şeması.

2.6 Ftalosiyanin Başlagıç Maddeleri



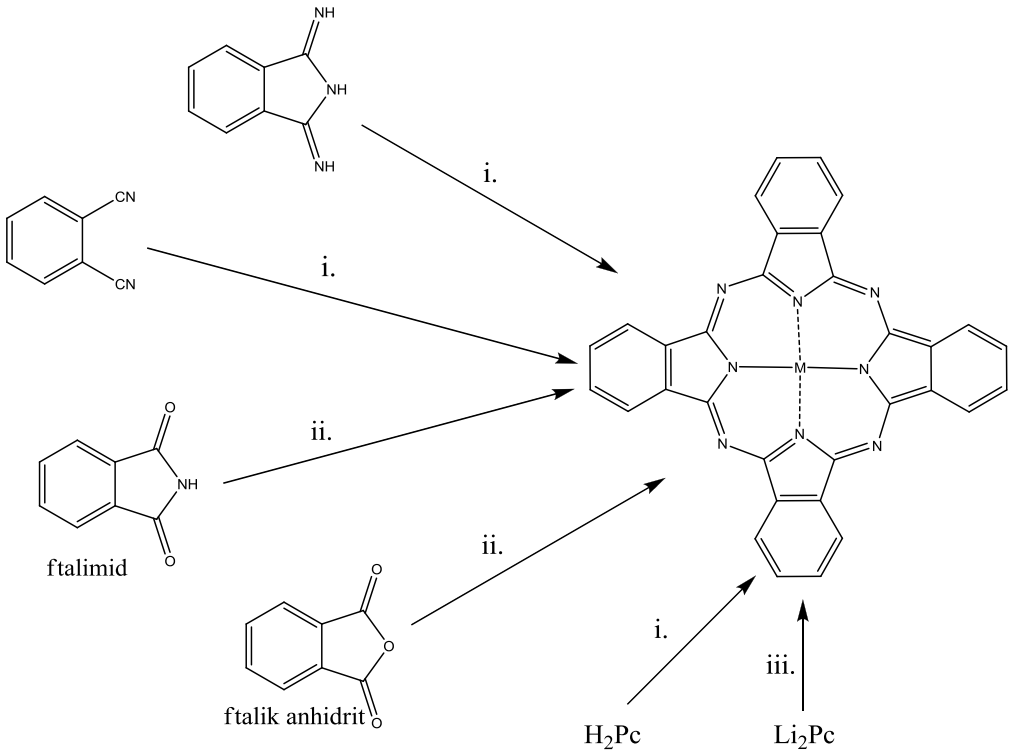
Şekil 2.12 : Ftalosiyanin sentezi için bazı başlangıç maddeleri.

Pekçok alanda kullanım alanı bulan ftalosiyaninler, ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisoindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden sentezlenirler (Şekil 2.12) Ftalosiyanin sentezi için, başlangıç maddesinde orto sübstitüsyon olmalı ve bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında çift bağ veya kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağın oluşmasını sağlayan bir düzenlenme olması gerekmektedir.

2.7 Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.7.1 Metal içeren ftalosiyaninlerin sentezi

Metalli ftalosiyanin, ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu varlığında sentezlenebilir (Şekil 2.13). Ayrıca MPc, metal tuzu ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da elde edilebilir. Buna ek olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc'nin klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerde, metal tuzuyla gerçekleştirilen reaksiyonundan MPc oluşturulabilir.

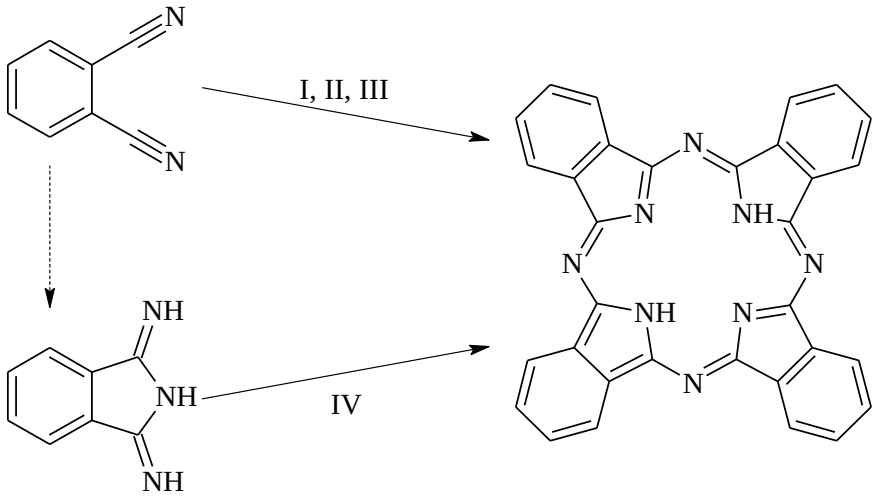


Şekil 2.13 : MPc'nin Sentez Şeması: Başlangıç maddeleri ve şartlar, i. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, ii.Üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip çözücü ile ısıtma, iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma.

2.7.2 Metalsiz ftalosiyanin sentezi

Metalsiz ftalosiyanin sentezi, metalli ftalosiyaninlerde kullanılan başlangıç maddelerinin büyük çoğunluğunun, metal kullanılmadan siklotetramerizasyona uğratılmasıyla gerçekleştirilebilir. [14].

Ftalosiyanin oyuk çapı ile, oyukta mevcut bulunan metal iyonunun çapı arasındaki farkın çok büyük olduğu lityum, sodyum ve kurşun, civa, bizmut gibi metal iyonları içeren ftalosiyaninlerden metalsiz türevleri sentezlenebilir (Şekil 2.14) [14].



Şekil 2.14 : Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri.

Metot I: ftalonitril ve bazdan metalsiz ftalosiyanin

N,N-dimetilamino-etanol (DMAE) gibi bazik bir çözücü veya n-pentanol gibi bir çözücü içerisinde NH_3, DBU veya DBN gibi bir baz kullanılarak ftalonitrilin ısıtılmasıyla siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucunda metalsiz ftalosiyanin sentezlenebilir.

Metot II: Merkez metal iyonunun çıkartılması ile metalsiz ftalosiyanin

Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Be^{2+}, Ag^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} ve Sb^{2+} gibi merkez atomlu ftalosiyaninlerin asit ile muamelesi sonucunda merkez iyonun halkadan çıkmasıyla metalsiz ftalosiyanin sentezlenir. Primer alkol (n- veya pentan-1-ol) içinde lityum, sodyum veya magnezyum alkoksit çözeltisinde ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metalli ftalosiyanin sentezlenir. Asit ile muamelesi sonucunda ise metalsiz ftalosiyanin türevine geçilir. Bu metoda Linstead metodu denilmektedir.

Metot III: İndirgeyici kullanıllarak ftalonitrilden metalsiz ftalosyanin

Ftalonitrilden siklotetramerizasyonla metalsiz ftalosiyanin eldesi için iki elektron ve iki proton gerekmektedir. Bu hidrokinon veya 1,2,3,6-tetrahidropiridin gibi uygun organik indirgeyicilerle, ftalonitrilin eridiği sıcaklıkta (>180 °C) sağlanabilir.

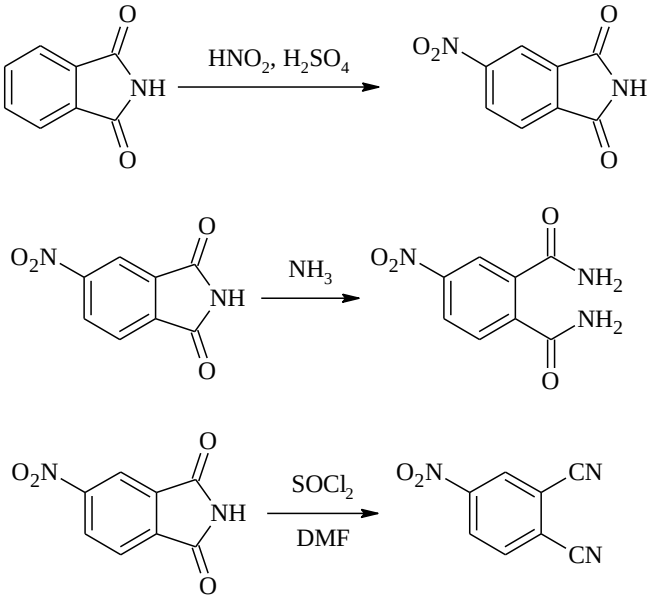
Metot IV: Diiminoizoindolinden metalsiz ftalosiyanin

Ftalonitrile amonyak katılarak elde edilen 1,3-diiminoizoindolinin tetramerizasyonu DMAE çözeltisinde kaynatılarak gerçekleştirilir.

2.7.3 Tetrasübstitüe Ftalosiyanin Sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyaninler sübstitüentlerin makrosiklik yapıdaki pozisyonuna göre periferal ve non-periferal olmak üzere ikiye ayrılır.

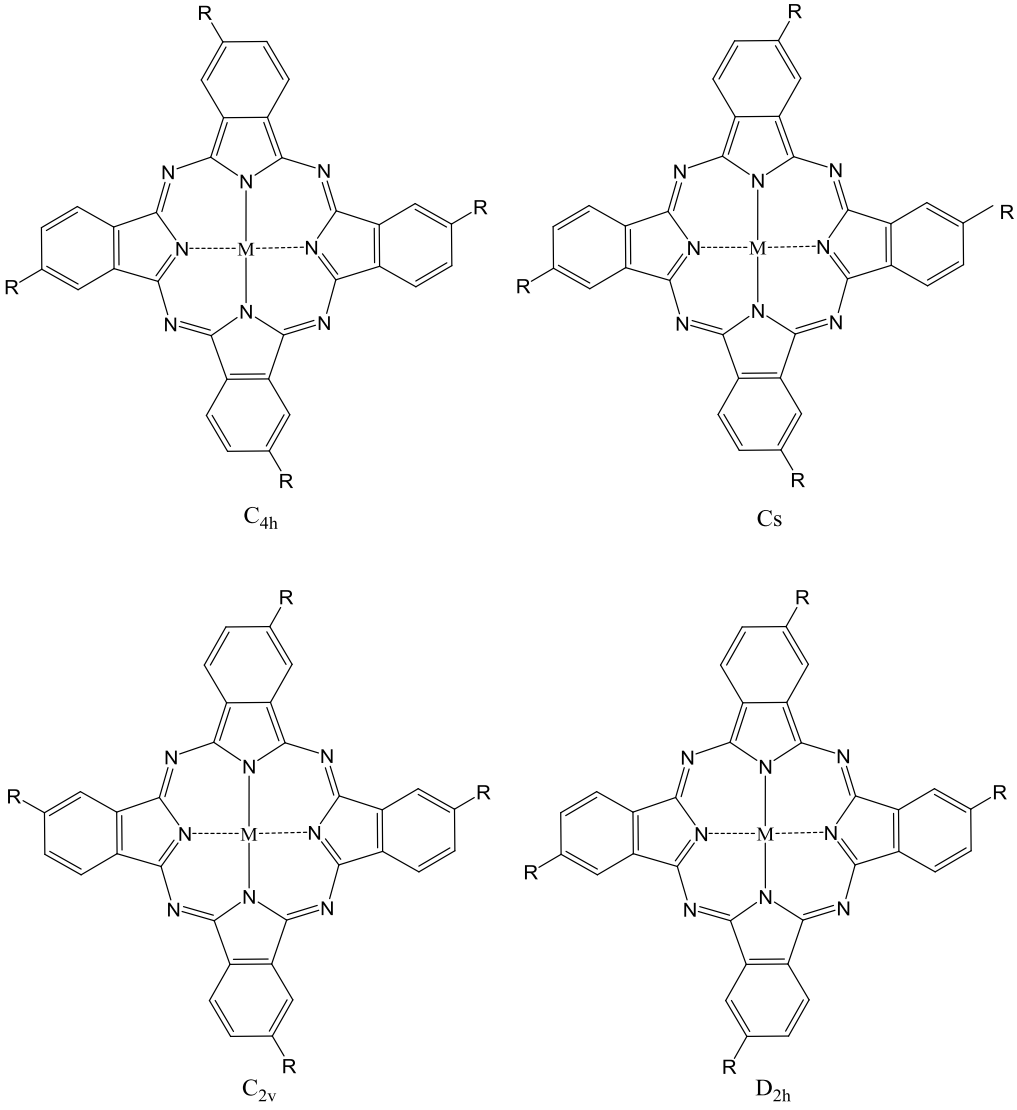
Periferal konumda tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde en çok kullanılan yöntem, ftalimidden çıkılarak 4-nitroftalonitril bileşiğinin üç kademe sonunda sentez edilmesi ve bu bileşiğin baz katalizli nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonuna uğratılmasıdır (Şekil 2.15) [15]. 4-nitroftalonitril, DMSO veya DMF gibi kuvvetli polar bir çözücü içinde çeşitli nükleofillerle reaksiyona girebilir. Nükleofillerdeki asidik proton Na_2CO_3 veya K_2CO_3 gibi bir baz yardımıyla koparılır. Nükleofil halkaya saldırarak nitro grubu sodyum nitrit şeklinde ayrılmaktadır [16,17].



Şekil 2.15 : 4-nitroftalonitril sentezi.

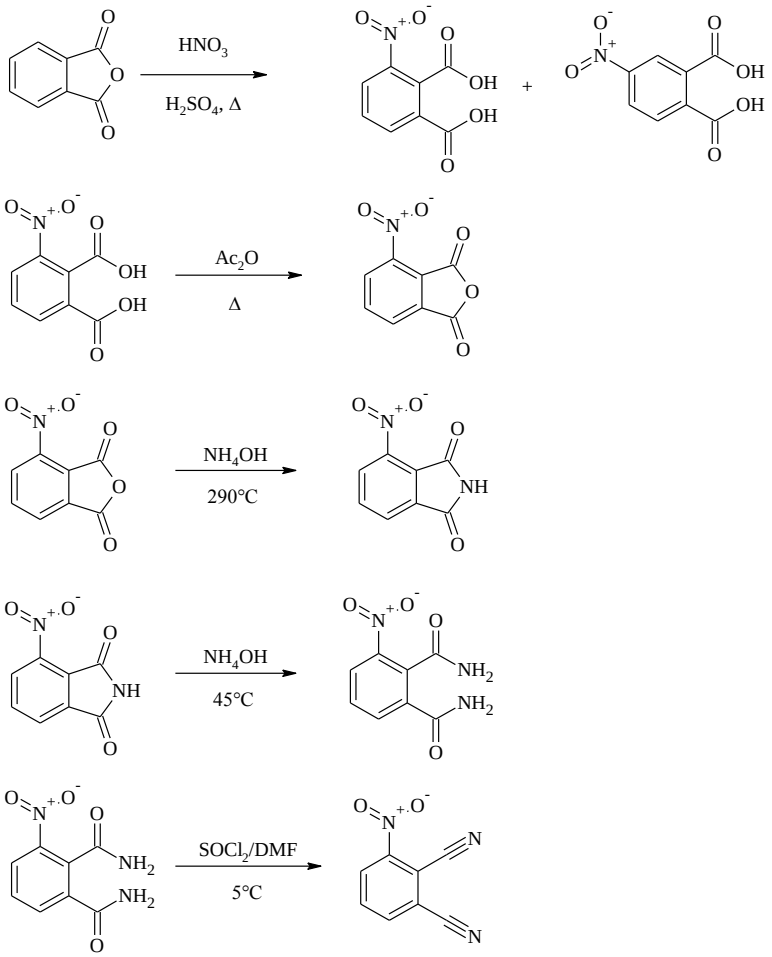
Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde monosübstitüe bir başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu sonucunda D_{2h}, C_{4h}, C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı istatistiki olarak 4:2:1:1 oranında yapısal izomeri karışım şeklinde elde

edilir. (Şekil 2.16). Bu izomerlerin ayrılmasında kromotografik yöntemler kullanılabilmektedir bunula beraber izomer karışımlarını çözünürlük ve agregasyon özelliklerinin birbirine çok benzer olması nedeni ile birbirinden ayırmak genellikle oldukça güçtür. İzomer karışımlarının kristal düzeni çözünürlüğü arttırmaktadır. Bununla beraber çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film oluşumu için izomer varlığı dezavantaj oluşturmaktadır.



Şekil 2.16 : Tetrasübstitüe Ftalosiyaninin Yapısal İzomerleri.

Non-periferal tetrasübstitüe ftalosiyaninler, periferal tetrasübstitüe türevlerine göre nispeten daha yenidir; bu amaçla 3-nitroftalonitril bileşiği sıklıkla kullanılmaktadır (Şekil 2.17) [18-20].

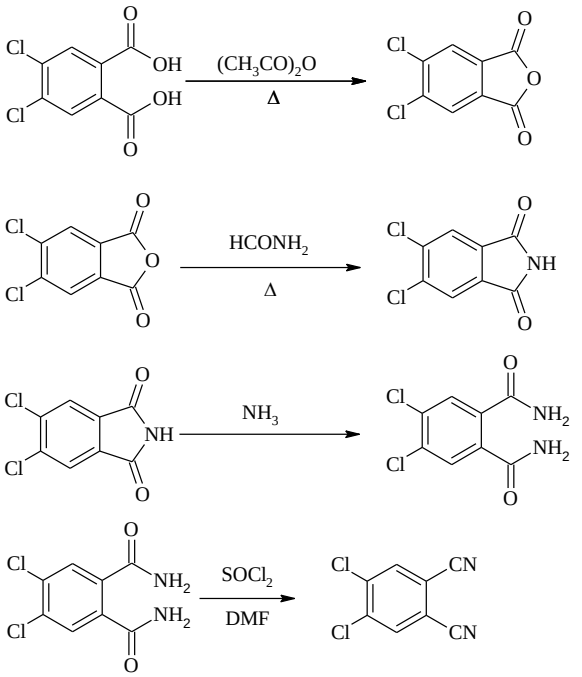


Şekil 2.17 : 3-nitroftalonitrilin sentezi.

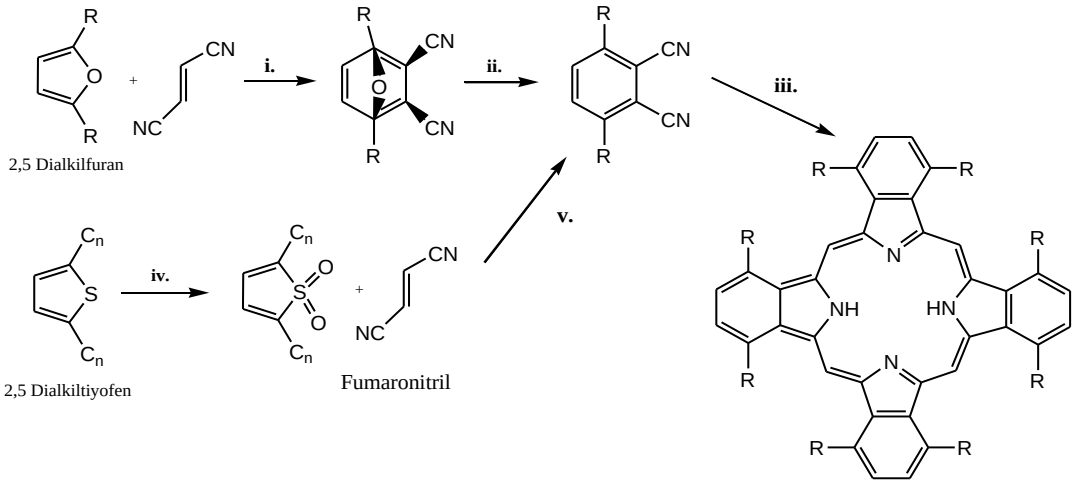
2.7.4 Oktasübstitüe ftalosiyanin sentezi

Periferal konumda sekiz adet sübstitüent içeren ftalosiyaninler iki yöntemle elde edilebilmektedir. İlk yöntemde, o-ksilen bileşiği bromlanarak 4,5-dibromo-o-ksilen elde edilmekte, bunun N-bromosüksinimid ile bromlanması sonucunda 1,2-bromometil-4,5-dibromobenzen sentezlenmektedir. Primer alkil grupları, uygun nükleofillerle reaksiyona sokularak sübstitüe edilmekte, ardından Rosenmund-Von Braun sentezi ile benzen halkasına bağlı bromo grupları nitrile dönüştürülmektedir [21].

İkinci yöntemin reaksiyon verimi daha yüksek olduğu için daha çok tercih edilmektedir. Bu yöntemde, başlangıç maddesi olarak 4,5-dikloroftalik asitten yola çıkılmakta ve dört adımda 4,5-dikloroftalonitril sentezlenmektedir (Şekil 2.18) [22]. Bu bileşik, 4-nitroftalonitrille aynı koşullarda reaksiyona sokularak disübstitüe ftalonitril türevleri sentezlenmektedir.



Şekil 2.18 : 4,5-dikloro ftalonitril sentezi sentezi.



R= C_nH_{2n+1};H_2Pc-onp-C_n, R=$CH_2OC_nH_{2n+1}$;H_2Pc-onp-C_1OC_n

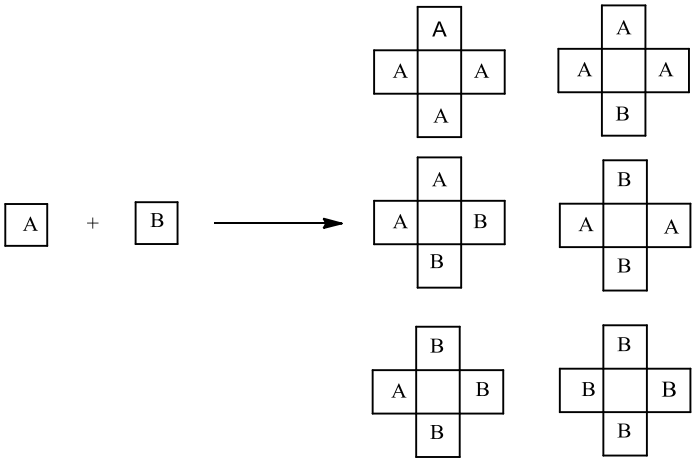
Şekil 2.19 : Non-periferal Okta-sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi (H_2Pc-onp-C_n).

Sıvı kristal özellik gösteren nonperiferal okta-alkil-sübstitüe ftalosiyanin (MPc-onp-C_n) sentezi için Cook ve grubu iki yeni metod geliştirmişlerdir. Sentez için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller, uygun 2,5-dialkil furan ya da tiyofenden sentezlenir (Şekil 2.19). Fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu sonucunda uygun dinitril türevleri sentezlenir. Tiyofen yolu basit MPc-onp-C_n' lerin sentezi için daha etkili olmakla beraber furan yolu daha esnektir ve fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol grubu içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin vermektedir. Asimetrik ftalosiyanin

sentezinde de bu yol kullanılabilmektedir. Furan yolu sıvı kristal MPc-onp-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır.

2.7.5 Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Asimetrik ftalosiyaninlerin sentezinde genellikle A ve B gibi iki farklı başlangıç maddesinden yola çıkılarak AAAA, AABB, ABBB, ABAB, AAAB ve ABBB gibi iki farklı izoindolin ünitesi içeren altı farklı madde karışımı oluşur (Şekil 2.20). Hedeflenen ürünün türüne göre farklı sentez yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyanin yaklaşımı ve polimer destekli sentez yöntemidir.



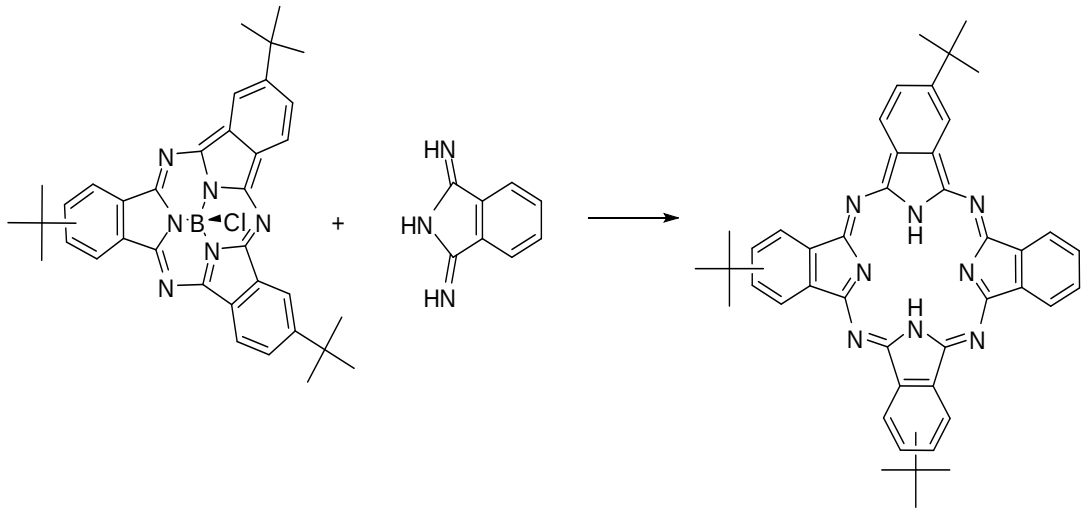
Şekil 2.20 : İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi.

2.7.5.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi

Temelde seçiciliği olmayan bu yöntemde altı farklı ürün elde edilmekte, istenilen makro halkayı ayırmak kromotografik teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntem kullanılarak seçilmiş bir ürüne ulaşılamaz, ancak hedeflenen ürünün verimini arttırmaya çalışılır. İstatistiksel kondenzasyon, genellikle bir farklı ve üç aynı izoindol birimlerini içeren (AAAB veya BAAA) ftalosiyaninlerin hazırlanması için kullanılmaktadır [23]. Aynı reaktiviteye sahip iki ftalonitril türevinin 3:1 oranında reaksiyona sokulmasıyla A_4 33 %, A_3B 44 % ve diğer çapraz kondenzasyon ürünleri ise 23 % oranında elde edilirler. Genellikle 3:1 molar oranı istenilen ürün 10-20 % verimle sentezlenmektedir [23].

2.7.5.2 Subftalosiyanin yöntemi

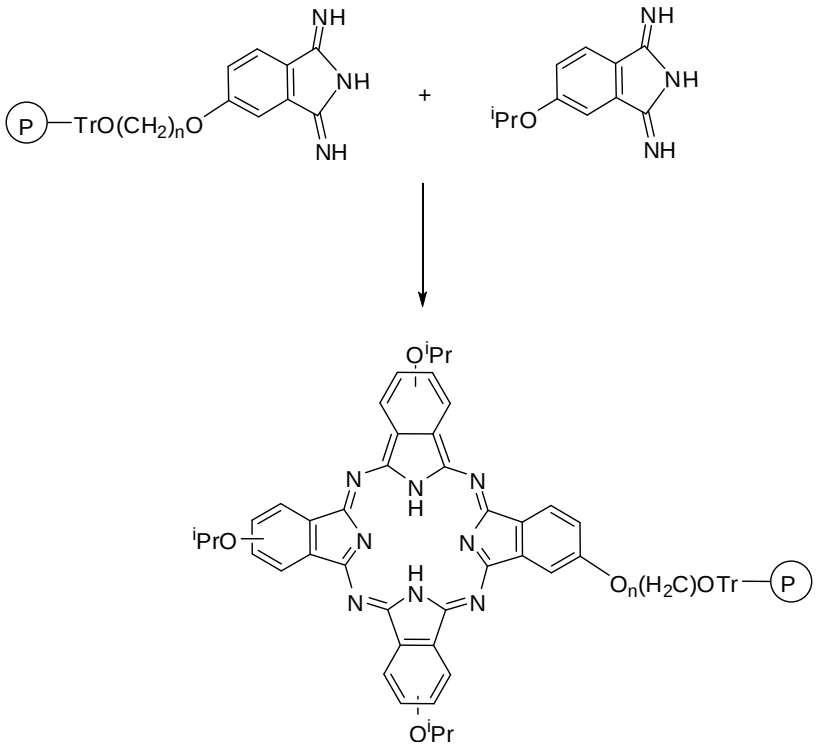
Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerden biride subftalosiyanin yöntemidir [24]. AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılan bu yöntem ilk defa Kobayashi ve grubu tarafından 1990 yılında uygulanmıştır (Şekil 2.21) [25].



Şekil 2.21 : Subftalosiyanin yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi.

2.7.5.3 Polimerik destek yöntemi

AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılan yöntem Leznoff ve Hall tarafından geliştirilmiştir (Şekil 2.22) [26]. Bu metotda, bir diiminoizoindolin veya ftalonitrilin (B) çözünmeyen bir polimere bağlanması sağlanıp farklı bir diiminoizoindolin (A) ile reaksiyonu sağlanır. Daha sonra hedeflenen asimetrik yapı polimer desteğinden kopartılır, verim yaklaşık 20-25 % civarındadır.



Şekil 2.22 : Polimerik destek yöntemiyle asimetrik sübstitüe ftalosiyanin sentezi.

2.7.6 Mikrodalga yöntemiyle ftalosiyanin sentezi

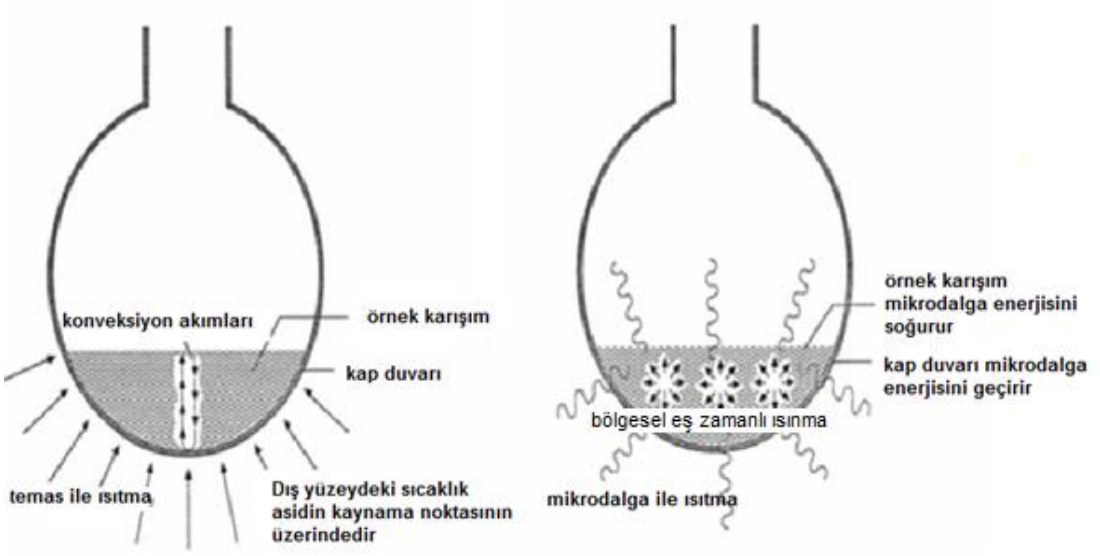
2.7.6.1 Mikrodalga yönteminin temeli

Elektromanyetik enerjinin ısıya dönüştürmesini temel alan mikrodalga ile ısıtma yöntemi geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Mikrodalga enerjisi iyon göçüyle ya da dipollerin dönmesiyle meydana gelmektedir ve molekülün yapısında bir değişikliğe yol açmamaktadır. Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumda IR ve radyo dalgaları arasında yer almaktadır ve 0.01-1 m dalga boyuna karşılık 30-0.3 GHz arasında değişen frekansa sahiptirler.

Bazı katı ve sıvıların elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme yeteneğini kullanan mikrodalga enerjisi gıda maddelerinin ısıtılmasında son 50 yıldır kullanılmakta olup organik reaksiyonlardaki kullanımı 1980 lerin ortalarına rastlar. Mikrodalga teknolojisi kimya alanında birçok yeni olanaklar yaratmış ve geleneksel yollarla yapılamayan reaksiyonlar yapılmasını mümkün kılmıştır. Bu yöntemin kullanımıyla çözücünün kullanılmadığı reaksiyonlar gerçekleştirilebilirken, reaksiyon süresi azalmakta ve reaksiyon verimi artmaktadır.

Geleneksel ısıtma yöntemleriyle (kondüksiyon ile ısıtma) gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarda bir dış ısıtma kaynağı kullanılmaktadır. Bu yöntemde, ısının çözücüye

ve reaktiflere ulaşması için önce reaksiyon kabının ısınması gerekmektedir. Kullanılan maddelerin ısıl iletkenlikleri düşük olduğundan bu yöntem oldukça yavaştır. Kabın ısınması ve ısının iletilmesi sırasında konveksiyon akımlarından dolayı bir sıcaklık farkı meydana gelir ve sadece ısıtılmak istenen sıvının küçük bir kısmı dışardan uygulanan sıcaklığa erişebilir. İstenen iç sıcaklığa ancak kabın yüzeyinin gereğinden fazla ısıtılamısıyla ulaşabilir. Mikrodalga ile ısıtma yönteminde ise mikrodalgalar direkt olarak moleküllerle etkileşir ve kabı ısıtmadan bütün maddeyi eş zamanlı olarak ısıtırlar ve sıcaklıkta hızlı bir artışa neden olurlar (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 : Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma.

Mikrodalga fotonlarındaki enerji, moleküler bağlanmanın sağlanması için gerekli olan hidrojen-oksijen ya da karbon-karbon bağ enerjilerinden (0,25-0,01kj/mol) daha düşüktür. Bu yüzden mikrodalga enerjisiyle gerçekleştirilen reaksiyonlarda moleküler yapı etkilenmez. Bir reaksiyonda, reaksiyonun tamamlanabilmesi için reaktiflerin daha yüksek enerji seviyesinde olan geçiş durumuna (kararsız ara ürün) ulaşması gerekmektedir. Aktivasyon enerjisi bu geçişin sağlanabilmesi için gerekli enerjidir. Aktivasyon enerjisini aşan ve uygun doğrultuda çarpışan moleküller ürüne dönüşebilir ve moleküllerin bu enerjiyi aşabilmesi için yeterli bir hıza sahip olması gerekmektedir. Mikrodalga enerjisi, aktivasyon enerjisini aşmak ve reaksiyonu tamamlamak için gerekli olan momentumu sağlamaktadır.

2.7.6.2 Mikrodalga yönteminin avantajları

Mikrodalga yöntemiyle gerçekleşen reaksiyonlarda ısıtma işlemi, bilinen diğer klasik yöntemlere göre çok daha hızlıdır ve ısıtma hızı kolaylıkla değiştirilebildiğinden kontrolü diğer yöntemlere göre daha kolaydır.

Mikrodalga yöntemiyle ısıtmanın avantajları şu şekilde sıralanabilir:

1. Bilinen diğer yöntemlerle dıştan içe bir sıcaklık farkı oluşurken mikrodalga ile reaksiyon ortamında homojen bir ısınma sağlanmaktadır.

2. Sadece ısıtılması istenen reaksiyon karışımı ısıtıldığından, ısıtma sisteminin çeperlerinde ısı kaybı olmamaktadır. Reaksiyon kabı ısınmadığından, sistem etrafında izolasyon veya soğutma gerekmemektedir.

3. Proses kontrolü, diğer yöntemlere göre daha hızlı yapılabilmektedir. Reaksiyon sıcaklığına anında müdahale edilebilmekte ve değiştirilebilmektedir.

4. Heterojen karışımlarda seçici ısıtma yapılabilmektedir. Elektromanyetik alan sadece çözücü veya sıvıyı etkilediğinden kondüksiyonla ısıtma az miktarda olmaktadır.

5. Reaksiyon karışımı yüzeyden ısıtılmadığından aşırı ısınmalara veya yanmalara neden olmamaktadır.

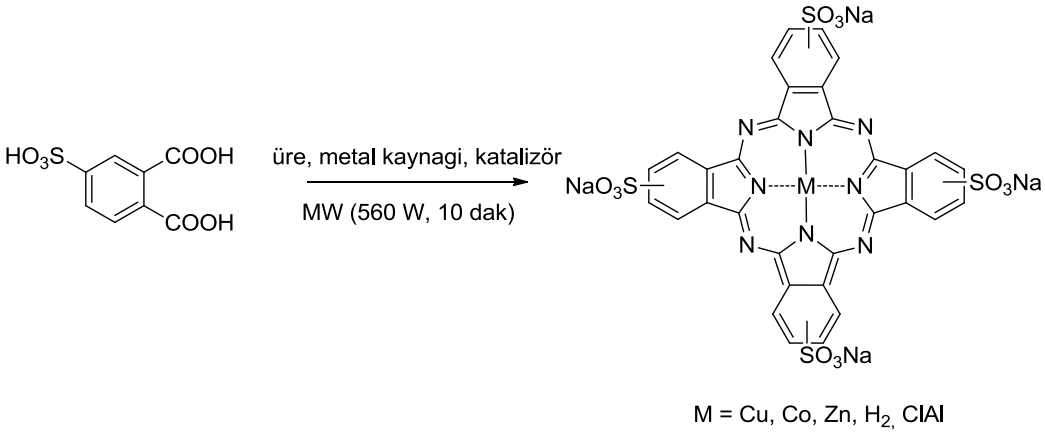
6. Bazı kimyasal reaksiyonlar ve fiziksel işlemler hızlandırılabilmektedir. Mikrodalga ile ısıtma kurutma, ergitme, jelleşme ve benzeri reaksiyonlar için idealdir.

7. Mikrodalga ile yapılan reaksiyonlarda sıcak hava sirkülasyonu, infrared ve vakum sistemleri ile birlikte çalışma imkanı bulunmaktadır. Sirküle eden sıcak havayla yüzeye yakın olan suyun kütleden uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Reaksiyon karışımın ortasında serbest hale gelen su buharının dışarıya difüzyonu daha kolay olmaktadır.

2.7.6.3 Ftalosiyanin sentezinde mikrodalga yönteminin kullanımı

Son yıllarda ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi için bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar hız kazanmaktadır. Daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amacıyla yeni yöntemler araştırılmaktadır. Mikrodalga

(MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar bu yöntemlerin başında yer almaktadır. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaktadır ve bu şekilde kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli olarak gerçekleştirilmektedir. Ayrıca mikrodalga enerjisinin kullanıldığı yöntemle reaksiyonlar çözücüsüz ortamda gerçekleştirilebilmekte ve böylece oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu yüzden bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girmektedirler [27-29]. Aleksandra Burczyk ve çalışma arkadaşları tarafında 2005 senesinde bir çalışmada, çözücüsüz ortamda 1.2-ftalonitrilden ya da ftalik anhidrit ve üreden bakır ve kobalt ftalosiyanin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.24) [29]. Klasik yöntemlerle bakır ftalosiyanin bileşiği 15 dakikada %20 verimle sentezlenirken, mikrodalga enerjisinin kullanıldığı yöntemle bakır ftalosiyanin bileşiği aynı sürede %88 verimle elde edilmiştir. Düşük reaksiyon süresi, yüksek verim ve daha kolay prosedür nedeniyle mikrodalga sentez yöntemi klasik yöntemlere göre tercih edilmektedir [30].



Şekil 2.24 : Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanin sentezi.

2.8 Ftalosiyanin Karakterizasyonu

Organik bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan elementel analiz, IR ve UV-vis gibi klasik yöntemler ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda da kullanılmaktadır. Özellikle görünür bölgede Q-bandının pozisyonu sübstitüentler ve merkez metal atomundan etkilenmektedir. Bu yüzden bu teknik ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda önemli bir rol oynamaktadır.

NMR çözünür ftalosiyanin türevleri için kullanışlı bir tekniktir. Ancak ftalosiyanin bileşiklerinin çözeltide kuvvetli agregasyon yapma eğilimleriden dolayı NMR

spektrumunda genişlemeye neden olmakta ve iyi bir spektrum eldesini engellemektedir.

Kütle spektrometresiyle ilgili son gelişmeler ftalosiyaninlerin karakterizyonunu kolaylaştırmaktadır. Özellikle, hızlı atom bombardımanı (FAB), ve matris-destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu (MALDI), yüksek molekül kütlesine sahip ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda önemli bir yer teşkil etmeye başlamıştır.

2.8.1 Ftalosiyaninlerin IR spektrumları

Metalsiz ftalosiyaninler ile metalli ftalosiyaninler arasındaki temel fark 3298 cm^{-1} civarında görülen N-H gerilme titreşim bandıdır. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin her ikisinde de aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3000-3050 cm^{-1} civarında, C-C gerilme titreşim bandı 1450-1600 cm^{-1} civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları 750-800 cm^{-1} arasında gözlenmektedir.

2.8.2 Ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumları

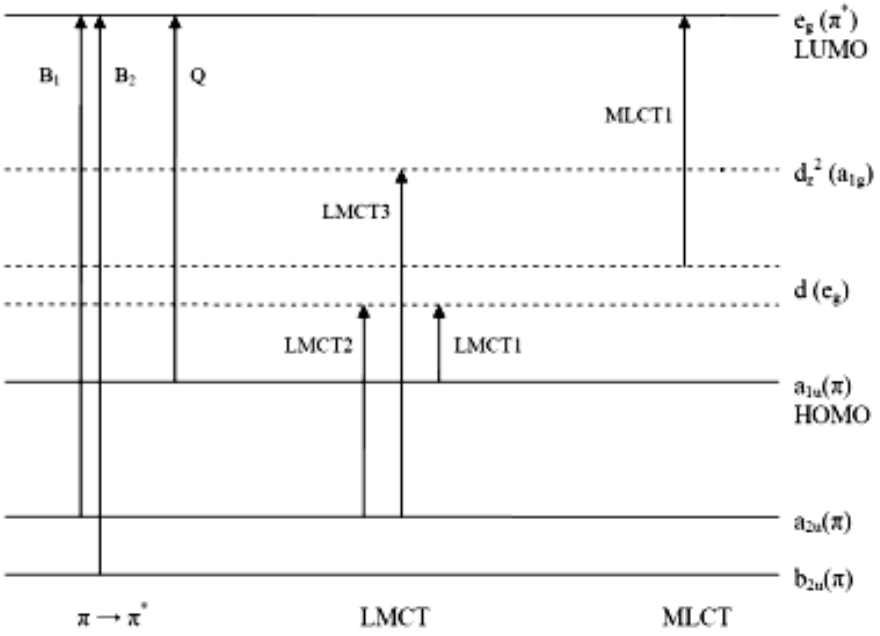
Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerde periferal ve non-periferal pozisyondaki protonlar eşit şiddette sinyal vermektedir. Okta-sübstitüe ftalosiyaninler tek bir izomerden oluşurken tetra-sübstitüe ftalosiyaninler izomer karışımı halinde bulunmaktadırlar. Bu yüzden tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sinyalleri spektrumda okta-sübstitüe ftalosiyaninlere göre daha geniş çıkmaktadır.

Halkaya eklenen sübstitüentler ve eksenel konumdaki ligantlarla metalli ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumu daha da karmaşık hale gelir. Sübstitüentlerin yapısına ve konumuna göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron verici gruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici guruplar kuvvetli alana kaydırır. Ayrıca elektron verici non-periferal sübstitüentler içeren ftalosiyaninlerde ^{1}H-NMR spektrumlarına ait sinyaller aynı grupları içeren periferal sübstitüe türevlerine göre genellikle daha düşük alana kaymaktadır [31].

Metalsiz ftalosiyaninlere ait ^{1}H-NMR spektrumlarında, ftalosiyanin halkasının aromatik yapısının bir kanıtı olarak, manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymaların kuvvetli alan bölgesinde geniş ve yayvan bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır [32].

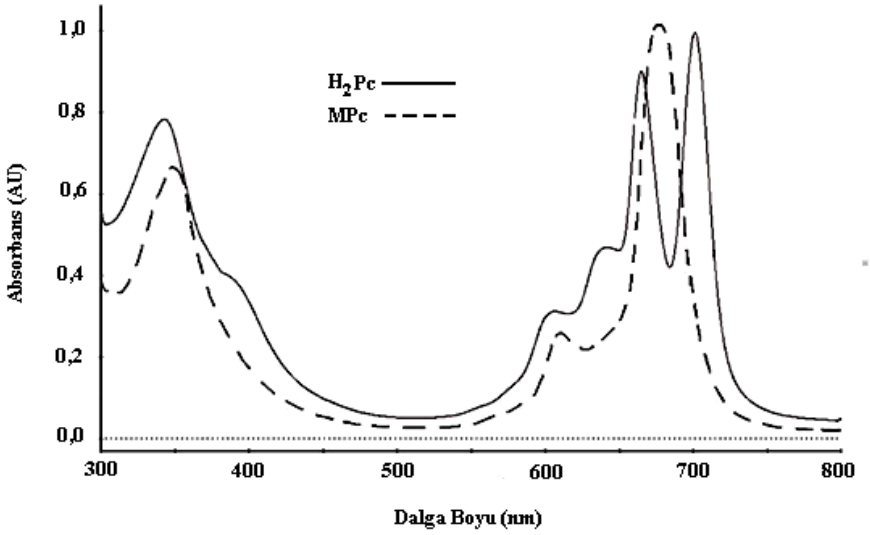
2.8.3 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları

Ftalosiyaninlerin kimyasal ve elektronik özellikleri 18 π-elektron sisteminden kaynaklanmaktadır. Genel olarak ftalosiyaninler UV-vis spektrumlarında 650-720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300-400 nm arasında daha düşük şiddette B (SORET) bandı olarak adlandırdığımız karakteristik pikler verirler [33]. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki π-π^* geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.25). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LCMT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilmektedir [34].



Şekil 2.25 : MPc'lerin enerji diyagramı.

Molekülün simetrisi Q bandının şeklini belirlemede etkilidir. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc' lerde tek bir absorbsiyon piki görünürken, D_{2h} moleküler simetriye sahip metalsiz Pc' lerde Q bandı ikiye yarılmaktadır (Şekil 2.26) [35].



Şekil 2.26 : Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV absorpsiyon pikleri.

Q bandının yeri ve şiddeti ftalosiyanin bileşiklerinin spesifik uygulamaları açısından önemlidir. Merkez metal atomu, çözücü, agregasyon, π konjugasyonu, molekülün simetrisi, ftalosiyanin halkasına bağlı gruplar (eksenel, periferal ve non-periferal gruplar) ftalosiyaninin spektral özelliklerini etkileyen başlıca etkenlerdir. Yüksek derişimlerde veya daha polar çözücülerin kullanıldığı durumlarda agregasyon arttığı için Q bandının solunda bir omuz oluşur ve dolayısıyla Q bandının şiddetinde bir azalma görülür [36]. Benzer şekilde halkanın geometrisi de Q bandının şiddetini değiştirebilir; 4 koordinasyonlu sistemlerde agregasyon sıklıkla görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Ftalosiyanin molekülüne periferal ve eksenel olarak grupların ilavesiyle, moleküller arasındaki mesafe arttığından ve ayrıca solvasyon oluşumu kolaylaştığından agregasyon azalmaktadır. Ayrıca bu grupların yapıya ilavesi Q bandının yerini değiştirebilmektedir. Non-periferal konumdaki elektron verici gruplar Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur [37]. Periferal konumdaki gruplar, naftaftalosiyaninler gibi π-konjugasyonuna katılmıyorsa Q bandı da şiddetli bir kaymaya neden olmamaktadırlar. Ftalosiyaninlerde π-konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur.

2.9 Ftalosiyaninlerin başlıca uygulama alanları

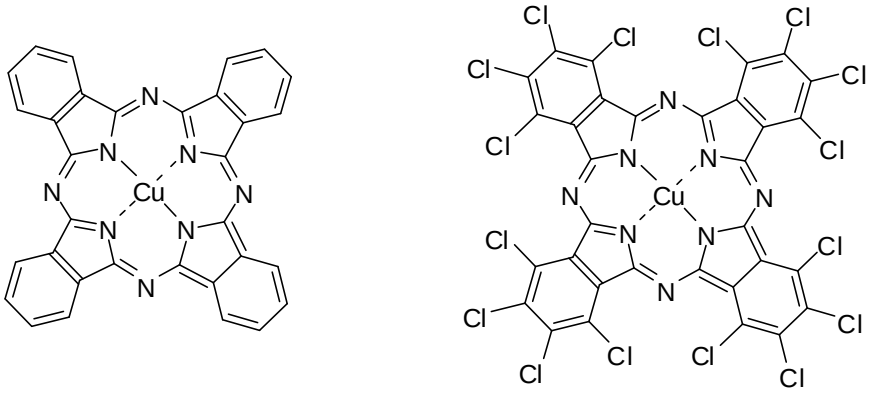
Ftalosiyaninlerin ticari alandaki önemi üç faktöre dayanmaktadır. Birincisi, parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları; ikincisi, yüksek kimyasal kararlılıklarıdır.

Örneğin bakır ftalosiyanin 580 °C de değişmeden süblimleşir ve derişik sülfürik asitte bozunmadan çözünür. Bu yüksek kararlılıktan dolayı bu yöntem ile saflaştırmada yapılır. Üçüncü faktör ise, ışığa karşı olan dayanıklılıklarıdır. Ftalosiyanin bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

2.9.1 Pigment ve boyar madde olarak kullanımları

İlk defa 1907 yılında A. Braun ve J.Tcherniac tarafından asetik asit ve ftalimit bileşiklerinden *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. 1928 yılında ise İskoçya' da Scottish Dyes Ltd. Şirketi' nin Grangemouth tesislerinde, ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimit üretimi sırasında yeşilimsi mavi renkte bir yan ürün olarak oluştuğu gözlemlenmiştir. Bakır ftalosiyanin bileşiği Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile ilk kez 1930'ların ortalarında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Bakır ftalosiyaninin çözünür olmaması, kararlı bir yapıya sahip olması ve boyamada gösterdiği üstün kaliteden dolayı bulunduğu ilk yıllarda mavi pigment olarak kullanılmıştır. The New York Times'ın 1935 yılındaki bir sayısında bakır ftalosiyaninin bulunuşu uzun bir aradan sonra yeni bir mavi pigmentin keşfi olarak yorumlanmıştır [38].

Ftalosiyaninlerin bir kısmı pigment ve boyar madde olarak kullanılmaktadırlar. Bunlara örnek olarak, direkt ve reaktif boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan suda çözünen boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan çözücülerde çözünen boyalar, azoreaktif boyalar, reaktif olmayan azo boyaları, sülfür boyaları ve vat boyaları verilebilir. Çeşitli ftalosiyanin pigmentler, boyaları renklendirmede, baskı mürekkeplerinde, plastikler ve tekstil boyalarında kullanılmaktadırlar. Bakır ftalosiyanin sülfonatların türevleri ile difenil guniadin tükenmez kalemler renklendirici olarak kullanılırlar. Bakır ftalosiyanin pigmentleri, deterjanların, sabunların ve diğer temizleyicilerin renklendirilmesinde, dokunmuş veya dokunmamış cam elyafın üzerine kaplanan polimerlerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır (Şekil 2.27).



Phthalocyanine Blue BN Phthalocyanine Green G

Şekil 2.27 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri.

Yaklaşık 14 adet klor atomu içeren poliklorlanmış bakır ftalosiyanin olan yeşil ftalosiyaninler Pigment Blue ile hemen hemen aynı uygulama alanlarına sahiptir ve ilave uygulama alanları da mevcuttur. Bunlara örnek olarak, otomobil kaplamaları, boya tabaka oluşturucuları, selüloz, asetat, selüloz nitrat, polietilen, polipropilen kullanım alanları verilebilir.

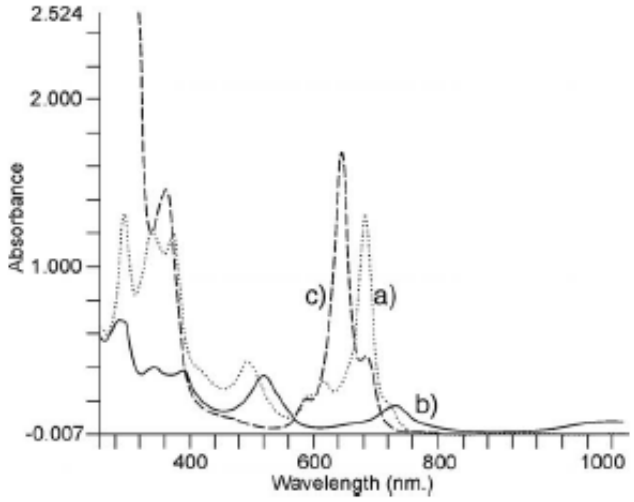
2.9.2 Sensör olarak kullanımı

Ftalosiyaninlerin elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesiyle sensör olarak kullanımları sağlanmaktadır [39]. Farklı molekülerin neden olduğu bu değişim farklı metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir [40-44]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli olan ftalosiyaninler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyaninlerin bu konudaki en büyük avantajıdır. Ftalosiyaninler özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Isıya ve kimyasallara karşı dayanıklılıkları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleride ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer bir özellikleridir [44-46]. Merkezde bulunan metal atomu veya eksenel pozisyondaki ligandlar ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerini değiştirebilmektedir. Değişik özelliklere sahip ftalosiyaninlerin sentezlenmesi, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısında artışa neden olmaktadır. Geniş ftalosiyanin ailesi içinde özellikle double-decker ftalosiyaninler, üstün fizikokimyasal özelliklerinden dolayı bu uygulamalar için oldukça uygun bileşiklerdir. Kendi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların

fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişikliği kolaylıkla ölçmesini sağlamaktadır.

İnce filmler Langmuir-Blodgett (LB), vakum süblimasyonu spin kaplama gibi birçok değişik film tekniği ile hazırlanabilir.

Ftalosiyaninler elektron veren veya elektron çeken gazlara maruz kaldığında, UV-Vis spektrumları değişmektedir [40,42,43]. Ftalosiyaninlerin bu özelliklerinden yararlanarak optik gaz sensörleri geliştirilmiştir. Bisftalosiyanin nadir toprak elementleri ile oluşturduğu metalli ftalosiyaninlerin optik özelliklerdeki değişim diğer metal ftalosiyanin analoglarına göre daha çarpıcıdır. Bu tür komplekslerin ince filmleri NO_x, SO_2, CO, Br_2, Cl_2 ve NH_3 gibi gazlardan belirli şekilde etkilenmektedir [41]. Örneğin NO_x gazı gibi elektron çekici gazlar Q bandının daha yüksek dalga boyuna kaymasına ve ince filmin renginin yeşilden kırmızıya dönmesine sebep olmaktadır. Bu reaksiyon geri dönüşümlüdür birkaç saat sonra madde tekrar geri kazanılabilmektedir. Bununla beraber amonyak gibi elektron donör gazlar ise Q bandının daha kısa dalga boyuna kaymasına ve filmin renginin maviye dönmesine sebep olmaktadırlar (Şekil 2.28).



Şekil 2.28 : Bir $LnPc_2$'nin UV-vis spektrumu a) nötral yeşil hali b) yükseltgenmiş kırmızı hali c) indirgenmiş mavi hali

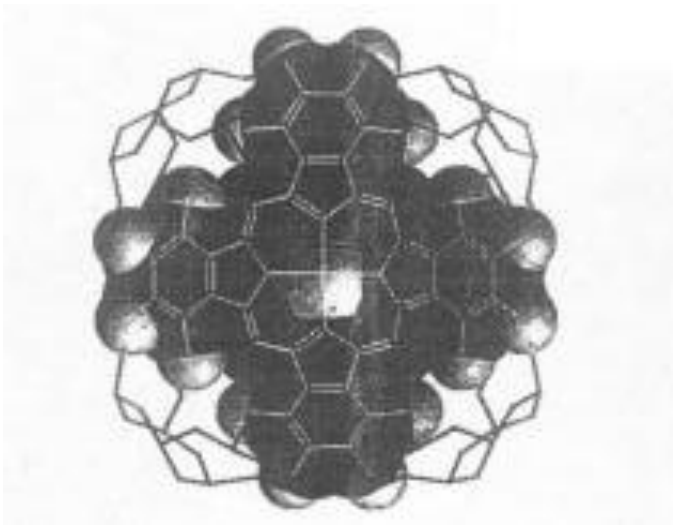
2.9.3 Ftalosiyaninlerin katalizör olarak kullanımları

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonda katalizör olarak görev alır. Pek çok reaksiyon, reaksiyona

giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Ayrıca, metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımının kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri, maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [38].

Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonlarında önemlidir (Şekil 2.29) [38].



Şekil 2.29 : Metal ftalosiyanin molekülü hapsedilmiş zeolit modeli.

Kobalt ftalosiyaninli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksidin önce karbon monokside daha sonra da metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanin ile kükürtdioksidin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-*t*-SO_3H kullanılarak yokedilmesi ftalosiyaninlerin kullanıldığı önemli heterojen reaksiyonlardır [38].

2.9.4 Optik veri depolamada kullanımı

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde önemli bir yapı taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye yönelik olmuştur [47]. Yüksek kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyaninler malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirmektedirler. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemini gerçekleştirmektedir [48].

2.9.5 Moleküler yarı iletken olarak kullanımı

Ftalosiyaninler yarı iletken malzemelerdir ve optik alanda sahip oldukları potansiyel özelliklerinden dolayı çok geniş bir alanda kullanım alanı bulmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin yarı iletken özellikleri, kimyasal yapıları, ftalosiyanin halkasına bağlı bulunan sübstitüe gruplar, merkez metal atomu ve konjuge sistemlerine göre değişiklik göstermektedir. Ftalosiyanin molekülleri UV-vis bölgede çok iyi optik absorbsiyon özellik göstermektedirler. Bir çok metal ftalosiyaninin çok iyi optik absorbsiyon göstermesi ve 600-700 nm bölgesinde emisyon spektrumu verdiğinin bulunmasıyla, bu alanda optik genişleme için uygun maddelerdir. Buna ek olarak refraktif indeksdeki değişimler ftalosiyaninlerin kontrollü optik özellikleri için önemlidir.

2.9.6 Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemlerdir. Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde de farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde kullanılmaktadırlar.

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında da kullanılmaktadırlar. Nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanin bileşikleri en çok kullanılan elektrokromik ftalosiyaninlerdir. $LnPc_2$

genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, $LnHPc_2$ formülü ile gösterilen mavi renkli ürüne geçilebilir. Bisftalosiyaninin indirgenme ürünü olan [$Pc^{2-}LnPc^{1-}$] oldukça farklı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasının π-elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bir $LnPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilmektedir [48]:

$$LuPc_2^- \rightleftharpoons LuPc_2 \rightleftharpoons LuPc_2^+$$

$$(Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{2-})^- \rightleftharpoons (Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^-)^0 \rightleftharpoons (Pc^-Ln^{3+}Pc^-)^+$$

Mavi Yeşil Turuncu

2.9.7 Sıvı kristal olarak kullanımı

Keşfinden 80 yıl sonra 1960'lı yıllarda bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğini gözlemlemişlerdir. Bu keşif sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına sebep olmuştur. Sıvı kristal maddeler aynı anda hem katının hem de sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Moleküllerin yapıları daha uzun ve ince olduğundan dolayı bu maddeler sıradan sıvılardan farklıdırlar. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ve kalite kontrol cihazlarının ekranlarında, otomotiv sektöründe ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar.

Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarından kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanin metal kompleksleri diskotik metallomezojenler arasında en çok çalışılmış konulardan birisidir.

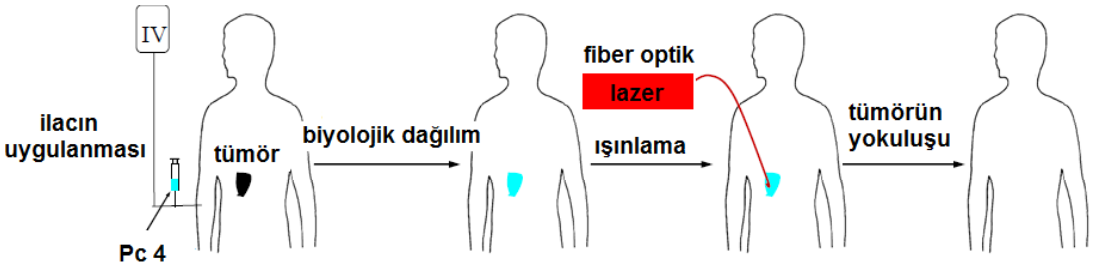
Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferal pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik moleküllerden oluşmaktadırlar [49-51]. Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluşturmakta ve bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemli hale gelmektedir [52-53]. Dolayısıyla bu tür malzemeler, yarı iletken aletlerde, transistörlerde, güneş hücrelerinde veya ışık yayan diyotlarda kullanım alanı bulmaktadır [54-55]. Ftalosiyanin türevlerine dayanan kolon şeklindeki sıvı kristaller, 300-800 nm aralığında şiddetli absorpsiyon

yaptıklarından dolayı ve HOMO-LUMO barajlarının (1.5-2.0 eV) düşük olması sebebiyle ilgi çekmektedirler. Bu tür ftalosiyaninler çok geniş sıcaklık aralığında (> 200 ^{o}C) kolon şeklinde mezofazlar oluşturabilmektedirler [56,57]. Merkezdeki π-orbitalleri, elektronları delokalize etmekte ve disk düzlemine dikey halde uzamasına neden olamaktadır. π-orbitalleri komşu moleküllerin maksimum şekilde girişim yapma eğilimi, molekül yığınlarının kendi kendine düzenlenmesine sebep olmakta, kolon eksenleri boyunca yük taşınmasını arttırmakta ve bilginin tek boyutlu yarı iletken bir telden geçmesine izin ermektedir.

2.9.8 Fotodinamik kanser tedavisi

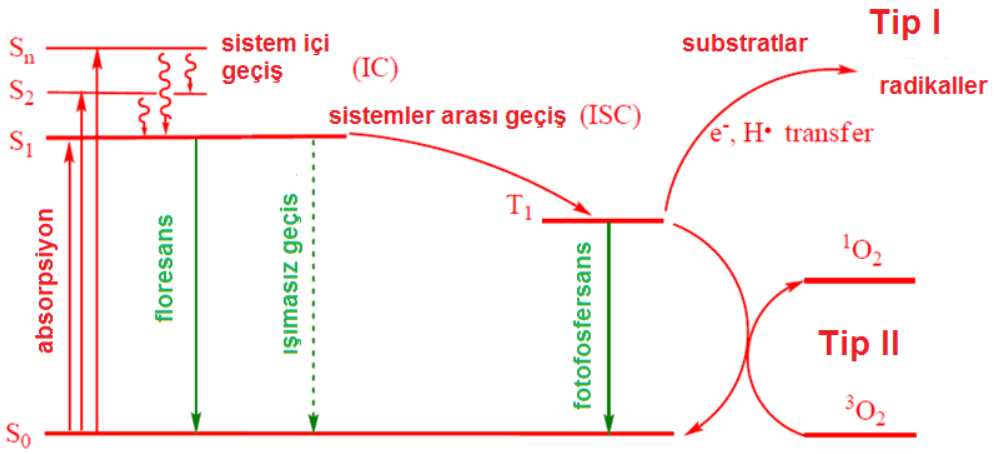
2.9.8.1 Fotodinamik terapinin temeli

Fotodinamik terapi (PDT) kanser tedavisinde kullanılan nispeten yeni bir yöntemdir. Bu yöntem üç bileşenden oluşmaktadır: fotoalgılayıcı, ışık ve oksijen [58,59]. Yöntem genel olarak üç aşamadan oluşmaktadır: ilk olarak fotoalgılayıcının vücuda verilmesi, ikinci olarak ilacın doku üzerinde dağılımı için gerekli zamanın tanınması ve son olarak kırmızı veya yakın infrared bölge ışınıyla uyarılması. II. Tip fotoalgılayıcılarla $^{1}O_2$ tedavi edilecek alanda üretilir ve aktifleştirilmiş türlerle hastalıklı dokunun yok edilmesi sağlanır [58] (Şekil 2.30).



Şekil 2.30 : PDT için genel prosedür.

Fotodinamik terapi ameliyat, kemoterapi ve radyoterapi gibi bilinen diğer yöntemlere bazı önemli avantajlara sahiptir [59-61]. Fotodinamik terapinin bileşenleri tek başlarına zararsız olmalarına rağmen ışık etkisi ile oluşan singlet oksijen hastalıklı hücrelerin yok edilmesini sağlar. PDT böylece spesifik olarak hasta dokuyu tedavi edebilir. PDT genel olarak hasta tarafından iyi bir şekilde tolere edilebilir, böylece birden fazla defa uygulanabilir ve diğer terapi yöntemleriyle birlikte kullanılabilir [59].



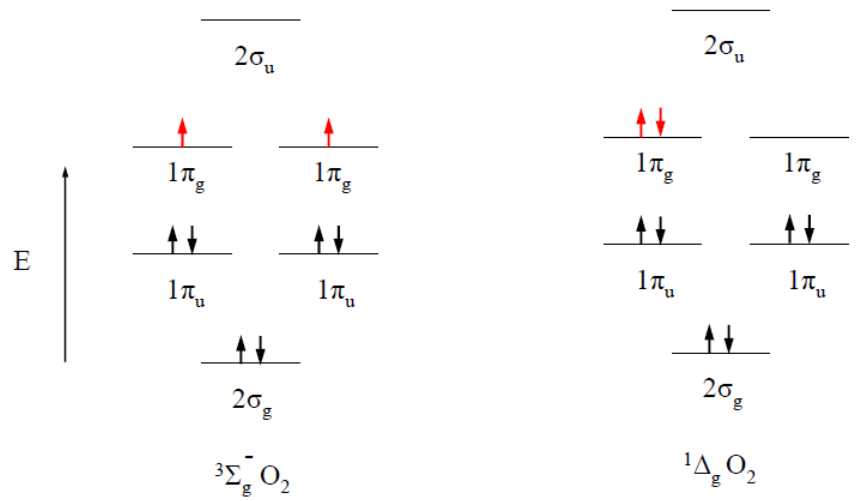
Şekil 2.31 : Fotoalgılayıcı ve oksijen molekülü arasındaki enerji transferi (S_0 temel hal. S_1 birinci uyarılmış hal ve T_1 birinci uyarılmış hal).

Genel olarak PDT' nin uygulanmasına sebep olan fotokimyasal adımlar şu şekilde sıralanabilir: Fotoalgılayıcının S_0 seviyesinden S_1 seviyesine ve en yüksek seviye olan S_n seviyesine ışık yoluyla uyarılması, en yüksek S_n seviyesinden S_1 seviyesine sistem içi geçişin olması ve daha sonra birinci uyarılmış S_1 halinden T_1 seviyesine sistem içi geçişin olması. Daha sonra T_1 seviyesinden temel hal seviyesine radikallerin kullanıldığı elektron transferinin vasıtasıyla geçişi (Tip I fotoreaksiyon) veya enerji transferinin singlet oksijen ($^1O_2$) üretmek üzere temel hal oksijen ($^3O_2$) seviyesine transferi (Tip II fotoreaksiyon) şeklinde gerçekleşir (Şekil 2.31). Burada enerji transferi uyarılmış fotoalgılayıcının triplet halinden oksijen molekülünün triplet haline gerçekleşir. Tip I ve Tip II proseslerinin oranı algılayıcının ve substratın cinsine, substratın derişimine ve reaksiyon ortamındaki oksijenin miktarına bağlıdır. Bununla beraber genel olarak hücresel hasarda singlet oksijenin anahtar rol oynadığı normal PDT sırasında Tip II prosedürünün baskın olduğu kabul edilir. Şekil 2.31'de gösterildiği gibi birbiriyle yarışan prosesler (fluresans, non-radyoaktif düşüş ve fosferasans) ilk enerjinin bir kısmını dağıtırlar [58,59].

Oksijenin dış kabuk orbitallerindeki elektronların bir tanesinin ters spinli olarak dönmesiyle oluşan singlet oksijen oldukça reaktiftir (Şekil 2.32) [62]. Singlet oksijen ile biomoleküller arasındaki reaksiyon tümörlü hücreyi doğrudan yok edebilir. Bununla beraber hücre yıkımına sebep olan singlet oksijen damarlarda hasarlara da sebep olabilir [63,64].

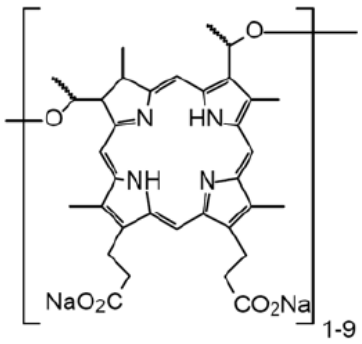
2.9.8.2 Fotoalgılayıcılar

İdeal bir PDT fotoalgılayıcısının şu özelliklere sahip olması gerekmektedir: tek bir türe sahip olmalı izomer karışımına sahip olmamalıdır, hedeflenen hücreye karşı yüksek seçiciliğe sahip olmalıdır, karanlıkta düşük toksik etki göstermeli bununla beraber ışıkta yüksek fototoksisite göstermelidir, kırmızı ve yakın infrared bölgede yüksek absorpsiyona sahip olmalıdır (iyi bir ışık nüfuzu için) [65].



Şekil 2.32 : Triplet ve singlet oksijende elektron dağılımının moleküler orbitalleri.

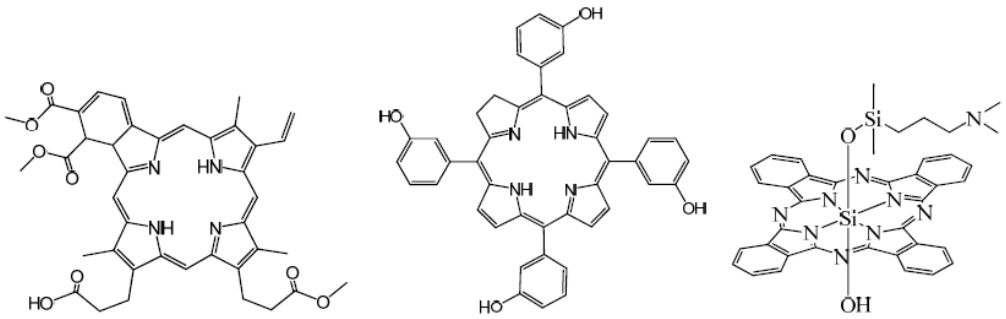
PDT fotoalgılayıcıları ile ilgili çalışmalar son 60 yılda büyük bir gelişim göstermiştir. Hematoporfirin türevi (HpD), bir fotoalgılayıcı olarak 1960'larda izole edilmiştir. Dougherty tarafından 1970 yılında ilaç olarak kullanılabilen HpD hazırlanarak PDT'de büyük bir atılım gerçekleşmiştir. 1998 yılında, HpD'nin saf formu olan Photofrin, U.S. Food and Drug Administration (FDA) tarafından kanserin klinik tedavisinde kullanılabilirliği onaylanmıştır (Şekil 2.33) [63,65].



Şekil 2.33 : Photofrin esaslı bileşenler.

Photofrin etkili bir ilk jenerasyon PDT ilacı olmasına rağmen, iyileştirici dalga boyu bölgesinde düşük şiddetli absorpsiyona sahiptir, bu nedenle ışığa karşı olan hassasiyeti düşüktür. Bu da ikinci nesil PDT ilaçlarının gelişmesini gerekli kılmıştır [66,67].

İkinci nesil PDT fotoalgılayıcıları Visudyne gibi porfirin türevleri, Foscan gibi klorofil türevi ve Pc-4 gibi ftalosiyanin türevlerini içerir (Şekil 2.34) [63,67].

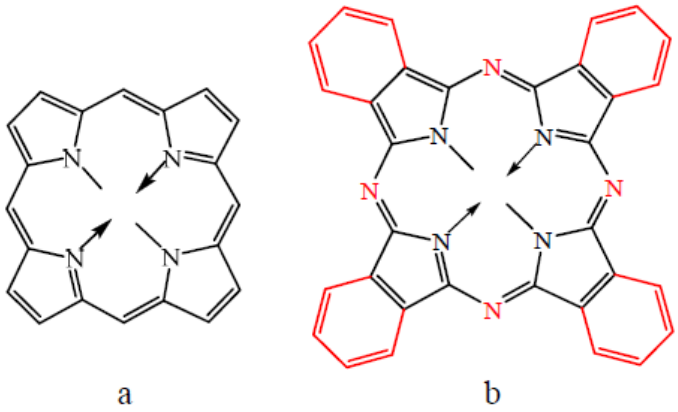


Şekil 2.34 : Bazı ikinci nesil PDT fotoalgılayıcıların yapıları.

İkinci nesil fotoalgılayıcılar, belirli ve iyi karakterize edilmiş yapılarının olması, terapinin yapıldığı dalga boyu bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapması ve düşük toksik etki göstermeleri nedeniyle daha iyi özellikler göstermektedir [65].

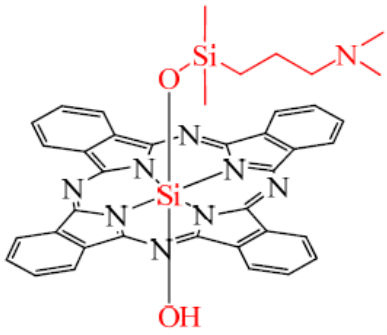
2.9.8.3 Ftalosiyanin fotoalgılayıcılar

Ftalosiyaninler ikinci nesil fotoalgılayıcıların içinde en yaygın sentezlenenlerdir [68]. Ftalosiyaninler, porfirinlerden farklı olarak herbir pirol ünitesinde ilave benzen halkasına sahip oldukları için daha çok kırmızıya doğru kayma gösterirler (Şekil 2.35).



Şekil 2.35 : a) Porfirin halkasının b) Ftalosiyanin halkasının yapısı

1980'lerin ortalarında ftalosiyaninler potansiyel PDT algılayıcıları olarak önem göstermeye başlamışlardır ve böylece farklı sübstitüenlere sahip ftalosiyaninler çalışılmaya başlamıştır [69]. Bunlardan biri Pc-4 olarak adlandırılan $HOSiPcSi(CH_3)_2(CH_2)_3N(CH_3)_2$ silikon ftalosiyanindir ve 1988'deki keşfinden sonra geniş ölçüde çalışma alanı bulmuştur (Şekil 2.36) [61,70-72]. İlk patent 1992 yılında alınmıştır [68].



Şekil 2.36 : Pc-4 yapısı.

Pc-4 üzerindeki çalışma onun umut vadeden bir fotoalgılayıcı olduğunu göstermektedir. University Hospitals Case Medical Center'da kırkbeş hastanın katıldığı bir denemede faz 1 (toksidite gibi) klinik çalışmaları başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu deneme deri kanserini iyileştirmede özellikle CTCL tipi hücre kanserini iyileştirmede başarılı sonuçlar vermiştir. Bu denemede, Pc-4 kanserli hücrelere enjekte edilmiş ve bu bölge kırmızı ışıkla radyasyona tabi tutularak terapi gerçekleştirmiştir (Şekil 2.37) [73].



Şekil 2.37 : Pc-4 ile PDT tedavisi.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

İlk kez 1907' de o-siyanobenzamid' in sentezi sırasında yan ürün olarak keşfedilmesinden bu yana ftalosiyaninler ve metal türevleri üzerine pek çok çalışma gerçekleştirlmiştir. Ftalosiyaninler keşfedildikleri günden bu yana boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmelerinin yanında kimyasal sensör, sıvı kristal, katalizör, non-lineer optik malzeme, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyarmadde gibi pek çok uygulama alanı bulmuşlardır. Ancak sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüğünün bulunmaması, bu bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesini ve çeşitli uygulama alanlarında kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu amaçla çözünürlüğü arttırmak için periferal konumlarda hacimli sübstitüentler, alkil zincirleri, alkoksi veya fenoksi grupları veya makrohalkalar taşıyan değişik metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir [74-83]. Ayrıca ftalosiyaninler fotodinamik terapi'de etkin fotoalgılayıcılar olarak kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanin molekülünün canlı metabolizmada dağılabilmesi için suda çözünür olması gerekmektedir. Bu açıdan ftalosiyaninlerin PDT uygulamalarındaki kullanılabilirlikleri sudaki çözünürlükleriyle paralellik göstermektedir. Yapılan araştırmalarda, başlıca amaçlardan biri de ftalosiyainlerin sudaki çözünürlüklerini arttırmak ve fotodinamik terapide kullanılabilirliklerini sağlanamaktır. Kuarternize aza grupları içeren ftalosiyaninler geniş bir pH aralığında suda çözünmekte ve bu özellikleriyle PDT uygulamaları için kullanılabilme potansiyeline sahiptirler.

Çalışmanın ilk kısmında 4,5-dikloroftalonitril bileşiğinden yola çıkarak Na_2CO_3'ın baz olarak kullanıldığı reaksiyon şartlarında sadece bir klorun 3-dietilamino-fenol bileşiği ile yer değiştirmesi sağlanarak 4-kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (**2**) bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni ftalonitril türevinin azot atmosferi altında, 160 ^oC sıcaklıkta, kapalı tüpte, metal tuzları kullanılmadan yada uygun metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$) ile 1-hekzanol içerisinde DBU varlığındaki reaksiyonundan hedeflenen metalsiz ve metalli ftalosiyaninlere (**3-7**) geçilmiştir. 4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (**2**) bileşiğinin galyum(III) klorür ve indiyum(III) klorür ile kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırın

içerisindeki reaksiyonundan galyum (**8**) ve indiyum (**9**) ftalosiyaninler elde edilmiştir. Ayrıca sentezlenen **4-6** no'lu ftalosiyanin türevlerinin kloroform içerisinde metil iyodür ile geri soğutucu altında kaynatılması sonucu suda çözünür kuarternize amonyum grupları içeren bakır, kobalt ve çinko ftalosiyanin türevleri (**10-12**) sentezlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında daha önce literatürde sentezlenmiş olan 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (**13**) bileşiği literatürdekinden farklı olarak daha az toksisite gösteren DMF içerisinde, 50 ^{o}C'de ve 48 saat süren reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir. Burada baz olarak K_2CO_3 kullanılarak 4,5-dikloroftalonitril bileşiğindeki aktif iki klorun her ikisinin de 3-dietilamino-fenol bileşiği ile yer değiştirmesi sağlanmıştır. Bu bileşiğin uygun şartlarda siklotetramerizasyon reaksiyonları ile metalli ve metalsiz ftalosiyanin türevlerine geçilmiştir (**14-17**). Daha sonra sentezlenen kobalt ftalosiyaninin kloroform içerisinde metil iyodür ile geri soğutucu altında kaynatılması sonucu suda çözünür kuarternize amonyum grubu içeren kobalt ftalosiyanin türevine (**18**) geçilmiştir.

Çalışmanın üçüncü kısmında 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo ftalonitril (**19**) bileşiği, çalışmanın birinci kısmında sentezlenmiş olan 4-kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (**2**) bileşiğindeki klor grubu ile hekzantiyol bileşiğindeki fonksiyonel SH grubunun yerdeğiştirmesiyle, Cs_2CO_3'ın baz olarak kullanıldığı aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Elde edilen bu yeni ftalonitril bileşiğinin azot atmosferi altında, 160 ^{o}C sıcaklıkta, kapalı tüpte, uygun metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$) ile 1-hekzanol içerisinde DBU varlığındaki reaksiyonundan hedeflenen metalli ftalosiyaninlere (**20-21**) geçilmiştir. 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo ftalonitrilin (**19**) galyum(III) klorür ve indiyum(III) klorür ile kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırın içerisindeki reaksiyonundan galyum (**22**) ve indiyum (**23**) ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir.

Sonuç olarak tez kapsamında 3 tane ftalonitril bileşiği ve bunların metalli, metalsiz ftalosiyaninleri ve bir kısmının kuarternize türevleri olmak üzere toplamda 23 bileşik sentezlenmiştir. Bunlardan **13** nolu ftalonitril bileşiği ve bundan sentezlenen çinko ftalosiyanin (**17**) hariç hepsi yeni bileşiktir. Sentezlenen tüm ftalonitril bileşiklerinin ve ftalosiyaninlerin yapıları, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca **2** ve **13** no'lu

ftalonitril türevlerinden sentezlenen **6** ve **17** numaralı çinko ftalosiyanin bileşiklerinin farklı çözücü ve kloroformda farklı derişimlerdeki agregasyon eğilimleri de incelenmiştir.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	:	Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi	:	Ati-Unicam UV/ Vis spektrometre UV2
	:	Scinco UV/ Vis spektrometre
^{1}H NMR Spektrometresi	:	Bruker-Spectrospin 250 MHz, Inova 500 spek.
^{13}C NMR Spektrometresi	:	Varian Unity Inova 500 MHz
Elementel Analiz	:	Carlo-Erba 1106
Kütle Spektrometresi	:	Ultima Fourier Transform, Varian 711 spek.
	:	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS spek.
Floresans Spektrometresi		Jasco FP-750 spek.
Mikrodalga Sentez Sistem.	:	CEM Discover SP

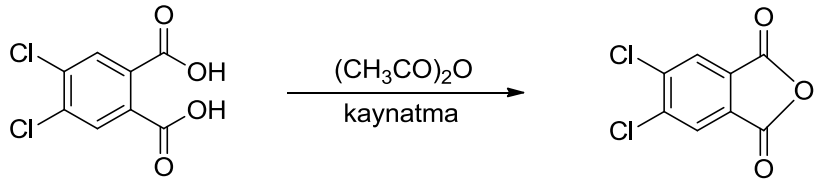
4.2 Kullanılan Maddeler

Sülfirik asit (H_2SO_4), dumanlı nitrik asit (HNO_3), ftalimid, % 25' lik amonyak, tiyonil klorür ($SOCl_2$), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3), sezyum karbonat (Cs_2CO_3), magnezyum sülfat ($MgSO_4$), dietileter, etanol, metanol, toluen, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), hekzan, kloroform ($CHCl_3$), diklormetan (CH_2Cl_2), çinko(II)asetat, kobalt(II)klorür, bakır(II)klorür ,nikel(II)klorür, galyum(III)klorür, indiyum(III)klorür, tetrahidrofuran (THF), aseton, hekzantiyol, etil asetat, metil iyodür, kinolin, n-hekzanol, sodyum hidroksit (NaOH), 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undes-7-en (DBU), 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, asetik anhidrit, formamid, petrol eteri, dietil eter, 3-(dietilamino)fenol.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi [22]

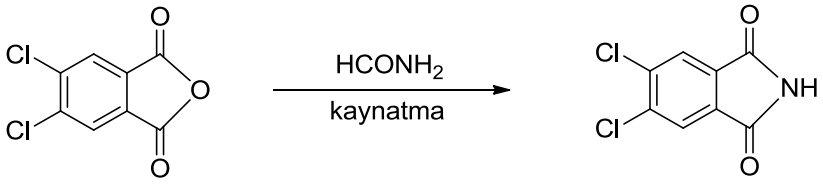
30 g (0,127 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, 70 mL asetik anhidrit ile 12 saat süreyle yağ banyosunda geri soğutucu altında kaynatılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımında oluşan çökelti süzülür, önce petrol eteri daha sonra dietil eter ile yıkanır. Beyaz ürün 100 ^{o}C' de vakumda kurutulur (Şekil 5.1). Verim: 25,7 g (% 93), E.N. 184-186 ^{o}C, $C_8H_2Cl_2O_3$.



Şekil 5.1 : 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofuran sentezi [22].

5.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion Sentezi [22]

22 g (0,1 mol) 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion 30 ml formamid içerisinde 6 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım soğutulunca oluşan çökelti bol suyla yıkanır. Elde edilen beyaz ürün 100 ^{o}C' de vakumda kurutulur (Şekil 5.2). Verim: 21,2 g (% 98), E.N. 193-195 ^{o}C, $C_8H_3Cl_2NO_2$. $C_8H_2Cl_2O_3$.

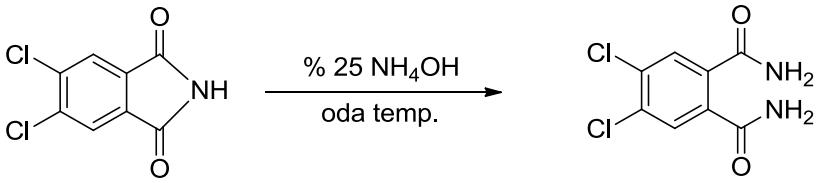


Şekil 5.2 : 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion sentezi [22].

5.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi [22]

21 g (0,1 mol) 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion, 300 mL %25'lik amonyum hidroksit içerisinde oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırılır. Oluşan açık sarı renkteki çökelti süzülür ve nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır. Çökelti etanolden

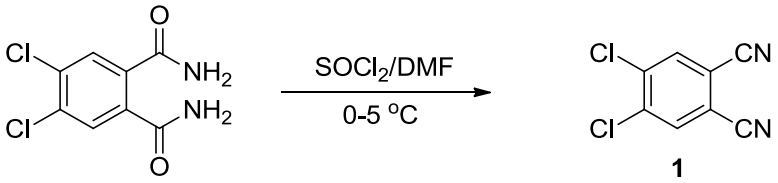
kristallendirilir. Beyaz kristaller 100 ^{o}C' de vakumda kurutulur (Şekil 5.3). Verim: 18 g (% 77), E.N. 245-247 ^{o}C, $C_8H_6Cl_2N_2O_2$.



Şekil 5.3 : 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi [22].

5.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (1) Sentezi [22]

70 mL tiyonil klorür ($SOCl_2$), 0 ^{o}C' ye soğutulmuş susuz dimetilformamid (DMF) içine yavaş yavaş ilave edilir ve sistem tümüyle azot altında tutulur. Daha sonra reaksiyon karışımına 18 g (0,086 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid 2 saat süreyle iç sıcaklık 5 ^{o}C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilir. Karışım 5 saat 0-5 ^{o}C arasında, daha sonra 12 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılır. Sarı renkli çökeltilerin bulunduğu reaksiyon karışımı 700 mL buzlu suya yavaş yavaş ilave edilir. Çökelti süzülür, bol suyla yıkanır ve metanolden kristallendirilir. Beyaz kristal madde 100 ^{o}C' de vakumda kurutulur (Şekil 5.4). Verim: 13 g (% 76), E.N. 182-184 ^{o}C, $C_8H_6Cl_2N_2$.

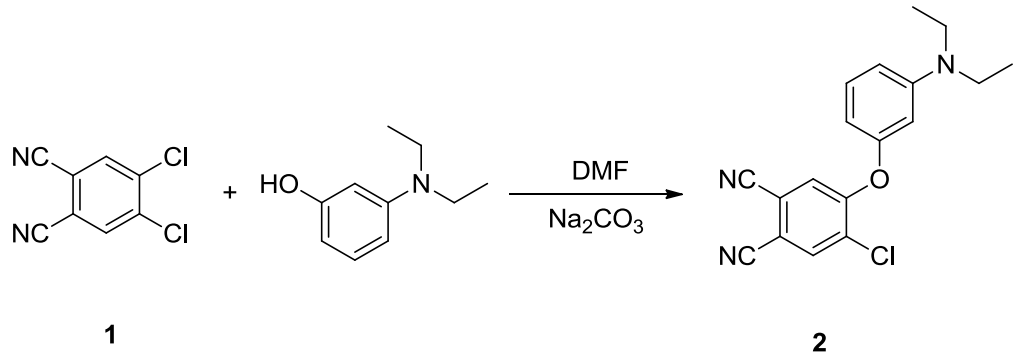


Şekil 5.4 : 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi [22].

5.5 4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (2) Sentezi

4,5-dikloroftalonitril (0,5 g, 2,5 mmol) N_2 atmosferinde kuru DMF'de çözülür ve 3-(dietilamino)fenol (0,83 g, 5 mmol) ilave edilerek 50 °C'de ısıtılır. 15 dakika karıştırdıktan sonra, susuz Na_2CO_3 (1,07 g, 10 mmol) porsiyonlar halinde 2 saat boyunca iyi bir karıştırma ile eklenir. Tepkime karışımı 96 saat boyunca azot altında 50 °C'de karıştırılır. Karışım buzlu suya dökülür. Oluşan koyu kahverengi katı süzülerek alınır. Katı ürün etilasetatta çözülür ve yıkanır. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulur. Çözücüsü uçurulan katı madde silika jel kullanılarak $CHCl_3$:n-hekzan (5:1) karışımıyla kolon kromatografisiyle saflaştırılır. Sentezlenen madde

THF, $CHCl_3$, DMF ve DMSO'da çözünür. (Şekil 5.5) Verim 0,21 g (% 31), E.N. 149,4 °C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MALDİ-TOF spektrumları ektedir. $C_{18}H_{16}ClN_3O$ (325 g/mol) [84].



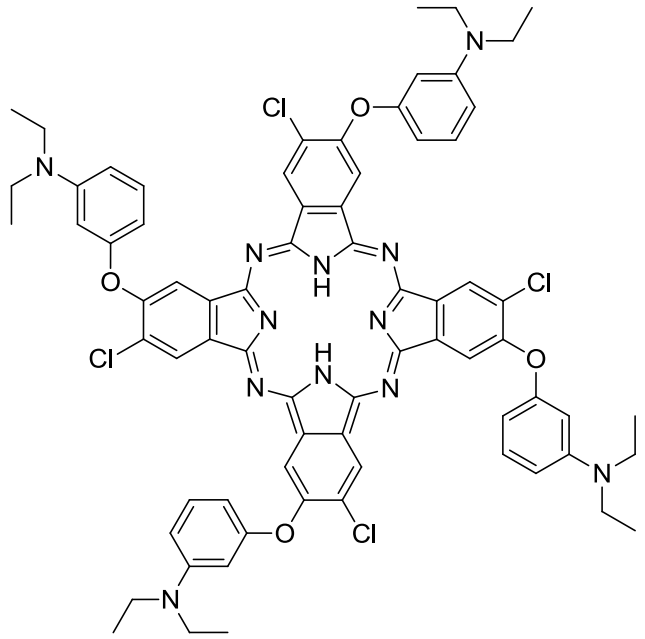
Şekil 5.5 : 4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril sentezi.

Çizelge 5.1 : 2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	66,26	4,95	12,90
Pratik	66,48	5,21	13,09

5.6 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyanin (3) Sentezi

0,1 g 4-kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (0,3 mmol), azot atmosferi altında 2 mL n-hekzanol içerisinde çözülür, üzerine katalitik miktarda 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undes-7-en (DBU) ilave edilir ve.kapalı bir tüp içerisinde 24 saat boyunca 160 °C'de ısıtılır. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulup metanol ilavesiyle çöktürülür. Çökelti metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Saf madde $CHCl_3$/hekzan (10:1) kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile elde edilir. Yeşil renkli ürün $CHCl_3$, THF ve DMF'de iyi çözünmektedir. (Şekil 5.6) Verim: 44 mg, % 44. EN. > 200 ^oC. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, UV-Vis ve ES^+ Mass spektrumları ektedir. $C_{72}H_{66}Cl_4N_{12}O_4$ (1305 g/mol).



3

Şekil 5.6 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyanin sentezi.

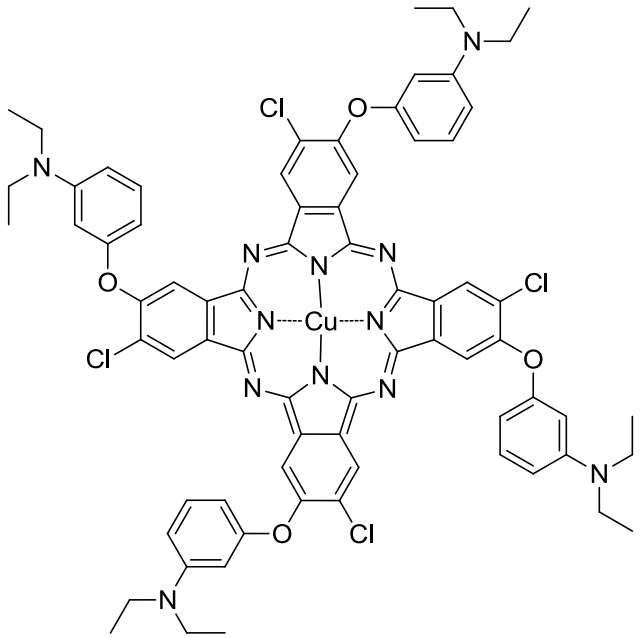
Çizelge 5.2 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	66,25	5,10	12,88
Pratik	66,37	5,19	13,03

5.7 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato bakır (II) (4) Sentezi

0,1 g 4-kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (0,3 mmol) ve 10,3 mg (0,0767 mmol) susuz bakır(II)klorür, katalitik miktarda DBU varlığında 2 mL n-hekzanol içinde ve kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 160 °C' ye ısıtılır. Reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir. Oluşan yeşil ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Ürün $CHCl_3$/hekzan (10:1) kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Yeşil renkli ürün $CHCl_3$, THF ve DMF'de iyi çözünmektedir. (Şekil 5.7) Verim: 65 mg, % 62. EN. > 200 ^oC. Bileşiğe ait IR, UV-

Vis ve ES^+ Mass spektrumları ektedir. . $C_{72}H_{64}Cl_4CuN_{12}O_4$ (1367 g/mol). 1305 g/mol).



4

Şekil 5.7 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato bakır (II) sentezi.

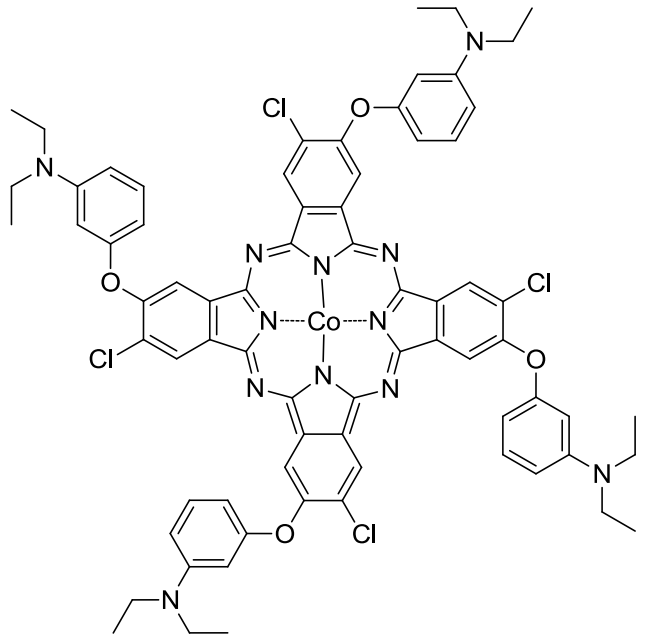
Çizelge 5.3 : 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	63,27	4,72	12,30
Pratik	63,35	4,75	12,42

5.8 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kobalt (II) (5) Sentezi

0,1 g 4-kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (0,3 mmol) ve 9,96 mg (0,0767 mmol) susuz kobalt(II)klorür, katalitik miktarda DBU varlığında 2 mL n-hekzanol içinde ve kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 160 °C' ye ısıtılır. Reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir. Oluşan yeşil renkli ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Ürün $CHCl_3$ kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Yeşil renkli ürün $CHCl_3$, THF ve DMF'de iyi çözünmektedir. (Şekil

5.8) Verim: 55 mg, % 52. EN. > 200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve ES^{+} Mass spektrumları ektedir. $C_{72}H_{64}Cl_4CoN_{12}O_4$ (1362 g/mol).



5

Şekil 5.8 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato kobalt (II) sentezi.

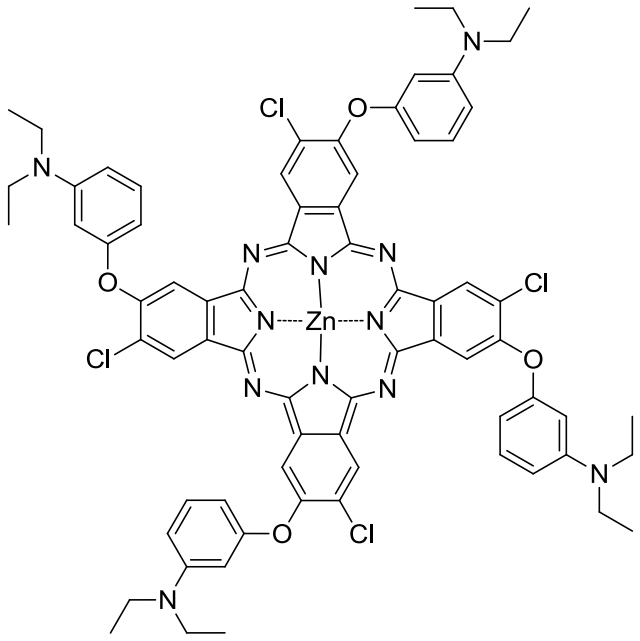
Çizelge 5.4 : 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	63,48	4,74	12,34
Pratik	63,63	4,82	12,47

5.9 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato çinko (II) (6) Sentezi

0,1 g 4-kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (0,3 mmol) ve 14 mg (0,0767 mmol) susuz çinko asetat, katalitik miktarda DBU varlığında 2 mL n-hekzanol içinde ve kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 160 °C' ye ısıtılır. Reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Ürün $CHCl_3$ kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Yeşil renkli bileşik $CHCl_3$, THF, DMSO ve DMF'de iyi çözünmektedir.

(Şekil 5.9) Verim: 42 mg, % 40. EN. > 200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, UV-Vis ve ES^{+} Mass spektrumları ektedir. $C_{72}H_{64}Cl_4ZnN_{12}O_4$ (1368 g/mol).



6

Şekil 5.9 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato çinko (II) sentezi.

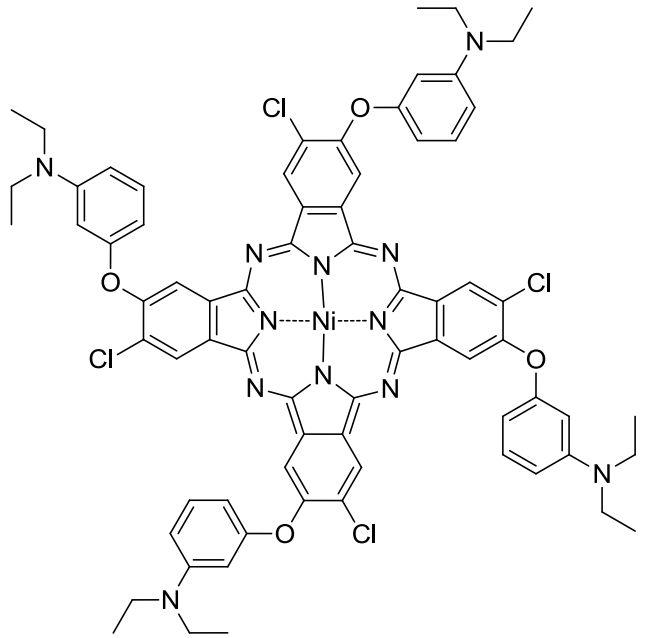
Çizelge 5.5 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	63,19	4,71	12,28
Pratik	63,31	4,78	12,35

5.10 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato nikel (II) (7) Sentezi

0,1 g 4-kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (0,3 mmol) ve 9,7 mg (0,0767 mmol) susuz nikel(II)klorür, katalitik miktarda DBU varlığında 2 mL n-hekzanol içinde ve kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 160 °C' ye ısıtılır. Reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Saf ürün THF kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile elde edilir. Yeşil renkli ürün $CHCl_3$, THF, DMSO ve DMF'de iyi çözünmektedir. (Şekil 5.10)

Verim: 73,5 mg, % 72. EN. > 200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve MALDİ-TOF spektrumları ektedir. $C_{72}H_{64}Cl_4NiN_{12}O_4$ (1362 g/mol).



7

Şekil 5.10 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato nikel (II) sentezi.

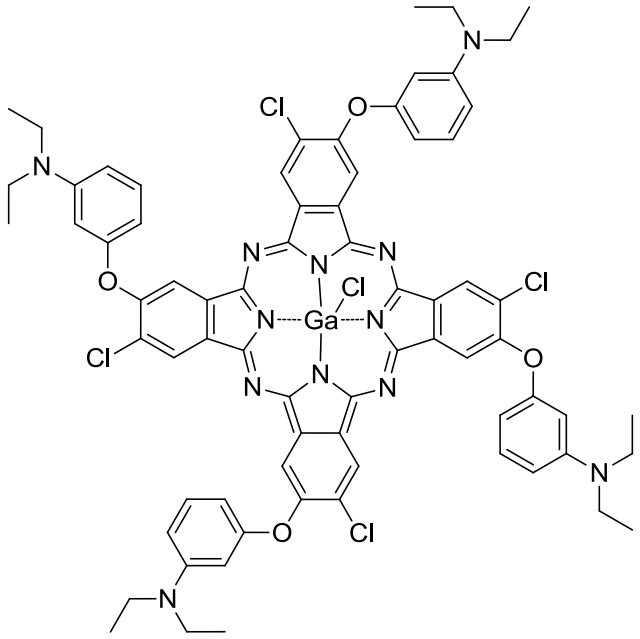
Çizelge 5.6 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	63,50	4,74	12,34
Pratik	63,58	4,79	12,43

5.11 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato klorogalyum (III) (8) Sentezi

0,1 g 4-kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (0,3 mmol) ve 13,5 mg (0,0767 mmol) galyum(III)klorür bir tüpte 2 mL n-hekzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon karışımı kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 20 dakika 170 ^{o}C' de tutulur. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Madde iki kez preparatif TLC yöntemi kullanılarak saflaştırılır. İlk preparatif TLC' de, yürütücü

olarak $CHCl_3$ sabit faz olarak da silika jel kullanılır ve önden gelen safsızlıklar ayrılır. İkinci preparatif TLC' de ise yürütücü olarak 25:1 THF:MeOH karışımı sabit faz olarak da silika jel kullanılarak saflaştırılır. Bileşik $CHCl_3$, THF ve DMF'de iyi çözünmektedir. (Şekil 5.11) Verim: 20 mg, % 19. EN. > 200 ^oC. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, UV-Vis ve MALDİ-TOF spektrumları ektedir. $C_{72}H_{64}Cl_5GaN_{12}O_4$ (1408 g/mol).



8

Şekil 5.11 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato klorogalyum (III) sentezi.

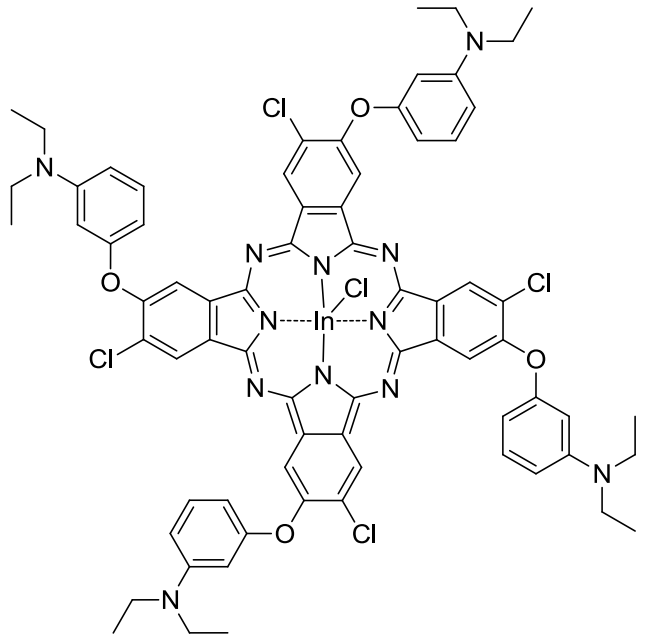
Çizelge 5.7 : 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	61,40	4,58	11,93
Pratik	61,58	4,63	12,02

5.12 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kloroindiyum (III) (9) Sentezi

0,1 g 4-kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (0,3 mmol) ve 17 mg (0,0767 mmol) indiyum klorür bir tüpte 2 mL n-hekzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon kapalı tüp içerisinde

basınç altında mikrodalga fırında 170 ^{o}C' de 20 dakika gerçekleştirilir. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür ve süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Ürün preperatif TLC ile yürütücü olarak THF sabit faz olarak silika jel kullanılarak saflaştırılır. Bileşik $CHCl_3$, THF ve DMF'de iyi çözünmektedir. (Şekil 5.12) Verim: 28 mg, % 26. EN. > 200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, UV-Vis ve MALDİ-TOF spektrumları ektedir. $C_{72}H_{64}Cl_5InN_{12}O_4$ (1453 g/mol).



9

Şekil 5.12 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato kloroindiyum (III) sentezi.

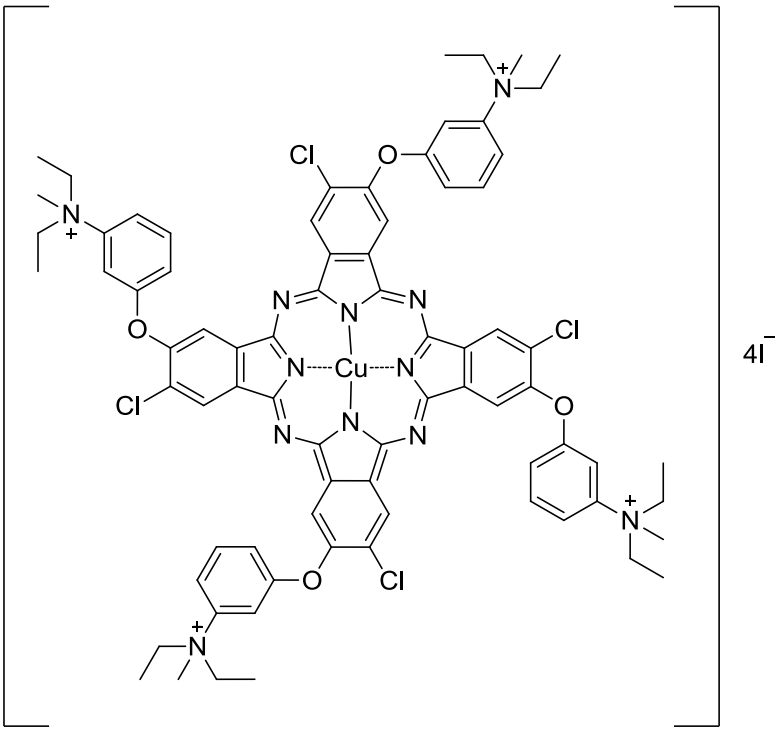
Çizelge 5.8 : 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	59,50	4,44	11,56
Pratik	50,62	4,50	11,66

5.13 2,9,16,23-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato bakır (II) iyodür (10) Sentezi

20 mg 2,9,16,23-tetrakis(3-dietilamino-fenoksi)-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato bakır(II) (1,46 x 10^{-5} mol) ve 1 ml (0,032 mol) metil iyodür bir tüpte 5 mL $CHCl_3$

içinde karıştırılır. Reaksiyona 60 °C'de 5 gün boyunca geri soğutucu altında karanlıkta devam edilir. Ürün $CHCl_3$ ile yıkanıp vakumda kurutulur. Bileşik su ve DMSO' da çözünmektedir. (Şekil 5.13) Verim: 17 mg, % 59. EN. > 200 ^oC. Bileşiğe ait IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{76}H_{76}Cl_4CuI_4N_{12}O_4$ (1934 g/mol).



10

Şekil 5.13 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato bakır (II) iyodür sentezi.

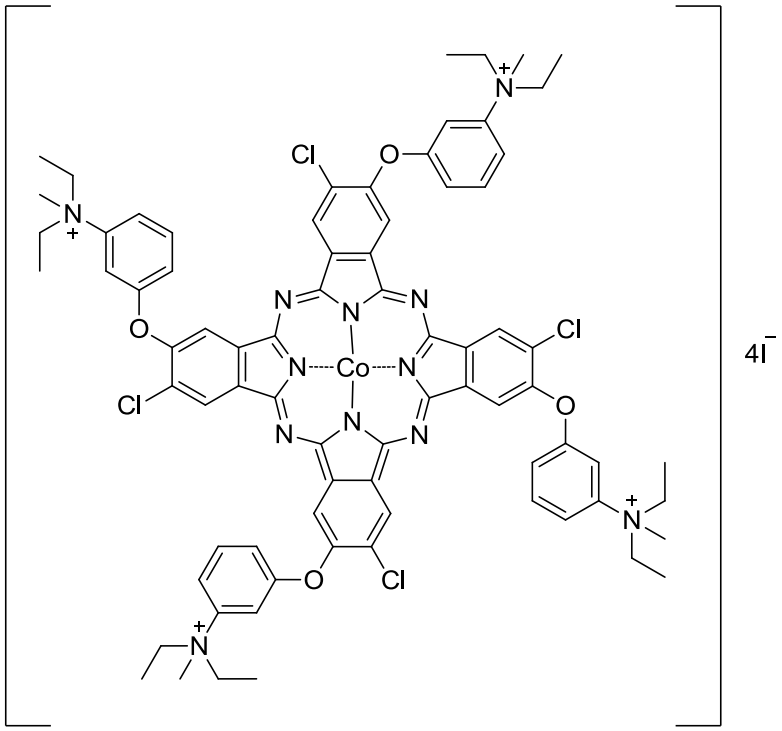
Çizelge 5.9 : 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	47,19	3,96	8,69
Pratik	47,30	4,09	8,73

5.14 2,9,16,23-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kobalt (II) iyodür (11) Sentezi

20 mg 2,9,16,23-tetrakis(3-dietilamino-fenoksi)-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyaninato kobalt(II) (1,47 x 10^{-5} mol) ve 1 ml (0,032 mol) metil iyodür bir tüpte 5 mL $CHCl_3$ içinde karıştırılır. Reaksiyona 60 °C'de 5 gün boyunca geri soğutucu altında karanlıkta devam edilir. Ürün $CHCl_3$ ile yıkanıp vakumda kurutulur. Bileşik su ve

DMSO' da çözünmektedir. (Şekil 5.14) Verim: 18 mg, % 63. EN. > 200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{76}H_{76}Cl_4CoI_4N_{12}O_4$ (1934 g/mol).



11

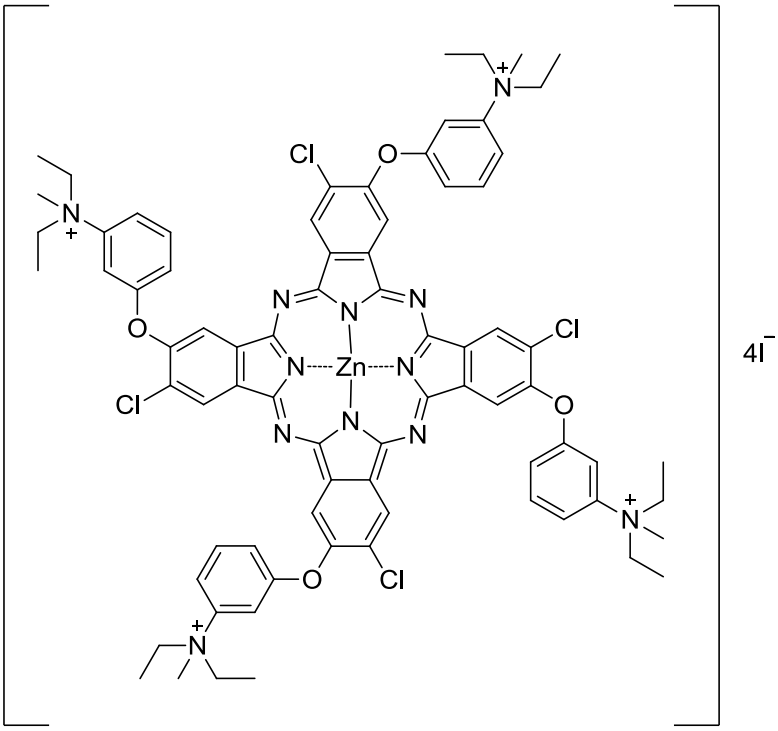
Şekil 5.14 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato kobalt (II) iyodür sentezi.

Çizelge 5.10 : 11 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	47,30	3,97	8,71
Pratik	47,43	4,03	8,83

5.15 2,9,16,23-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato çinko (II) iyodür (12) Sentezi

20 mg 2,9,16,23-tetrakis(3-dietilamino-fenoksi)-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyaninato çinko(II) (1,46 x 10^{-5} mol) ve 1,8 ml (0,058 mol) metil iyodür bir tüpte 5 mL $CHCl_3$ içinde karıştırılır. Reaksiyona 60 °C'de 72 saat boyunca geri soğutucu altında karanlıkta devam edilir. Ürün $CHCl_3$ ile yıkanıp vakumda kurutulur. Bileşik su ve DMSO' da çözünmektedir. (Şekil 5.15) Verim: 18 mg, % 64. EN. > 200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{76}H_{76}Cl_4ZnI_4N_{12}O_4$ (1936 g/mol).



12

Şekil 5.15 : 2,9,16,23-tetrakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyaninato çinko (II) iyodür sentezi.

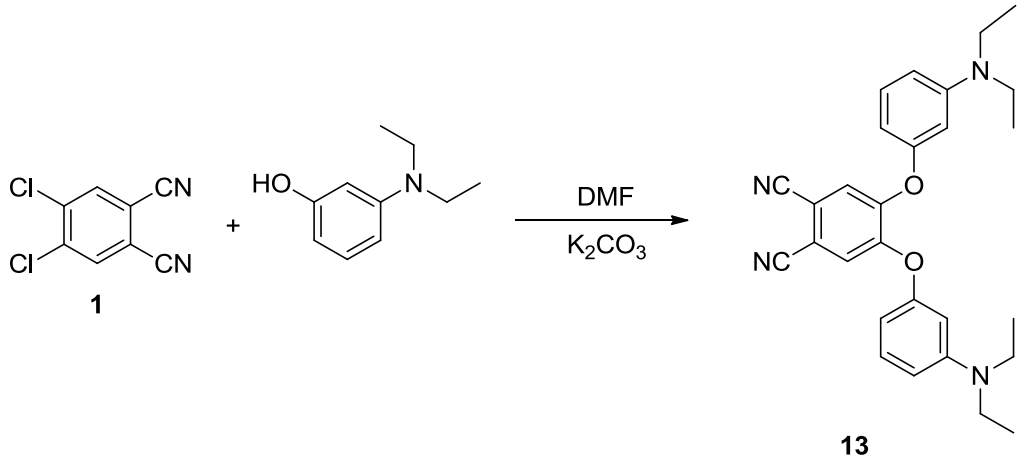
Çizelge 5.11 : 12 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	47,14	3,96	8,68
Pratik	47,28	4,05	8,80

5.16 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (13) Sentezi

4,5-dikloroftalonitril (0,5 g, 2,5 mmol) N_2 atmosferinde kuru DMF'de çözülür ve 3-(dietilamino)fenol (0,83g, 5 mmol) ilave edilerek 50 °C'de ısıtılır. 15 dakika karıştırıldıktan sonra, susuz K_2CO_3 (1,4 g, 10 mmol) porsiyonlar halinde 2 saat boyunca iyi bir karıştırma ile eklenilir. Reaksiyona 48 saat boyunca azot altında aynı sıcaklıkta devam edilir. Karışım buzlu suya dökülür. Oluşan kahverengi katı süzülerek alınır ve suyla yıkama işlemine süzüntü nötral oluncaya kadar devam edilir. Ürün etanolde kristallendirilerek süzülür. Elde edilen kristal haldeki kahverengi saf ürün soğuk etil alkol ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulur. Sentezlenen madde THF, $CHCl_3$, DMF ve DMSO' da çözünür. (Şekil 5.16) Verim

0,28 g, % 25, E.N. 137,5 °C. (Şekil 5.16). Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, ^{13}C-NMR ve ES^{+}Mass spektrumları ektedir. $C_{28}H_{30}N_4O_2$ (454 g/mol) [85].



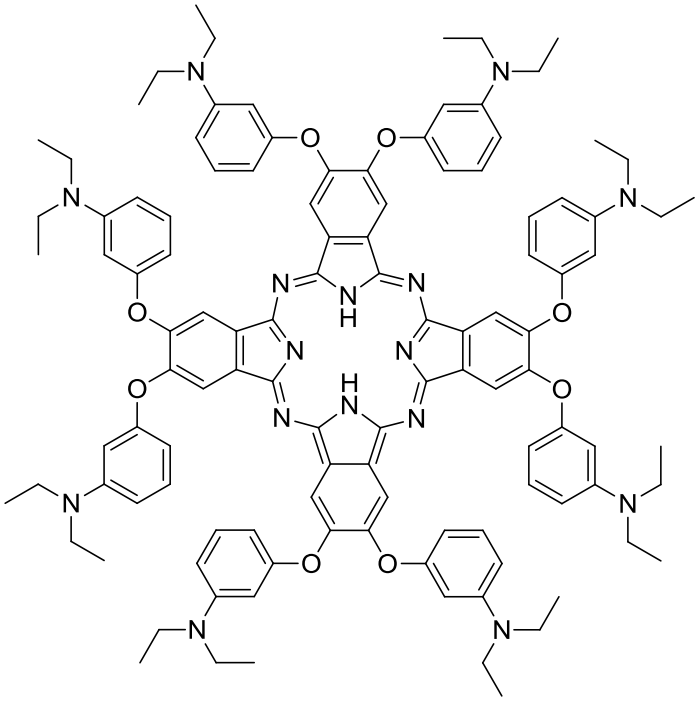
Şekil 5.16 : 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril sentezi.

Çizelge 5.12 : 13 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	66,26	4,95	12,90
Pratik	66,48	5,21	13,09

5.17 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyanin (14) Sentezi

0,137 g 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (0,3 mmol) bir tüpte katalitik miktarda DBU varlığında 2 mL n-hekzanol içinde çözülür. Reaksiyona azot altında kapalı tüpte 160 °C'de 24 saat boyunca devam edilir. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Ürün yürütücü olarak 20:1 THF: n-hekzan karışımı kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Koyu yeşil renkli ürün $CHCl_3$, THF, DMSO ve DMF'de iyi çözünmektedir. Verim: 64,1 mg, % 47. EN. > 200 ^{o}C. (Şekil 5.17) Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, UV-Vis ve MALDİ-TOF spektrumları ektedir. $C_{112}H_{122}N_{16}O_8$ (1820 g/mol).



14

Şekil 5.17 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyanin sentezi.

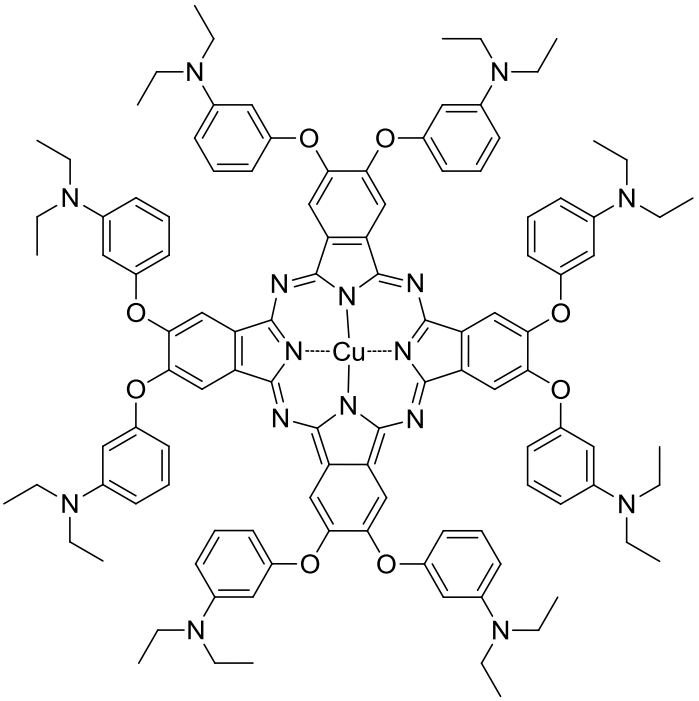
Çizelge 5.13 : 14 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	73,90	6,76	12,31
Pratik	73,99	6,89	12,52

5.18 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato bakır (II) (15) Sentezi

0,137 g 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (0,3 mmol) ve 10,14 mg (0,0754 mmol) susuz bakır, katalitik miktarda DBU varlığında 2 mL n-hekzanol içinde ve kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 160 °C' ye ısıtılır. Reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol-su ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Ürün 20:1 THF:Hekzan kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Koyu yeşil renkli ürün $CHCl_3$, THF, DMSO ve

DMF'de iyi çözünmektedir. Verim: 62,05 mg, % 44. EN. > 200 ^{o}C. (Şekil 5.18) Bileşiğe ait IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{112}H_{122}N_{16}O_8Cu$ (1882 g/mol).



15

Şekil 5.18 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato bakır (II) sentezi.

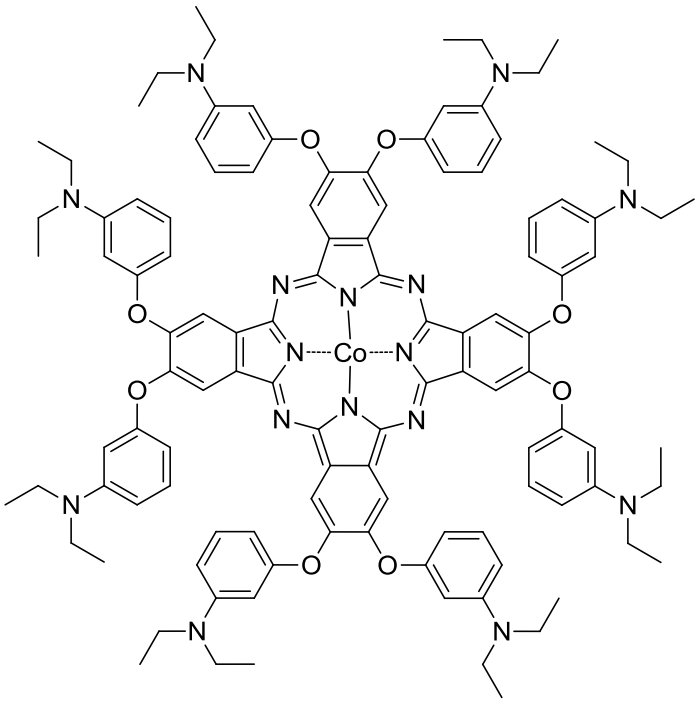
Çizelge 5.14 : 15 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	71,48	6,43	11,91
Pratik	71,59	6,58	12,05

5.19 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato kobalt (II) (16) Sentezi

0,137 g 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (0,3 mmol) ve 15 mg (0,0767 mmol) susuz kobalt(II)klorür, katalitik miktarda DBU varlığında 2 mL n-hekzanol içinde ve kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 160 °C' ye ısıtılır. Reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Ürün $CHCl_3$ kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi

ile saflaştırılır. Koyu yeşil renkli ürün $CHCl_3$, THF, DMSO ve DMF'de iyi çözünmektedir. Verim: 53 mg, % 38. EN. > 200 ^oC. (Şekil 5.19) Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve MALDİ-TOF spektrumları ektedir. $C_{112}H_{122}N_{16}O_8Co$ (1877 g/mol).



16

Şekil 5.19 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato kobalt (II) sentezi.

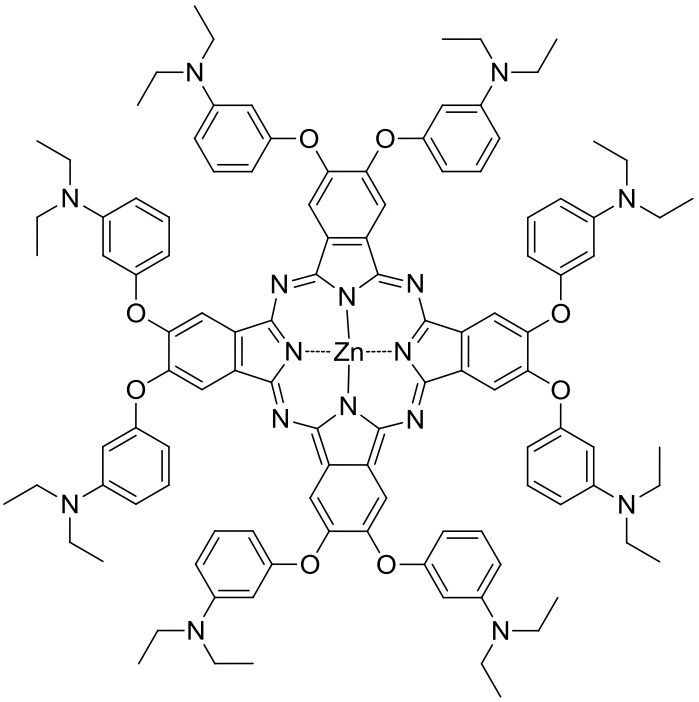
Çizelge 5.15 : 16 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	71,66	6,44	11,94
Pratik	71,89	6,49	12,06

5.20 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato çinko (II) (17) Sentezi

0,137 g 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (0,3 mmol) ve 13,7 mg (0,0767 mmol) susuz çinko asetat, katalitik miktarda DBU varlığında 2 mL n-hekzanol içinde ve kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 160 °C' ye ısıtılır. Reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol-su ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda

kurutulur. Ürün $CHCl_3$ kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Koyu yeşil renkli ürün $CHCl_3$, THF, DMSO ve DMF'de iyi çözünmektedir. Verim: 59 mg, % 42. EN. > 200 ^oC. (Şekil 5.20) Bileşiğe ait IR, ^1H NMR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{112}H_{122}N_{16}O_8Zn$ (1883,6 g/mol).



17

Şekil 5.20 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato çinko (II) sentezi.

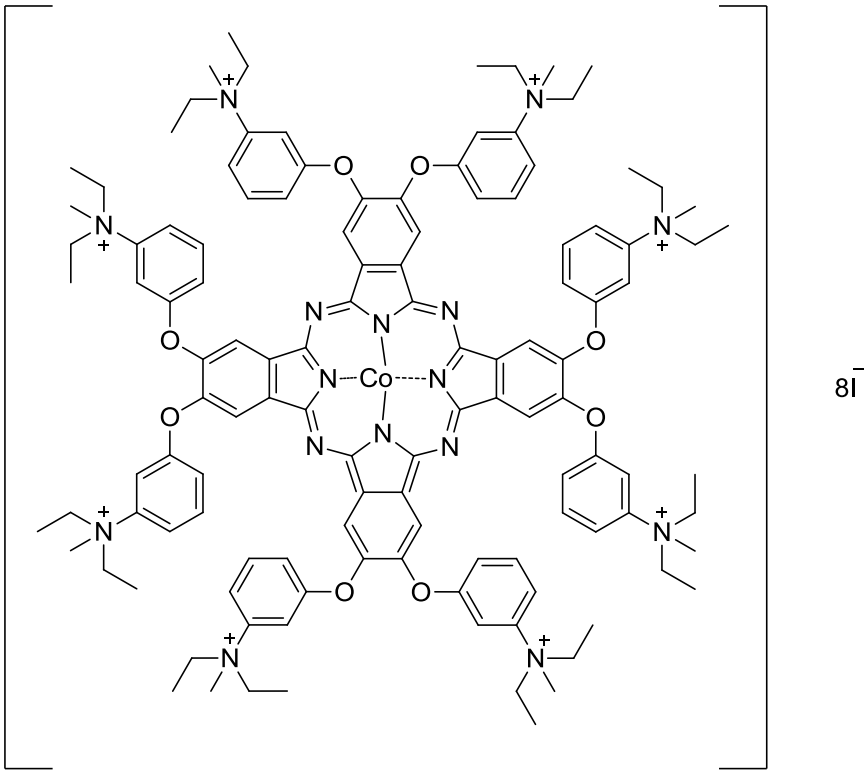
Çizelge 5.16 : 17 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	71,42	6,43	11,90
Pratik	71,64	6,68	11,98

5.21 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-ftalosiyaninato kobalt (II) iyodür (18) Sentezi

20 mg 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyanintokobalt(II) ($1,07 \times 10^{-5}$ mol) ve 1 ml (0,032 mol) metil iyodür bir tüpte 5 mL $CHCl_3$ içinde karıştırılır. Reaksiyona 60 °C'de 7 gün boyunca geri soğutucu altında karanlıkta devam edilir. Ürün $CHCl_3$ ile yıkanıp vakumda kurutulur. Bileşik su ve DMSO' da

çözünmektedir. (Şekil 5.21) Verim: 18 mg, % 63. EN. > 200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{120}H_{146}CoI_8N_{16}O_8$ (3014 g/mol).



18

Şekil 5.21 :2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-(N,N,N-dietilmetilamonyum)fenoksi]-ftalosiyaninato kobalt (II) iyodür sentezi.

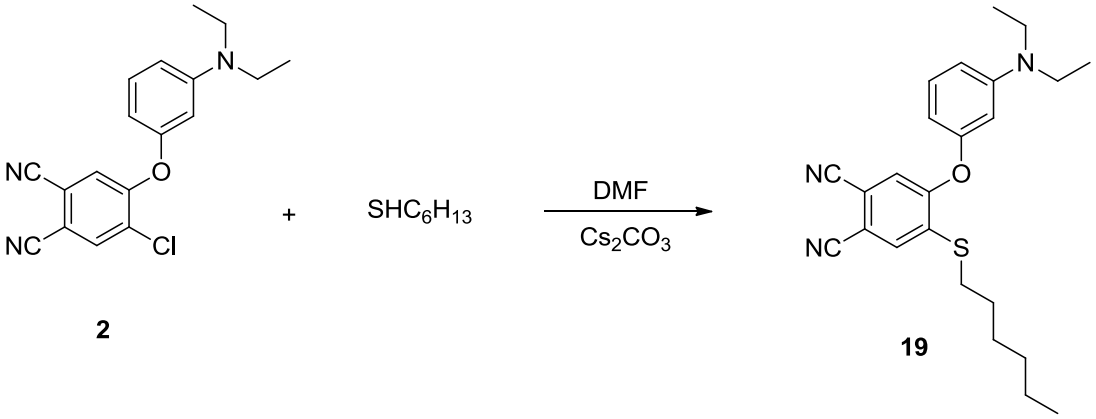
Çizelge 5.17 : 18 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	47,84	4,82	7,44
Pratik	47,96	4,89	7,52

5.22 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo-ftalonitril (19) Sentezi

4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (0,5 g, 1,54 mmol) N_2 atmosferinde kuru DMF' de çözülür ve n-hekzantiyol (0,83g, 2,3 mmol) ilave edilir. 15 dakika karıştırdıktan sonra, susuz Cs_2CO_3 (2 g, 6,14 mmol) porsiyonlar halinde 2 saat boyunca iyi bir karıştırma ile eklenir. Tepkime karışımı 48 saat boyunca azot altında oda sıcaklığında karıştırılır. Karışım buzlu suya dökülür. Oluşan koyu kahverengi

katı süzülerek alınır, yıkama süzüntüleri nötral oluncaya kadar suyla yıkamaya devam edilir. Ürün 5:1 hekzan:etilasetat ile silika üzerinden kolon kromatografisiyle saflaştırılır. Elde edilen saf ürün etüvde kurutulur. Verim 0,15 g, % 24. Sentezlenen madde THF, $CHCl_3$, DMF ve DMSO' da çözünür. (Şekil 5.22) Bileşiğe ait IR, ^1H NMR ve EI^+Mass spektrumları ektedir. $C_{24}H_{29}N_3OS$ (407 g/mol).



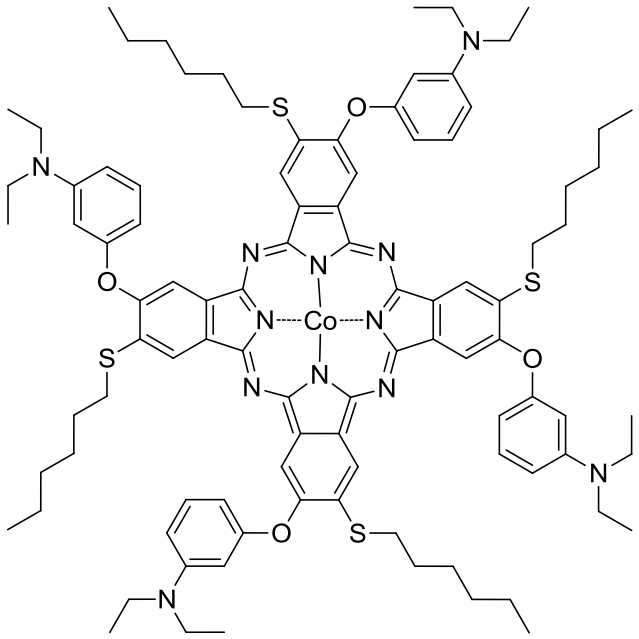
Şekil 5.22 : 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril sentezi.

Çizelge 5.18 : 19 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	70,73	7,17	10,31
Pratik	71,01	7,25	10,43

5.23 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato kobalt (II) (20) Sentezi

0,150 g 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo-ftalonitril (0,37 mmol) ve 12 mg (0,092 mmol) susuz kobalt(II)klorür bir tüpte 2 mL n-hekzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilerek reaksiyona azot altında kapalı tüpte 160 °C'de 24 saat boyunca devam edilir. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol-su ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Ürün 20:1 THF:hekzan kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Koyu yeşil renkli ürün $CHCl_3$, THF, DMSO ve DMF'de iyi çözünmektedir. Verim: 36 mg, % 23. EN. > 200 ^oC. (Şekil 5.23) Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve MALDİ-TOF spektrumları ektedir. $C_{96}H_{116}CoN_{12}O_4S_4$ (1689 g/mol).



20

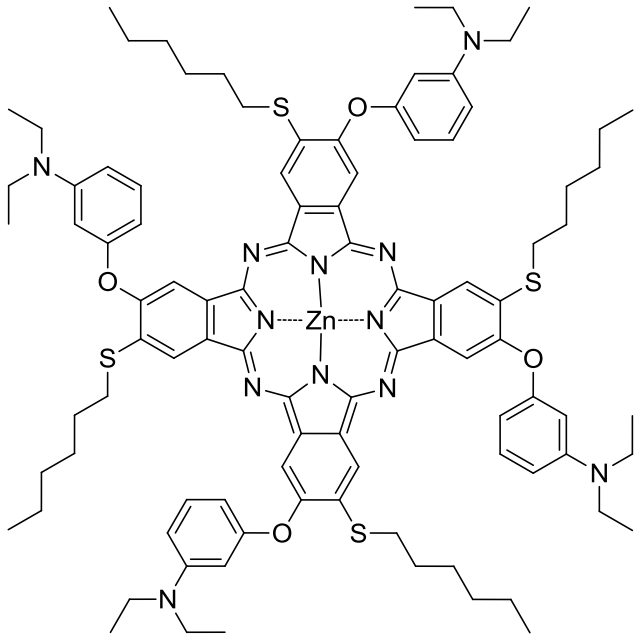
Şekil 5.23 : 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato kobalt (II) sentezi.

Çizelge 5.19 : 20 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	68,26	6,92	9,95
Pratik	68,33	6,99	10,02

5.24 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato çinko (II) (21) Sentezi

0,150 g 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo-ftalonitril (0,37 mmol) ve 16,8 mg (0,092 mmol) susuz çinko asetat, katalitik miktarda DBU varlığında 2 mL n-hekzanol içinde ve kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 160 °C' ye ısıtılır. Reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Ürün 5:1 etilsetat:hekzan kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Koyu yeşil renkli ürün $CHCl_3$, THF, DMSO ve DMF'de iyi çözünmektedir. Verim: 42 mg, % 27. EN. > 200 ^oC. (Şekil 5.24) Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, UV-Vis ve MALDİ-TOF spektrumları ektedir. $C_{96}H_{116}CoN_{12}O_4S_4$ (1696 g/mol).



21

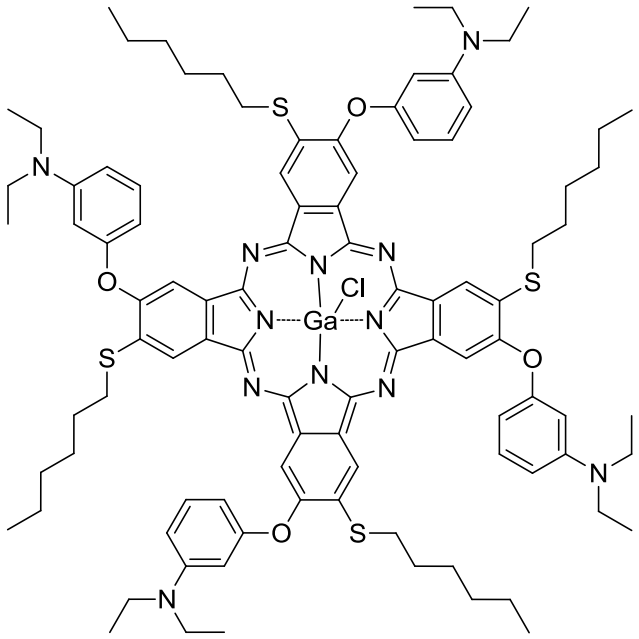
Şekil 5.24 : 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato çinko (II) sentezi.

Çizelge 5.20 : 21 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	68,00	6,90	9,91
Pratik	68,12	6,98	9,97

5.25 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato klorogalyum (III) (22) Sentezi

0,150 g 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo-ftalonitril (0,37 mmol) ve 16,0 mg (0,092 mmol) galyum(III)klorür bir tüpte 2 mL taze destillenmiş kinolin içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon karışımı kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 25 dakika 180 ^{o}C' de tutulur. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol-su karışımı ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Madde yürütücü olarak 1:1 THF:MeOH sabit faz olarak da silika jel kullanılan preparatif TLC yöntemi kullanılarak saflaştırılır. Bileşik $CHCl_3$, THF ve DMF'de iyi çözünmektedir. (Şekil 5.25) Verim: 11 mg, % 7. EN. > 200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{96}H_{116}ClGaN_{12}O_4S_4$ (1735 g/mol).



22

Şekil 5.25 : 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato klorogalyum (III) sentezi.

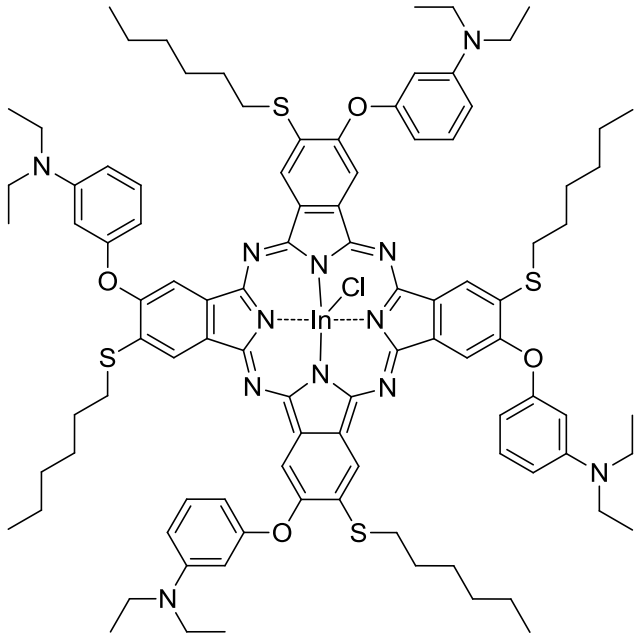
Çizelge 5.21 : 22 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	66,44	6,74	9,69
Pratik	66,52	6,80	9,78

5.26 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato kloroindiyum (III) (23) Sentezi

0,1 g 4-kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (0,3 mmol) ve 20,4 mg (0,092 mmol) indiyum klorür bir tüpte 2 mL n-hekzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 30 dakika 170 ^{o}C' de tutulur. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Madde iki kez preparatif TLC yöntemi kullanılarak saflaştırılır. İlk preparatif TLC'de yürütücü olarak 1:1 THF: Etilasetat karışımı, sabit faz olarak silika jel kullanılır. İkinci preparatif TLC'de ise yürütücü olarak 25:1 THF: MeOH karışımı, sabit faz olarak silika jel kullanılarak saflaştırma işlemi gerçekleştirilir. Kompleks kahverengi-yeşil renkli bir madde

olarak elde edilir. Bileşik $CHCl_3$, THF ve DMF'de iyi çözünmektedir. (Şekil 5.26) Verim: 23 mg, % 14. EN. > 200 ^oC. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, UV-Vis ve MALDİ-TOF spektrumları ektedir. $C_{96}H_{116}ClInN_{12}O_4S_4$ (1780 g/mol).



23

Şekil 5.26 : 2,9,16,23-tetrahekziltiyo-3,10,17,24-tetrakis[3-(dietilamino)fenoksi]-ftalosiyaninato kloroindiyum (III) sentezi.

Çizelge 5.22 : 23 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	64,76	6,57	9,44
Pratik	64,88	6,69	9,52

6. SONUÇ VE YORUMLAR

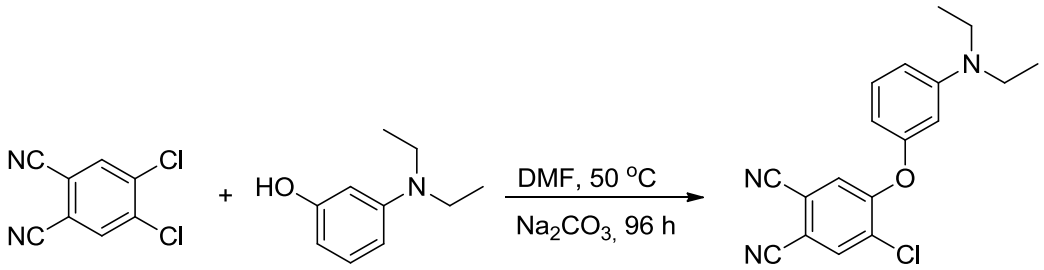
Baz katalizli aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonunları eter veya tioeter sübstitüe ftalonitril bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılan en temel reaksiyondur [86,87]. Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan 4,5-dikloroftalonitrildeki aktif klorların fenollerle ve tiyollerle yer değiştirmesiyle ftalosiyaninlerini sentezleyeceğimiz dinitriller elde edilmiştir. Bu çalışma üç kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmında baz olarak Na_2CO_3 kullanıldığında 4,5-dikloroftalonitril bileşiğinin sadece bir kloru 3-dietilamino-fenol bileşiği ile yer değiştirerek 4-kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril **(2)** bileşiği hazırlanmış, çalışmanın ikinci kısmında ise baz olarak K_2CO_3 kullanıldığında 4,5-dikloroftalonitril bileşiğindeki klor gruplarının her ikisi 3-dietilamino-fenol bileşiği ile yer değiştirerek 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril **(13)** bileşiği hazırlanmıştır [85]. Böylece 4,5-dikloroftalonitrilin 3-dietilamino-fenol ile sübstitüsyonunda farklı baz kullanıldığında aktif iki klordan birisinin veya her ikisinin 3-dietilamino-fenol bileşiği ile yer değiştirdiği tespit edilmiştir [88]. Çalışmanın üçüncü kısmında ise baz olarak Cs_2CO_3 kullanılarak **2** bileşiğindeki aktif klor grubunun hekzantiyol bileşiği ile sübtitüsyonundan 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo ftalonitril **(19)** bileşiği hazırlanmıştır.

Sentezlenen bu dinitril bileşiklerinin uygun şartlarda siklotetramerizasyon reaksiyonları ile metalli ve metalsiz ftalosiyanin türevlerine geçilmiştir. Elde edilen ftalosiyaninlerin kuarternize edilmesiyle PDT uygulamalarında kullanılabilme potansiyelleri olabilecek suda çözünen türevlerine ulaşılmıştır.

6.1 4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi) Grubu İçeren Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril **(2)** bileşiği, 3-(dietilamino)fenol bileşiğindeki OH grubunun 4,5-dikloroftalonitrildeki klor grubu ile yerdeğiştirme yeteneğinden yararlananarak, Na_2CO_3 varlığında kuru DMF içerisinde aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonuna göre sentezlenmiştir (Şekil 6.1). Baz olarak

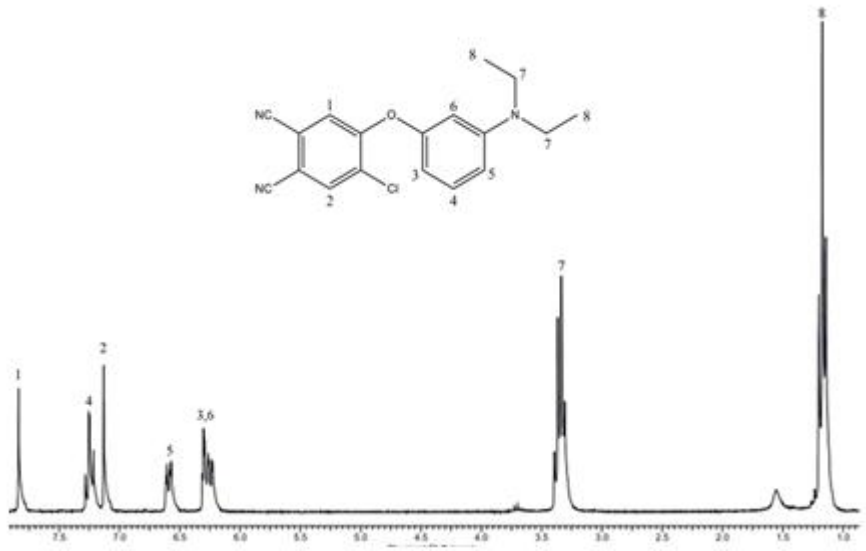
Na_2CO_3 kullanılarak 4,5-dikloroftalonitrildeki klor gruplarının sadece bir tanesinin OH grubuyla yer değiştirmesi sağlanmıştır. 4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril **(2)** bileşiğinin uygun şartlarda siklotetramerizasyon reaksiyonları ile metalli ve metalsiz ftalosiyanin türevlerine geçilmiştir **(3-9)**. Elde edilen ftalosiyaninlerin kuarternize edilmesiyle suda çözünen türevlerine ulaşılmıştır **(10-12)**. Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, UV-vis, FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektroskopisi gibi çeşitli spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.



1 **2**

Şekil 6.1 : 4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (**2**)'nin eldesi.

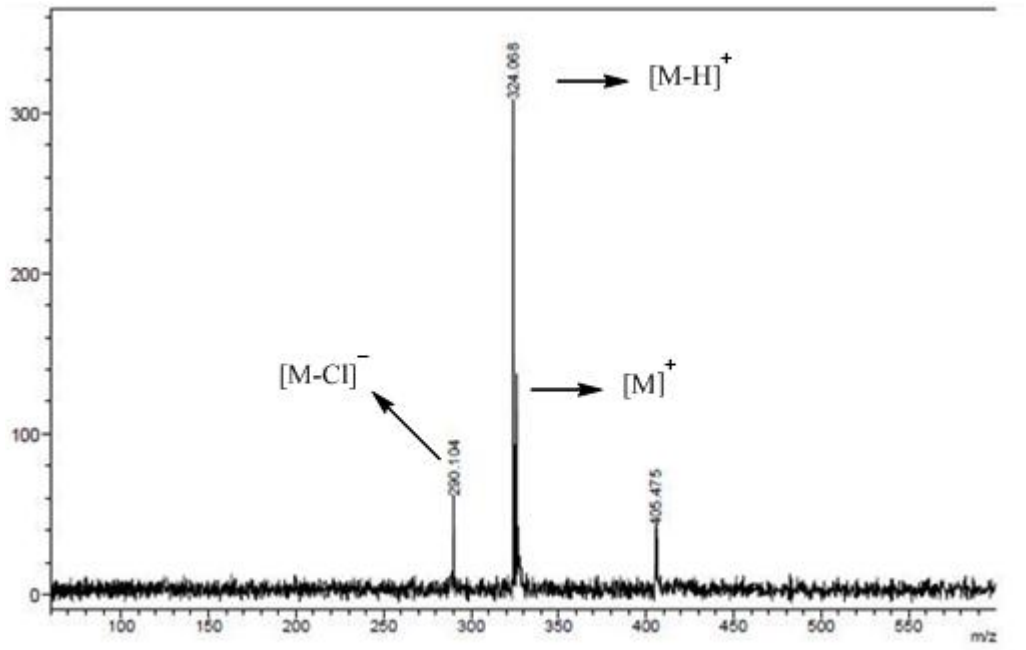
2 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik C≡N gerilmesi 2236 cm^{-1} de tek pik halinde gözlenmiştir. Ayrıca Ar-O-Ar gerilmeleri 1247 cm^{-1} de, alifatik ve aromatik C-H gerilmeleri 3077-2926 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.2 : 2 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

2 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ 7,87 (s, H–Ar), 7,26 (t, H-Ar), 7,13 (s, H-Ar), 6,59 (dd,

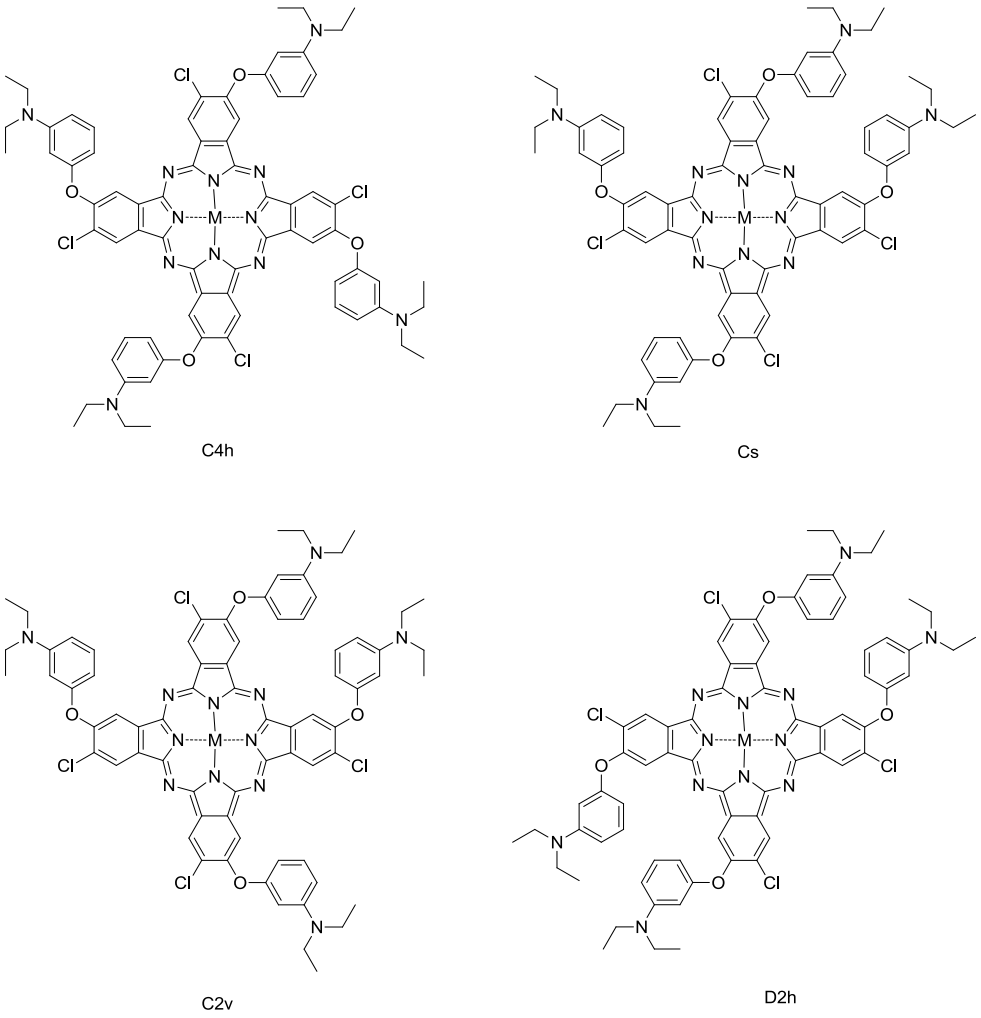
H-Ar), 6,30 (t, H-Ar), 6,24 (dd, H-Ar) ppm aralıklarında gözlenmiştir. Ayrıca CH_2 ve CH_3 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 3,35 (q, N-CH_2), 1,17 (t, CH_3) ppm değerlerinde gözlenmiştir (Şekil 6.2). Bu bileşiğin MALDİ-TOF yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon $[M-H]^+$ piki 324 ve $[M-Cl]^+$ piki 290 da belirgin bir şekilde gözlenmiştir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 : 2 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu.

4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril **(2)** başlangıç bileşiğinin azot atmosferi altında 160 °C sıcaklıkta, katalitik miktarda DBU varlığında, n-hekzanol çözeltisi içerisindeki tetramerizasyon reaksiyonu sonucu %44 verimle metalsiz ftalosiyanin **(3)** türevi sentezlenmiştir. Koyu yeşil renkli metalsiz ftalosiyanin bileşiği 10:1 kloroform/hekzan karışımından oluşan yürütücü ile silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile izole edilmişdir. Elde edilen bileşik kloroform, THF ve DMF'te yüksek çözünürlük göstermektedirler.

4-Kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril bileşğinden elde edilen ftalosiyanin türevleri tümü D_{2h}, C_s, C_{2v} ve C_{4h} simetrilerinde dört izomer karışımının istatistiki olarak 1:1:2:4 oranında yapısal izomeri karışımı şeklinde elde edilmiştir (Şekil 6.4). Bu dört izomerin çözünürlük ve agregasyon özelliklerinin birbirine çok benzer olmasından dolayı literatürde bu bu izomerlerin bilinen kromotografik yöntemlerle veya kristallendirme ile birbirinden ayrılması çok fazla başarılamamıştır. Bu açıdan bu izomerleri birbirinden ayırmak için çalışılmamıştır.

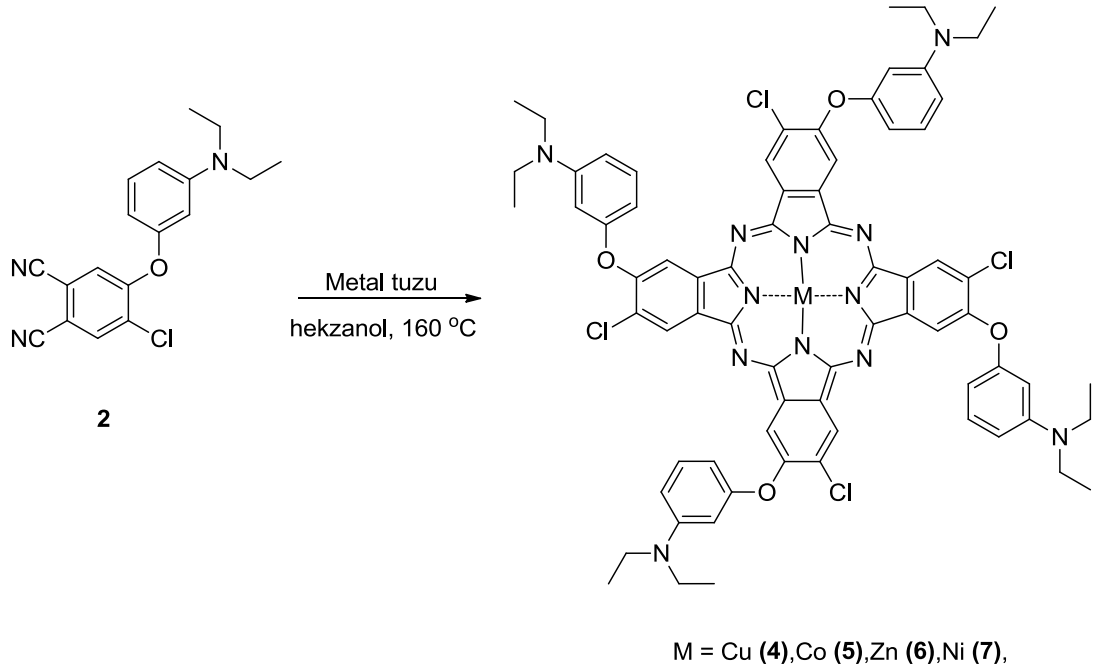


Şekil 6.4 : Ftalosiyaninlerin izomerleri.

3 nolu bileşiğin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 8,39-6,54 ppm aralığında multiplet olarak etilaminofenoksi grubundaki CH_2 ve CH_3 gruplarına ait protonlar sırasıyla 3,45-3,43 ppm ve 1,28-1,21 ppm aralıklarında multiplet olarak gözlenmiştir. Ftalosiyanin makrohalkası içerisindeki NH protonları ise -5,35 ppm de singlet olarak gözlenmiştir. **3** Bileşiğininin kloroformdaki UV-Vis spektrumunda Q bandı yarılması 670 nm ve 705 nm'de, B bandı ise 343 nm'de gözlenmiştir. **3** Bileşiğinin ES^+-Mass yöntemiyle alınan kütle spektrumunda 1305,5 $[M]^+$ mol piki tespit edilmiştir. **3** Bileşiğinin FT-IR spektrumlarında, ftalonitril bileşiğine ait 2236 cm^{-1}' deki keskin C≡N pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da ftalosiyanin bileşiğinin sentezlendiğinin bir kanıtıdır. **3** Bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3088-3032 cm^{-1} aralığında aromatik, 2967-2925 cm^{-1} aralığında alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri ve 1262-1242 cm^{-1}' deki C-O-C

gerilmeleri tespit edilmiştir. Ayrıca **3** Bileşiğinde ftalosiyanin makrohalkası içerisindeki NH grubuna ait titreşim frekansları 3288 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Metalli ftalosiyaninler **4-7,** metalsiz ftalosiyanin sentezinden farklı olarak reaksiyon ortamına $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ ve $Zn(CH_3COO)_2$ metal tuzlarının da ilave edilmesiyle sentezlenmiştir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5 : 4-7 numaralı ftalosiyanin türevlerinin eldesi.

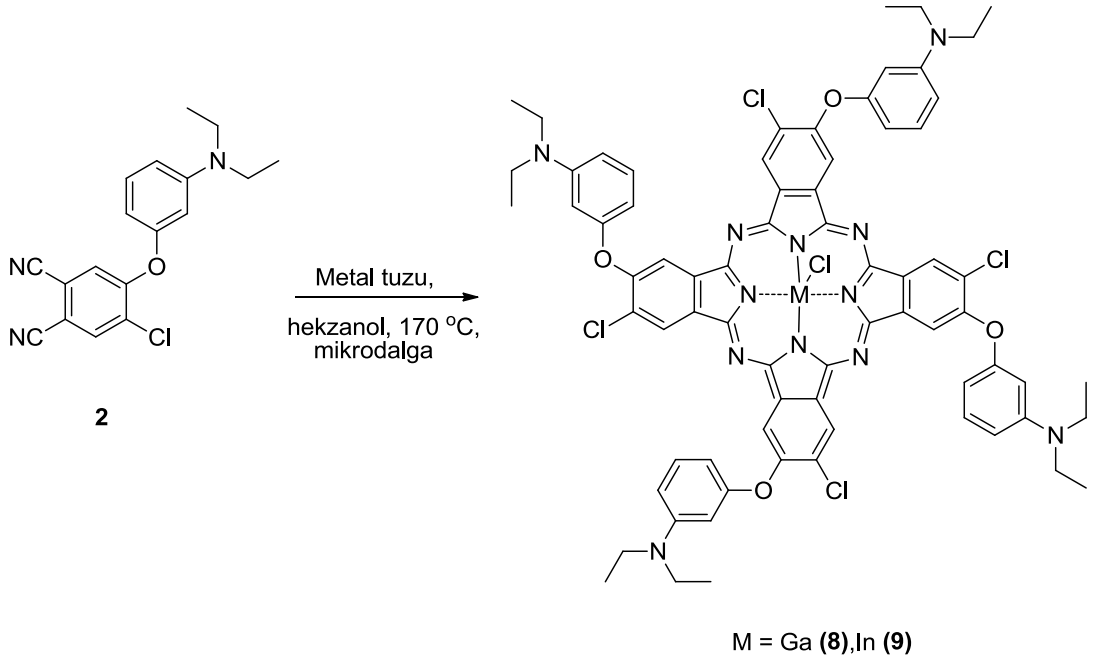
Elde edilen yeşil renkli ftalosiyanin bileşiklerinin saflaştırma işlemleri yürütücü olarak farklı çözeltilerin kullanıldığı silikajel dolgulu kolon kromotografisi yöntemiyle sağlanmıştır. Elde edilen ürünler $CHCl_3$, THF, DMF ve DMSO'da yüksek çözünürlürlük göstermektedir. Ürünlerin karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR, UV-vis spektroskopisi, ^{1}H-NMR ve kütle spektroskopisi yöntemlerinin kombinasyonu ile gerçekleştirilmiştir. **6** Numaralı çinko ftalosiyanin türevinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7,87-6,29 ppm aralığında multiplet olarak etilaminofenoksi grubundaki CH_2 ve CH_3 gruplarına ait protonlar sırasıyla 3,21 ppm'de geniş singlet ve 1,15-1,09 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmiştir. **4-7** Bileşiklerinin kloroformdaki UV-Vis spektrumlarında Q bandı D_{4h} simetrisinden dolayı tek pik olarak 654-684 nm aralığında, B bandı ise 301-355 nm aralığında gözlenmiştir. **4-7** Bileşiklerinin kütle spektrumunda sırasıyla, 1365,7 $[M-H]^+$, 1362,3 $[M]^+$ mol piki, 1369,5 $[M+H]^+$ ve 1363,14 $[M+H]^+$ pikleri tespit edilmiştir. **4-7** Ftalosiyaninlerinin IR spektrumlarına bakıldığında **3** bileşiğinin

IR spektrumuna çok benzer olduğu tespit edilmiştir. **4-7** Numaralı metalli ftalosiyaninlerin verim, saflaştırma yöntemleri ve Uv-vis değerleriyle ilgili veriler Çizelge 6.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 6.1 : 4-7 bileşiklerine ait çeşitli analiz sonuçları.

Bileşiğin Kodu	Verim %	Kolon Çözeltisi	UV(B Band)	UV(Q Band)
4	62	10:1 $CHCl_3$:Hekzan	342	684
5	52	$CHCl_3$	308	673
6	40	$CHCl_3$	355	654
7	72	THF	301	677

8 ve **9** Numaralı metalli ftalosiyaninler, diğer metalli ftalosiyaninlerin sentezinden farklı olarak reaksiyon ortamına $GaCl_3$ ve $InCl_3$ metal tuzlarının ilave edilmesiyle ve mikrodalga enerjisinin kullanılmasıyla sentezlenmiştir (Şekil 6.6).



Şekil 6.6 : 8-9 numaralı ftalosiyanin türevlerinin eldesi.

Prosedür olarak mikrodalga enerjisinin kullanılmasının sebebi reaksiyon sıcaklığının hızlı bir şekilde istenen sıcaklığa gelmesi, reaksiyon süresinin diğer ısısal yönteme göre çok daha kısa oluşu ve reaksiyon veriminin daha yüksek olmasıdır. Reaksiyon kapalı tüp içerisinde basınç altında ve mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Elde

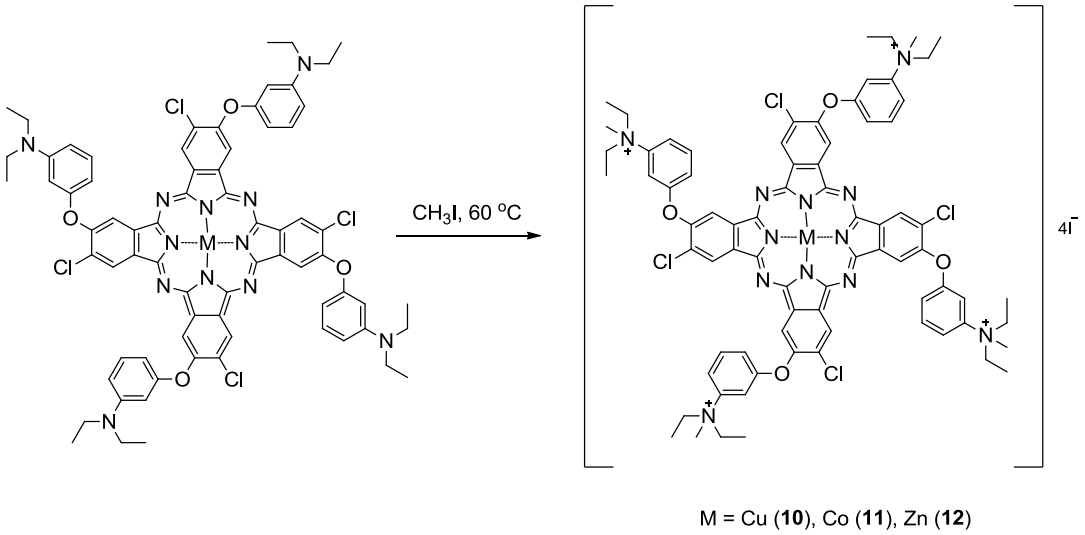
edilen yeşil renkli ftalosiyanin bileşiklerinin saflaştırma işlemleri yürütücü olarak farklı çözeltilerin kullanıldığı silikajel dolgulu preparatif TLC yöntemiyle sağlanmıştır. Elde edilen ürünler $CHCl_3$, THF ve DMF'de çözünürlürlük göstermektedir. Ürünlerin karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR, UV-vis spektroskopisi, ^{1}H-NMR ve kütle spektroskopisi yöntemlerinin kombinasyonu ile gerçekleştirilmiştir. **8** ve **9** Numaralı ftalosiyanin türevlerinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar sırasıyla 9,13, 6,97-6,76 ppm ve 8,81, 6,97-6,55 ppm aralıklarında multiplet olarak ve etilaminofenoksi grubundaki CH_2 ve CH_3 gruplarına ait protonlar sırasıyla 3,52 ppm ve 3,51 ppm'de geniş singlet ve 1,21 ve 1,30-1,21 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmiştir. **8-9** Bileşiklerinin kloroformdaki UV-Vis spektrumlarında Q bandı ve B bandı ile IR spektrumları **4-7** bileşiklerinin spektrumlarıyla benzerlik göstermektedir. **8-9** Numaralı metalli ftalosiyaninlerin verim, saflaştırma yöntemleri ve Uv-vis değerleriyle ilgili veriler Çizelge 6.2'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 6.2 : 8-9 bileşiklerine ait çeşitli analiz sonuçları.

Bileşiğin Kodu	Verim %	Preparatif TLC Çözeltisi	UV(B Band)	UV(Q Band)
8	19	$CHCl_3$ 25:1 THF:MeOH	369	688
9	26	THF	360	702

Bu tez çalışmasının bir diğer amacı olarak, PDT araştırmalarında kullanılabilecek **10-12** numaralı suda çözünür oktakatyonik ftalosiyaninlere ulaşılmıştır. Bu amaçla **4**, **5** ve **6** bileşikleri kloroform içerisinde metil iyodürün aşırısı ile karanlıkta 60 ^{o}C sıcaklıkta ve 5 gün süre geri soğutucu altında ısıtıldıktan sonra reaksiyon karışımları soğutularak süzülmüş ve süzüntüler sıcak kloroformla yıkanarak kurutulmuştur (Şekil 6.7). Suda çözünür Cu(II) ftalosiyanin, Co(II) ftalosiyanin ve Zn(II) ftalosiyanin yeşil renkli bileşikler olarak sentezlenmiş ve sıcak kloroformla yıkanarak sırasıyla %59, %63 ve %64 verimle elde edilmiştir. Bileşikler su ve DMSO' da çözünmektedir. Ürünlerin karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR ve UV-vis spektroskopisi yöntemlerinin kombinasyonu ile gerçekleştirilmiştir. **10-12** bileşiklerinin suda alınan UV-Vis spektrumlarında B bandı sırasıyla 335 nm – 320

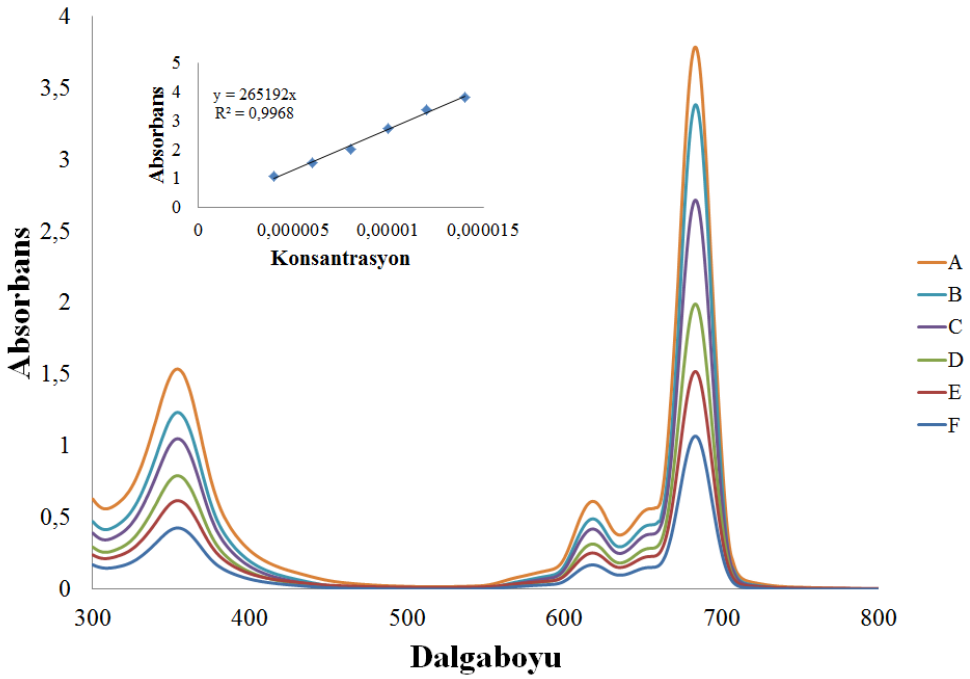
nm ve 341 nm' de, Q bandı ise 613 nm – 619 nm ve 629 nm'de gözlenmiştir. Suda çözünür ftalosiyaninlerinin IR spektrumlarına bakıldığında önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.



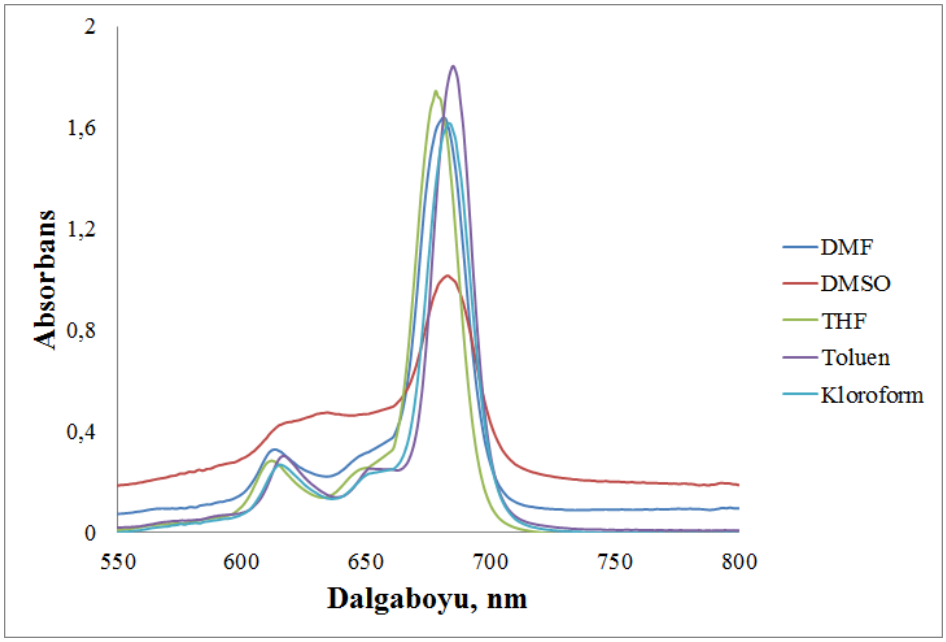
Şekil 6.7 : 10-12 numaralı kuarternize ftalosiyanin türevlerinin eldesi.

UV–Vis spektrumları ftalosiyanin bileşiklerinin tanınmasında ayırt edici bir özellik göstermektedir. Ftalosiyanin bileşikleri, UV bölgede π-π* geçişlerinden kaynaklanan biri 600–700 nm (Q-band)' de, diğeri 300–350 nm (B-band)'de olmak üzere iki pik vermektedir. Ftalosiyanin bileşikleri ile aromatik makrosiklik yapılar arasındaki etkileşimlerin bir göstergesi olan agregasyon davranışları absorpsiyon çalışmaları ile tespit edilebilir. Agregasyon derişime, çözücüye, substituente, metal iyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. Çalışmanın bu kısmında, **6** bileşiğinin kloroform içersindeki agregasyon davranışı, farklı derişimlerde incelenmiştir. Kloroform içerisinde derişim arttıkça, bu artışa paralel olarak Q bandının absorpsiyon şiddetinde artığı ve agregasyon türlerinden ötürü yeni bir bandın oluşmadığı gözlenmiştir. Bu incelemede $4x10^{-6}$ mol dm^{-3} ve $14x10^{-6}$ mol dm^{-3} derişim aralığında **6** no'lu Zn ftalosiyanin türevinin Lambert-Beer kanununa uyduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.8).

Ayrıca **6** nolu bileşiğin THF, DMF, kloroform, DMSO ve toluen gibi farklı organik çözücülerdeki elektronik spektrumları incelenmiştir (Şekil 6.9). Bu inceleme sonucunda Q bandının pozisyonunun çözücü ile değiştiği gözlenmiştir. Genel olarak, çözücünün kırılma indisinin artmasına paralel olarak Q bandı kırmızıya kaymaktadır. **6** Bileşiğinin Q bandının kırmızıya kayması THF< DMF< kloroform< DMSO<toluen sırasına göre artmaktadır.



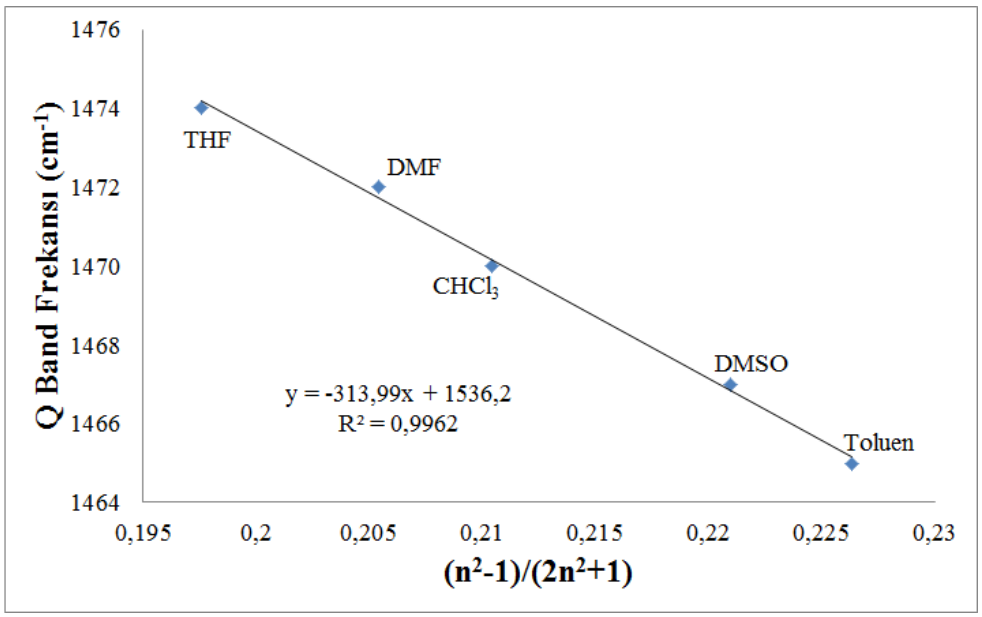
Şekil 6.8 :6 nolu bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde farklı derişimlerdeki UV-vis spektrumları: 14 x 10^{-6} (A), 12 x 10^{-6} (B), 10 x 10^{-6} (C), 8 x 10^{-6} (D), 6 x 10^{-6} (E) ve 4 x 10^{-6} (F) mol dm^{-3}.



Şekil 6.9 : 6 nolu bileşiğin farklı çözücüler içerisindeki UV-vis spektrumları

6 Bileşiğinin bu çözücüler içerisinde alınan elektronik spektrumları Bayliss (Law, Liu et al. 1997; Ogunsipe, Maree et al. 2003) tarafından tanımlanan metoda göre, Q bandı frekanslarının, $(n^2-1)/(2n^2+1)$ (n = çözücülerin kırılma indisi değeri) değerine karşı çizilen grafiği incelenmiştir (Şekil 6.10). Bu çözücüler içerisinde Q bandlarının pozisyonu doğrusala yakın bir şekilde değişmektedir. Bu doğrusal değişim temel

olarak Q bandındaki kaymaların bağlanma etkisinden çok çözünme etkisi sonucunda gerçekleştiğinin göstergesidir.

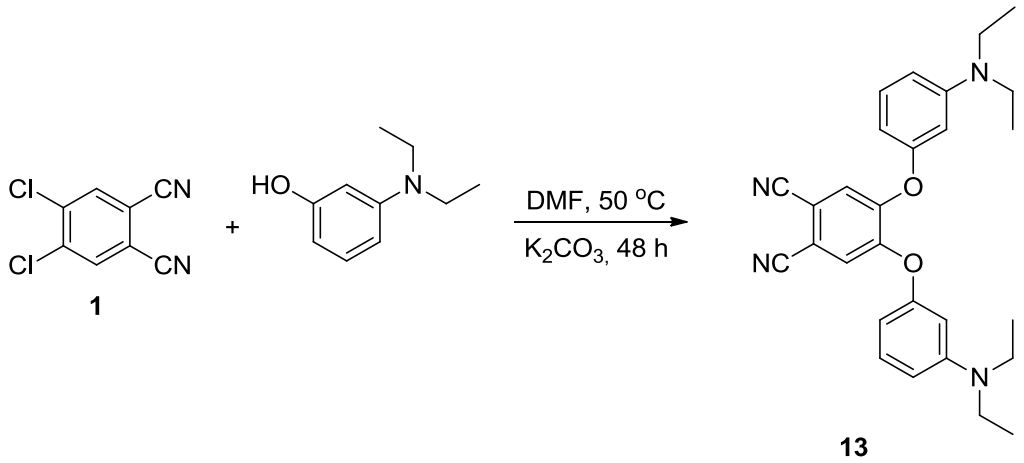


Şekil 6.10 : 6 nolu bileşiğe ait Q bandı frekanslarının, $(n^2-1)/(2n^2+1)$ değerine karşı değişim grafiği (n = çözücülerin kırılma indisi değeri).

6.2 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi) Grubu İçeren Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışmanın ikinci kısmında 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril **(13)** bileşiği literatürdekinden farklı olarak daha az toksisite gösteren DMF içerisinde, 50 ^{o}C'de ve 48 saat süren reaksiyon sonucunda hazırlanmış [85]. Bu çalışmanın birinci kısmından farklı olarak, K_2CO_3 baz olarak kullanıldığında 4,5-dikloroftalonitril bileşiğindeki klor gruplarının her ikisi 3-dietilamino-fenol bileşiğindeki OH gruplarıyla yer değiştirmiş ve 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril **(13)** bileşiği aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonuna göre sentezlenmiştir (Şekil 6.11). Bu bileşiğin uygun şartlarda siklotetramerizasyon reaksiyonları ile metalli ve metalsiz ftalosiyanin türevlerine geçilmiştir **(14-17)**.

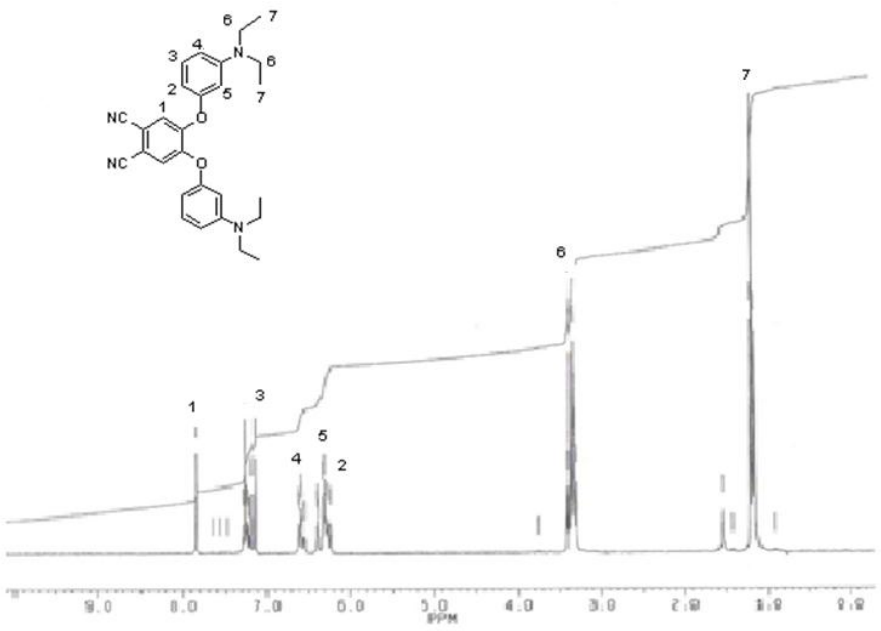
Elde edilen kobalt ftalosiyanin türevi **(17)** kuarternize edilerek suda çözünür **18** no'lu ftalosiyanine ulaşılmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, UV-vis, FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektroskopisi gibi çeşitli spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.



Şekil 6.11 : 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril (**13**)'nin eldesi.

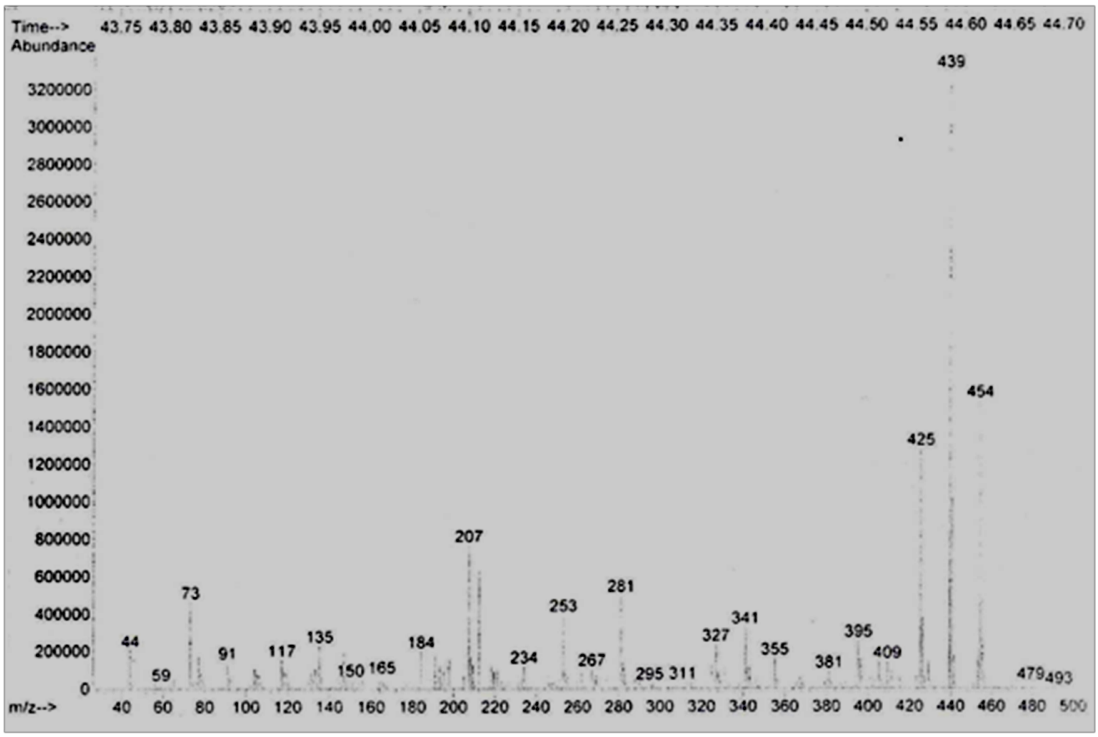
13 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik C≡N gerilmesi 2234 cm^{-1} de tek pik halinde gözlenmiştir. Ayrıca Ar-O-Ar gerilmeleri 1247 cm^{-1} de, alifatik ve aromatik C-H gerilmeleri 3076-2925 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmıştır.

13 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ 7,83 (s, H–Ar), 7,21 (t, H-Ar), 7,12 (s, H-Ar), 6,56 (dd, H-Ar), 6,33 (t, H-Ar), 6,25 (dd, H-Ar) ppm aralıklarında gözlenmiştir. Ayrıca CH_2 ve CH_3 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 3,34 (q, O-CH_2), 1,16 (t, CH_3) ppm değerlerinde gözlenmiştir (Şekil 6.12).



Şekil 6.12 : 13 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

Bu bileşiğin ES^+Mass yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon $[M]^+$ piki 454, $[M- CH_3]^+$ piki 439' da ve $[M- CH_3-CH_3]^+$ piki 425' de gözlenmiştir (Şekil 6.13).

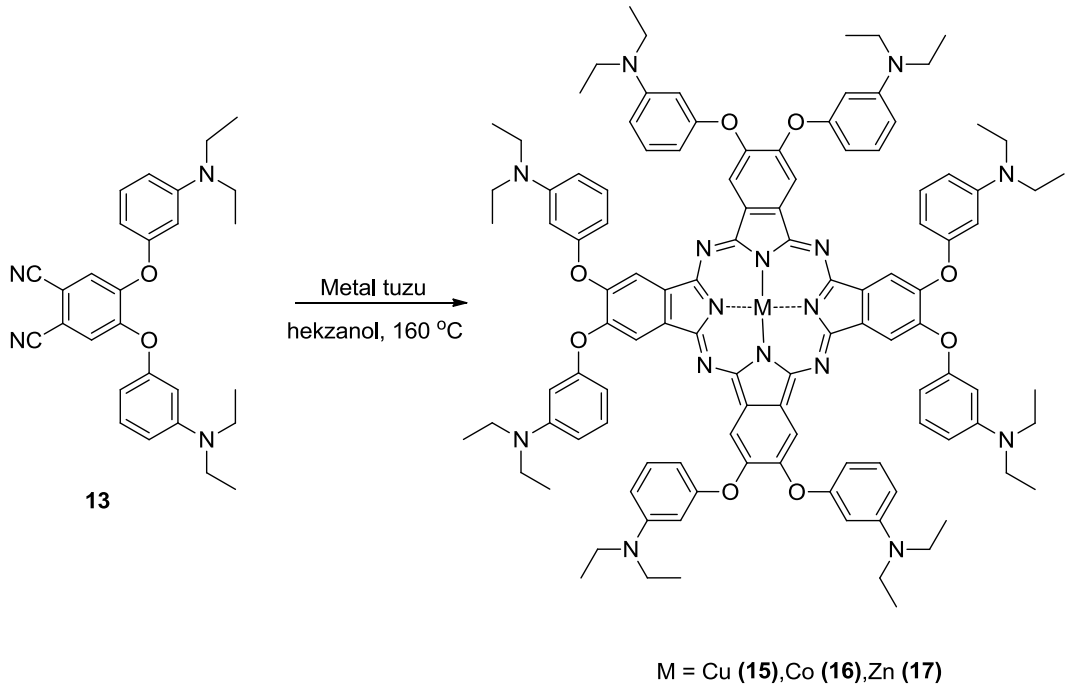


Şekil 6.13 : 13 bileşiğine ait ES^+ Mass spektrumu.

4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril **(13)** başlangıç bileşiğinin azot atmosferi altında 160 °C sıcaklıkta, katalitik miktarda DBU varlığında, n-hekzanol çözeltisi içerisindeki tetramerizasyon reaksiyonu sonucu %47 verimle metalsiz ftalosiyanin **(14)** türevi elde edilmiştir. Koyu yeşil renkli metalsiz ftalosiyanin bileşiği 20:1 THF/hekzan karışımından oluşan yürütücü ile silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile izole edilmişdir. Elde edilen bileşik kloroform, THF ve DMF'te yüksek çözünürlük göstermektedirler. **14** Numaralı bileşiğin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 8,44-6,35 ppm aralığında multiplet olarak etilaminofenoksi grubundaki CH_2 ve CH_3 gruplarına ait protonlar sırasıyla 3,43 ppm ve 1,56-1,21 ppm'de geniş birer singlet olarak gözlenmiştir. Ftalosiyanin makrohalkası içerisindeki NH protonları ise -5,39 ppm de singlet olarak gözlenmiştir. **14** Bileşiğininin kloroformdaki UV-Vis spektrumunda Q bandı yarılmış halde 672 nm ve 706 nm'de, B bandı ise 345 nm'de gözlenmiştir. **14** Bileşiğinin MALDİ-TOF yöntemiyle alınan kütle spektrumunda 1818,8 $[M]^+$ mol piki tespit edilmiştir. **14** Bileşiğinin FT-IR spektrumlarında, ftalonitril bileşiğine ait 2234 cm^{-1},

deki keskin C≡N pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da ftalosiyanin bileşiğinin sentezlendiğinin bir kanıtıdır. **14** Bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3066 cm^{-1}'de aromatik, 2966 cm^{-1}'de alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri ve 1260-1243 cm^{-1}' deki C-O-C gerilmeleri tespit edilmiştir.

Metalli ftalosiyaninler **15-17,** metalsiz ftalosiyanin sentezinden farklı olarak reaksiyon ortamına $CuCl_2$, $CoCl_2$ ve $Zn(CH_3COO)_2$ metal tuzlarının da ilave edilmesiyle sentezlenmiştir (Şekil 6.14).



Şekil 6.14 : 15-17 numaralı ftalosiyanin türevlerinin eldesi.

Elde edilen yeşil renkli ftalosiyanin bileşiklerinin saflaştırma işlemleri yürütücü olarak farklı çözeltilerin kullanıldığı silikajel dolgulu kolon kromotografisi yöntemiyle sağlanmıştır. Elde edilen ürünler $CHCl_3$, THF, DMF ve DMSO'da yüksek çözünürlürlük göstermektedir. Ürünlerin karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR, UV-vis spektroskopisi, ^{1}H-NMR ve kütle spektroskopisi yöntemlerinin kombinasyonu ile gerçekleştirilmiştir. **17** Numaralı çinko ftalosiyanin türevinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7,89-6,53 ppm aralığında multiplet olarak etilaminofenoksi grubundaki CH_2 ve CH_3 gruplarına ait protonlar sırasıyla 3,34 ppm'de geniş singlet ve 1,59-1,20 ppm aralığında multiplet olarak karşımıza çıkmaktadır. **15-17** Bileşiklerinin kloroformdaki UV-Vis spektrumlarında Q bandı 674-685 nm aralığında, B bandı ise 308-355 nm aralığında gözlenmiştir. **16** Bileşiğinin MALDİ-TOF yöntemiyle alınanan kütle spektrumunda

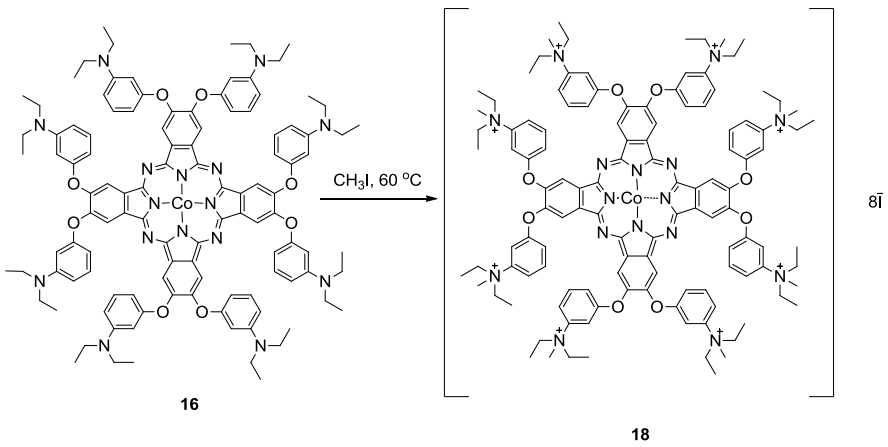
1433,53 $[M\text{-}4xC_6H_4N(CH_2CH_3)_2]^+$ piki tespit edilmiştir.**15-17** Ftalosiyaninlerinin IR spektrumlarına bakıldığında **14** Bileşiliğinin IR spektrumuna çok benzer olduğu tespit edilmiştir. **15-17** Numaralı metalli ftalosiyaninlerin verim, saflaştırma yöntemleri ve Uv-vis değerleriyle ilgili veriler Çizelge 6.3'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 6.3 : 15-17 bileşiklerine ait çeşitli analiz sonuçları.

Bileşiğin Kodu	Verim %	Kolon Çözeltisi	UV(B Band)	UV(Q Band)
15	44	20:1 $CHCl_3$:Hekzan	342	685
16	38	$CHCl_3$	314	674
17	42	$CHCl_3$	353	683

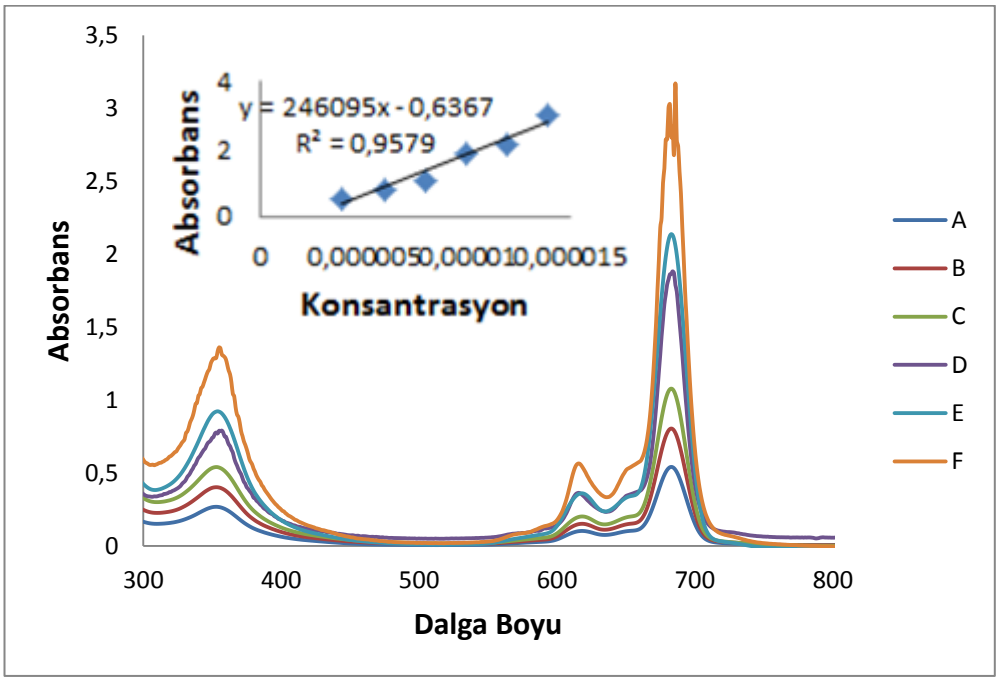
18 Numaralı suda çözünür oktakatyonik kobalt ftalosiyanin türevi **16** numaralı kobalt ftalosiyanin türevinden sentezlenmiştir. Reaksiyon, kloroform içerisinde metil iyodürün aşırısı ile karanlıkta 60 ^oC sıcaklıkta ve 7 gün sürede gerçekleştirilmiştir. Kuarternize kobalt ftalosiyanin türevi sıcak kloroformla yıkanarak % 63 verimle saf olarak elde edilmiştir (Şekil 6.15).

Yeşil renkli bileşik su ve DMSO' da çözünmektedir. Ürünün karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR ve UV-vis spektroskopisi yöntemlerinin kombinasyonu ile gerçekleştirilmiştir. **18** Numaralı bileşiğin suda alınan UV-Vis spektrumunda B bandı 308 nm' de, Q bandı ise 621 nm' de gözlenmiştir. **18** Numaralı bileşiğin IR spektrumuyla **16** numaralı bileşiğin IR spektrumu karşılaştırıldığında iki bileşiğin IR spektrumları arasında önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.



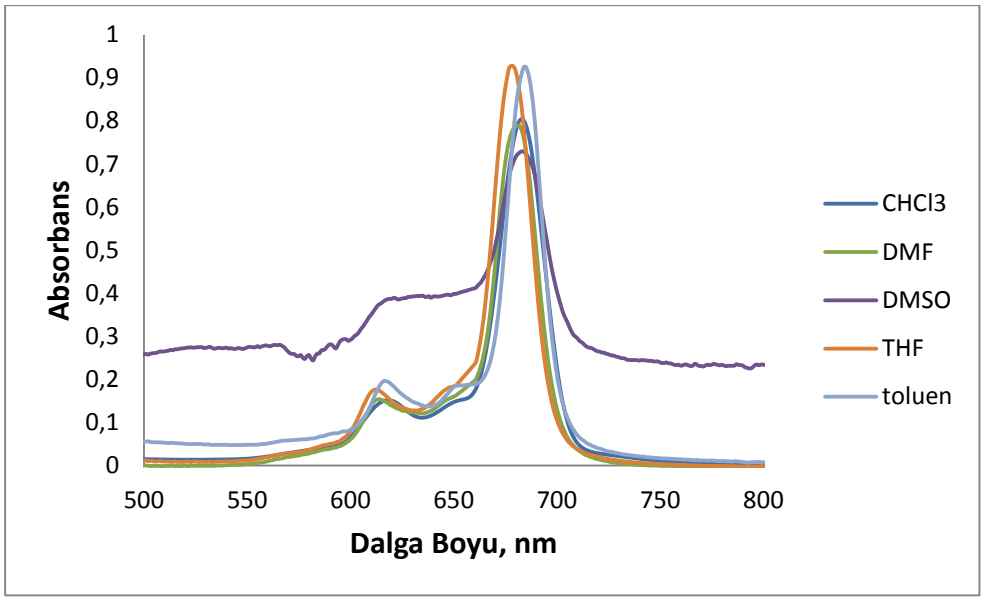
Şekil 6.15 : 18 numaralı kuaternize ftalosiyanin türevinin eldesi.

Çalışmanın bu kısmında da 4,5-bis(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril **(13)** bileşiğinden sentezlenen **17** numaralı çinko ftalosiyanin türevinin kloroform içersindeki agregasyon davranışı, farklı derişimlerde incelenmiştir. Kloroform içerisinde derişim arttıkça, bu artışa paralel olarak Q bandının absorpsiyon şiddetinde artığı ve agregasyon türlerinden ötürü yeni bir bandın oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu inceleme sonucunda $4x10^{-6}$ mol dm^{-3} - $14x10^{-6}$ mol dm^{-3} derişim aralığında **17** no'lu bileşiğin Lambert-Beer kanununa uyduğu gözlenmiştir (Şekil 6.16).



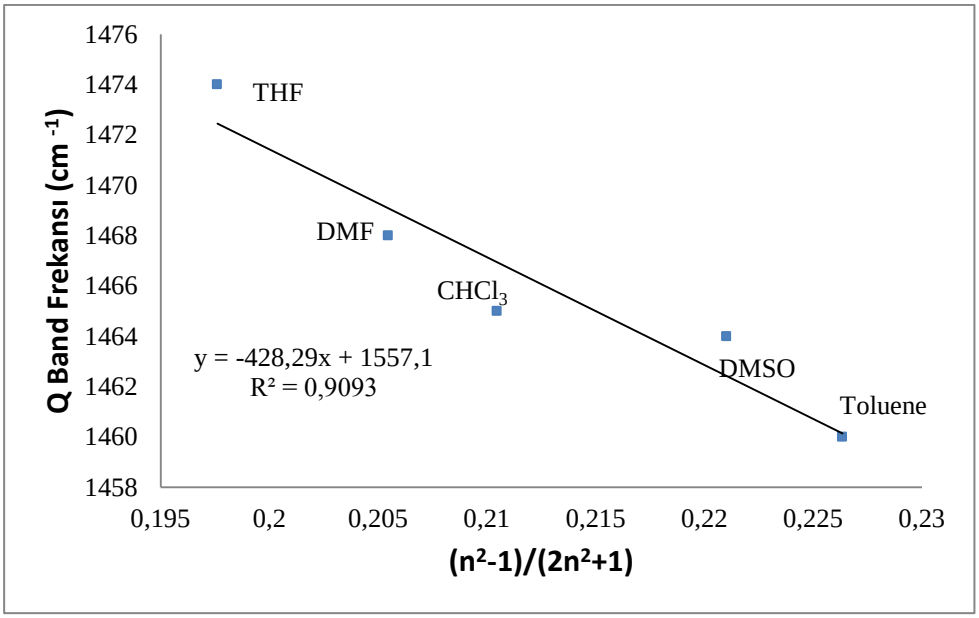
Şekil 6.16 : 17 nolu bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde farklı derişimlerdeki UV-vis spektrumları: 14 x 10^{-6} (A), 12 x 10^{-6} (B), 10 x 10^{-6} (C), 8 x 10^{-6} (D), 6 x 10^{-6} (E) and 4 x 10^{-6} (F) mol dm^{-3}.

Ayrıca **17** nolu bileşiğin THF, DMF, kloroform, DMSO ve toluen gibi farklı organik çözücülerde içersindeki elektronik spektrumları incelenmiştir (Şekil 6.17). Bu inceleme sonucunda Q bandının pozisyonunun çözücü ile değiştiği gözlenmiştir. Genel olarak, çözücünün kırılma indisinin artmasıyla Q bandı kırmızıya kaymaktadır. **17** Bileşiğinin Q bandının kırmızıya kayması THF< DMF< kloroform< DMSO<toluen sırasına göre artmaktadır.



Şekil 6.17 : 17 nolu bileşiğin farklı çözücüler içerisindeki UV-vis spektrumları.

17 Bileşiğinin bu çözücüler içerisinde alınan elektronik spektrumları Bayliss tarafından tanımlanan metoda göre, Q bandı frekanslarının, $(n^2-1)/(2n^2+1)$ (n = çözücülerin kırılma indisi değeri) değerine karşı çizilen grafiği incelenmiştir (Şekil 6.18). Bu çözücüler içerisinde Q bandlarının pozisyonu doğrusala yakın bir şekilde değişmektedir. Bu doğrusal değişim temel olarak Q bandındaki kaymaların bağlanma etkisinden çok çözünme etkisi sonucunda gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

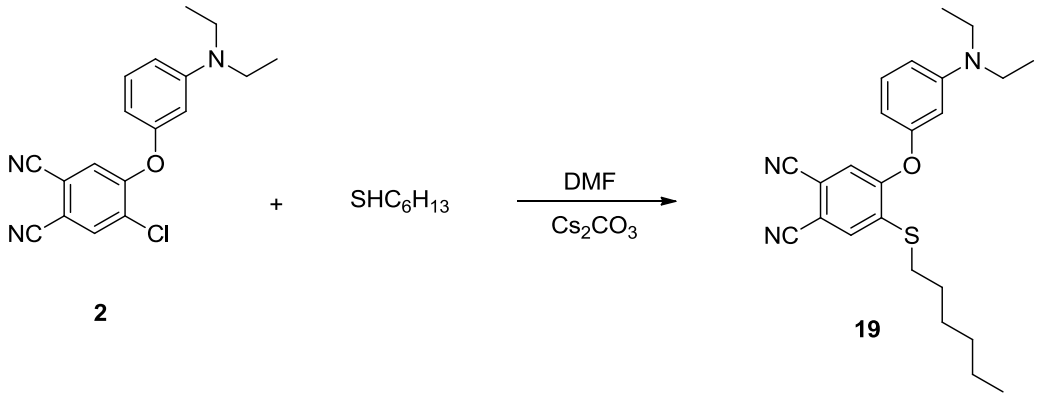


Şekil 6.18 : 17 nolu bileşiğe ait Q bandı frekanslarının, $(n^2-1)/(2n^2+1)$ değerine karşı değişim grafiği (n = çözücülerin kırılma indisi değeri.

6.3 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo Grubu İçeren Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

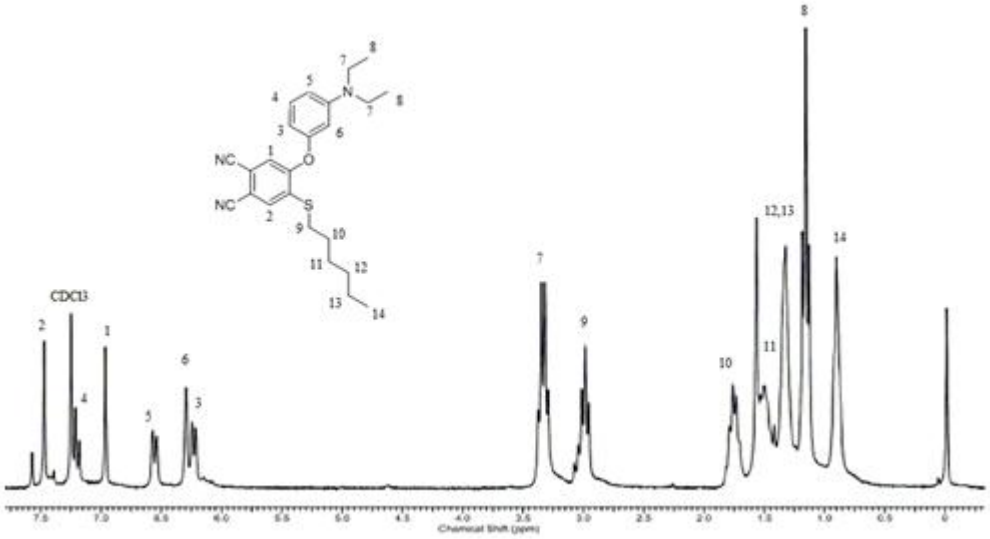
Çalışmanın üçüncü kısmında 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo ftalonitril **(19)** bileşiği hazırlanmıştır. 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo ftalonitril **(19)** bileşiği çalışmanın birinci kısmında sentezlenmiş olan 4-kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril **(2)** bileşiğindeki klor grubuyla ile hekzantiyol bileşiğindeki SH grubunun yerdeğiştirme yeteneğinden yararlananarak, Cs_2CO_3 varlığında kuru DMF içerisinde aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonuna göre % 24 verimle sentezlenmiştir (Şekil 6.19).

Elde edilen ftalonitril bileşiğinin uygun şartlarda siklotetramerizasyon reaksiyonları sonucunda metalli ftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir **(20-23)**. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, UV-vis, FT-IR, ^{1}H NMR ve kütle spektroskopisi gibi çeşitli spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.

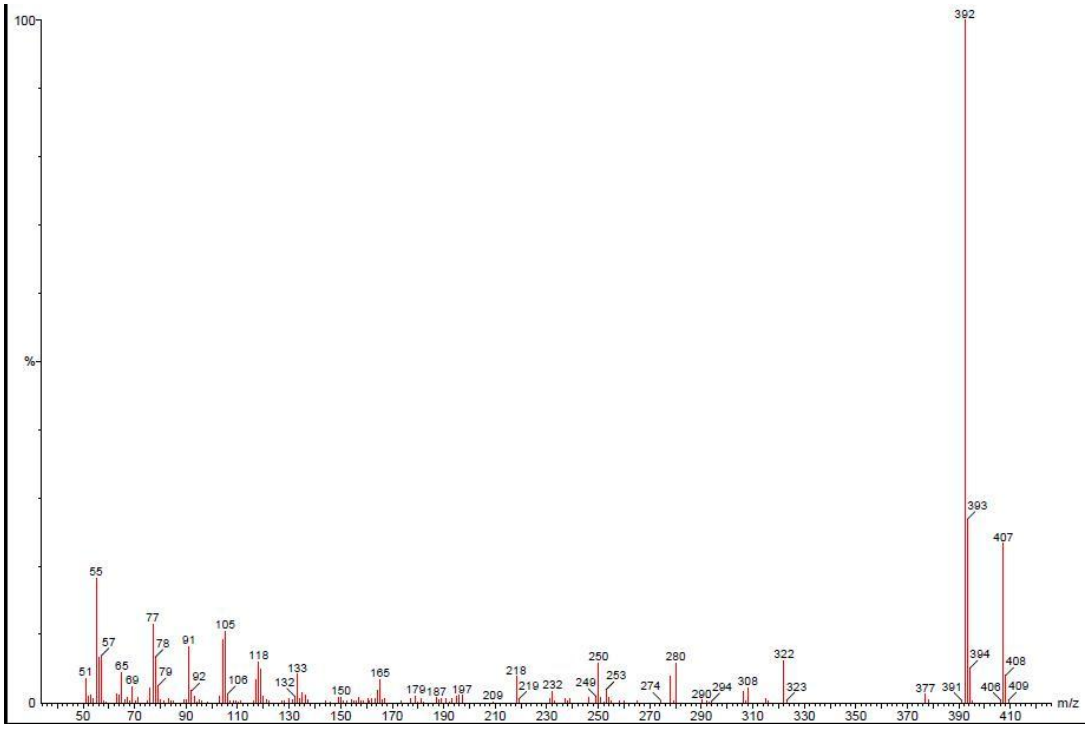


Şekil 6.19 : 4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo ftalonitril **(19)**'in eldesi.

19 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ 7,57 (s, H–Ar), 7,47 (d, H-Ar), 6,96 (s, H-Ar), 6,57 (d, H-Ar), 6,29 (s, H-Ar), 6,24 (d, H-Ar) aralıklarında gözlenmiştir. Ayrıca CH_2 ve CH_3 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 3,34 (q, O-CH_2), 1,16 (t, CH_3) ppm değerlerinde gözlenmiştir (Şekil 6.18). Bu bileşiğin EI$^+$Mass yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon $[M]^+$ piki 407, $[M- CH_3]^+$ piki 392'de, $[M-C_6H_{13}]^+$ piki 322'de ve $[M-SC_6H_{13}]^+$ piki 290'de gözlenmiştir (Şekil 6.20).

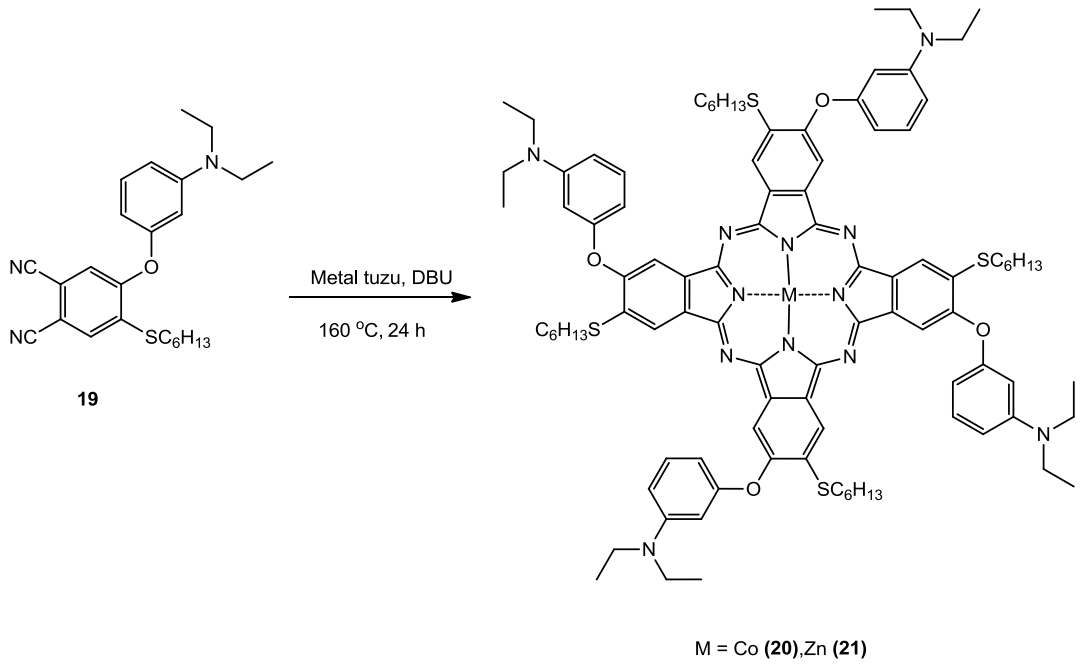


Şekil 6.20 : 19 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



Şekil 6.21 : 19 bileşiğine ait EI^{+}Mass spektrumu.

4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo-ftalonitril **(19)** başlangıç bileşiğinin azot atmosferi altında, kapalı tüpte 160 °C sıcaklıkta, katalitik miktarda DBU varlığında, n-hekzanol çözeltisi içerisindeki tetramerizasyon reaksiyonu sonucu kobalt ftalosiyanin **(20)** ve çinko ftalosiyanin **(21)** türevleri elde edilmiştir (Şekil 6.22).



Şekil 6.22 : 20-21 numaralı ftalosiyanin türevlerinin eldesi.

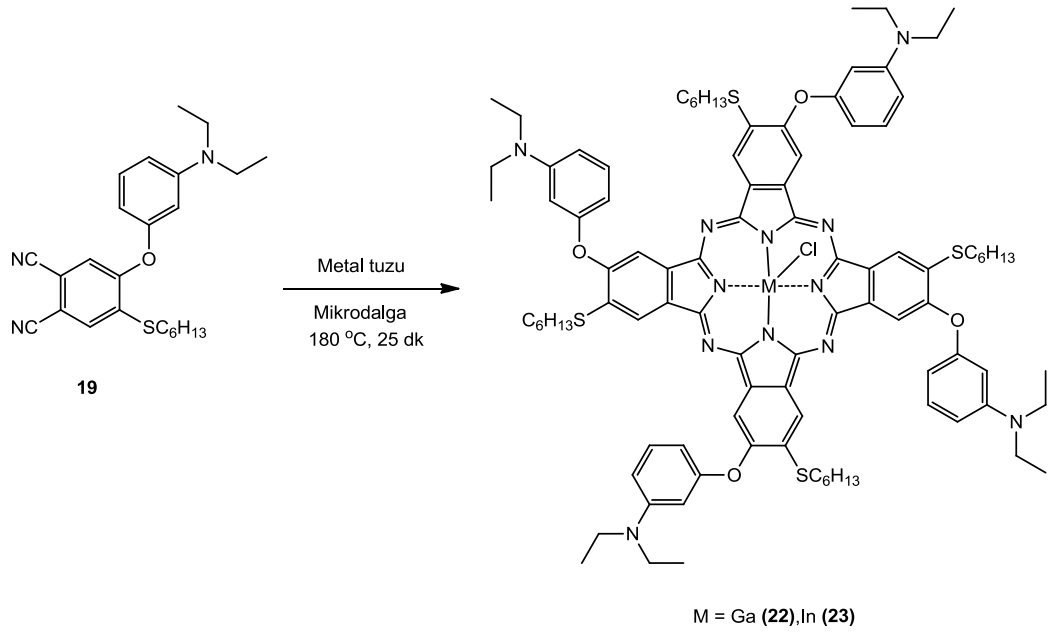
Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin saflaştırma işlemleri yürütücü olarak farklı çözeltilerin kullanıldığı silikajel dolgulu kolon kromatografisi yöntemiyle sağlanmıştır. Bileşikler kloroform, THF ve DMF'te yüksek çözünürlük göstermektedirler. Elde edilen **21** no'lu çinko ftalosiyanin türevinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 6,96-6,54 ppm aralığında geniş bir band olarak, etilaminofenoksi grubundaki CH_2 ve CH_3 gruplarına ait protonlar sırasıyla 3,40 ppm'de geniş singlet ve 1,20 ppm'de dublet olarak, hekziltiyo grubuna ait alifatik protonlar ise sırasıyla 3,40 ppm, 1,94 ppm, 1,60 ppm ve 0,93 ppm'de gözlenmiştir. **21** Bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3068 cm^{-1}'de aromatik, 2956 cm^{-1}' de alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri ve 1227 cm^{-1}' deki C-O-C gerilmeleri tespit edilmiştir. **20-21** Numaralı bileşiklerin verim, saflaştırma yöntemleri ve UV-vis değerleriyle ilgili veriler Çizelge 6.4'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu bileşiklerin MALDİ-TOF yöntemi ile elde edilen kütle spektrumlarında ise **20** numaralı bileşiğin $[M-H]^+$ piki 1687,91'de, **21** numaralı bileşiğin moleküler iyon $[M]^+$ piki 1694,25'de gözlenmiştir.

4-(3-dietilamino-fenoksi)-5-hekziltiyo-ftalonitril **(19)** bileşiğinden elde edilen ftalosiyanin türevlerinin tümü, 4-kloro-5-(3-dietilamino-fenoksi)-ftalonitril türevinden elde edilen ftalosiyanin türevlerine benzer olarak D_{2h}, C_s, C_{2v} ve C_{4h} simetrilerinde dört izomer karışımı şeklinde elde edilmiştir.

Çizelge 6.4 : 20-23 bileşiklerine ait çeşitli analiz sonuçları.

Bileşiğin Kodu	Verim %	Kolon Çözeltisi	UV(B Band)	UV(Q Band)
20	23	20:1 THF:Hekzan	315	695
21	27	5:1 etilasetat:Hekzan	361	698
22	7	1:1 THF:MeOH	359	715
23	14	25:1 THF:MeOH 1:1 THF:etilasetat	362	728

22 ve **23** Numaralı metalli ftalosiyaninler ise sırasıyla $GaCl_3$ ve $InCl_3$ metal tuzlarının ve çözücü olarak kinolin ve n-hekzanolün kullanıldığı reaksiyon ortamında sentezlenmiştir (Şekil 6.23).



Şekil 6.23 : 22-23 numaralı ftalosiyanin türevlerinin eldesi.

Reaksiyonlar başınçlı tüp içerisinde ve mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ftalosiyanin bileşiklerinin saflaştırma işlemleri yürütücü olarak farklı çözeltilerin kullanıldığı silikajel dolgulu preparatif TLC yöntemiyle sağlanmıştır. Ürünler $CHCl_3$, THF ve DMF'de çözünürlürlük göstermektedir. Ürünlerin karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR, UV-vis spektroskopisi, ^{1}H-NMR ve kütle spektroskopisi yöntemlerinin kombinasyonu ile gerçekleştirilmiştir. **23** Numaralı indiyum ftalosiyanin türevinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda

aromatik protonlar sırasıyla 8,44-8,29 ve 6,97-6,57 ppm aralıklarında geniş band olarak ve alifatik protonlar ise 3,44, 2,26, 1,57 ve 0,96 ppm'de geniş singlet olarak gözlenmiştir. **22-23** Bileşiklerinin kloroformdaki UV-Vis spektrumlarında Q bandı ve B bandı ile IR spektrumları **20-21** bileşiklerinin spektrumlarıyla benzerlik göstermektedir. **22-23** Numaralı metalli ftalosiyaninlerin verim, saflaştırma yöntemleri ve karakterizasyonlarıyla ilgili veriler Çizelge 6.4'de ayrıntılı olarak verilmiştir. **23** numaralı bileşiğin bileşiklerin MALDİ-TOF yöntemi ile elde edilen kütle spektrumlarında ise $[M+Na]^+$ piki 1803,71'de ve 1755,41'de $[M-Cl+1]^+$ piki gözlenmiştir.

Bu çalışmada, dikloroftalonitril türevine 3-dietilamino-fenol grubunun sübstitüsyonu sonucunda elde edilmiş üç farklı ftalonitril türevi sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalonitril bileşiklerinin uygun şartlarda siklotetramerizasyon reaksiyonları ile 3 farklı ftalosiyanin serisi sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin bir kısmının kloroform içerisinde metil iyodür ile geri soğutucu altında kaynatılması sonucu suda çözünür kuarternize amonyum grubu içeren ftalosiyanin bileşiklerine geçilmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin bir kısmının değişik çözücülerdeki farklı konsantrasyonlarda sübstitüent gruplarının spektroskopik ve agregasyon özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Agregasyon davranışı incelenen ftalosiyaninlerde, kloroform içerisinde derişim arttıkça, bu artışa paralel olarak Q bandının absorpsiyon şiddetinde artığı ve agregasyon türlerinden ötürü yeni bir bandın oluşmadığı gözlenmiştir. **4, 5, 6, 16** bileşiklerinin $CHCl_3$ içerisinde alınan spektrumlarında keskin Q bantları gözlenmiştir. Ancak bu bileşiklerin kuarternize türevlerinin (**10, 11, 12, 18**) suda alınan UV-Vis spektrumlarında Q bandında maviye kayma ve absorpsiyon şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu da bize bu bileşiklerin su gibi polar bir çözücüde agregasyona uğradıklarını göstermektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Selçukoğlu, M.** (2005). *Florlu Gruplar İçeren Fatalosiyaninler*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[2] **Dini, D., Hanack, M**. (2003). The Porphyrin Handbook; *Phthalocyanines: Properties and Materials; Physical Properties of Phthalocyanine-based Materials*, 17 (107), 1-36.

[3] **Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., delRey, B., Sastre, A., Torres, T.** (1996). Subphthalocyanines: Preparation, reactivity and physical properties, *Synthesis-Stuttgart*, 9, 1139-&.

[4] **Koçak, M. B., Cihan, A., Gürsoy, S., Okur, A. İ., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.** (2003). A new double-decker Lu(III) diphthalocyanine with eight peripheral benzo(15-crown-5) units, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, ***33,*** 9, 1527-1533.

[5] **Gao, Y., Ma, P., Chen, Y., Zhang, Y., Bian, Y., Li, X., Jiang, J., Ma, C.** (2009). Design, Synthesis, Characterization, and OFET Properties of Amphiphilic Heteroleptic Tris(phthalocyaninato) Europium(III) Complexes. The Effect of Crown Ether Hydrophilic Substituents, *Inorganic Chemistry*, ***48,*** 1, 45-54.

[6] **Day, V. W., Marks, T. J., Wachter, W. A.** (1974). Large metal ıon-centered template reactıons - crystal and molecular-structure of a uranyl complex of cyclopentakıs (2-ımınoısoındolıne) - super phthalocyanıne, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 68-68.

[7] **McKeown, N.B.** 2003. *The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesis; The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines*, **15,** 98, 61-124.

[8] **Marks, T. J., Stojakovic, D. R.** (1978). Large metal ıon-centered template reactıons - chemıcal and spectral studıes of superphthalocyanıne dıoxocyclopentakıs(1-ımınoısoındolınato)uranıum(vı) and ıts derıvatıves, *Journal of the American Chemical Society*, ***100,*** 6, 1695-1705.

[9] **Hanack, M., Renz, G., Strahle, J., Schmid, S.** (1991). Synthesıs and characterızatıon of substıtuted (1,2-naphthalocyanınato)ıron compounds and bısaxıally coordınated ısocyanıde complexes, *Journal of Organic Chemistry*, ***56,*** 11, 3501-3509.

[10] **Hanack, M., Lang, M.** (1994). Conductıng stacked metallophthalocyanınes and related-compounds, *Advanced Materials*, ***6,*** 11, 819-833.

[11] **Fischer, M. S., Templeto.Dh, Zalkin, A., Calvin, M.** (1971). Structure and chemıstry of porphyrıns - crystal and molecular structure of monohydrated dıpyrıdınated magnesıum phthalocyanın complex, *Journal of the American Chemical Society*, ***93,*** 11, 2622-&.

[12] **Mooney, J. R., Choy, C. K., Knox, K., Kenney, M. E.** (1975). Determınatıon of sıpc-o-sıme bond angle common to shıft-reagent compounds (ch3)sıo-3(pcsıo)chısı(ch3)3 (chı=1-5) by an ınduced shıft technıque and determınatıon of structure of pcsı osı(ch3)3 2 by x-ray crystallography, *Journal of the American Chemical Society*, ***97,*** 11, 3033-3038.

[13] **Kobayashi, N., Lever, A. B. P.** (1987). Catıon-ınduced or solvent-ınduced supermolecular phthalocyanıne formatıon - crown-ether substıtuted phthalocyanınes, *Journal of the American Chemical Society*, ***109,*** 24, 7433-7441.

[14] **Weiss, R., Fischer, J.** 2003.*The Porphyrin Handbook*, Vol 15, 63-67.

[15] **Young, J. G., Onyebuagu, W.** (1990). Synthesıs and characterızatıon of dı-dısubstıtuted phthalocyanınes, *Journal of Organic Chemistry*, ***55,*** 7, 2155-2159.

[16] **McKeown, N.B.** (1998). Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Pres. Cambridge.

[17] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P**. (1989). Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 1, VCH, Weinheim.

[18] **George, R. D., Snow, A. W.** (1995). Synthesıs of 3-nıtrophthalonıtrıle and tetra-alpha-substıtuted phthalocyanınes, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, ***32,*** 2, 495-498.

[19] **Culhane, P. J., Woodward, G. E**. (1941). 3-nitrophthalic acid, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, 408.

[20] **Nicolet, B. H., Bender, J. A.** (1941). 3-nitrophthalic anhydride, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, 410.

[21] **Weiss, R., Fischer, J.** (2003).,The Porphyrin Handbook, Vol. 15, 19-26.

[22] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A.** (1993). A sımple synthesıs of 4,5-dısubstıtuted 1,2-dıcyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstıtuted phthalocyanınes, *Synthesis-Stuttgart*, 2, 194-196.

[23] **Aoudia, M., Cheng, G. Z., Kennedy, V. O., Kenney, M. E., Rodgers, M. A. J.** (1997). Synthesis of a series of octabutoxy- and octabutoxybenzophthalocyanines and photophysical properties of two members of the series, *Journal of the American Chemical Society*, ***119,*** 26, 6029-6039.

[24] **Kobayashi, N.** (1999). Synthesis, optical properties, structures and molecular orbital calculations of subazaporphyrins, subphthalocyanines subnaphthalocyanines and related compounds, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, ***3,*** 6-7, 453-467.

[25] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S., Osa, T.** (1990). New route to unsymmetrıcal phthalocyanıne analogs by the use of structurally dıstorted subphthalocyanınes, *Journal of the American Chemical Society*, ***112,*** 26, 9640-9641.

[26] **Leznoff, C. C., Hall, T. W.** (1982). The synthesıs of a soluble, unsymmetrıcal phthalocyanıne on a polymer support, *Tetrahedron Letters*, ***23,*** 30, 3023-3026.

[27] **Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., Rousell, J.** (1986). The use of mıcrowave-ovens for rapıd organıc-synthesıs, *Tetrahedron Letters*, ***27,*** 3, 279-282.

[28] **Valencia, C. U., Lemp, E., Zanocco, A. L.** (2003). Quantum yields of singlet molecular oxygen, O-2((1)Delta(g)), produced by antimalaric drugs in organic solvents, *Journal of the Chilean Chemical Society*, ***48,*** 4, 17-21.

[29] **Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D., Petit, A.** (2005). Improvement in the synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation, *Tetrahedron*, ***61,*** 1, 179-188.

[30] **Topal, T.** (2008). *Mikrodalga Enerjisi ile Yeni Ftalosiyaninlerin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

[31] **Tau, P., Nyokong, T.** (2006). Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium(IV) complexes tetra-substituted at the alpha and beta positions with arylthio groups, *Dalton Transactions*, 37, 4482-4490.

[32] **Kalkan, A.** 2003. *Yeni bir Ftalosiyanin Porfirazin Hibrit Bileşiğinin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[33] **Stillman, M.J., Nyokong, T.** (1989) in *Phthalocyanines: Properties and Applicatians*, eds. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, VCH Publishers, New York, Vol.**1.**

[34] **Huang, T. H., Rieckhoff, K. E., Voigt, E. M.** (1982). Shpolskıı effect and vıbronıc spectra of the phthalocyanınes, *Journal of Chemical Physics*, ***77,*** 7, 3424-3441.

[35] **Orti, E., Bredas, J. L., Clarisse, C.** (1990). Electronıc-structure of phthalocyanınes - theoretıcal ınvestıgatıon of the optıcal-propertıes of phthalocyanıne monomers, dımers, and crystals, *Journal of Chemical Physics*, ***92,*** 2, 1228-1235.

[36] **Özceşmeci, İ., Okur, A. İ., Gül, A.** (2007). New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthio) functionalities, *Dyes and Pigments*, ***75,*** 3, 761-765.

[37] **Yanik, H., Aydin, D., Durmuş, M., Ahsen, V.** (2009). Peripheral and non-peripheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, ***206,*** 1, 18-26.

[38] **Thomas, A.L.** (1990). Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton, Florida.

[39] **Rodriguez-Mendez, M.L.** In, grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. editrors. Enscyclopedia of Sensors. America Scientific Publishers, New York

[40] **Souto, J., Desaja, J. A., Gobernadomitre, M. I., Rodriguez, M. L., Aroca, R.** (1993). NO(x) gas-detectıon wıth langmuır-blodgett monolayers of tetra-tert-butyl phthalocyanıne complexes, *Sensors and Actuators B-Chemical*, ***16,*** 1-3, 306-311.

[41] **Souto, J., Aroca, R., Desaja, J. A.** (1994). Gas-adsorptıon and electrıcal-conductıvıty of langmuır-blodgett-fılms of terbıum bısphthalocyanıne, *Journal of Physical Chemistry*, ***98,*** 36, 8998-9001.

[42] **Campbell, D., Collins, R. A.** (1995). Spectral response of monoclınıc and trıclınıc lead phthalocyanıne to nıtrogen-dıoxıde, *Thin Solid Films*, ***261,*** 1-2, 311-316.

[43] **Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P., Valli, L.** (1999). Gas sensitivity measurements on NO2 sensors based on copper(II) tetrakis(n-butylaminocarbonyl)phthalocyanine LB films, *Langmuir*, ***15,*** 5, 1748-1753.

[44] **Roberts, G.G.** (1990). Langmuir-Blodgett Films, Plenum Pres, New York.

[45] **Mukhopadhyay, S., Hogarth, C. A.** (1994). Gas-sensıng properties of phthalocyanıne langmuır-blodgett-fılms, *Advanced Materials*, ***6,*** 2, 162-164.

[46] **Petty, M.C.** (1996). Langmuir-Blodgett Films, Canbridge University Pres., Cambridge.

[47] **Emmelius, M., Pawlowski, G., Vollmann, H. W.** (1989). Materıals for optıcal-data storage, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, ***28,*** 11, 1445-1471.

[48] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.** (1988). Synthesıs, structure, and spectroscopıc propertıes of the reduced and reduced protonated forms of lutetıum dıphthalocyanıne, *Inorganic Chemistry*, ***27,*** 7, 1287-1291.

[49] **Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K., Suresh, K. A.** (1977). Lıquıd-crystals of dısc-lıke molecules, *Pramana*, ***9,*** 5, 471-480.

[50] **Herwig, P., Kayser, C. W., Mullen, K., Spiess, H. W.** (1996). Columnar mesophases of alkylated hexa-peri-hexabenzocoronenes with remarkably large phase widths, *Advanced Materials*, ***8,*** 6, 510-&.

[51] **Fox, M. A., Grant, J. V., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C. Y., Bard, A. J.** (1998). Effect of structural variation on photocurrent efficiency in alkyl-substituted porphyrin solid-state thin layer photocells, *Chemistry of Materials*, ***10,*** 7, 1771-1776.

[52] **Liu, C. Y., Pan, H. L., Tang, H. J., Fox, M. A., Bard, A. J.** (1995). Effect of structural order on the dark current and photocurrent ın zınc octakıs(beta-decoxyethyl)porphyrın thın-layer cells, *Journal of Physical Chemistry*, ***99,*** 19, 7632-7636.

[53] **van de Craats, A. M., Warman, J. M., Mullen, K., Geerts, Y., Brand, J. D.** (1998). Rapid charge transport along self-assembling graphitic nanowires, *Advanced Materials*, ***10,*** 1, 36-38.

[54] **Boden, N., Bushby, R. J., Clements, J., Movaghar, B.** (1999). Device applications of charge transport in discotic liquid crystals, *Journal of Materials Chemistry, **9,*** 9, 2081-2086.

[55] **Schmidt-Mende, L., Fechtenkotter, A., Mullen, K., Moons, E., Friend, R. H., MacKenzie, J. D.** (2001). Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics, *Science, **293,*** 5532, 1119-1122.

[56] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D., Weber, P.** (1982). Dıscotıc mesophases obtaıned from substıtuted metallophthalocyanınes - toward lıquıd-crystallıne one-dımensıonal conductors, *Journal of the American Chemical Society, **104,*** 19, 5245-5247.

[57] **Liu, C. Y., Pan, H. L., Fox, M. A., Bard, A. J.** (1997). Reversible charge trapping/detrapping in a photoconductive insulator of liquid crystal zinc porphyrin, *Chemistry of Materials, **9,*** 6, 1422-1429.

[58] **Bonnett, R.** (1995). Photosensıtızers of the porphyrın and phthalocyanıne serıes for photodynamıc therapy, *Chemical Society Reviews, **24,*** 1, 19-33.

[59] **Dougherty, T. J., Gomer, C. J., Henderson, B. W., Jori, G., Kessel, D., Korbelik, M., Moan, J., Peng, Q.** (1998). Photodynamic therapy, *Journal of the National Cancer Institute Photodynamic therapy, **90,*** 12, 889-905.

[60] **Miller, J. D., Nancy, O., Scull, H. M., Hsia, A., Cooper, K. D., Baron, E. D.** (2006). Phase I clinical trial using topical silicon phthalocyanine Pc 4-photodynamic therapy for the treatment of malignant and pre-malignant skin conditions: an update, *Journal of Investigative Dermatology, **126,*** 46-46.

[61] **Miller, J. D., Baron, E. D., Scull, H., Hsia, A., Berlin, J. C., McConnick, T., Colussi, V., Kenney, M. E., Cooper, K. D., Oleinick, N. L.** (2007). Photodynarnic therapy with the phthalocyanine photosensitizer Pc 4: The case experience with preclinical mechanistic and early clinical-translational studies, *Toxicology and Applied Pharmacology, **224,*** 3, 290-299.

[62] **Chen, Y. W., Xu, S. J., Li, L., Zhang, M. H., Shen, J. Q., Shen, T.** (2001). Active oxygen generation and photo-oxygenation involving temporfin (m-THPC), *Dyes and Pigments, **51,*** 2-3, 63-69.

[63] **MacDonald, I. J., Dougherty, T. J.** (2001). Basic principles of photodynamic therapy, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, **5,*** 2, 105-129.

[64] **Dolmans, D., Fukumura, D., Jain, R. K.** (2003). Photodynamic therapy for cancer, *Nature Reviews Cancer, **3,*** 5, 380-387.

[65] **Huang, Z.** (2005). A review of progress in clinical photodynamic therapy, *Technology in Cancer Research & Treatment, **4,*** 3, 283-293.

[66] **Ackroyd, R., Kelty, C., Brown, N., Reed, M.** (2001). The history of photodetection and photodynamic therapy, *Photochemistry and Photobiology,**74,*** 5, 656-669.

[67] **Oleinick, N. L., Morris, R. L., Belichenko, T.** (2002). The role of apoptosis in response to photodynamic therapy: what, where, why, and how, *Photochemical & Photobiological Sciences, **1,*** 1, 1-21.

[68] **Taquet, J.-p., Frochot, C., Manneville, V., Barberi-Heyob, M.** (2007). Phthalocyanines covalently bound to biomolecules for a targeted photodynamic therapy, *Current Medicinal Chemistry, **14,*** 15, 1673-1687.

[69] **Benhur, E., Rosenthal, I.** (1985). The phthalocyanınes - a new class of mammalıan-cells photosensıtızers wıth a potentıal for cancer phototherapy, *International Journal of Radiation Biology, **47,*** 2, 145-147.

[70] **Oleinick, N. L., Antunez, A. R., Clay, M. E., Rihter, B. D., Kenney, M. E.** (1993). New phthalocyanıne photosensıtızers for photodynamıc therapy, *Photochemistry and Photobiology, **57,*** 2, 242-247.

[71] **Baron, E. D., Hanneman, K., Scull, H. M., Hsia, A., McCormick, T., Oleinick, N. L., Kenney, M., Cooper, K. D.** (2005). Silicon phthalocyanine (Pc 4) photodynamic therapy for the treatment of pre-malignant and malignant skin conditions: an update, *Journal of Investigative Dermatology, **125,*** 1, A7-A7.

[72] **George, J. E., Ahmad, Y., Varghai, D., Li, X. L., Berlin, J., Jackowe, D., Jungermann, M., Wolfe, M. S., Lilge, L., Totonchi, A., Morris, R. L., Peterson, A., Lust, W. D., Kenney, M. E., Hoppel, C. L., Sun, J. Y., Oleinick, N. L., Dean, D.** (2005). Pc 4 photodynamic therapy of U87-derived human glioma in the nude rat, *Lasers in Surgery and Medicine, **36,*** 5, 383-389.

[73] **Liu, Y.** (2010). *Phthalocyanınes for photodynamıc therapy*, Doktora Tezi, Case Western Reserve Univerdity, Department of Chemistry, ABD.

[74]**Hamuryudan, E., Merey, Ş., Bayır, Z. A.** (2003). Synthesis of phthalocyanines with tridentate branched bulky and alkylthio groups, *Dyes and Pigments, **59,*** 3, 263-268.

[75] **Dinçer, H. A., Gül, A., Koçak, M. B.** (2004). A novel route to 4-chloro-5-alkyl-phthalonitrile and phthalocyanines derived from it, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, **8,*** 10, 1204-1208.

[76] **Hamuryudan, E.** (2006). Synthesis and solution properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers, *Dyes and Pigments, **68,*** 2-3, 151-157.

[77] **Dinçer, H. A., Gül, A., Koçak, M. B.** (2007). Tuning of phthalocyanine absorption ranges by additional substituents, *Dyes and Pigments, **74,*** 3, 545-550.

[78] **Şener, M. K., Koca, A., Gül, A., Koçak, M. B.** (2007). Synthesis and electrochemical characterization of biphenyl-malonic ester substituted cobalt, copper, and palladium phthalocyanines, *Polyhedron, **26,*** 5, 1070-1076.

[79] **Yenilmez, H. Y., Okur, A. İ., Gül, A.** (2007). Peripherally tetra-palladated phthalocyanines, *Journal of Organometallic Chemistry*, ***692,*** 5, 940-945.

[80] **Dinçer, H. A., Koca, A., Gül, A., Koçak, M. B.** (2008). Novel phthalocyanines bearing both quaternizable and bulky substituents, *Dyes and Pigments*, ***76,*** 3, 825-831.

[81] **Ogunsipe, A., Durmuş, M., Atilla, D., Gürek, A. G., Ahsen, V., Nyokong, T.** (2008). Synthesis, photophysical and photochemical studies on long chain zinc phthalocyanine derivatives, *Synthetic Metals*, ***158,*** 21-24, 839-847.

[82] **Şener, M. K., Gül, A., Koçak, M. B.** (2008). Novel phthalocyanines with naphthalenic substituents, *Transition Metal Chemistry*, ***33,*** 7, 867-872.

[83] **Burat, A. K., Koca, A., Lewtak, J. P., Gryko, D. T.** (2010). Synthesis, physicochemical properties and electrochemistry of morpholine-substituted phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, ***14,*** 7, 605-614.

[84] **Karaoğlu, H. R. P., Koca, A., Koçak, M. B.** (2012). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical characterization of novel soluble phthalocyanines bearing chloro and quaternizable bulky substituents on peripheral positions, *Dyes and Pigments*, ***92,*** 3, 1005-1017.

[85] **Dei, D., Chiti, G., De Filippis, M. P., Fantetti, L., Giuliani, F., Giuntini, F., Soncin, M., Jori, G., Roncucci, G.** (2006). Phthalocyanines as photodynamic agents for the inactivation of microbial pathogens, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, ***10,*** 3, 147-159.

[86] **Sesalan, F. U., Okur, A. İ.** (1999). Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with four 17-membered diazadithiamonooxa macrocycles, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, ***29,*** 9, 1525-1537.

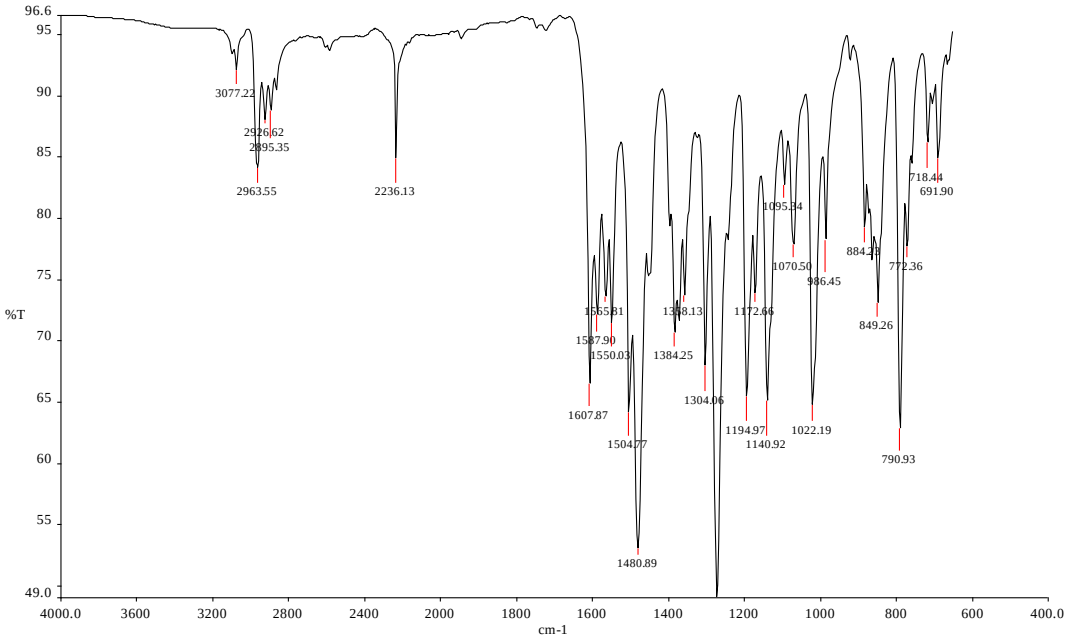
[87] **Koçak, M., Cihan, A., Okur, A. İ., Gül, A., Bekaroğlu, O.** (2000). Novel crown ether-substituted phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, ***45,*** 1, 9-14.

[88] **Gürek, A. G., Bekaroğlu, Ö.** (1997). Dioxa-dithia Macrocycle-bridged Dimeric with Hexakis(alkylthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, ***1,*** 1, 67-76.

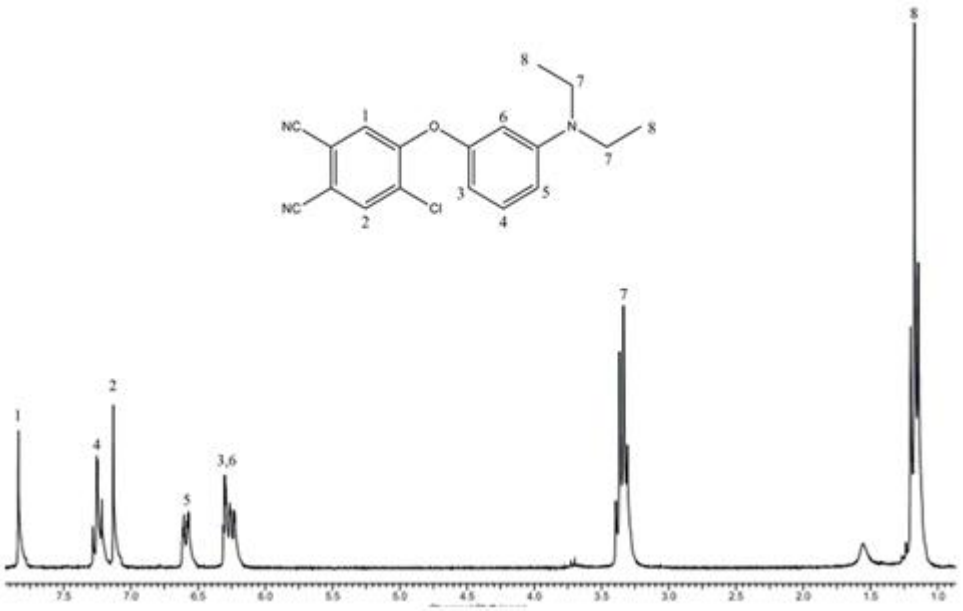
EKLER

EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları

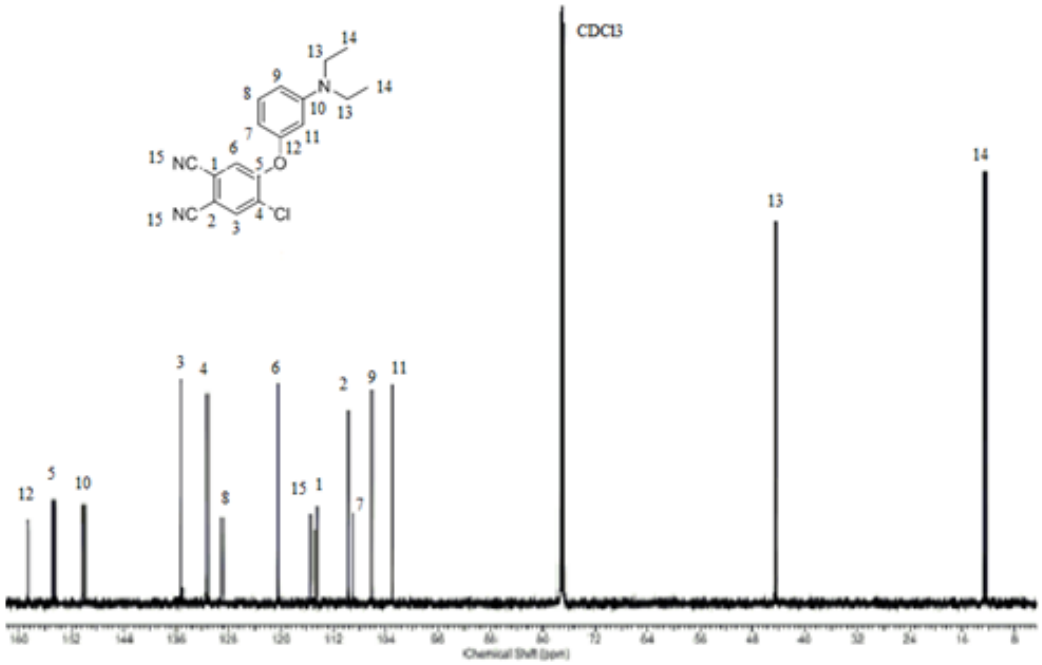
EK A



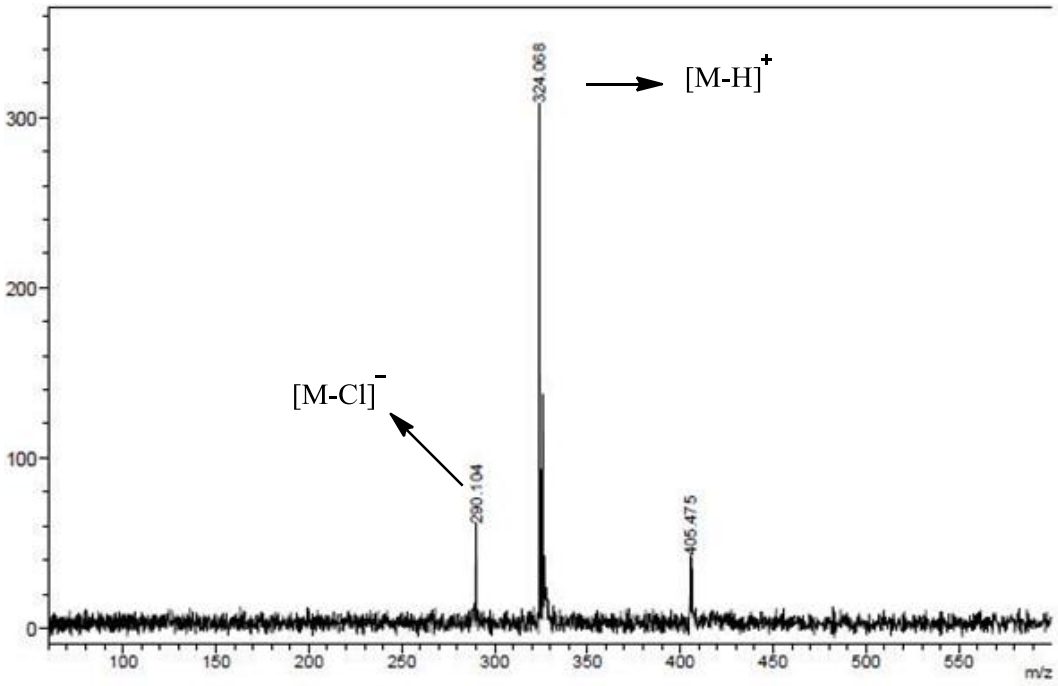
Şekil A.1 : 2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu



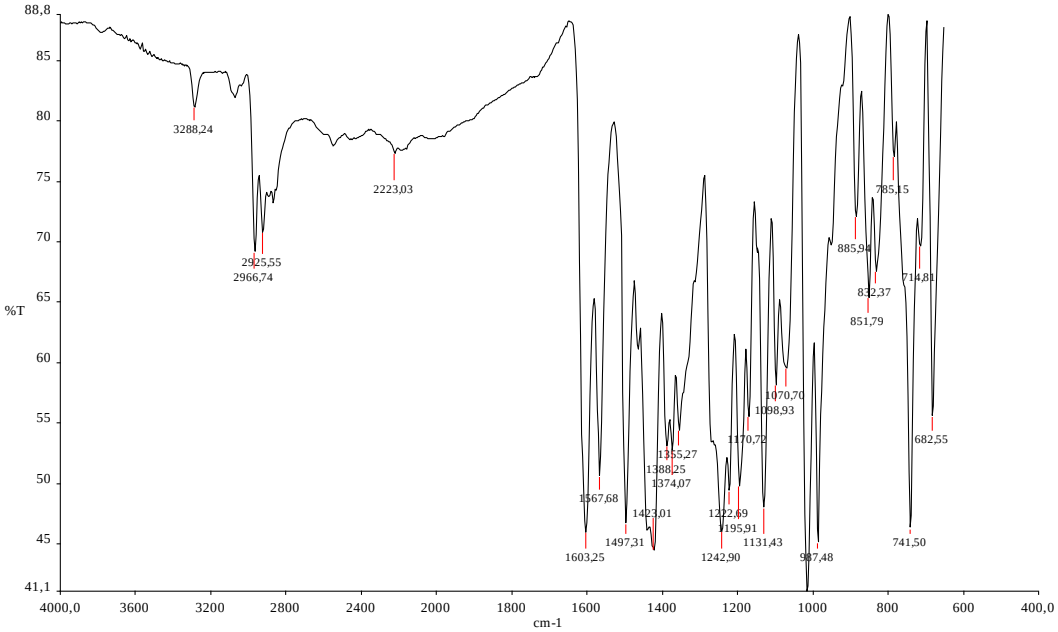
Şekil A.2 : 2 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



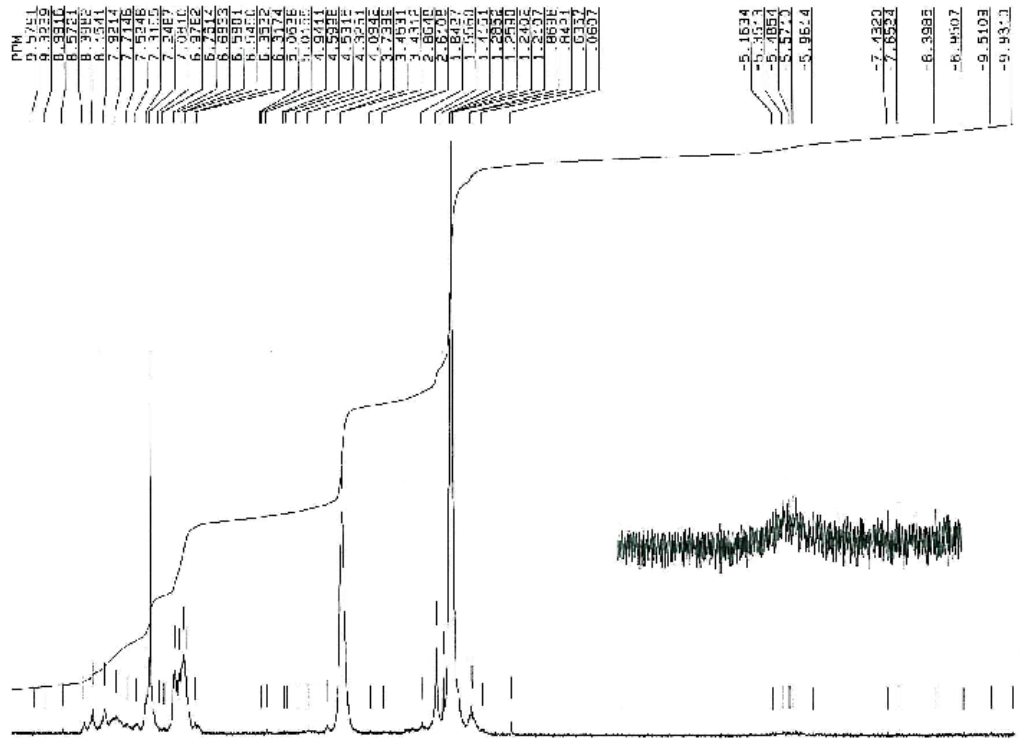
Şekil A.3 : 2 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$).



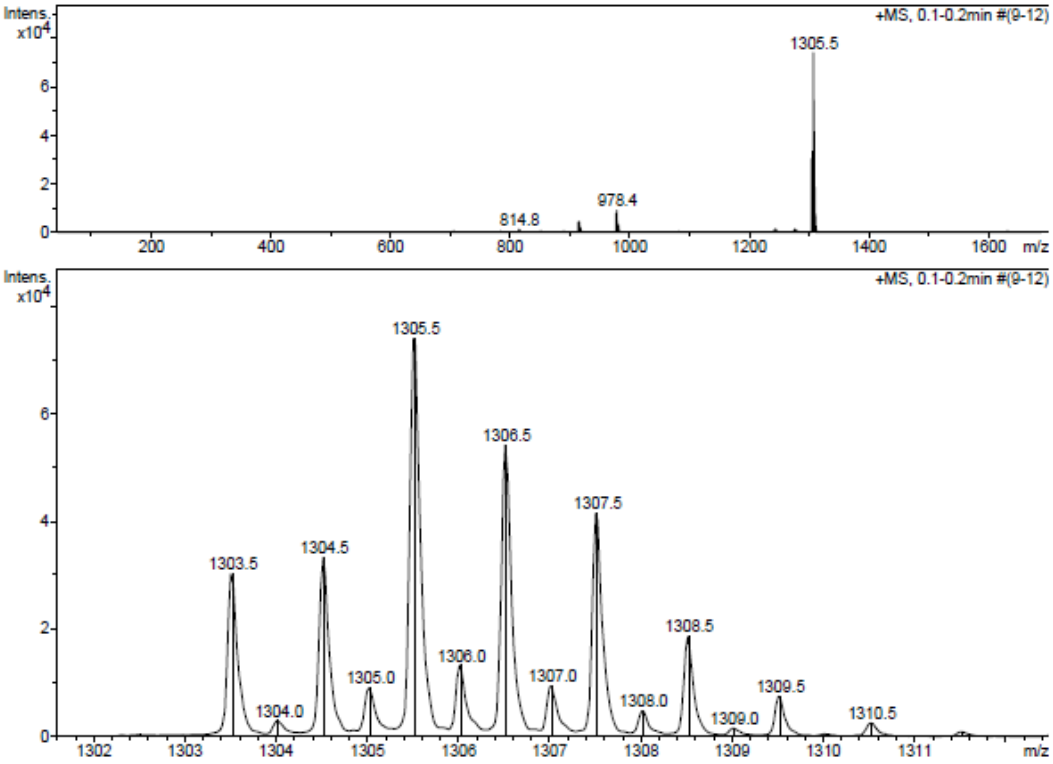
Şekil A.4 : 2 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu.



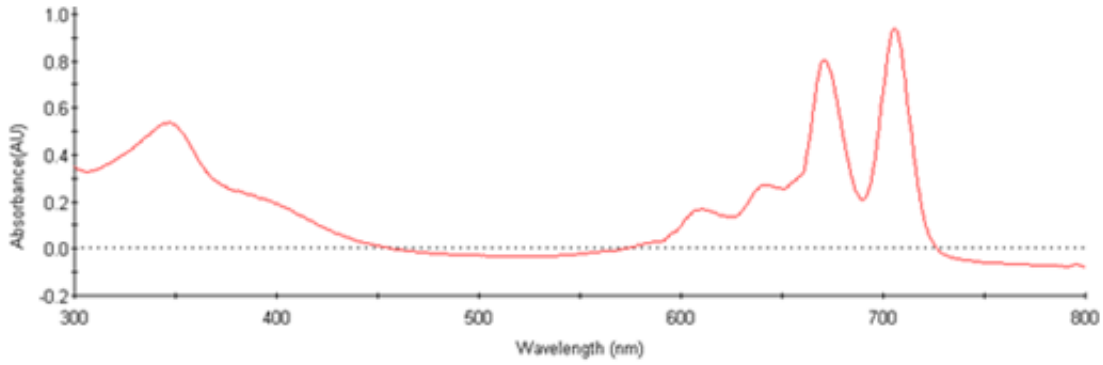
Şekil A.5 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



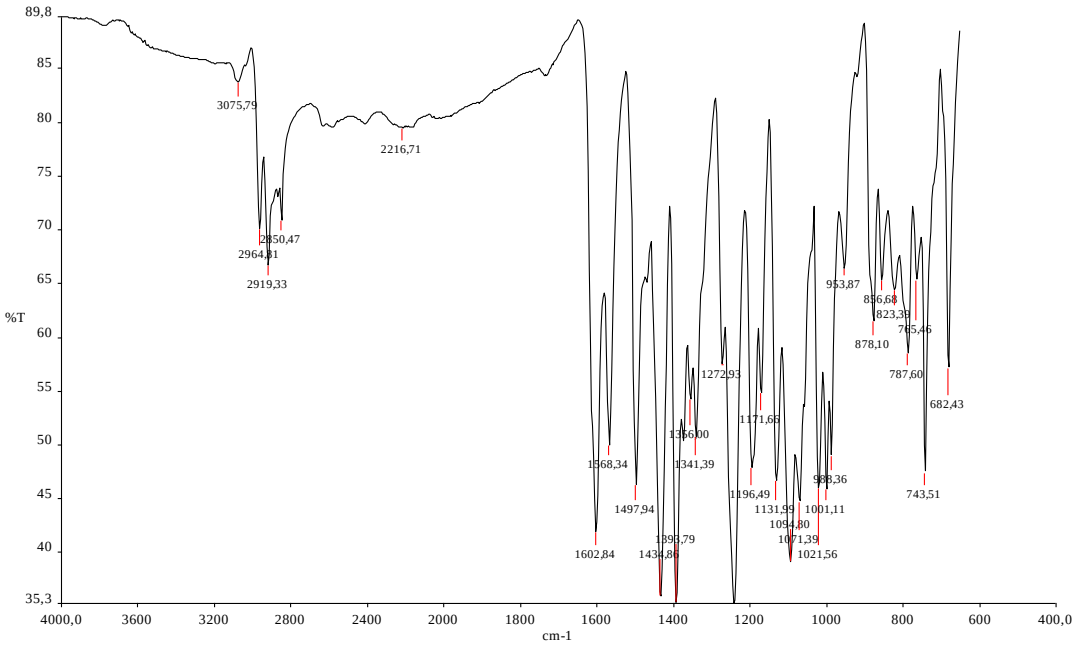
Şekil A.6 : 3 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



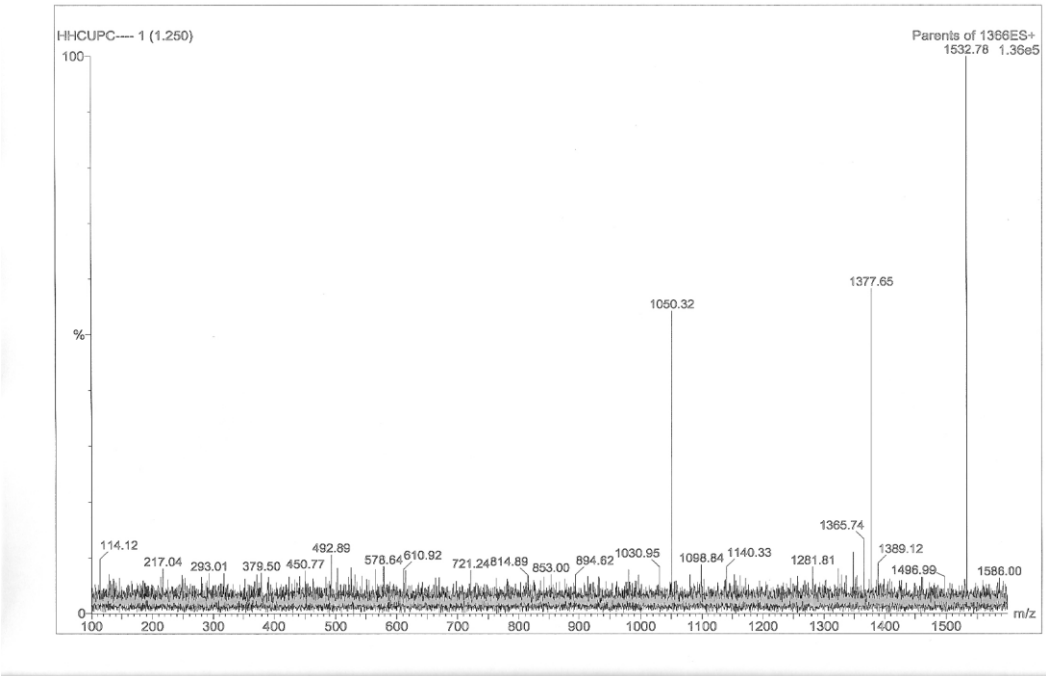
Şekil A.7 : 3 bileşiğine ait ES^{+}Mass spektrumu.



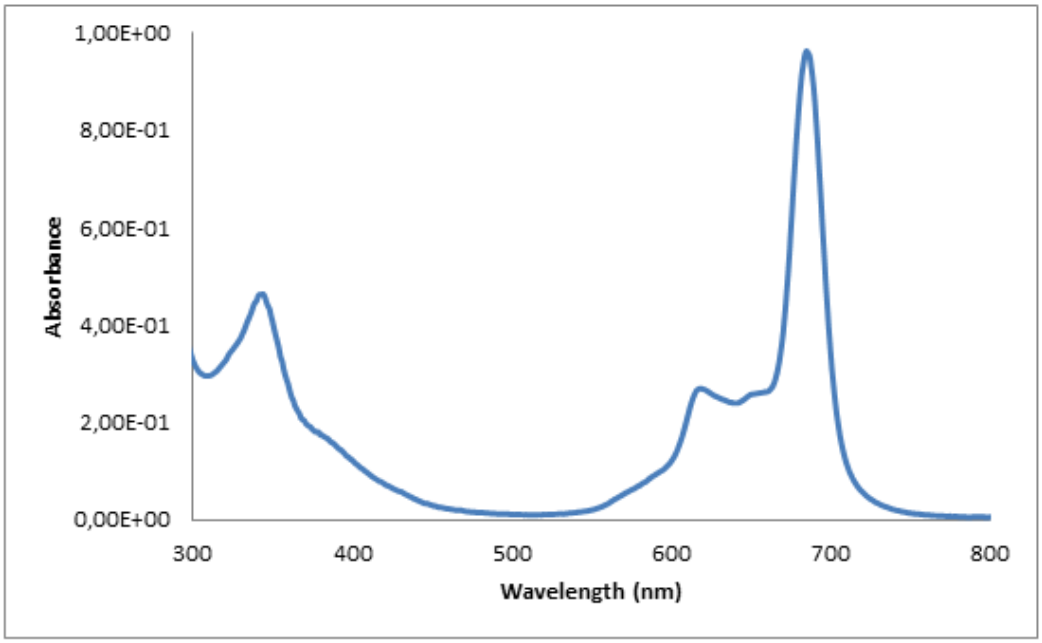
Şekil A.8 : 3 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).



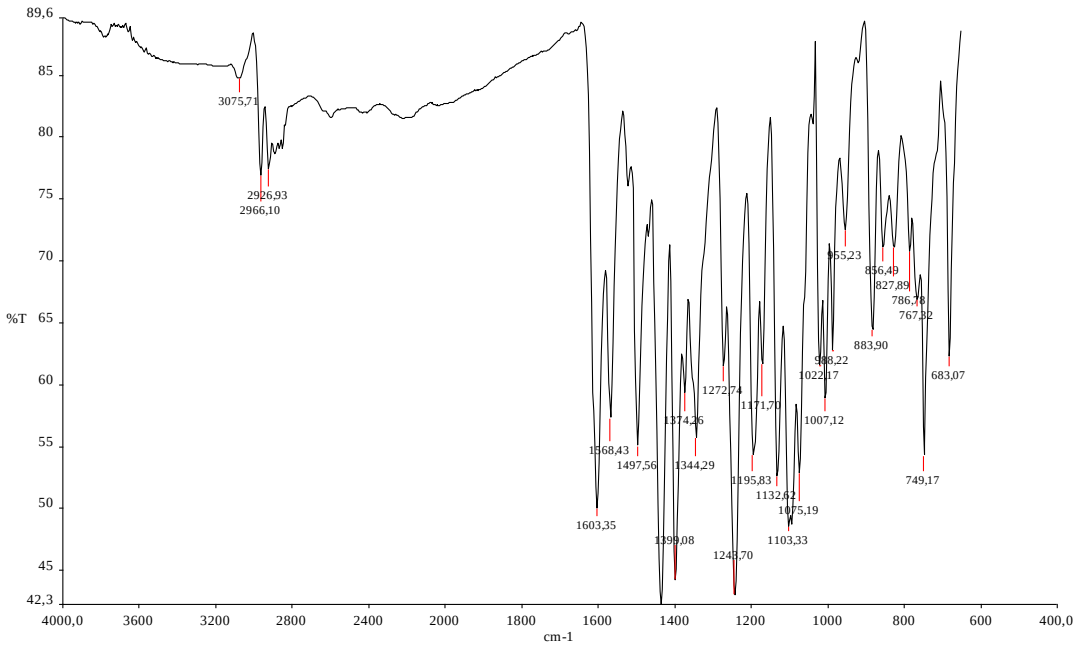
Şekil A.9 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



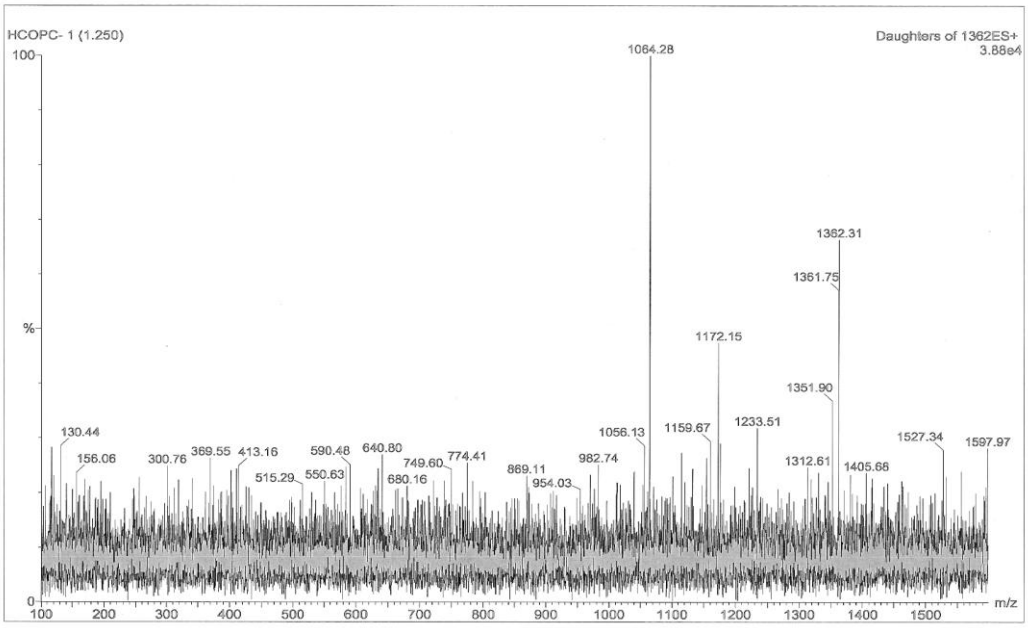
Şekil A.10 : 4 bileşiğine ait ES^{+}Mass spektrumu



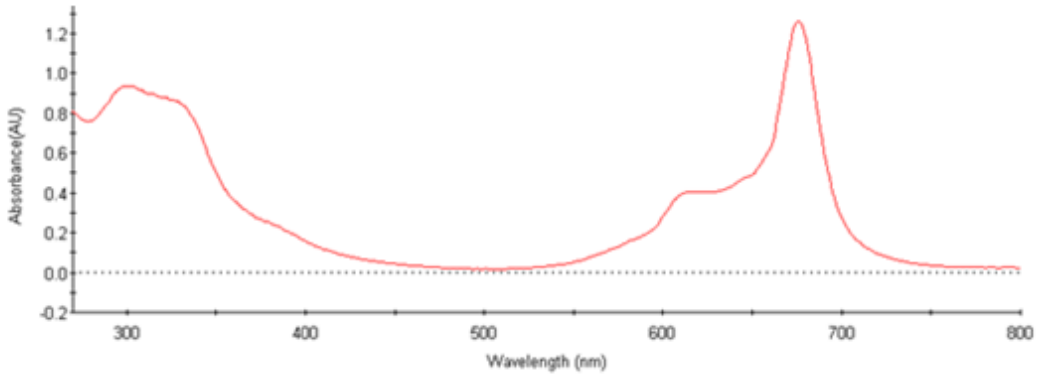
Şekil A.11 : 4 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)



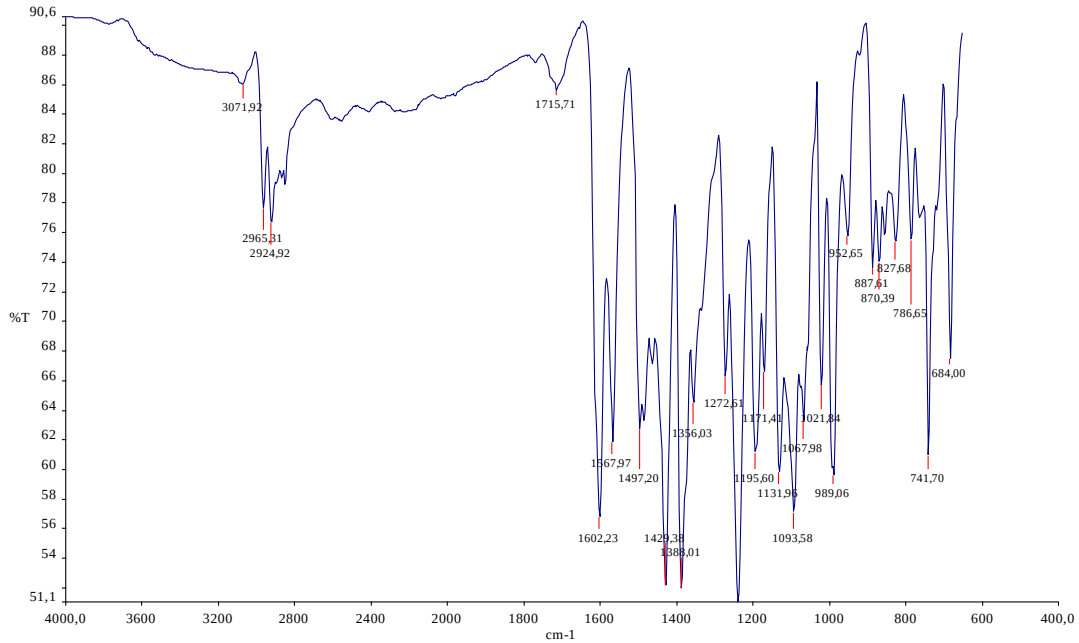
Şekil A.12 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu



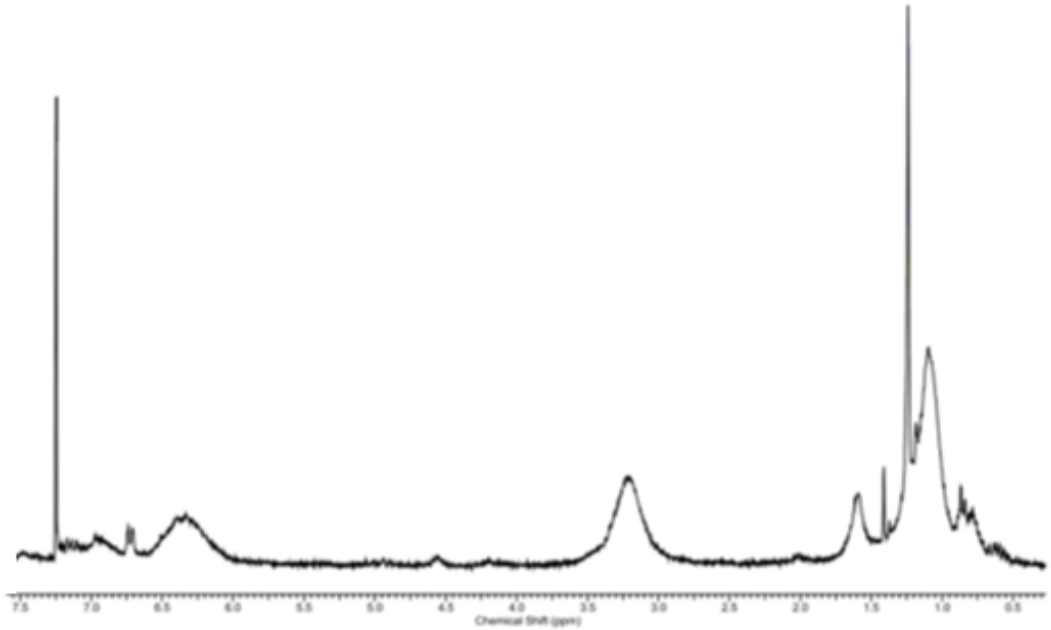
Şekil A.13 : 5 bileşiğine ait ES^{+}Mass spektrumu.



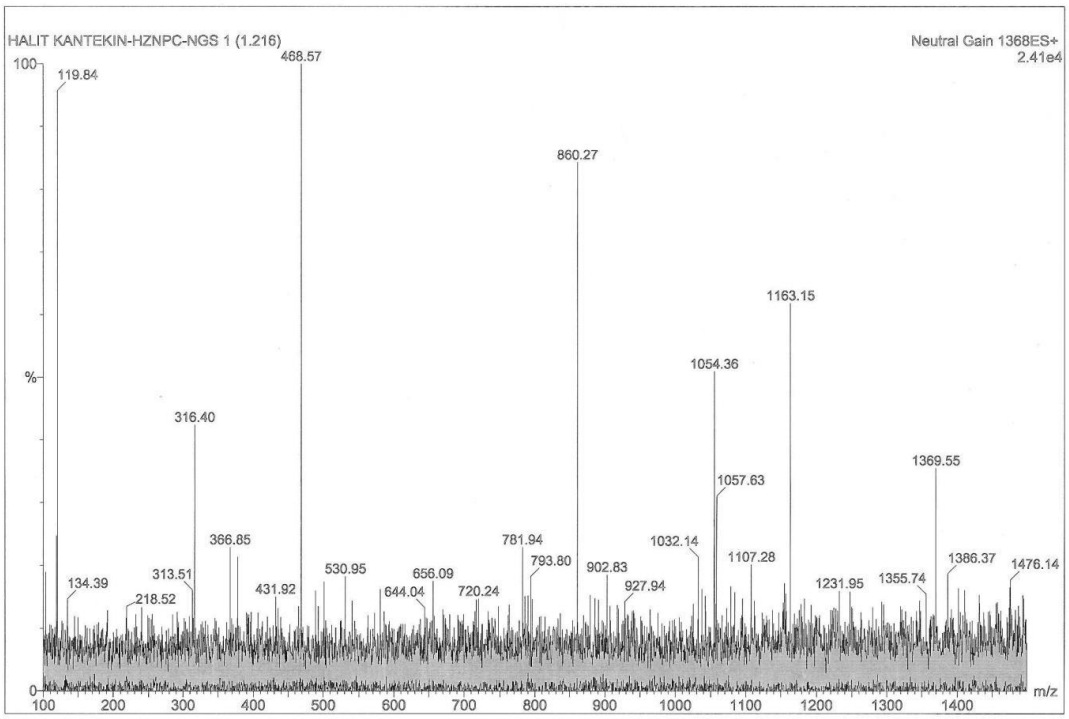
Şekil A.14 : 5 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$)



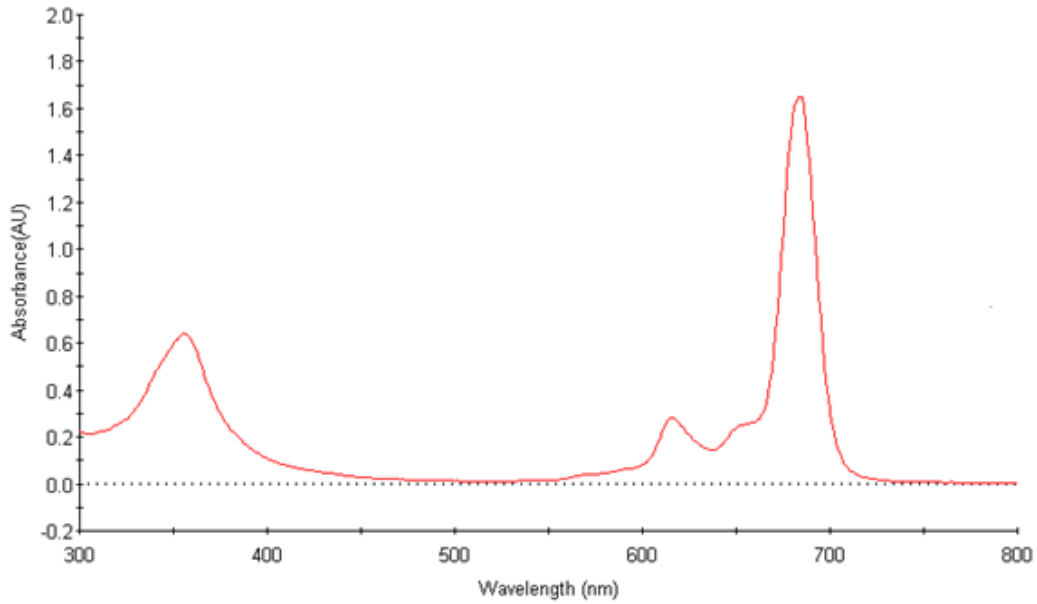
Şekil A.15 : 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu



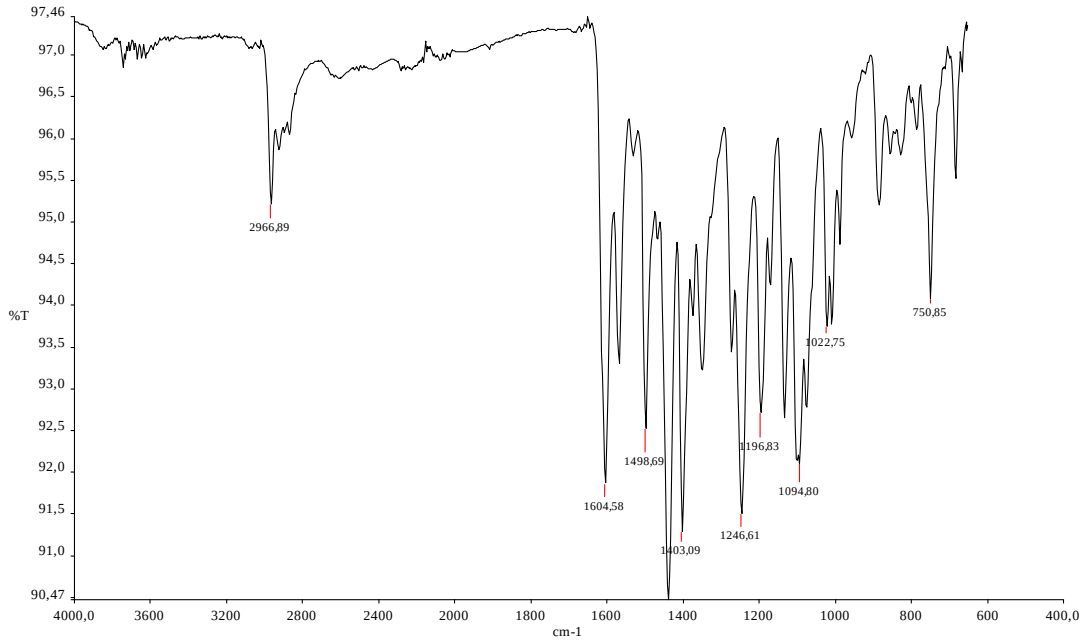
Şekil A.16 : 6 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



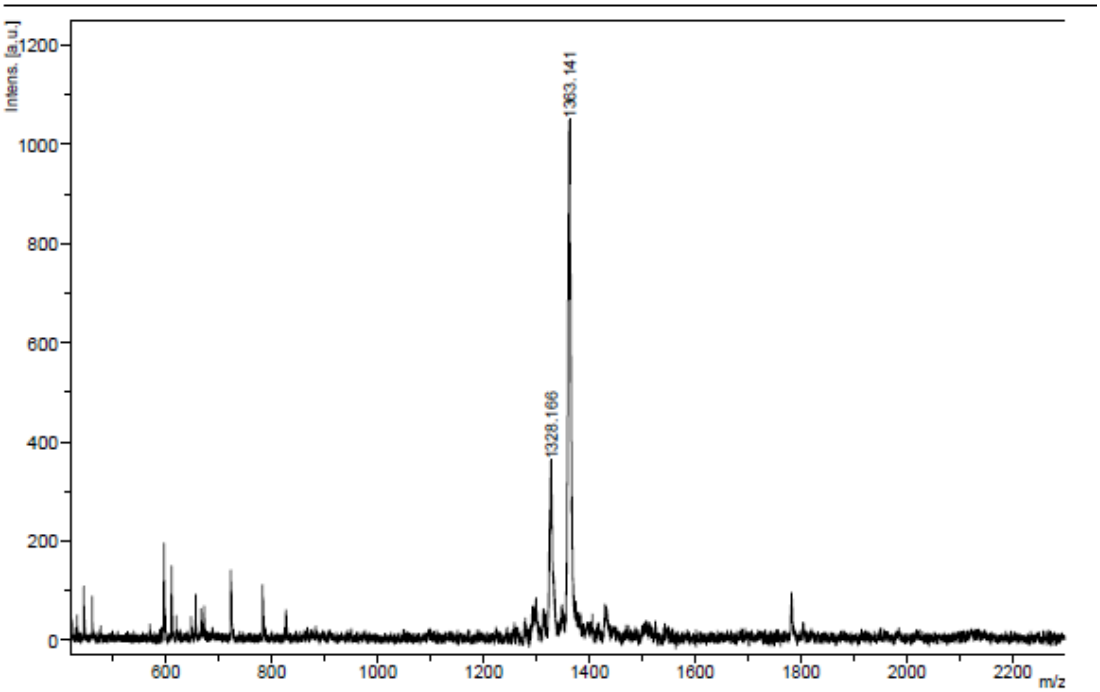
Şekil A.17 : 6 bileşiğine ait ES^{+}Mass spektrumu.



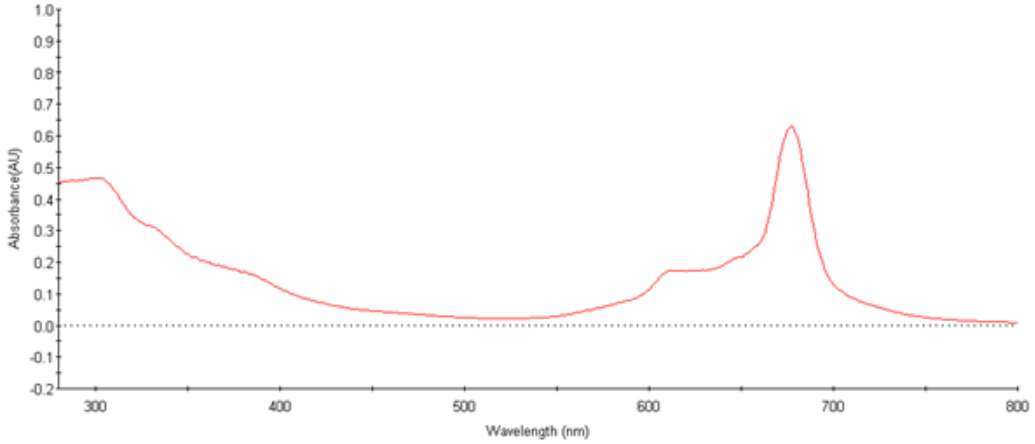
Şekil A.18 : 6 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).



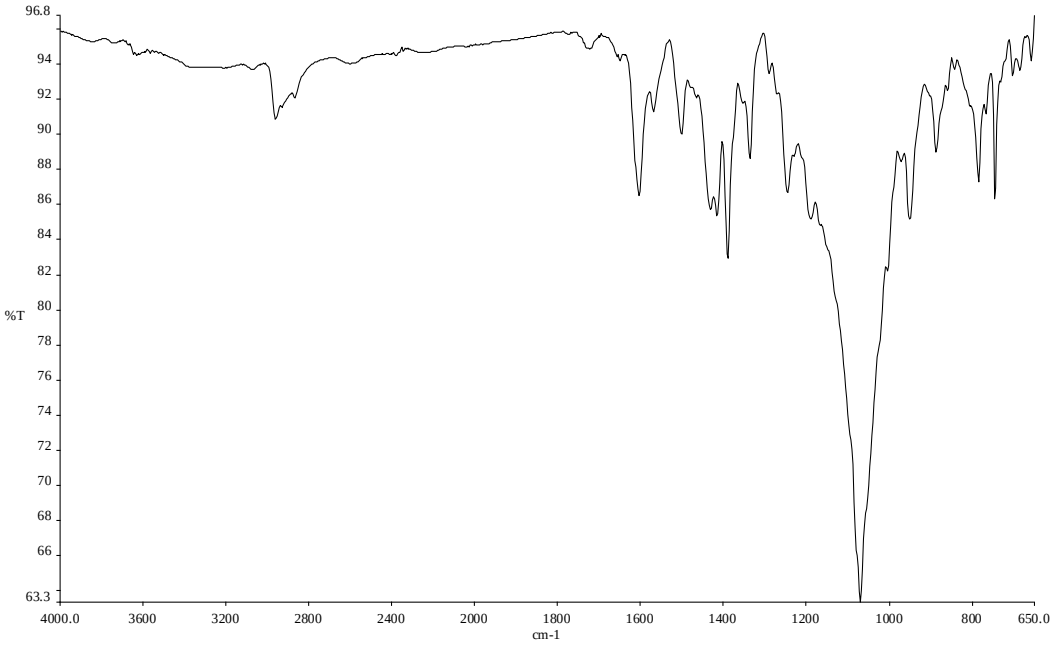
Şekil A.19 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



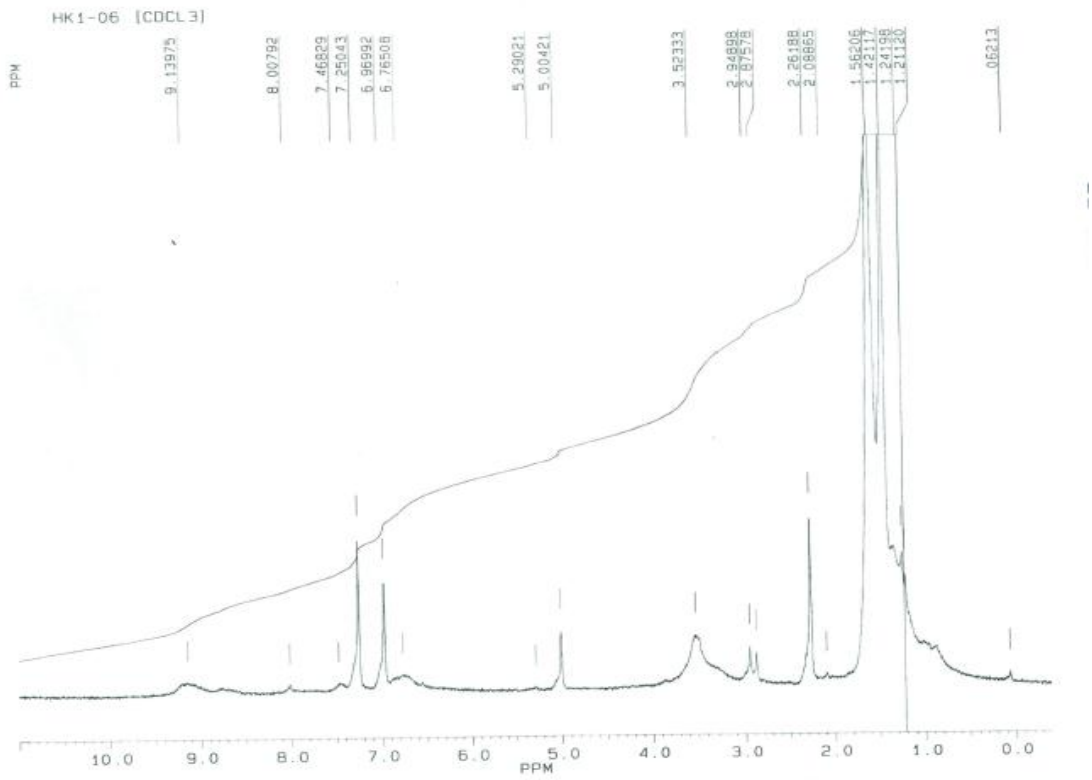
Şekil A.20 : 7 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu.



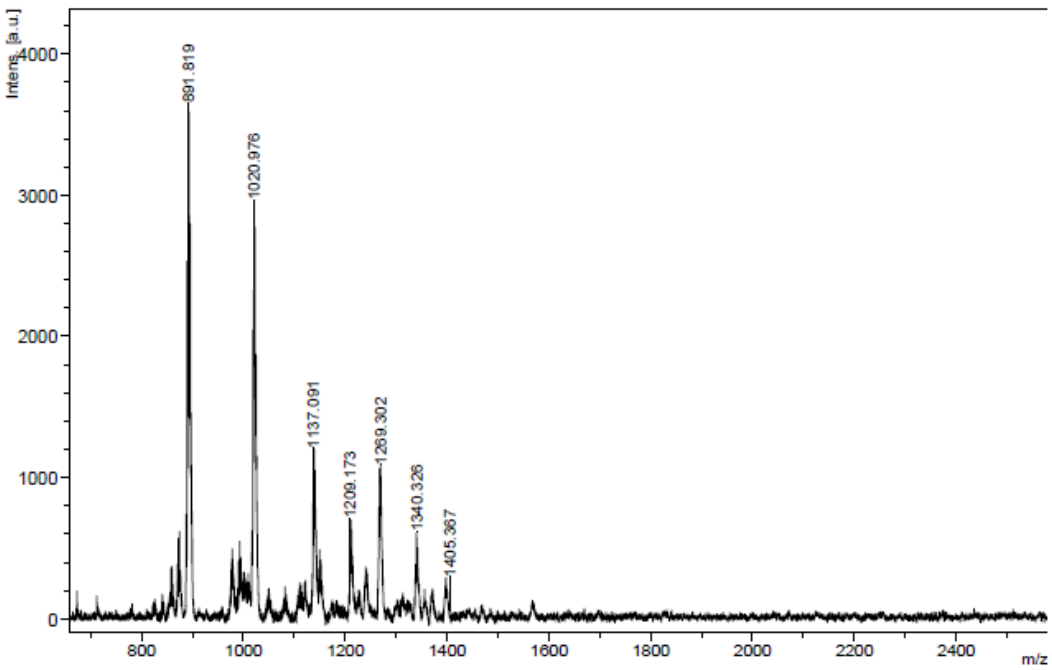
Şekil A.21 : 7 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).



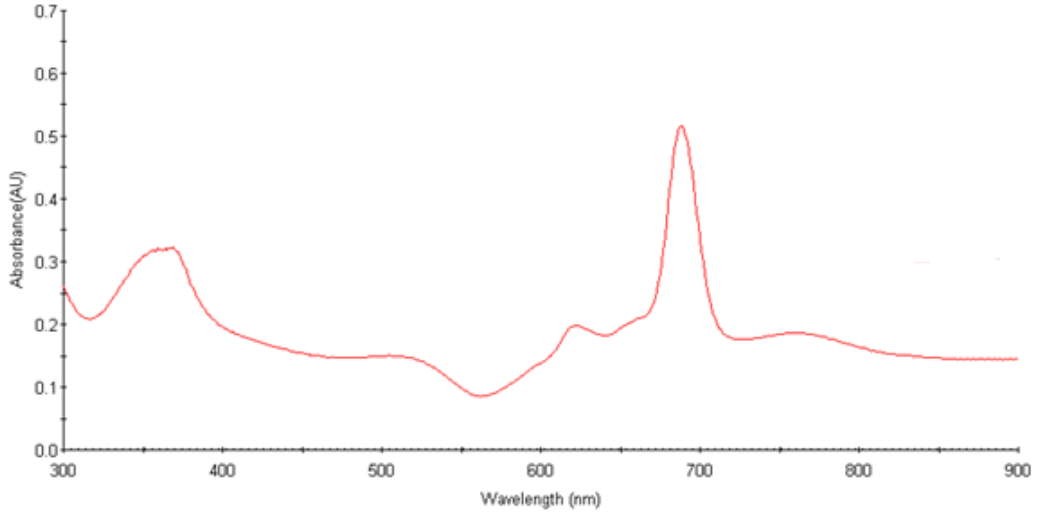
Şekil A.22 : 8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



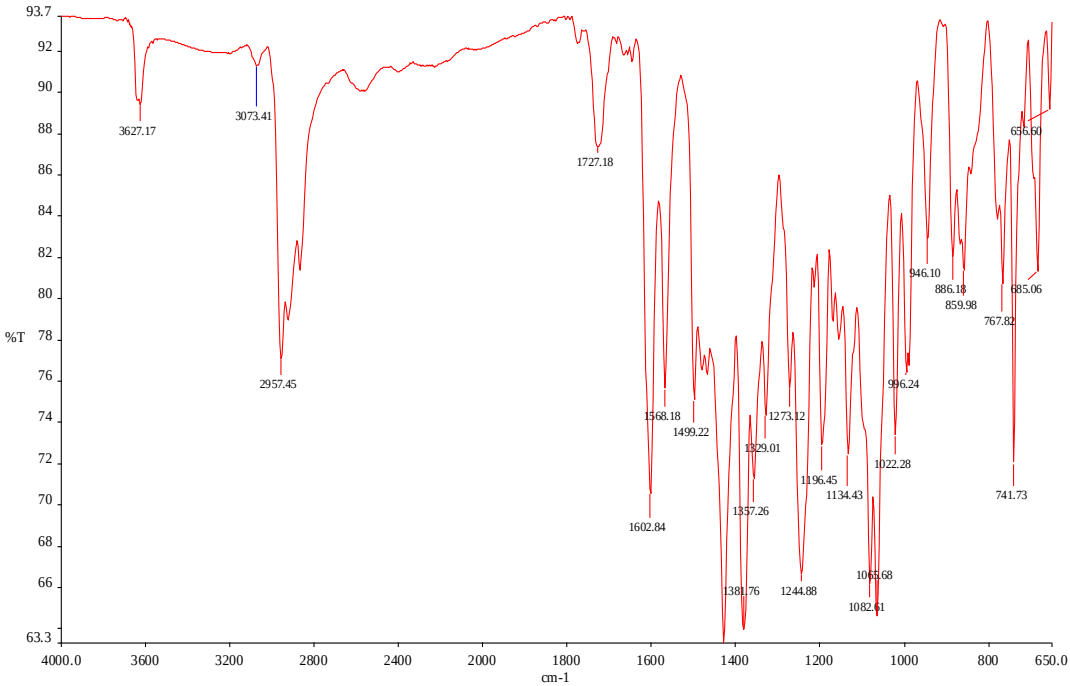
Şekil A.23 : 8 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



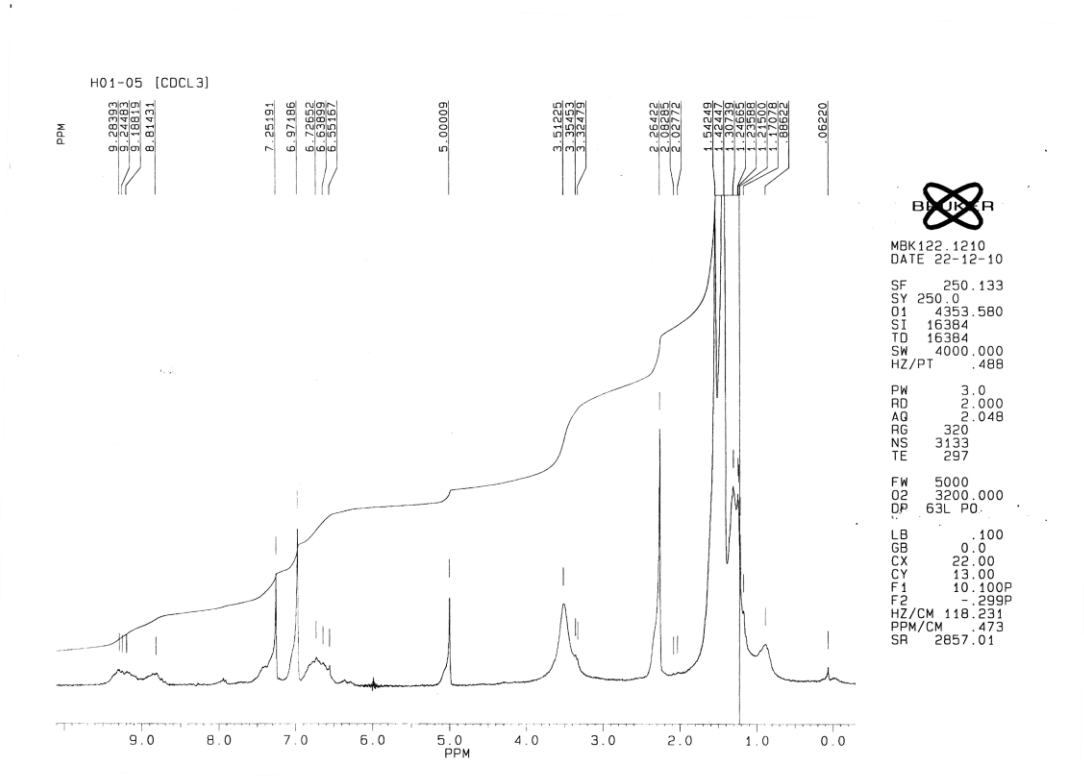
Şekil A.24 : 8 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu



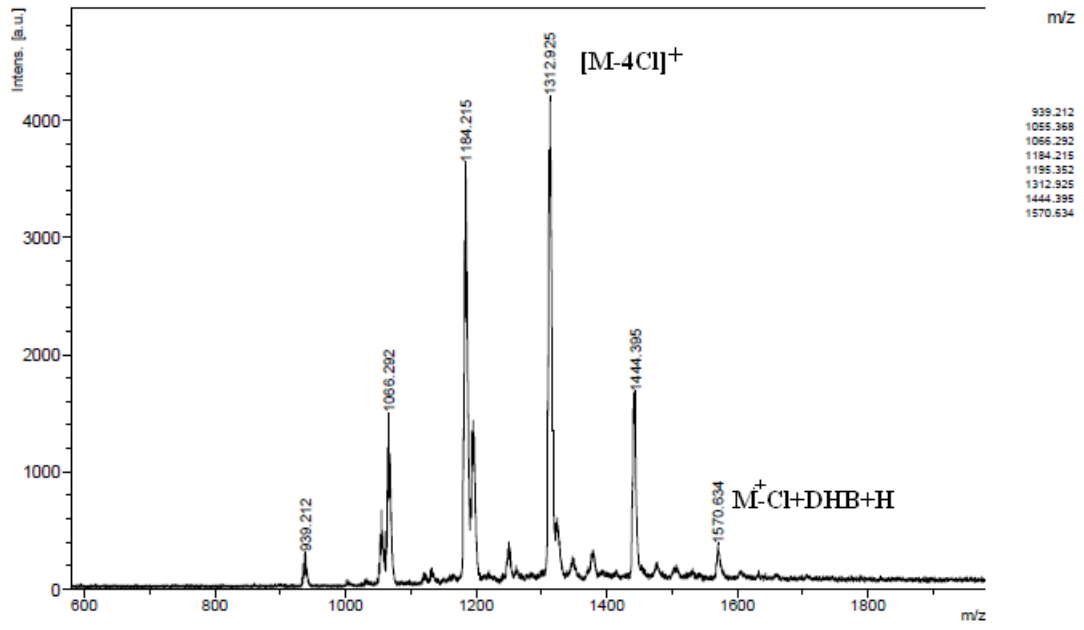
Şekil A.25 : 8 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).



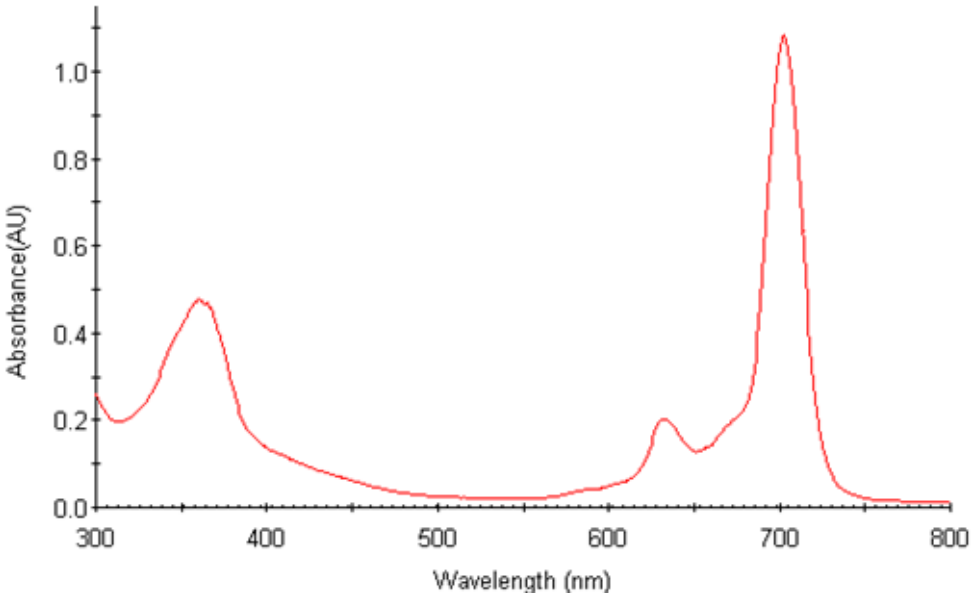
Şekil A.26 : 9 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



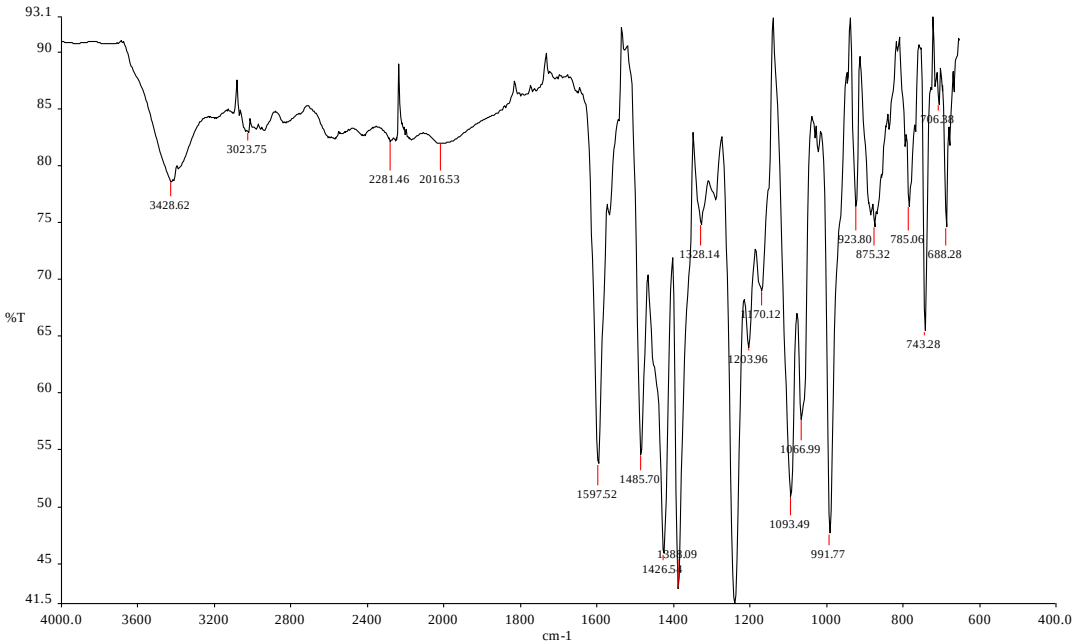
Şekil A.27 : 9 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



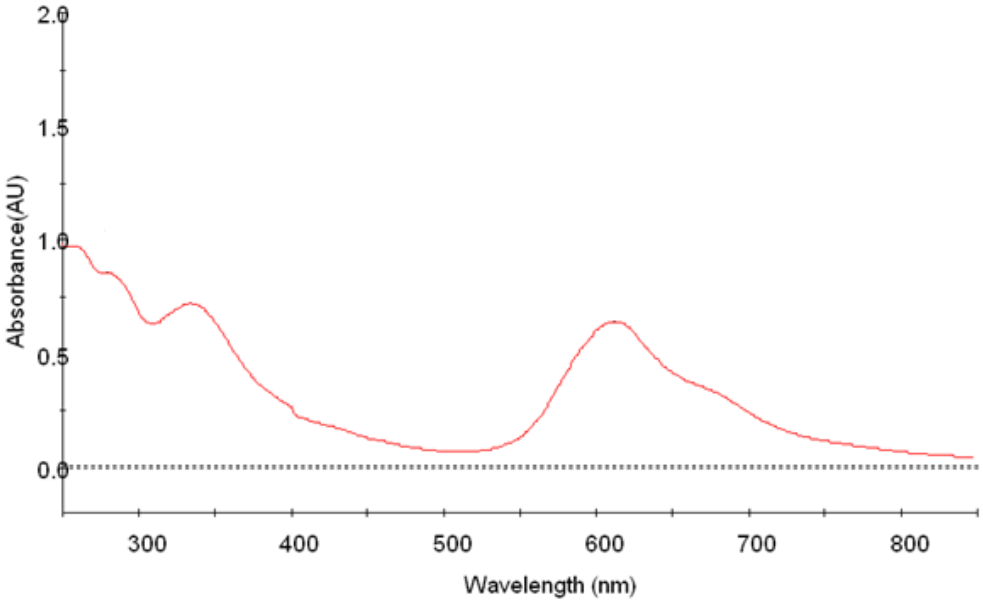
Şekil A.28 : 9 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu.



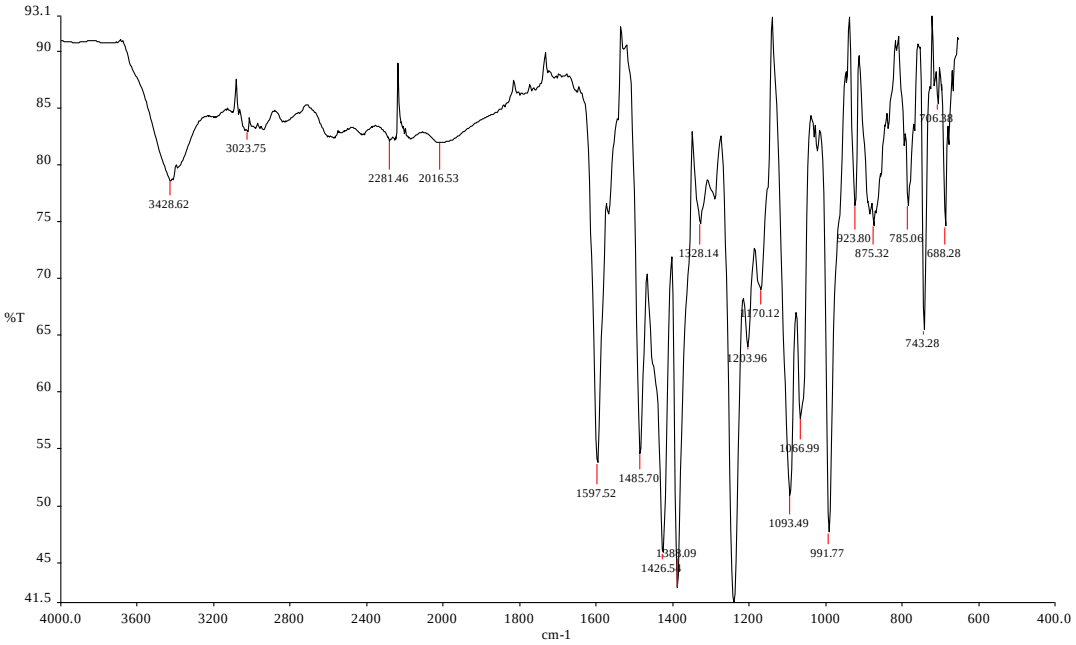
Şekil A.29 : 9 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).



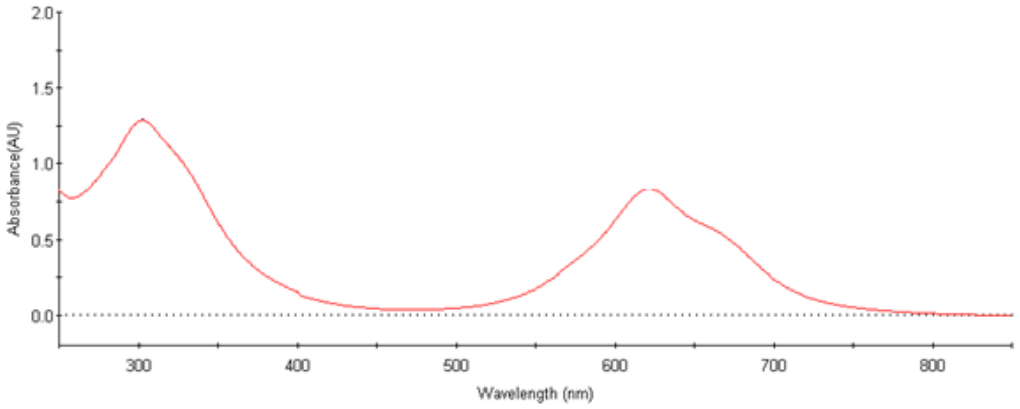
Şekil A.30 : 10 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



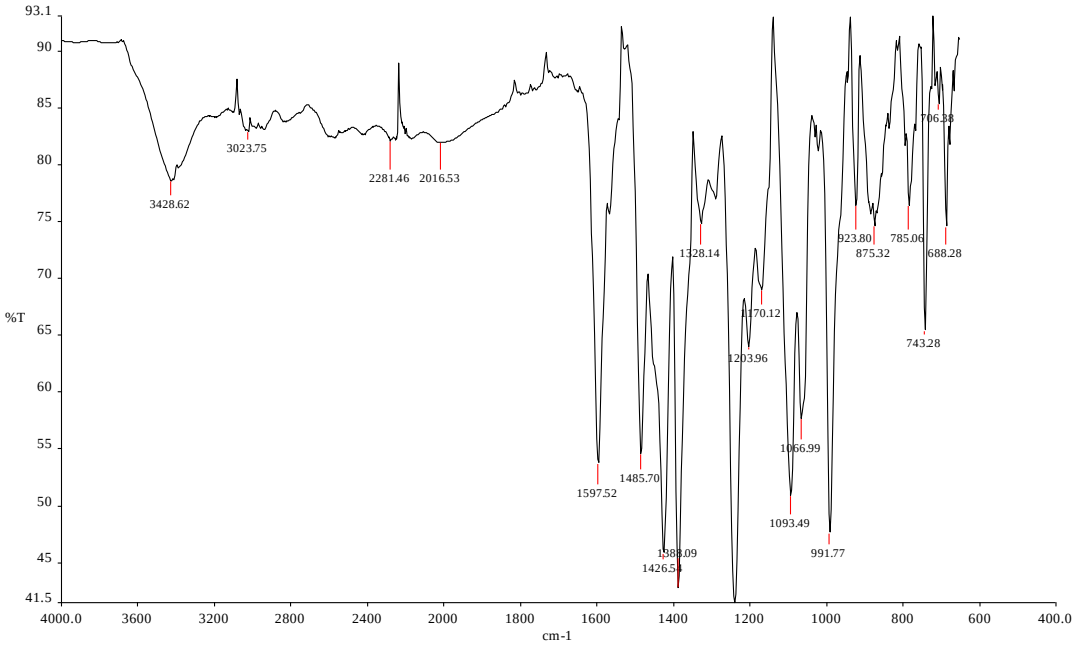
Şekil A.31 : 10 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O)**.**



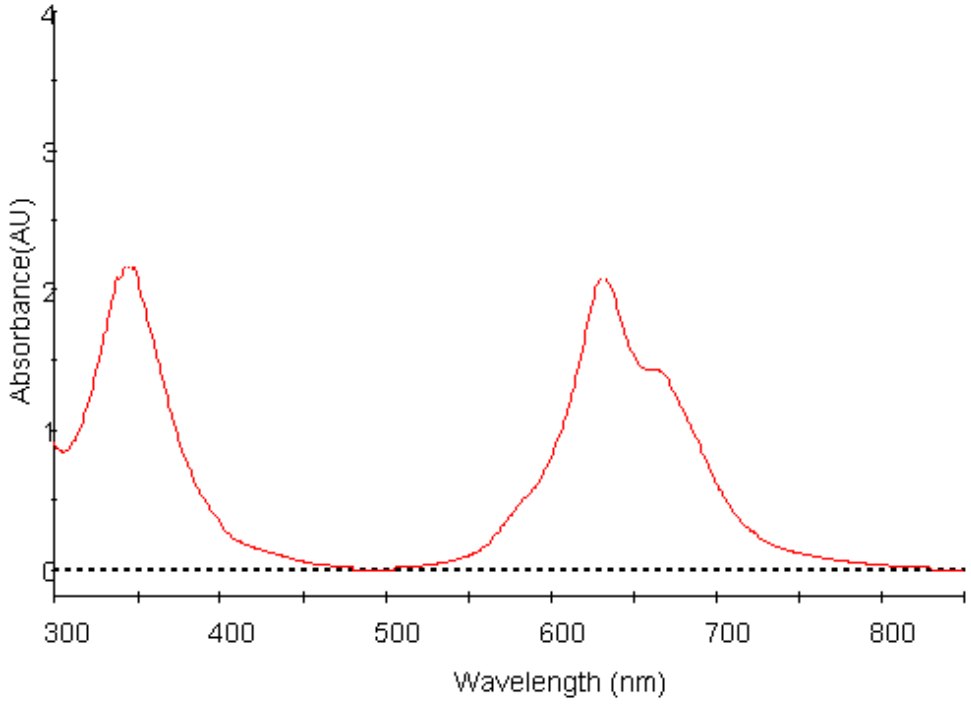
Şekil A.32 : 11 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



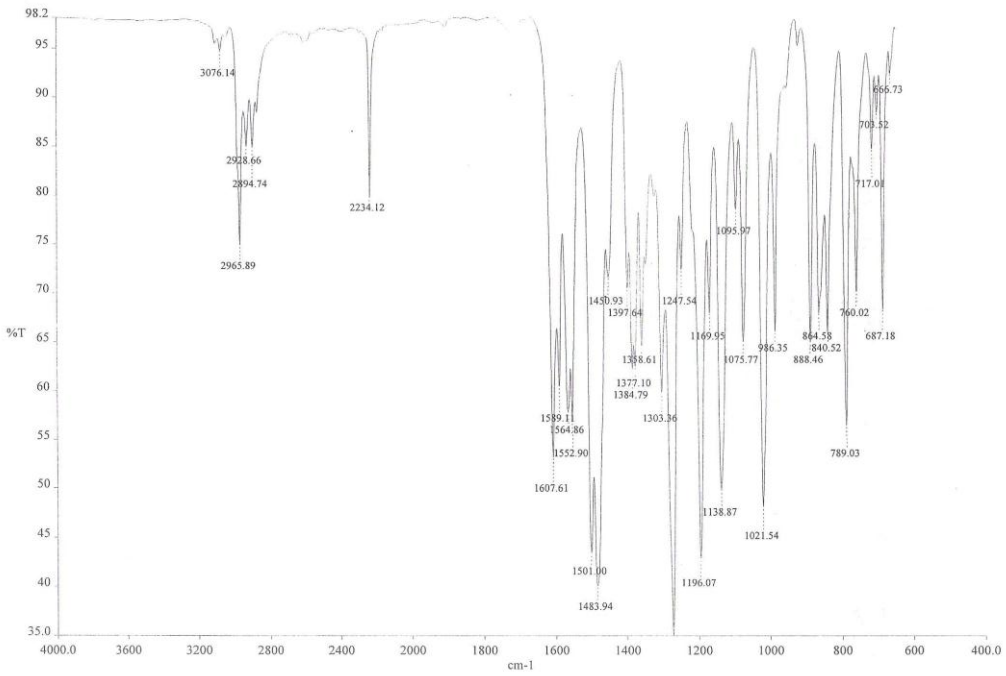
Şekil A.33 : 11 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O)**.**



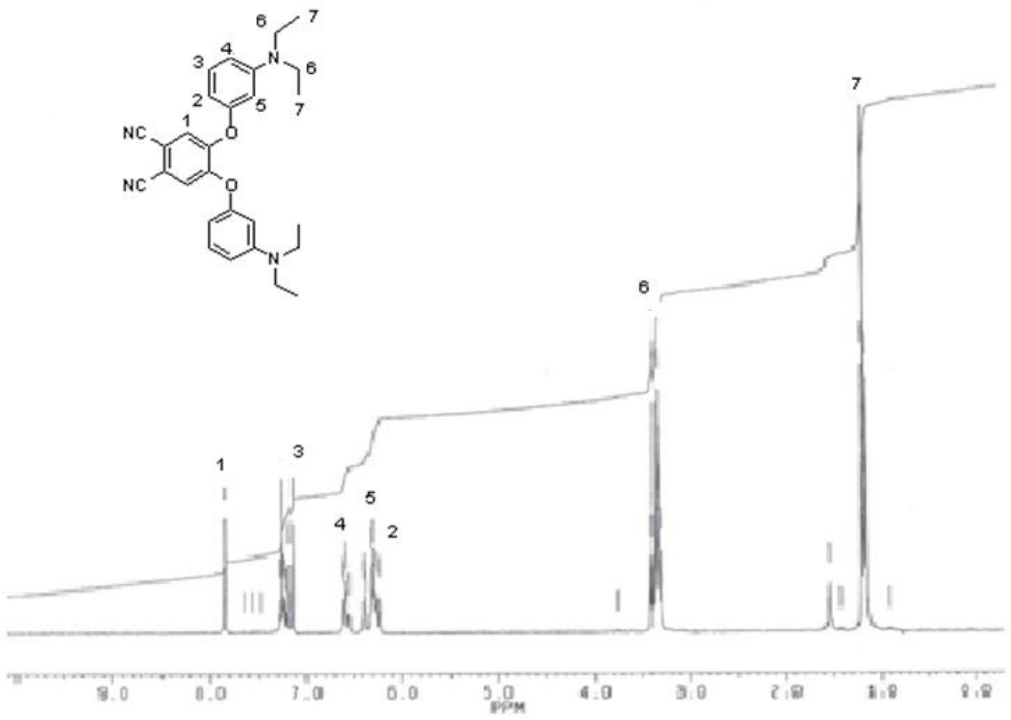
Şekil A.34 : 12 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



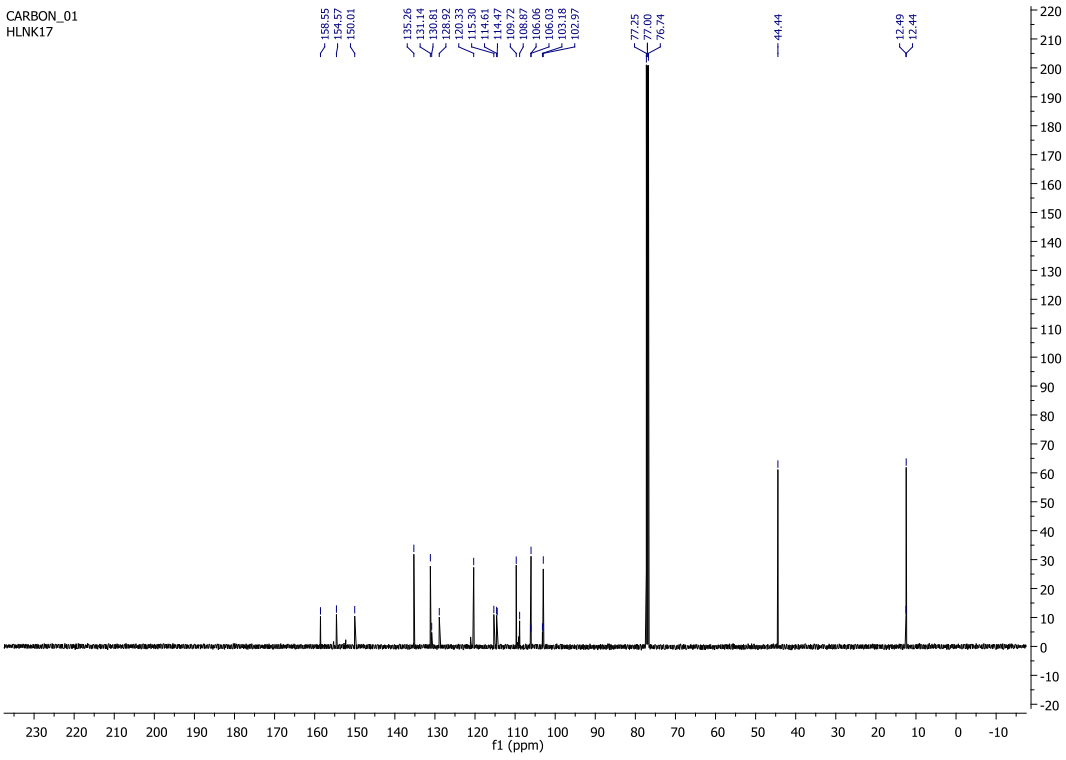
Şekil A.35 : 12 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O).



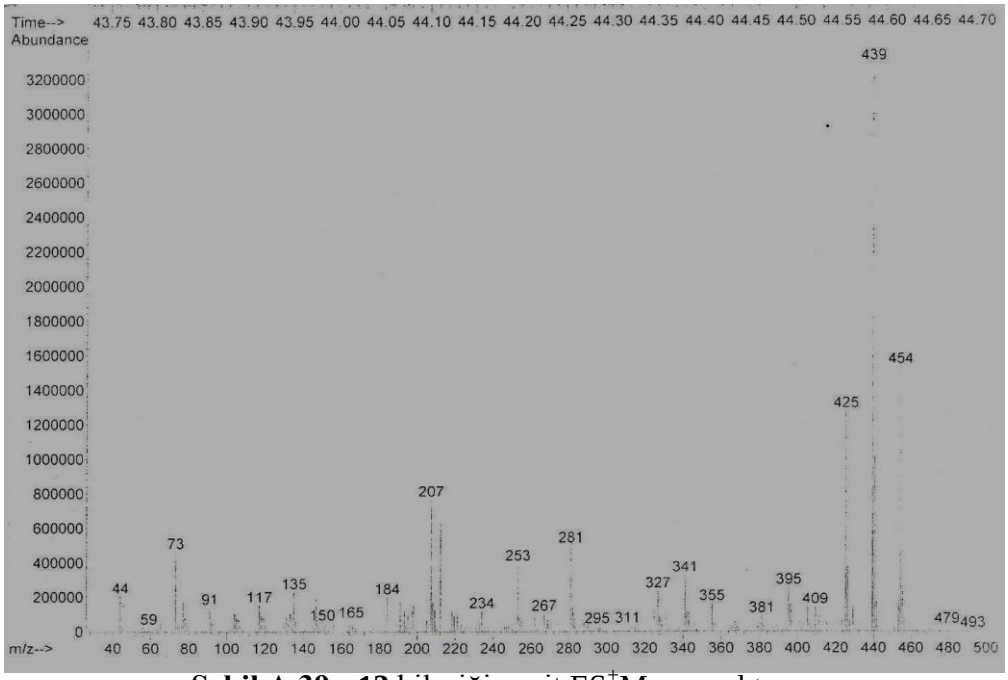
Şekil A.36 : 13 bileşiğine ait FT-IR spektrumu



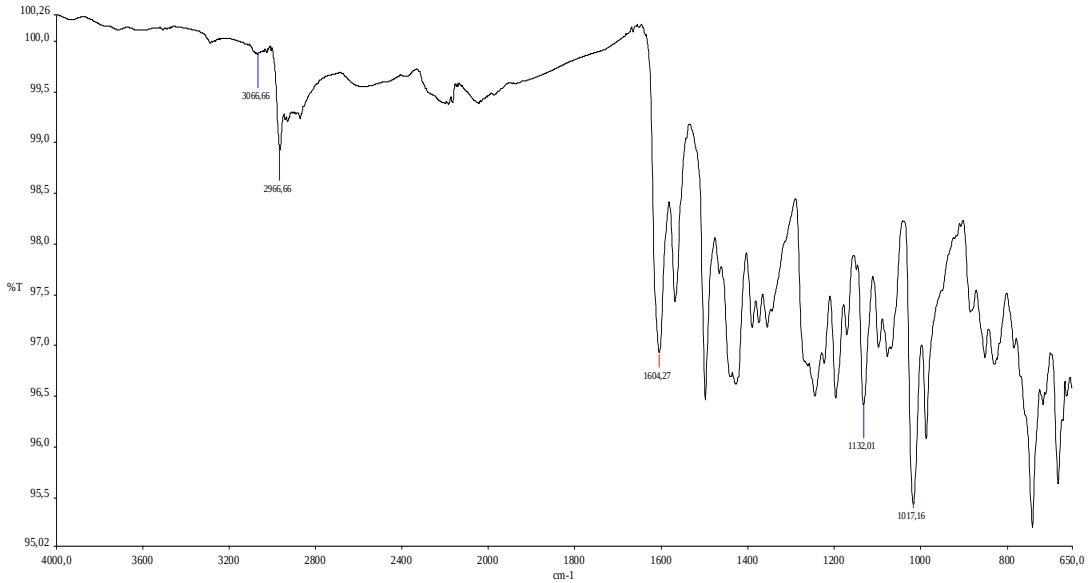
Şekil A.37 : 13 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



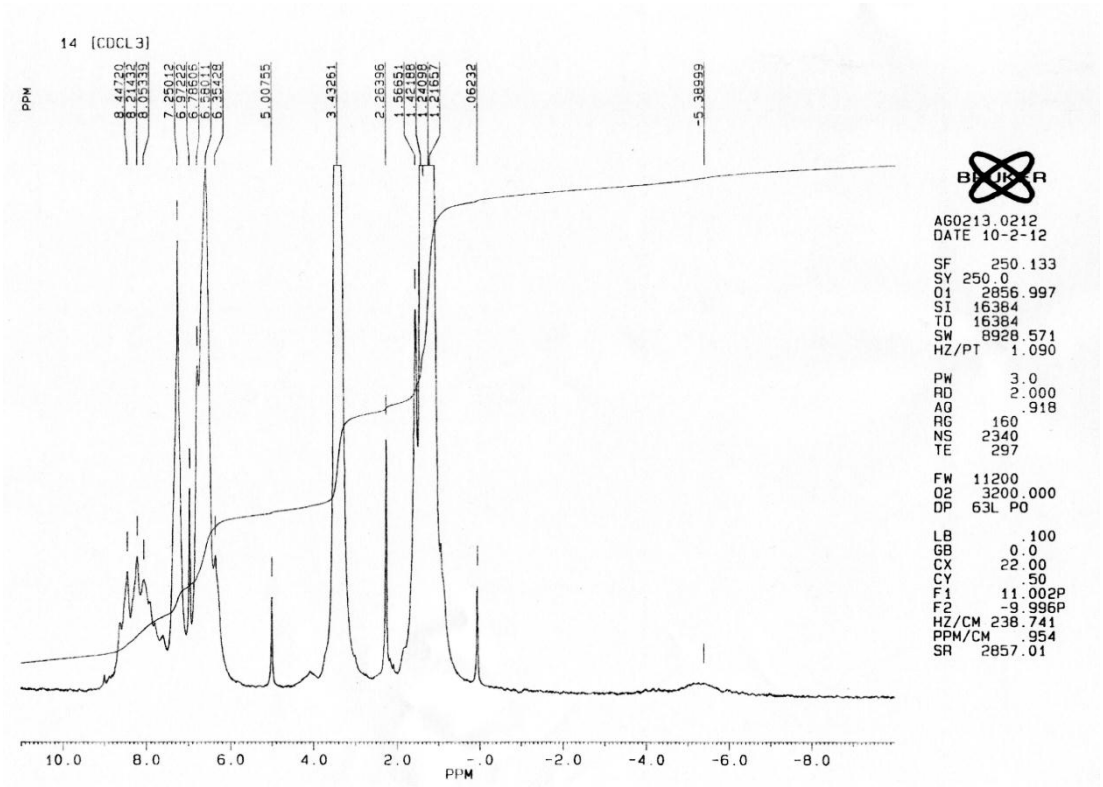
Şekil A.38 : 13 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$).



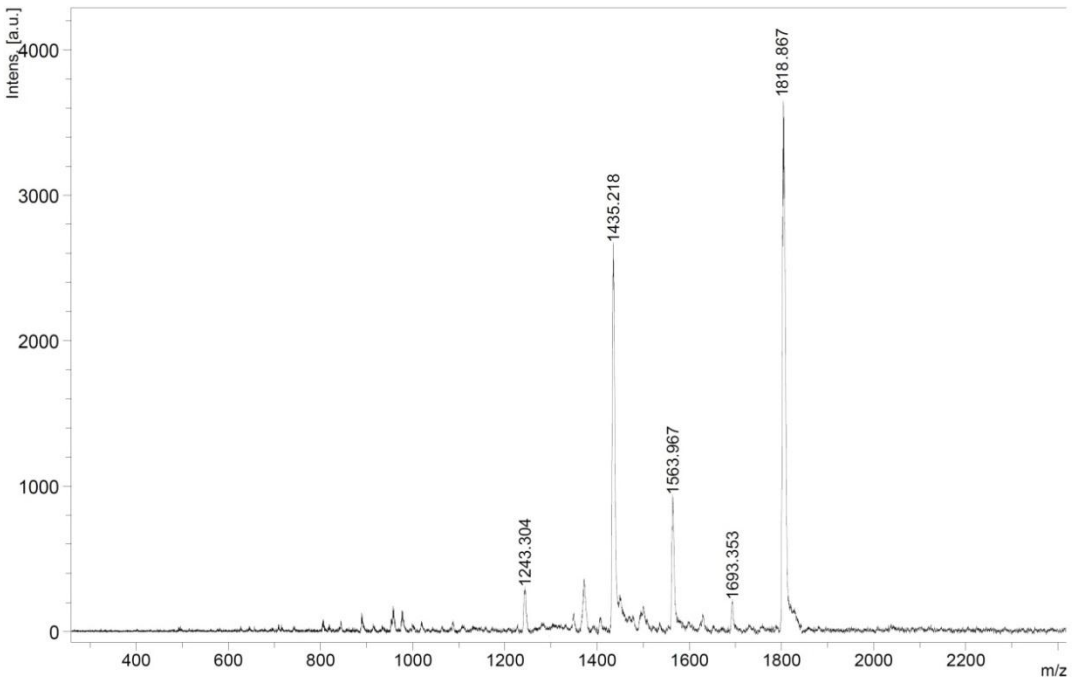
Şekil A.39 : 13 bileşiğine ait ES^{+}Mass spektrumu.



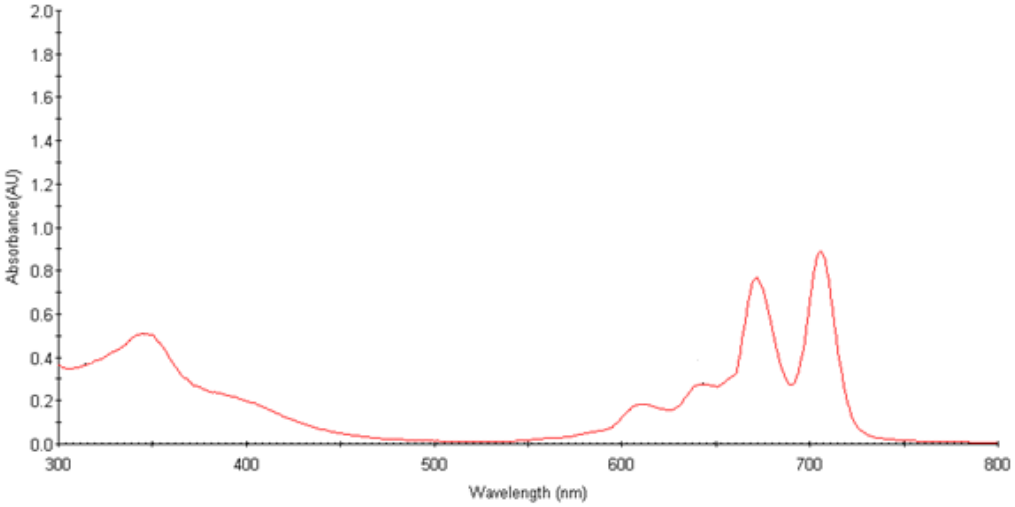
Şekil A.40 : 14 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



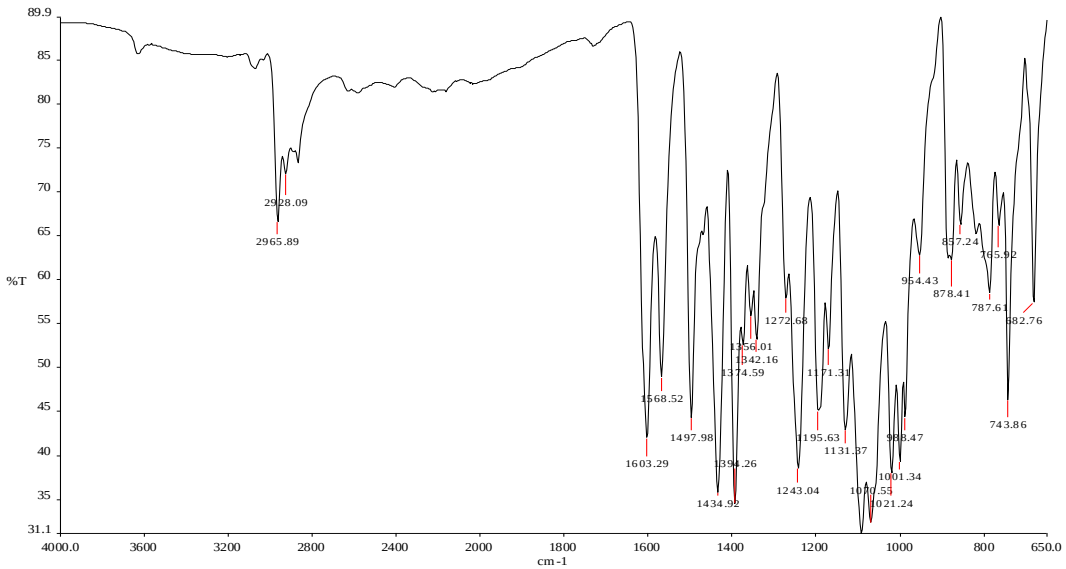
Şekil A.41 : 14 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



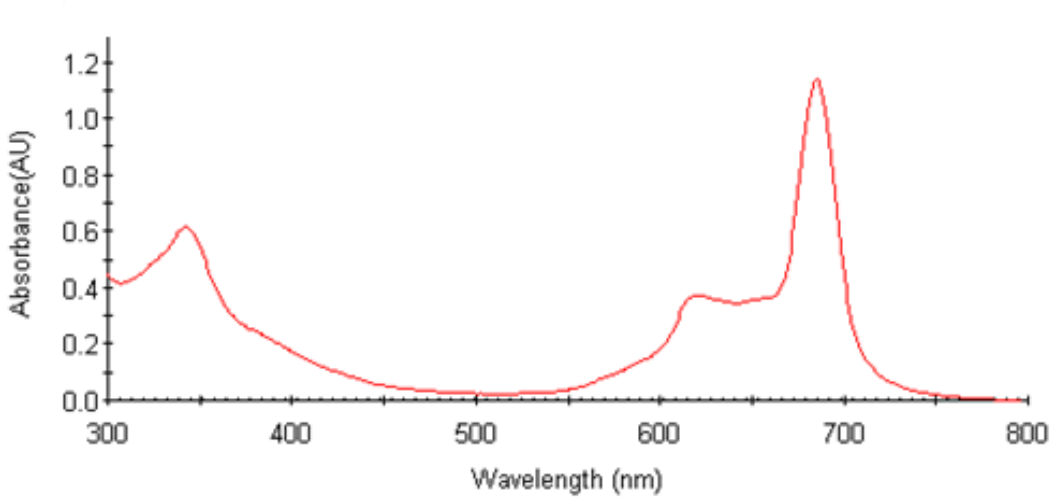
Şekil A.42 : 14 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu.



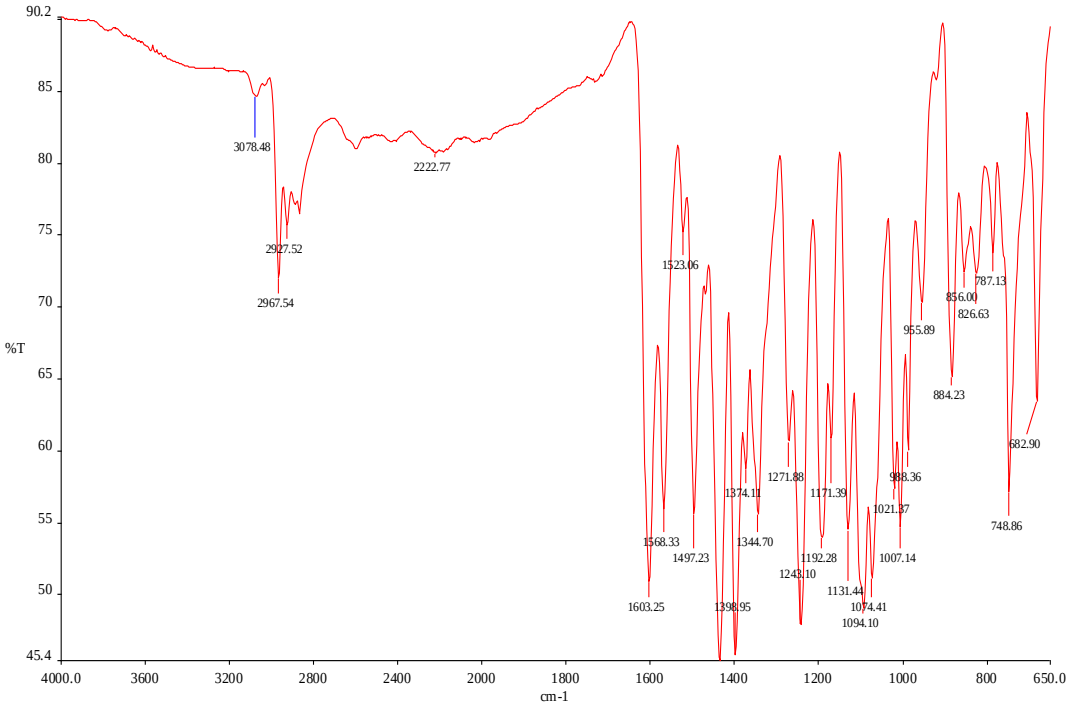
Şekil A.43 : 14 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).



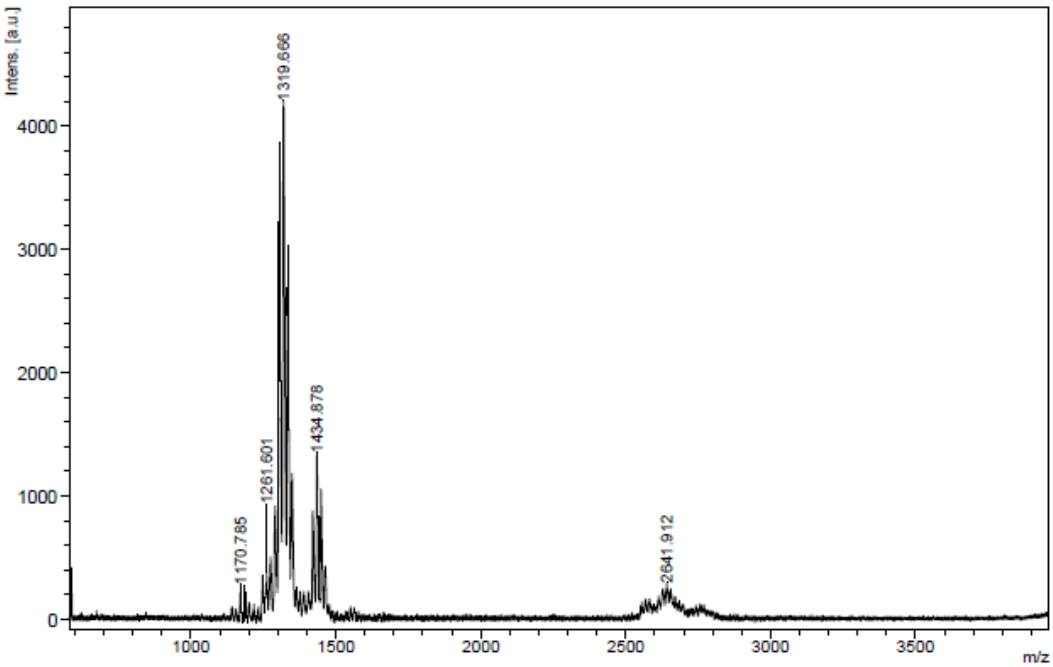
Şekil A.44 : 15 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



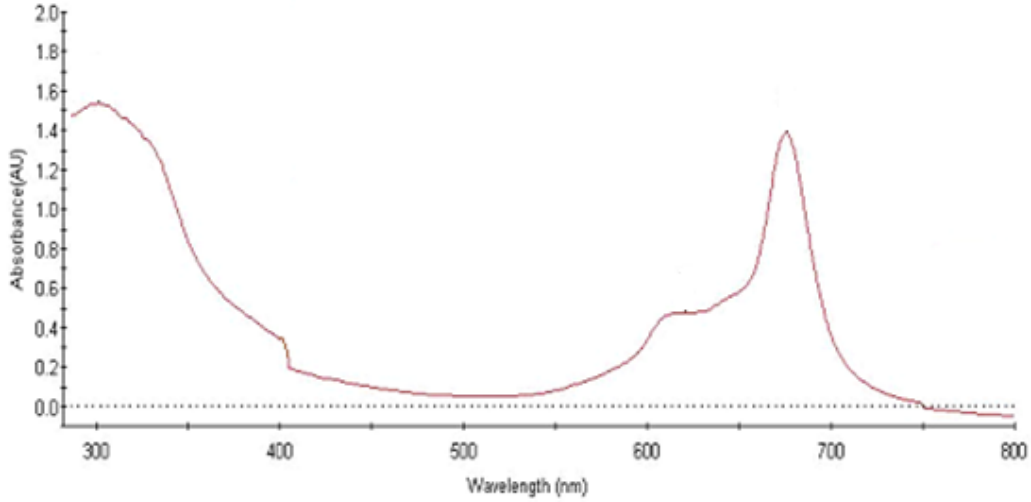
Şekil A.45 : 15 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).



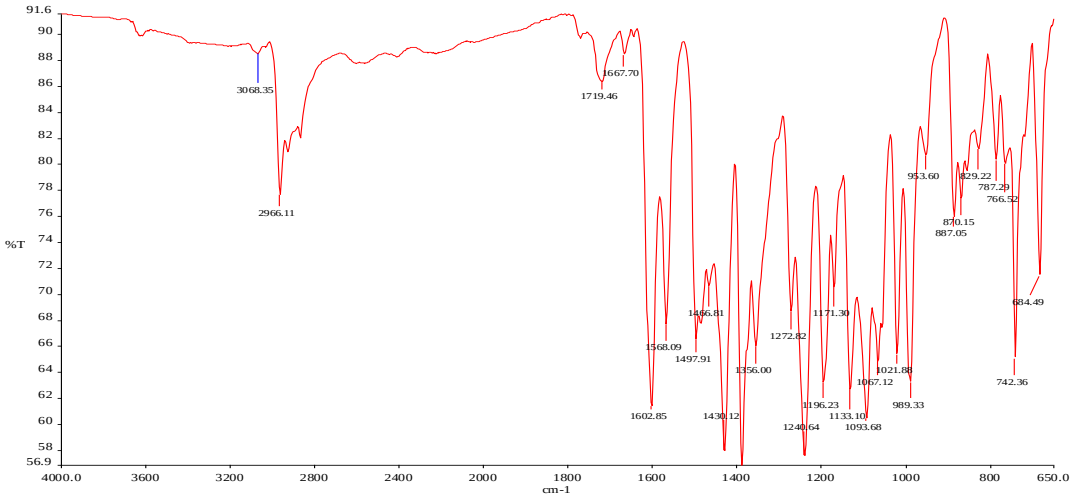
Şekil A.46 : 16 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



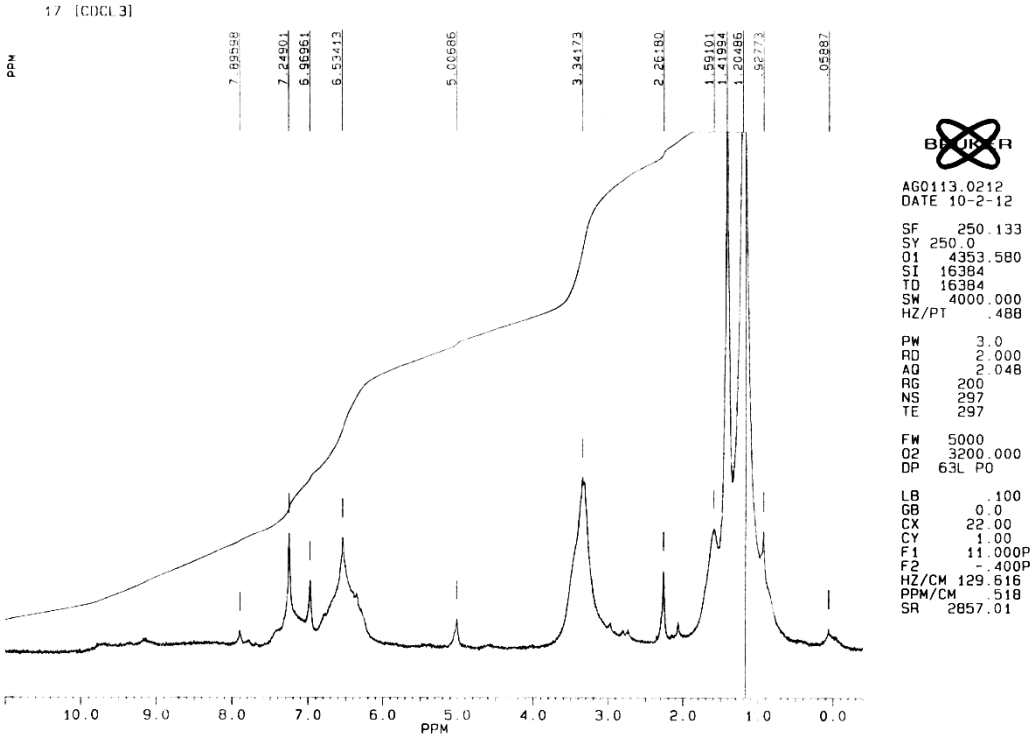
Şekil A.47 : **16** bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu.



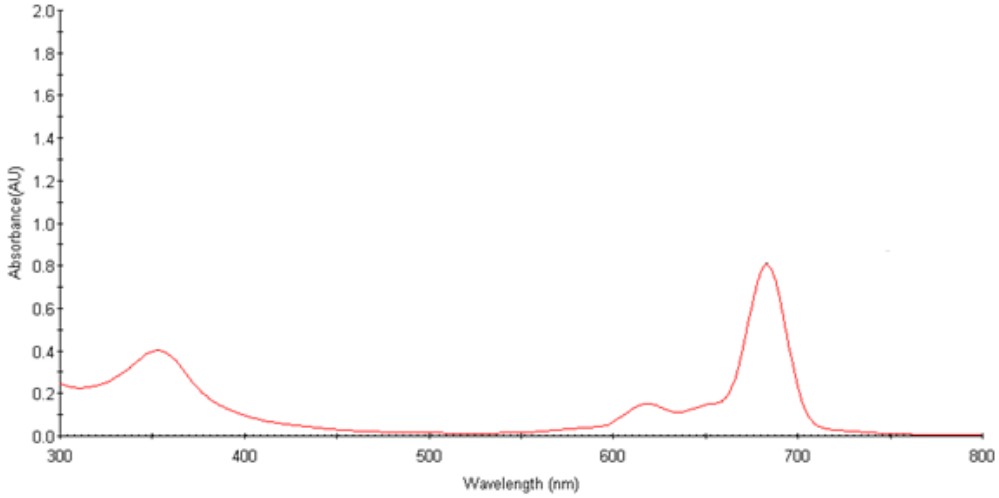
Şekil A.48 : **16** bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).



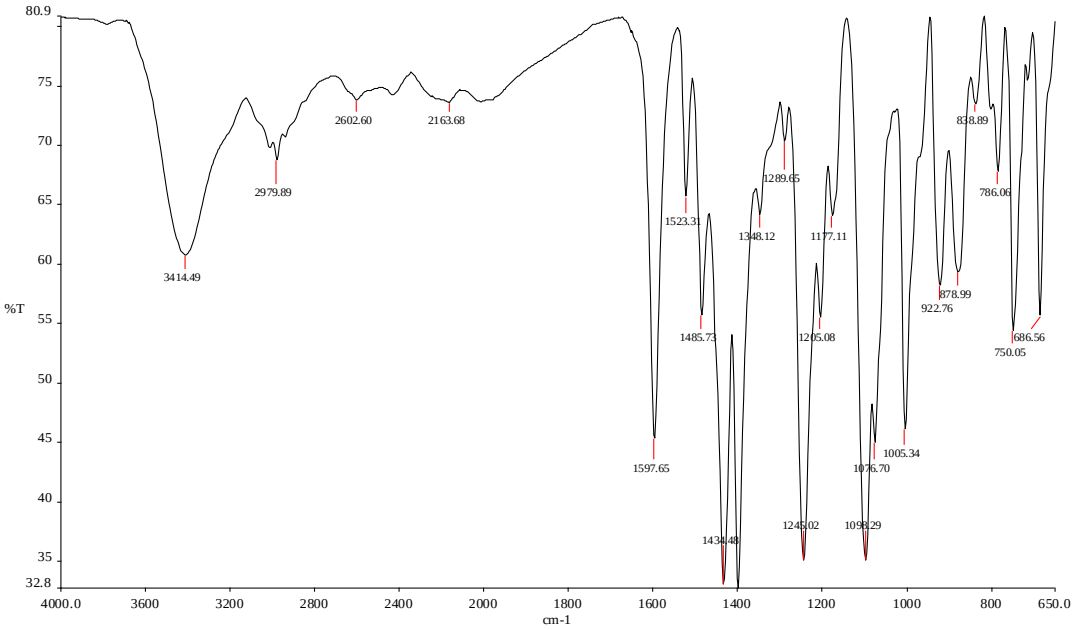
Şekil A.49 : 17 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



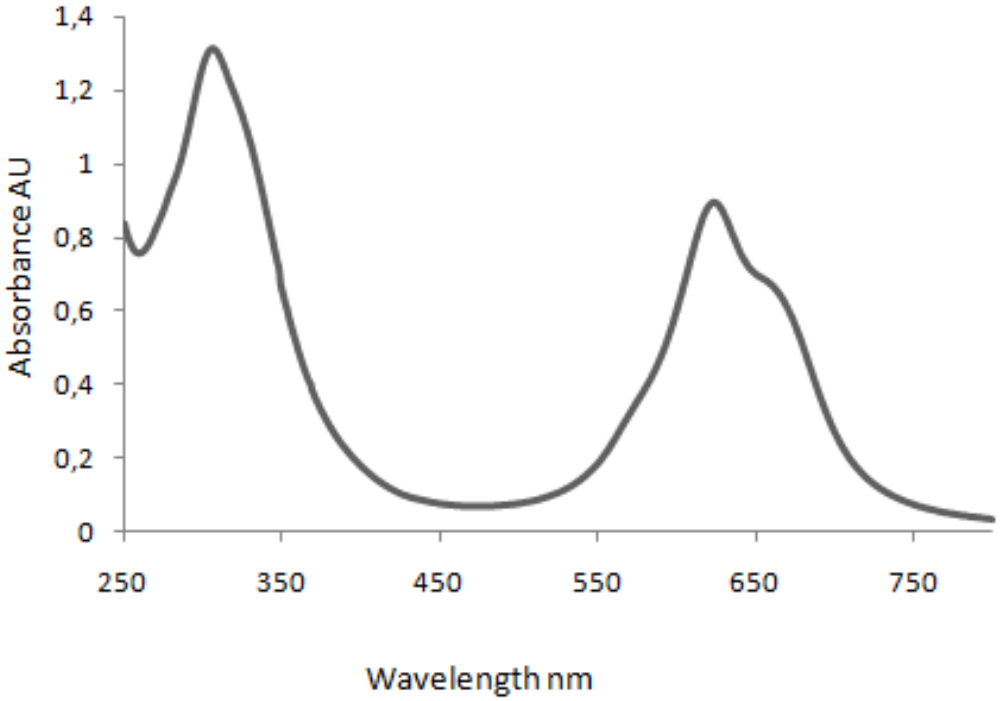
Şekil A.50 : 17 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



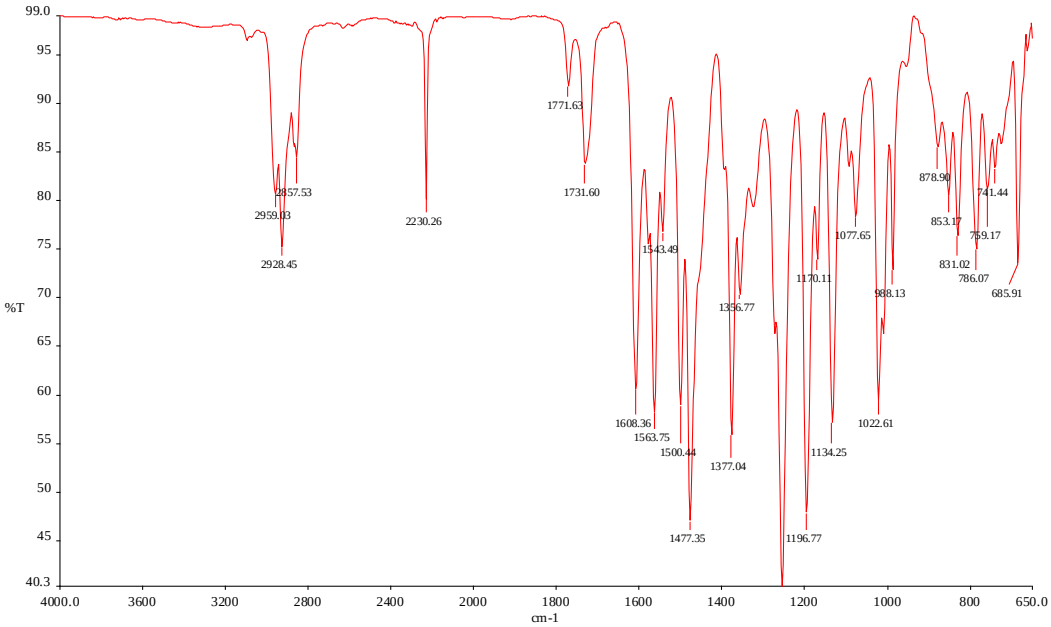
Şekil A.51 : 17 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).



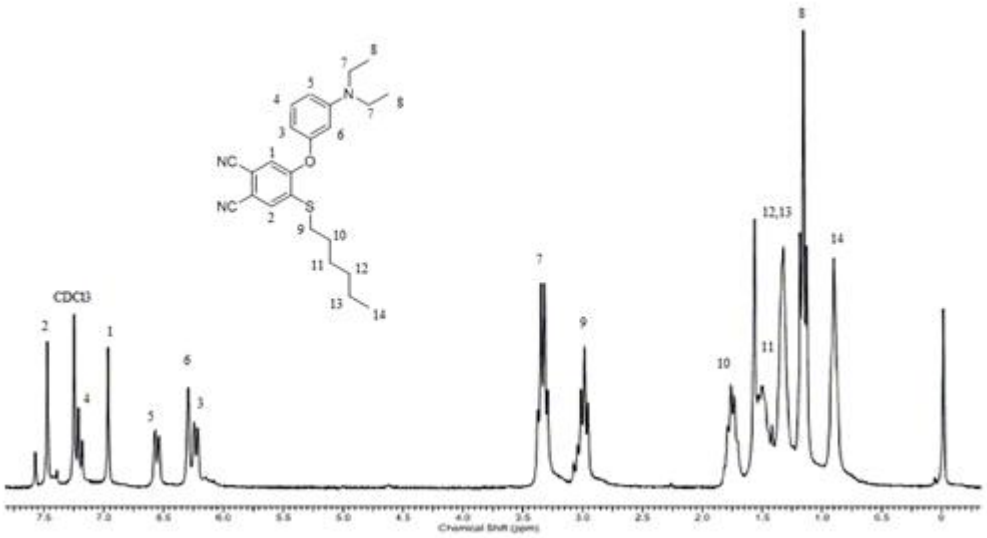
Şekil A.52 : 18 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



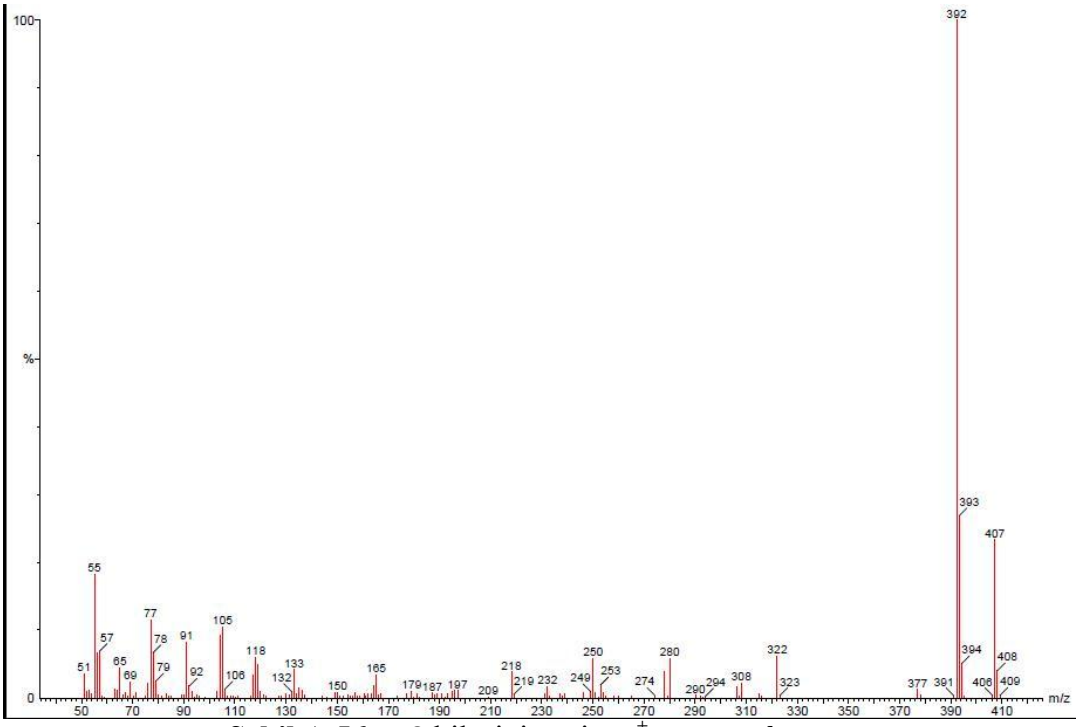
Şekil A.53 : 18 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O).



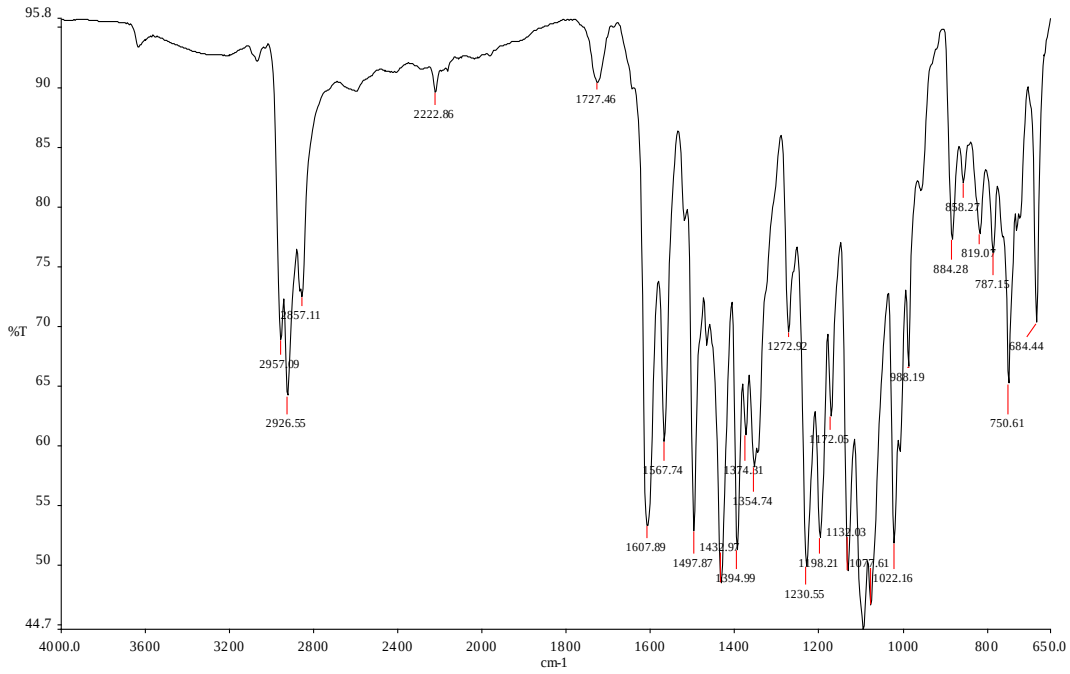
Şekil A.54 : 19 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



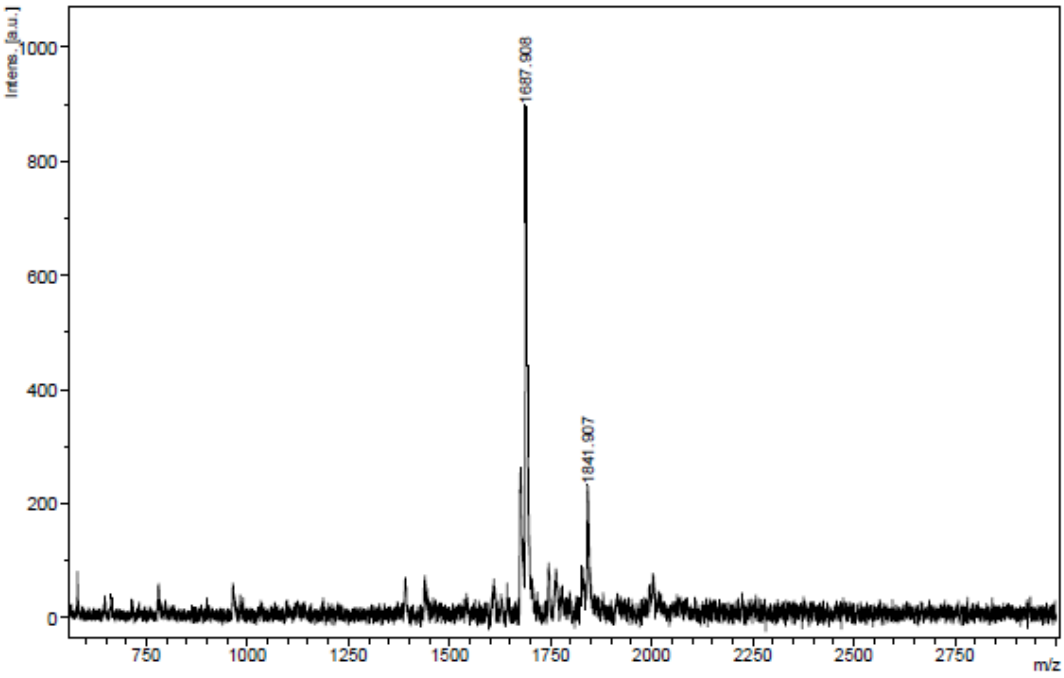
Şekil A.55 : 19 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



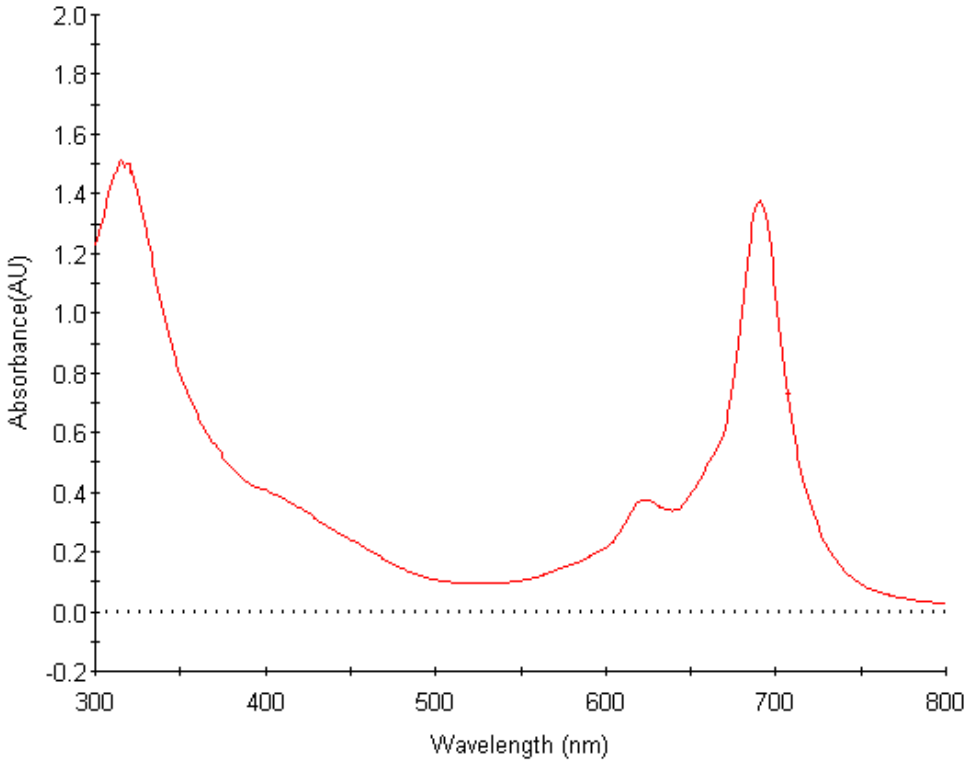
Şekil A.56 : 19 bileşiğine ait EI^{+}Mass spektrumu.



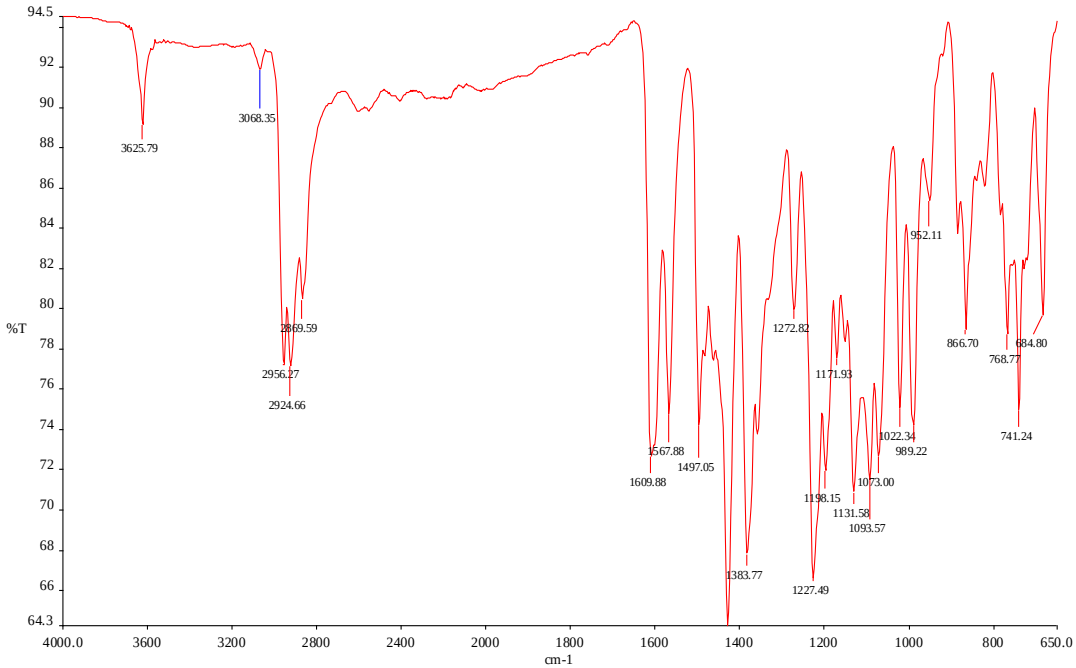
Şekil A.57 : 20 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



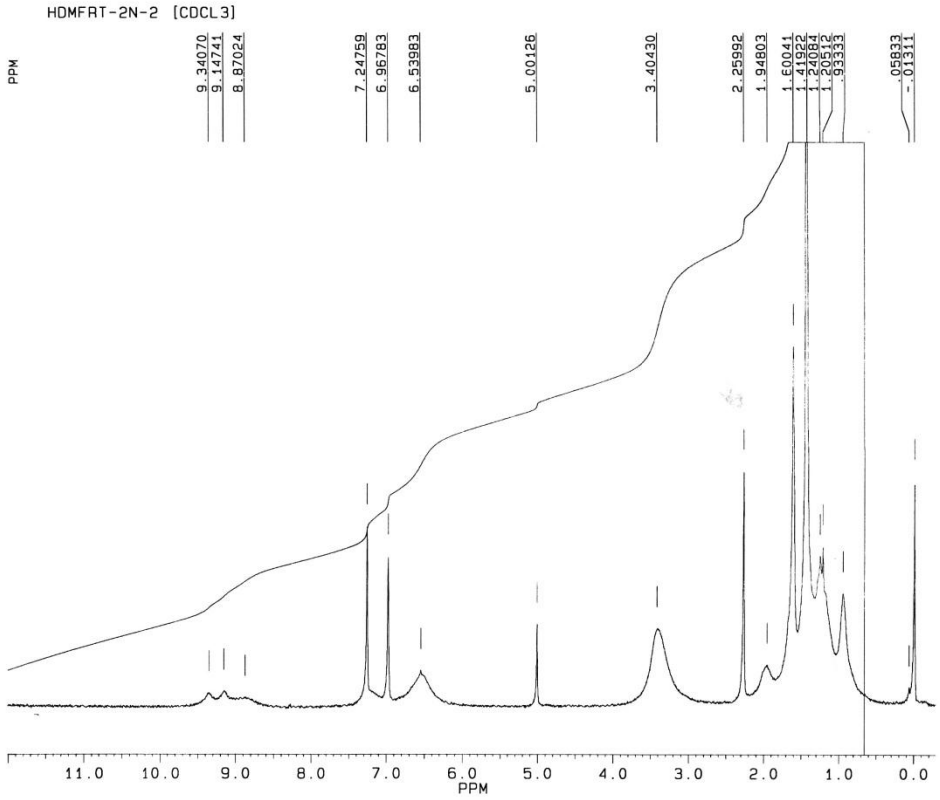
Şekil A.58 : 20 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu.



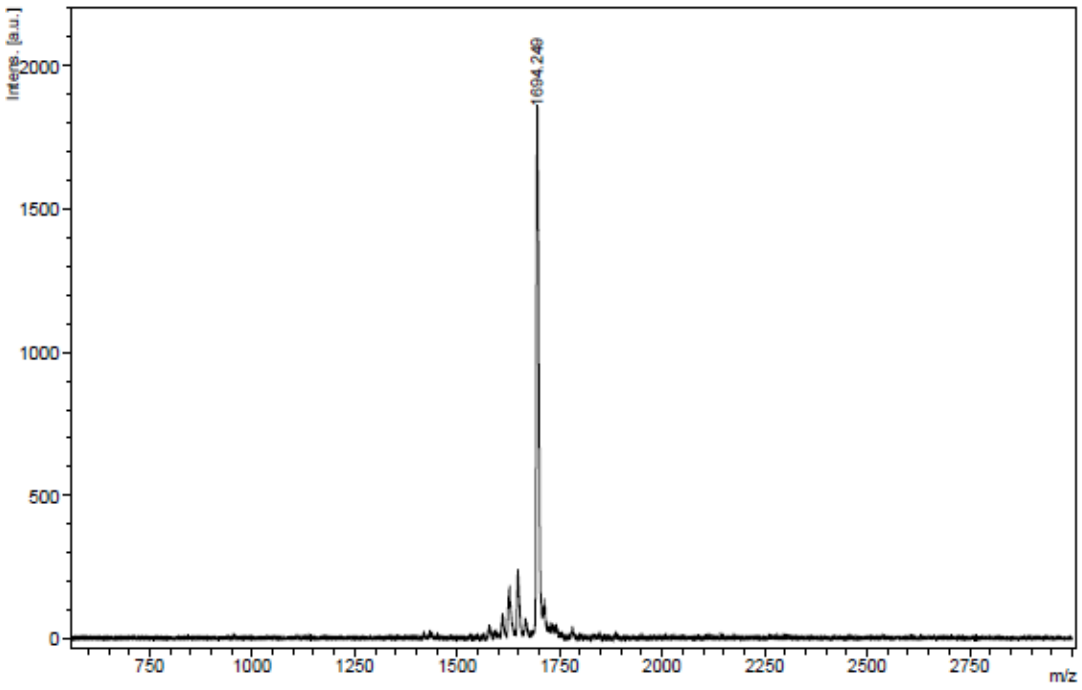
Şekil A.59 : 20 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).



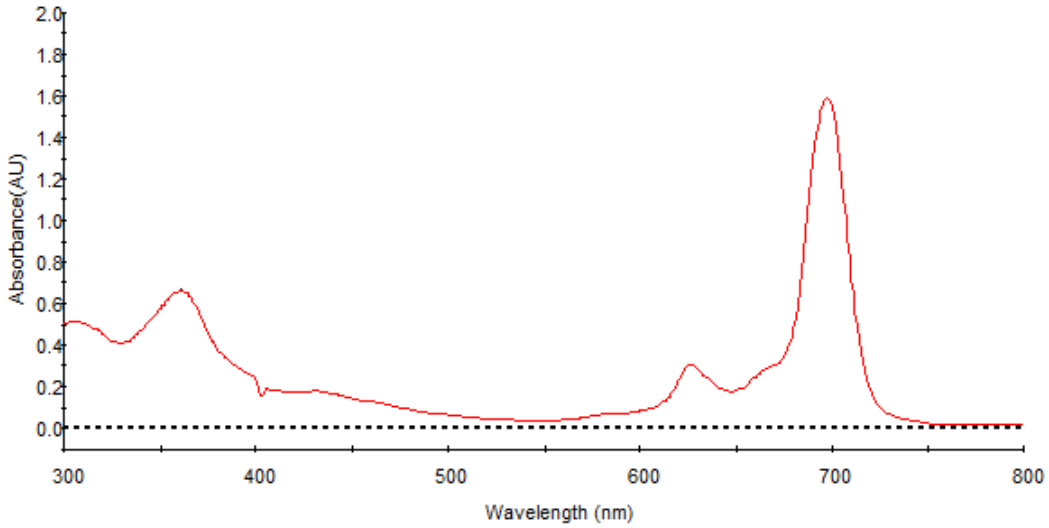
Şekil A.60 : 21 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



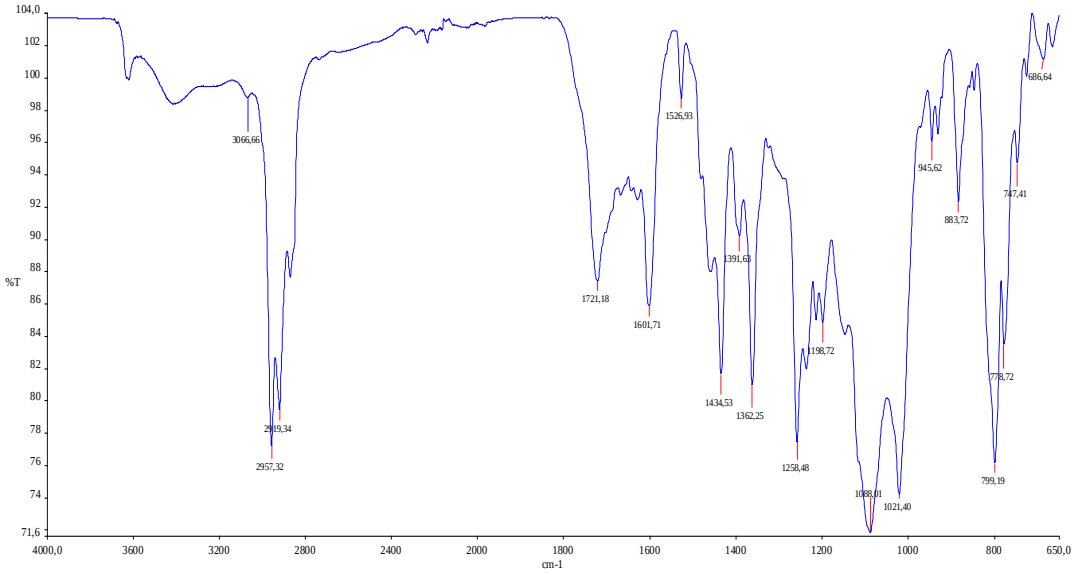
Şekil A.61 : 21 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



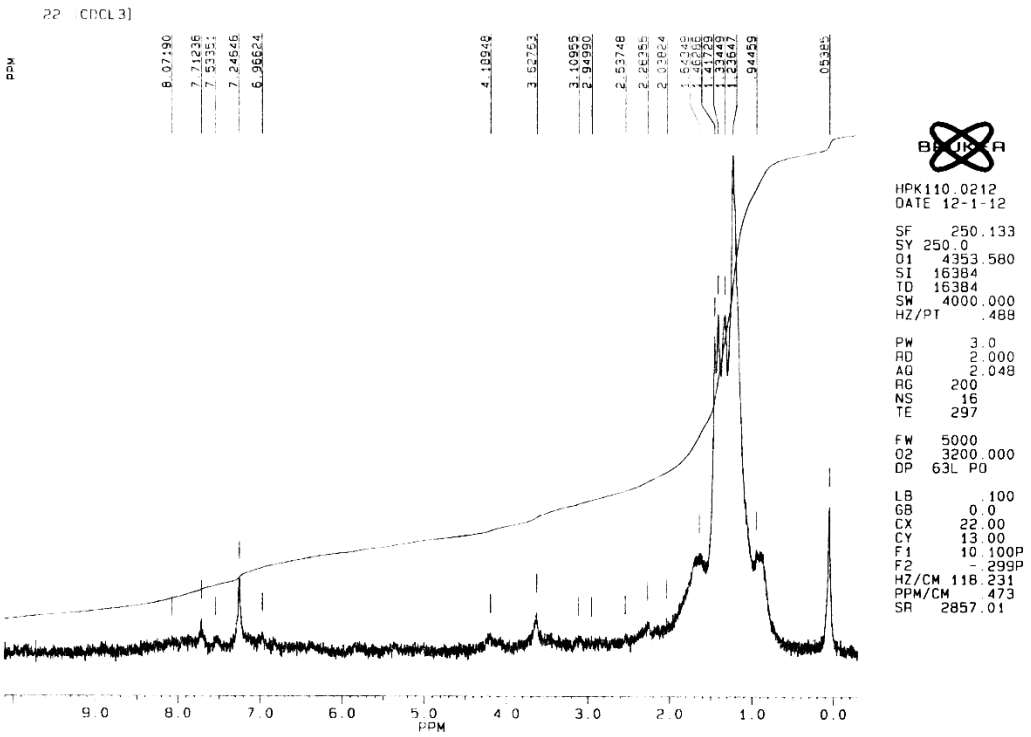
Şekil A.62 : 21 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu.



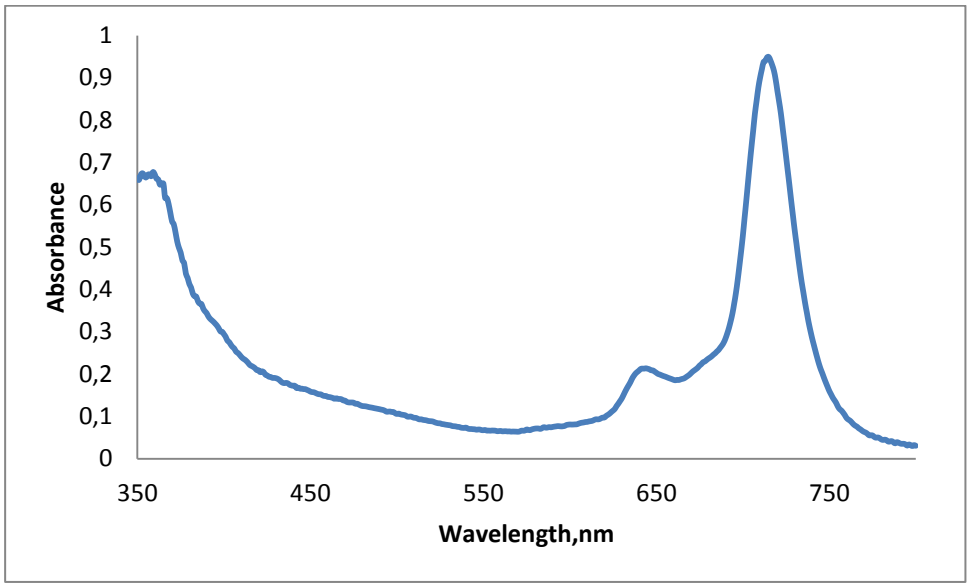
Şekil A.63 : 21 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).



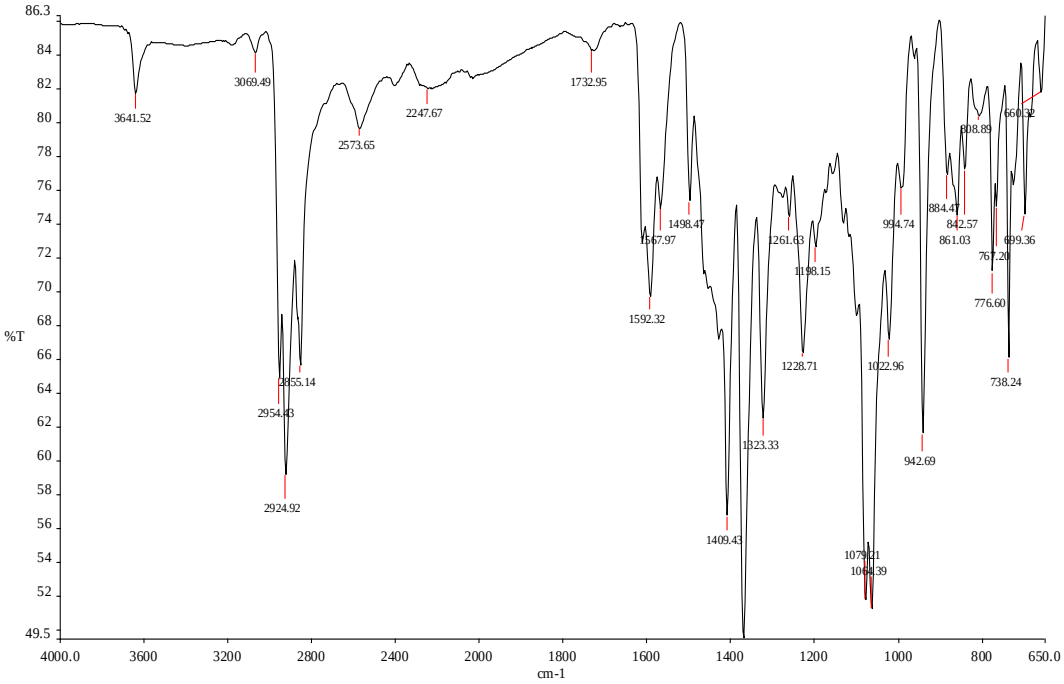
Şekil A.64 : 22 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



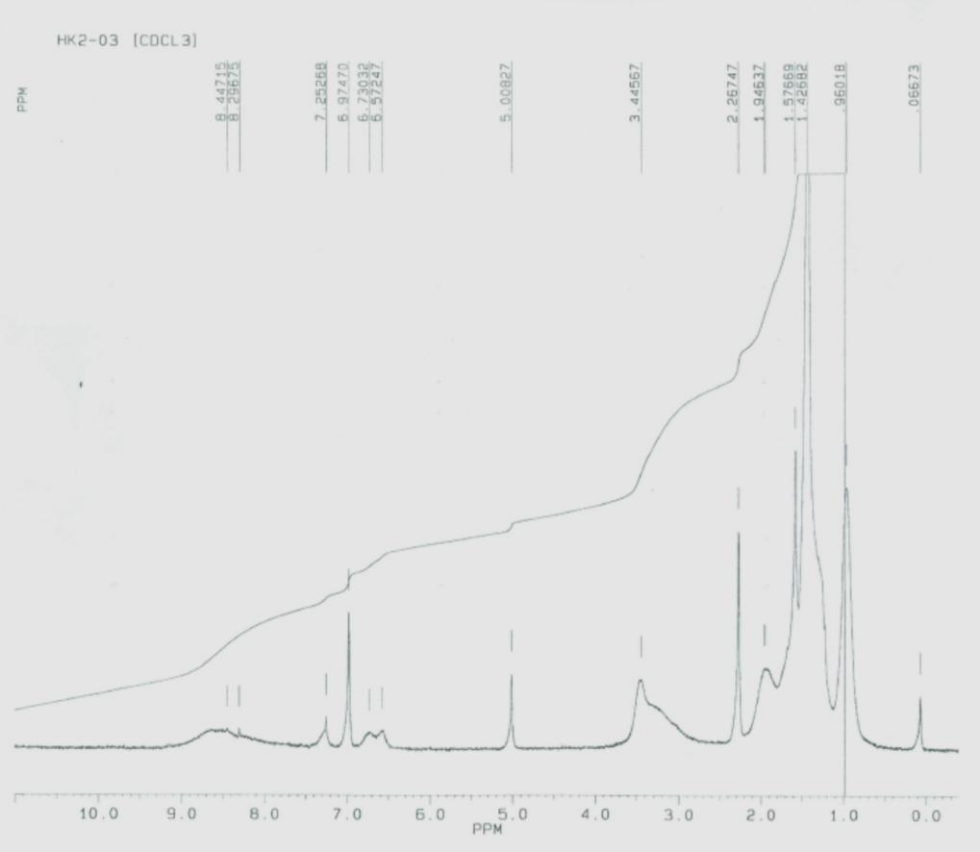
Şekil A.65 : 22 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



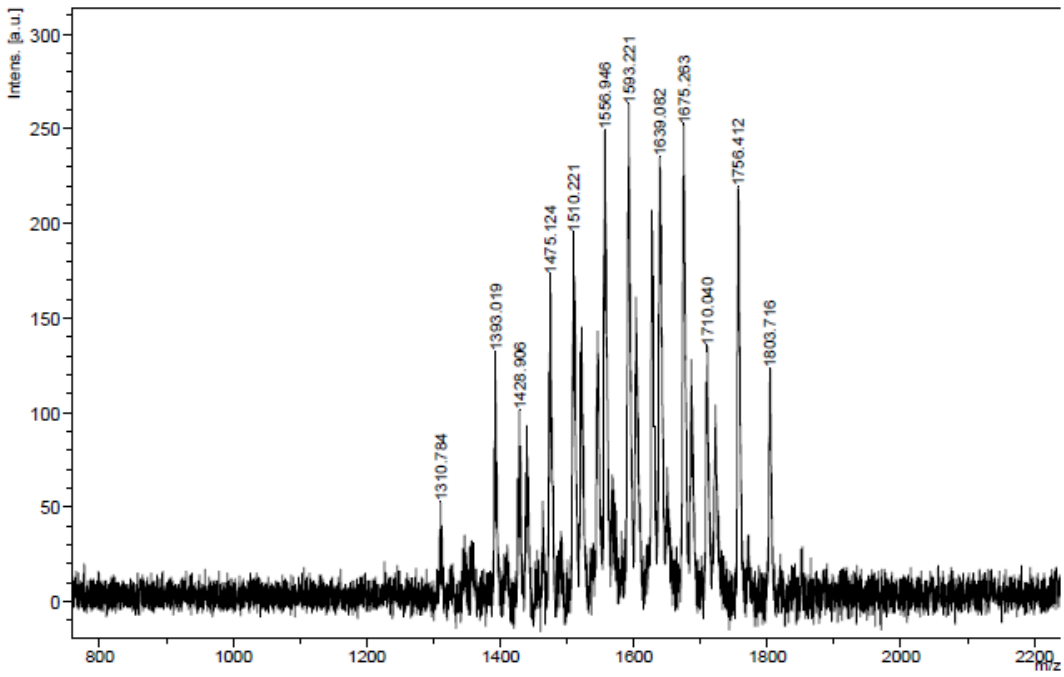
Şekil A.66 : 22 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).



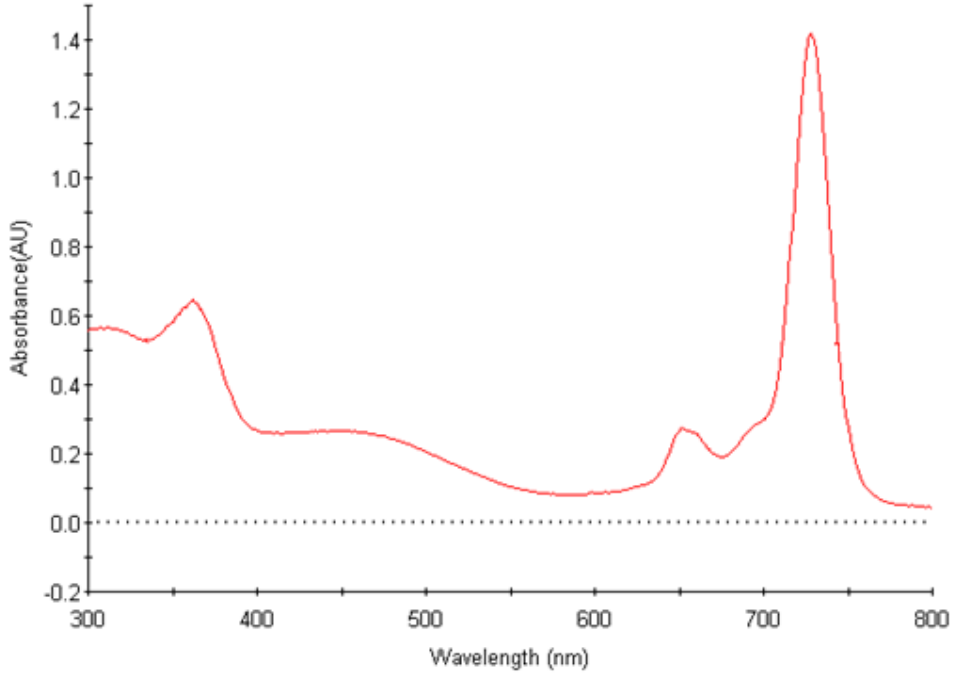
Şekil A.67 : 23 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



Şekil A.68 : 23 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil A.69 : 23 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu.



Şekil A.70 : 23 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Hande Rezan PEKBELGİN KARAOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 01.01.1980

E-Posta: pekbelgin@itu.edu.tr

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü, 2001.

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı, 2004

Yayın Listesi:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Karaoglu, H. R. P.,** Koca, A., Kocak, M. B., (2012). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical characterization of novel soluble phthalocyanines bearing chloro and quaternizable bulky substituents on peripheral positions, *Dyes and Pigments, **92,*** 3, 1005-1017.

- **Hande R. Pekbelgin Karaoğlu**, Makbule Burkut Koçak, 2008: Farklı Sübstitüentler İçeren Yeni Oktasübstitüe Ftalosiyaninler, *Kimya-2008 XXII. Ulusal Kimya Kongresi*, 2008-Kıbrıs.

- **Hande R. Pekbelgin Karaoğlu** and Makbule Burkut Koçak, 2010: Octakis(diethylaminophenoxy)- Substituted Water Soluble Cobalt Phthalocyanine, *Paint İstanbul 2010*, Eylül 2010-İstanbul.

- **Hande R. Pekbelgin Karaoğlu**, Makbule Burkut Koçak, 2008: Synthesis of Novel Phthalocyanines with Different Substituents, *2nd EuCheMS Chemistry Congress Chemistry: The Global Science*, 2008-İtalya.

- **Hande R. Pekbelgin Karaoğlu**, Makbule Burkut Koçak, 2009: Preparation of Novel Tetraquarternized Soluble Phthalocyanines, *IV joint International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry*, 2009-Hollanda.

- **Hande R. Pekbelgin Karaoğlu**, Ahmet Gül, Makbule Burkut Koçak, 2010: Synthesis of new phthalocyanines with diethylamino-phenoxy and hexylsulfanyl substituents on peripheral positions, 2010-Almanya.

- **Hande R. Pekbelgin Karaoğlu**, Ahmet Gül, Makbule Burkut Koçak, 2011: Microwave-assisted synthesis and specrtoscopic characterization of new phthalocyanines containing chloro and quaternizable bulky substituents on peripheral

position, *14th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes, MMC-14*, 14.08.2011-17.08.2011, Helsinki-Finlandiya.

- **Hande R. Pekbelgin Karaoğlu**, Ahmet Gül, Makbule Burkut Koçak, 2011: Microwave synthesis and aggregation behaviour of novel indium and galium phthalocyanines containing peripheral A4B4-type substituents, *14th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes, MMC-14*, 14.08.2011-17.08.2011, Helsinki-Finlandiya.